



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Διηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Σύνθετων Υλικών
Εφαρμογή σε εποξειδική ρητίνη με προσθήκη μικρο-
σωματιδίων και νανο-σωματιδίων TiO_2**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ορέστης - Ιωάννης Μ. Τσιγλάκης

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Θ. Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιανουάριος 2018



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ**

**Διηλεκτρικός Χαρακτηρισμός Σύνθετων Υλικών
Εφαρμογή σε εποξειδική ρητίνη με προσθήκη μικρο-
σωματιδίων και νανο-σωματιδίων TiO_2**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ορέστης-Ιωάννης Μ. Τσιχλάκης

Επιβλέπων: Κωνσταντίνος Θ. Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 31^η Ιανουαρίου 2018.

.....

Κ. Δέρβος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Π. Βασιλείου
Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....

Ηρ. Αβραμόπουλος
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιανουάριος 2018

.....
Ορέστης - Ιωάννης Μ. Τσιχλάκης

Διπλωματούχος Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Ορέστης-Ιωάννης Μ. Τσιχλάκης, 2018.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία ερευνά τη διηλεκτρική συμπεριφορά του σύνθετου υλικού που κατασκευάστηκε με την προσθήκη κονίας διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2), σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης. Κατασκευάστηκαν πολλά δοκίμια, με διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης και με διαφορετικό μέγεθος κόκκου του διοξειδίου του τιτανίου με σκοπό να εξετασθεί η επίδραση του διαφορετικού μεγέθους των κόκκων πρόσμιξης αλλά και του ποσοστού πρόσμιξης, στα βασικά διηλεκτρικά χαρακτηριστικά του σύνθετου υλικού. Πιο συγκεκριμένα, κατασκευάστηκαν δοκίμια με TiO_2 σε ποσοστά πρόσμιξης 0,1% , 1% και 5% κατά βάρος σε πρώτη φάση και στη συνέχεια κατασκευάστηκαν δοκίμια μόνο μικροκόκκων του TiO_2 (200-500nm), μόνο νανοκόκκων (<100nm) και κάποια με ισομερές μείγμα μικροκόκκων και νανοκόκκων, συνολικού ποσοστού πρόσμιξης TiO_2 και για τις τρεις κατηγορίες 0,1% κατά βάρος.

Αφού κατασκευάστηκαν τα δοκίμια, υποβλήθηκαν σε διηλεκτρικές μετρήσεις, με τη χρήση του ισοδύναμου παράλληλου κυκλώματος χωρητικότητας-αγωγιμότητας (C_p-G), στις χαμηλές-βιομηχανικές συχνότητες (20Hz- 1MHz) και στη συνέχεια και στις υψηλές-τηλεπικοινωνιακές συχνότητες (1MHz- 1GHz). Μετρήθηκαν οι διηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού, που είναι τόσο η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά κ^* αποτελούμενη από το πραγματικό μέρος (κ' : σχετική διηλεκτρική σταθερά ή απλά διηλεκτρική σταθερά) και το φανταστικό μέρος (κ''), όσο και η εφαπτομένη απωλειών ($\tan\delta$).

Από τις μετρήσεις που έγιναν στα δοκίμια με διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης TiO_2 , φαίνεται, κυρίως από τις μετρήσεις στις χαμηλές συχνότητες, ότι αυξάνοντας το ποσοστό, έχουμε μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς και ταυτόχρονα μεγαλύτερες τιμές της εφαπτομένης απωλειών. Στη συνέχεια, στα διαγράμματα για τα δοκίμια μίγματος διαφορετικού μεγέθους κόκκου TiO_2 παρατηρούμε μια αμελητέα τάση για μικρότερες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς, με την αύξηση του μεγέθους του κόκκου του υλικού, χωρίς όμως γραμμική συμπεριφορά, ενώ δεν διακρίνουμε ούτε γραμμική συμπεριφορά, ούτε κάποια αξιοσημείωτη επίδραση του μεγέθους του κόκκου, στην τιμή της εφαπτομένης απωλειών.

Λέξεις Κλειδιά

Οξείδιο τιτανίου, TiO_2 , Σύνθετα υλικά, Διηλεκτρική Σταθερά, Εφαπτομένη απωλειών, Νανοδιηλεκτρικά, Εποξειδική ρητίνη, Πολυμερή, Διηλεκτρική Φασματοσκοπία, Μιγαδική επιτρεπτικότητα, Τιτανία, Ανατάσης

Abstract

This thesis investigates the dielectric behavior of a composite material made by adding titanium dioxide powder (TiO₂) to an epoxy resin matrix. Several samples were prepared, with a different mixture percentage and a different particle size of titanium dioxide, in order to examine the effect of the different particle size and the mixture percentage on the basic dielectric characteristics of the composite material. In particular, TiO₂ samples were made at 0.1%, 1% and 5% by weight mixtures in the first phase. Then three types of samples were manufactured. The first one had TiO₂ micropowder (200-500nm), the second one TiO₂ nanopowder (<100nm) and the last same quantity of micropowder and nanopowder. All of them had a total TiO₂ mixture percentage of 0,1% by weight in resin matrix.

After the samples were manufactured, they were subjected to dielectric measurements using the equivalent capacitance-conductance (CP-G) parallel circuit in low-industrial frequencies (20Hz-1MHz) and then at high-radio frequencies (1MHz-1GHz). The dielectric properties of the material, such as the complex dielectric constant k^* , consisting of the real part (k') and the imaginary part (k''), as well as the loss tangent ($\tan\delta$) were measured.

From the measurements of the samples with different TiO₂ mixture percentage, it appears, mainly by the low frequency measurements, that by increasing the percentage, we have a decrease in the dielectric constant and at the same time higher values of the tangent loss. Then, in the diagrams for the different particle size samples we observe a negligible tendency for smaller values of the dielectric constant, by increasing the particle size of the material, but without linear behavior and concerning tangent loss, the diagram shows neither a linear behavior, nor a remarkable effect of particle size on the value.

Keywords

Titanium oxide, TiO₂, Composite materials, Dielectric constant, Loss factor, Nanodielectrics, Epoxy resin, Polymers, Dielectric spectroscopy, Complex permittivity, Titania, Anatase

Ευχαριστώ θερμά τον καθηγητή της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών κύριο Κωνσταντίνο Δέρβο, για την εμπιστοσύνη και τη στήριξη που έδειξε προς το πρόσωπο μου καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης ευχαριστώ τον υποψήφιο διδάκτορα της σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών κύριο Γεώργιο Παπαλάμπρη για την καθοδήγηση, καθώς και για τη συνεργασία που είχαμε, κατά τη διάρκεια της πειραματικής έρευνας αλλά και της συγγραφής της παρούσας εργασίας.

Τέλος εκφράζω τις ευχαριστίες μου στην καθηγήτρια της σχολής Χημικών Μηχανικών κυρία Παναγιώτα Βασιλείου για τη συνεργασία της.

Περιεχόμενα

1. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	11
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
1.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΜΕΓΕΘΗ	13
1.2.1 ΔΥΝΑΜΗ ΜΕΤΑΞΥ ΦΟΡΤΙΩΝ – ΕΠΙΤΡΕΠΤΟΤΗΤΑ	13
1.2.2 ΣΧΕΤΙΚΗ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΣΤΑΘΕΡΑ	14
1.2.3 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΘΕΩΡΗΣΗ ΤΗΣ ΜΙΓΑΔΙΚΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ	14
1.2.4 ΕΦΑΠΤΟΜΕΝΗ ΑΠΩΛΕΙΩΝ	16
1.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	18
1.3.1 ΕΙΔΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΟΓΚΟΥ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	18
1.3.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟΙ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ	18
1.3.3 ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΤΑ ΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	22
1.3.4 ΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΟΝΩΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	22
1.4 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ	24
1.4.1 ΠΑΡΑΛΛΗΛΕΣ ΠΛΑΚΕΣ ΜΕ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΟ	24
1.4.2 ΣΕΙΡΙΑΚΟ ΚΑΙ ΠΑΡΑΛΛΗΛΟ ΙΣΟΔΥΝΑΜΟ ΚΥΚΛΩΜΑ	25
1.4.3 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ	26
1.5 ΝΑΝΟΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΑ	28
2. ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	29
2.1 ΓΕΝΙΚΑ	29
2.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	31
2.2.1 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗ ΜΗΤΡΑ	31
2.2.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑ	32
2.2.3 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΤΑΞΗ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΗΣ ΕΝΙΣΧΥΣΗΣ- ΥΛΙΚΟΥ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ	34
2.3. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	36
2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	38
3. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	42
3.1 ΓΕΝΙΚΑ	42
3.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	43
3.3 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	46
3.3.1. ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	46
3.3.2. ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	46
3.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	49
3.4.1 ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	49
3.4.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ	50
3.5 ΧΡΗΣΕΙΣ ΚΕΡΑΜΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	52
3.5.1 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΜΟΝΩΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	52
3.5.2. ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΠΥΚΝΩΤΕΣ	53

3.5.3 ΚΕΡΑΜΙΚΟΙ ΗΜΙΑΓΩΓΟΙ	53
3.5.4 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΚΑΙ ΠΙΕΖΟΗΛΕΚΤΡΙΚΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ	54
3.5.5 ΓΥΑΛΙΑ	54
3.6 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (ΤΙΟ₂)	56
3.6.1 ΓΕΝΙΚΑ	56
3.6.2 ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ	56
3.6.3 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	58
3.6.3.1 Φυσικές	58
3.6.3.2 Μηχανικές	59
3.6.3.3 Ηλεκτρικές	59
3.6.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	60
3.6.5 ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΑΡΑΓΩΓΗ	67
3.6.5.1 Διαδικασία θεικών	67
3.6.5.2 Διαδικασία χλωριόντων	68
4. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ	69
4.1 ΠΟΛΥΜΕΡΗ- ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	69
4.2. ΘΕΡΜΟΣΚΛΗΡΥΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ	71
4.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΡΗΤΙΝΩΝ	72
4.4. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ- ΤΟ ΥΛΙΚΟ ΤΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΤΟΥ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΑΜΕ	73
4.4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	73
4.4.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ	75
4.5. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΩΝ ΡΗΤΙΝΩΝ	77
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ-ΤΙΟ₂	79
5.1 ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ	79
5.1.1. ΤΙΟ ₂	79
5.1.2. ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗ ΡΗΤΙΝΗ	79
5.2 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ- ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	81
5.3. ΌΡΓΑΝΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	85
5.3.1. ΖΥΓΟΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ OHAUS GALAXY 110	85
5.3.2 ELMA TRANSSONIC T460 (ΛΟΥΤΡΟ ΥΠΕΡΗΧΩΝ)	86
5.3.3 HP 4284A PRECISION LCR METER (ΓΕΦΥΡΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ LCR ΧΑΜΗΛΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ)	87
5.3.4. HP 16451B DIELECTRIC TEST FIXTURE (ΚΕΛΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ)	87
5.3.5. AGILENT 4287A RF LCR METER (ΓΕΦΥΡΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ LCR ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ)	90
5.3.6. AGILENT 16453A (ΚΕΛΙ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ).	91
5.3.7. ΜΙΤΥΤΟΥΟ DIGIMATIC MICROMETER 293-812 (ΨΗΦΙΑΚΟ ΜΙΚΡΟΜΕΤΡΟ)	92
5.4 ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ	93
5.4.1 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΦΥΡΑ ΧΑΜΗΛΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ	93
5.4.2 ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΤΗ ΓΕΦΥΡΑ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ	95
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	96

6.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΩΝ ΧΑΜΗΛΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ (20Hz-1MHz)	96
6.1.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ ΚΑΙ TiO_2 ΒΑΣΕΙ ΤΟΥ ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ TiO_2 .	96
6.1.2 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΒΑΣΕΙ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΤΟΥ ΚΟΚΚΟΥ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ (TiO_2) ΣΕ ΜΗΤΡΑ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ, ΜΕ ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΠΟΣΟΣΤΟ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ 0,1%.	99
6.1.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΩΝ ΧΑΜΗΛΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ (20Hz-1MHz)	104
6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ (1MHz – 1GHz)	105
6.2.1 ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΜΙΓΜΑΤΟΣ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΗΣ ΡΗΤΙΝΗΣ ΚΑΙ TiO_2 ΒΑΣΕΙ ΤΟΥ ΚΑΤΑ ΒΑΡΟΣ ΠΟΣΟΣΤΟΥ ΠΡΟΣΜΙΞΗΣ TiO_2 .	105
6.2.2 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΥΨΗΛΩΝ ΣΥΧΝΟΤΗΤΩΝ (1MHz – 1GHz)	108
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	109

1. Διηλεκτρικά Υλικά

1.1 Εισαγωγή

Κάθε υλικό το οποίο επιτρέπει τη διατήρηση ηλεκτρικού πεδίου μέσα σ' αυτό με μηδενικές ή σχεδόν μηδενικές απώλειες ισχύος χαρακτηρίζεται ως διηλεκτρικό ή ηλεκτρικός μονωτής. Στην πραγματικότητα το διηλεκτρικό δεν είναι ιδανικός μονωτής, αφού κάποιος αριθμός ηλεκτρονίων το διαπερνά. Ο όρος «διηλεκτρικό» (dielectric) οφείλεται στον Άγγλο επιστήμονα William Whewell (1794-1896). Ο Whewell χρησιμοποίησε σαν πρώτο συνθετικό το ελληνικό πρόθεμα "δια" που υποδηλώνει ότι το ηλεκτρικό πεδίο διαπερνά το υλικό. Εξαιτίας των διαδικασιών αλλαγής πολικότητας του υλικού, μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται ως θερμότητα. Διηλεκτρικό υλικό λοιπόν είναι εκείνο το οποίο έχει την ικανότητα να αποθηκεύει ενέργεια κατά την επιβολή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Για παράδειγμα όταν εφαρμόζεται μια σταθερή τάση κατά μήκος των παραλλήλων πλακών (οπλισμών) ενός πυκνωτή, με διηλεκτρικό ανάμεσα τους, τότε αποθηκεύεται περισσότερη ενέργεια σε σχέση μ' αυτή που αποθηκεύεται όταν μεσολαβεί μεταξύ των οπλισμών κενό ή αέρας. Αυτό σημαίνει ότι το διηλεκτρικό αυξάνει την ικανότητα αποθήκευσης ενέργειας στον πυκνωτή, εξουδετερώνοντας κάποια από τα φορτία των ηλεκτροδίων που θα συνέβαλλαν στη διαμόρφωση της συνολικής πεδιακής έντασης (άρα και διαφοράς δυναμικού) μεταξύ των οπλισμών. Για αυτό το λόγο τα διηλεκτρικά υλικά χρησιμοποιούνται στη κατασκευή των πυκνωτών, καθώς είναι τα πλέον κατάλληλα για να εμποδίσουν τη δημιουργία ηλεκτρικών ρευμάτων διαμέσου της μάζας τους, ενώ παράλληλα διατηρούν τις διαφορές δυναμικού στα τμήματα των ηλεκτροτεχνικών διατάξεων και εγκαταστάσεων. Η αύξηση της χωρητικότητας κατά την παρουσία διηλεκτρικού καθορίζεται από το μέγεθος που ονομάζεται διηλεκτρική σταθερά. Ισχύει ο τύπος:

$$C = \epsilon_r' \cdot C_0 \Rightarrow \epsilon_r' = \frac{C}{C_0}$$

όπου C, C₀ είναι οι χωρητικότητες με παρουσία διηλεκτρικού και του κενού αντίστοιχα και ε_r' είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού.

Κατά τη μελέτη των στερεών ή υγρών διηλεκτρικών, δεν γίνεται διάκριση μεταξύ του κενού (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς ακριβώς ίσης με 1) και της παρουσίας αερίου (όπου η διηλεκτρική σταθερά είναι ελαφρώς υψηλότερη). Στην πράξη οι μετρήσεις «χωρητικότητας κενού» γίνονται σχεδόν πάντοτε στον αέρα υπό ατμοσφαιρική πίεση, όπου η διηλεκτρική σταθερά είναι ελαφρώς υψηλότερη.

Τα υλικά αυτά κατατάσσονται σε δύο βασικές κατηγορίες. Τα *πολικά διηλεκτρικά*, τα μόρια των οποίων έχουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, διότι τα «κέντρα βάρους» της κατανομής των θετικών και αρνητικών φορτίων δεν συμπίπτουν. Χαρακτηριστικά παραδείγματα πολικών μορίων είναι το HCl και το CO. Τα μη πολικά διηλεκτρικά, τα μόρια των οποίων δεν εμφανίζουν μόνιμη διπολική ροπή, διότι τα «κέντρα βάρους» των θετικών και αρνητικών φορτίων συμπίπτουν. Σε αυτήν την περίπτωση τα μόρια είναι συμμετρικά διευθετημένα στο χώρο και παρουσιάζουν γεωμετρικό κέντρο συμμετρίας. Τα μόρια αυτά

ονομάζονται μη πολικά. Παράδειγμα μη πολικού μορίου είναι το μόριο του CH₄ καθώς και τα μόρια όλων των διατομικών αερίων.

Οι λέξεις διηλεκτρικό και μονωτικό χρησιμοποιούνται συχνά ως περίπου συνώνυμες, όμως με την πρώτη δίνουμε έμφαση στις ιδιότητες του υλικού από φυσική άποψη, ενώ με τη δεύτερη στη χρήση του σε πρακτικές εφαρμογές. Ένα διηλεκτρικό υλικό λέγεται μονωτικό όταν οι ιδιότητές του είναι τέτοιες που να μπορεί να χρησιμεύσει για τη μόνωση ηλεκτρικών εγκαταστάσεων. Συγκεκριμένα η σχετική διηλεκτρική σταθερά ενός μονωτικού υλικού πρέπει να είναι αρκετά μικρή (έως περίπου 10), ενώ για ένα διηλεκτρικό γενικά μπορεί να πάρει και αρκετά μεγαλύτερη τιμή. Επίσης ένα μονωτικό οφείλει να έχει εξαιρετικά χαμηλή αγωγιμότητα, τόσο σε συνεχές όσο και σε εναλλασσόμενο πεδίο.

1.2 Διηλεκτρικά μεγέθη

1.2.1 Δύναμη μεταξύ φορτίων – Επιτρεπτότητα

Η ηλεκτρική δύναμη μεταξύ δύο ηλεκτρικών φορτίων Q_1 και Q_2 που βρίσκονται σε απόσταση r μεταξύ τους, δίνεται από το νόμο του Coulomb:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

όπου $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, η διηλεκτρική σταθερά του κενού.

Αν παρεμβάλλεται διηλεκτρικό υλικό μεταξύ των φορτίων τότε η δύναμη μειώνεται και δίνεται απ' την σχέση:

$$F = \frac{1}{4 \cdot \pi \cdot \varepsilon} \cdot \frac{Q_1 \cdot Q_2}{r^2}$$

όπου $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$, η απόλυτη διηλεκτρική σταθερά ή επιτρεπτότητα και ε_r η σχετική διηλεκτρική σταθερά ή σχετική επιτρεπτότητα. Το ε (όπως και το ε_0) έχει διαστάσεις F/m, ενώ το ε_r είναι καθαρός αριθμός μεγαλύτερος ή ίσος του 1 (ίσος για το κενό).

Αντίστοιχα η χωρητικότητα ενός πυκνωτή που αποτελείται από δύο παράλληλες πλάκες, εμβαδού A , σε απόσταση d μεταξύ τους και μεταξύ των οπλισμών παρεμβάλλεται κενό δίνεται από τη σχέση:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 \cdot A}{d}$$

ενώ η παρουσία διηλεκτρικού μειώνει το πεδίο μεταξύ των πλακών, λόγω της ύπαρξης ενός πεδίου πόλωσης αντίθετης φοράς στο εσωτερικό του υλικού, και όπως αναφέρθηκε και παραπάνω η χωρητικότητα του πυκνωτή αυξάνεται και γίνεται:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} = \frac{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot A}{d} = \varepsilon_r \cdot C_0$$

Για έναν ιδανικό μονωτή το ε είναι πραγματικός αριθμός. Σε οποιοδήποτε πρακτικό διηλεκτρικό υλικό όμως υπάρχει και μια φανταστική συνιστώσα που σχετίζεται με την πεπερασμένη αγωγιμότητα (διηλεκτρικές απώλειες) του υλικού. Στη γενική περίπτωση το ε λέγεται μιγαδική διηλεκτρική σταθερά ή μιγαδική επιτρεπτότητα (οπότε συχνά συμβολίζεται και με ε^*) και περιγράφει συνολικά την αλληλεπίδραση των υλικών με το μεταβλητό ηλεκτρικό πεδίο. Η θεώρηση αυτή χρησιμοποιείται κυρίως σε συνθήκες εναλλασσόμενου πεδίου. Για τις συνιστώσες του ε χρησιμοποιείται ο συμβολισμός:

$$\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$$

1.2.2 Σχετική διηλεκτρική σταθερά

Το μέγεθος αυτό περιγράφει την αλληλεπίδραση των υλικών με το Η.Π. Είναι ίση με τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά του υλικού διαιρεμένη με τη διηλεκτρική σταθερά του κενού, άρα ισχύει:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \left(\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0} \right) - j \cdot \left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0} \right) = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r''$$

Τα δύο μεγέθη (απόλυτο και σχετικό) είναι απολύτως ισοδύναμα, δεδομένου ότι συνδέονται με μια πολλαπλασιαστική σταθερά. Όμως για πρακτικούς λόγους συνήθως προτιμάται το σχετικό μέγεθος, που είναι αδιάστατο και λαμβάνει απλές αριθμητικές τιμές.

Το ε_r' αποτελεί ένδειξη για το πόση ενέργεια μπορεί να αποθηκευτεί στο υλικό από το επιβαλλόμενο Η.Π. και λέγεται σχετική διηλεκτρική σταθερά. Για το κενό είναι $\varepsilon_r' = 1$, ενώ για τα αέρια μονωτικά υλικά είναι $\varepsilon_r' \approx 1$. Όμως για τα περισσότερα υγρά και στερεά μονωτικά είναι: $1 \leq \varepsilon_r' \leq 10$. Για τους ημιαγωγούς έχουμε: $10 \leq \varepsilon_r' \leq 20$, ενώ για τα μέταλλα το ε_r' θεωρείται ότι τείνει στο άπειρο.

Το ε_r'' εκφράζει τις διηλεκτρικές απώλειες του υλικού και αποτελεί ένδειξη για το πόσο πολικά χαλαρό αναμένεται ότι θα αποδειχθεί το υλικό ως προς το εξωτερικά επιβαλλόμενο Η.Π. Ένα υλικό λέγεται χαλαρό σε μια συχνότητα έχουμε όταν ο κυρίαρχος μηχανισμός πόλωσης του υλικού είναι ικανός να ακολουθεί τις μεταβολές του εφαρμοζόμενου σε αυτό πεδίου. Το ε_r'' είναι ποσότητα πάντα θετική και πρακτικά πολύ μικρότερη του ε_r' .

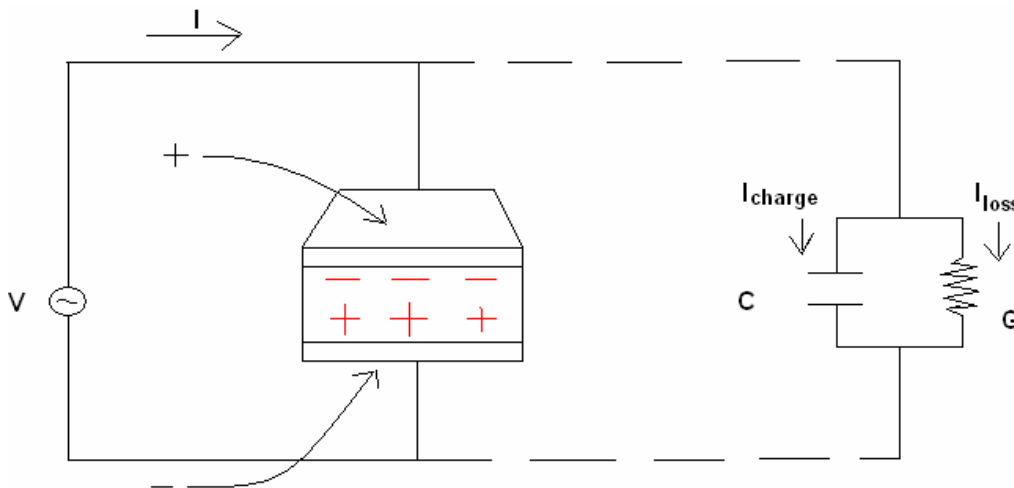
Το ε_r συναντάται επίσης με το συμβολισμό ε_r^* ή k ή $k^* = k' - j \cdot k''$. Έχουμε δηλαδή $k' = \varepsilon_r'$ για τη σχετική διηλεκτρική σταθερά και $k'' = \varepsilon_r''$ (διηλεκτρικές απώλειες) για το φανταστικό μέρος. Ο συμβολισμός ε_r' χρησιμοποιείται συνήθως από φυσικούς επιστήμονες, ενώ το k από μηχανικούς.

1.2.3 Εναλλακτική θεώρηση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς

Η έννοια της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς γίνεται πιο κατανοητή αν παρουσιαστεί σε συνδυασμό με τις εξισώσεις των ρευμάτων και τάσεων σε ένα μη ιδανικό πυκνωτή. Όταν εφαρμοστεί εναλλασσόμενη τάση σε ιδανικό πυκνωτή (με διηλεκτρικό υλικό αλλά χωρίς απώλειες), τότε το κύκλωμα διαρρέεται από ρεύμα που φορτίζει και εκφορτίζει τον πυκνωτή σε κάθε περίοδο (ρεύμα φόρτισης I_{charge}). Το ρεύμα αυτό έχει διαφορά φάσης 90° με την τάση και χρησιμοποιώντας το μιγαδικό συμβολισμό δίνεται από τη σχέση:

$$I = I_{charge} = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \varepsilon_r'$$

Αν η ίδια τάση εφαρμοστεί σε πραγματικό πυκνωτή που περιέχει διηλεκτρικό, το συνολικό ρεύμα θα προέρχεται από το άθροισμα δύο ρευμάτων. Εκτός από το ρεύμα φόρτισης, υπάρχει και το ρεύμα απωλειών (I_{loss}), το οποίο σχετίζεται με την κατανάλωση ενέργειας στο υλικό και επομένως είναι ομοφασικό με την τάση. Οι απώλειες μοντελοποιούνται ως μια αγωγιμότητα (G) που συνδέεται παράλληλα με τη χωρητικότητα του πυκνωτή. Χρησιμοποιείται δηλαδή το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα χωρητικότητας αγωγιμότητας ($C-G$), που φαίνεται στην εικόνα:



Εικόνα 1.1 Ισοδύναμο κύκλωμα χωρητικότητας παράλληλα με αγωγιμότητα.

Το συνολικό ρεύμα που διαρρέει το δοκίμιο μέσα από τον πυκνωτή (I_{charge}) και μέσα από την αγωγιμότητα απωλειών (I_{loss}) είναι:

$$I = I_{charge} + I_{loss} = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C + G) = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r' + G) \Rightarrow$$

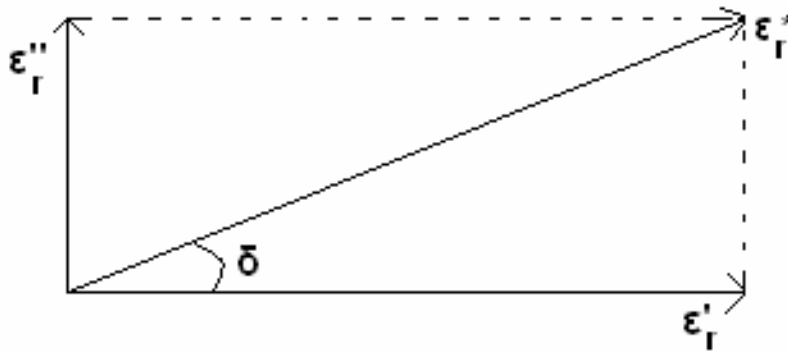
όπου: $G = \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r''$ και $\epsilon_r = \epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'' \Rightarrow$

$$I = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r' + \omega \cdot C_0 \cdot \epsilon_r'') = V \cdot j \cdot \omega \cdot C_0 \cdot (\epsilon_r' - j \cdot \epsilon_r'') = V \cdot (j \cdot \omega \cdot C_0) \cdot \epsilon_r$$

Η εξίσωση έχει την ίδια μορφή με την εξίσωση του ιδανικού πυκνωτή, όμως η (πραγματική) σχετική διηλεκτρική σταθερά ϵ_r' έχει αντικατασταθεί από τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά ϵ_r . Μπορεί επίσης να οριστεί η μιγαδική χωρητικότητα $C^* = \epsilon_r \cdot C_0$, που περιλαμβάνει τόσο την πραγματική χωρητικότητα όσο και τις απώλειες λόγω της αγωγιμότητας του υλικού. Η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά ϵ_r (ή ϵ_r^*) αποτελείται επομένως από το πραγματικό μέρος (ϵ_r'), όπου αποδίδεται η αποθήκευση των ηλεκτρικών φορτίων στον ιδανικό πυκνωτή και το φανταστικό (ϵ_r''), όπου αποδίδονται οι απώλειες των ηλεκτρικών φορτίων μέσα από την ισοδύναμη αγωγιμότητα (G) του εξεταζόμενου διηλεκτρικού.

1.2.4 Εφαπτομένη απωλειών

Όταν η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά σχεδιασθεί σε διανυσματική μορφή, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.2, τότε η πραγματική και η φανταστική συνιστώσα εμφανίζουν διαφορά φάσης 90° . Το διανυσματικό άθροισμα σχηματίζει γωνία δ με τον πραγματικό άξονα χ . Η γωνία δ δείχνει τη διαφορά φάσης (χρονική προπορεία) με την οποία το διηλεκτρικό υλικό παρακολουθεί τη μεταβολή του πεδίου σε ένα πυκνωτή.

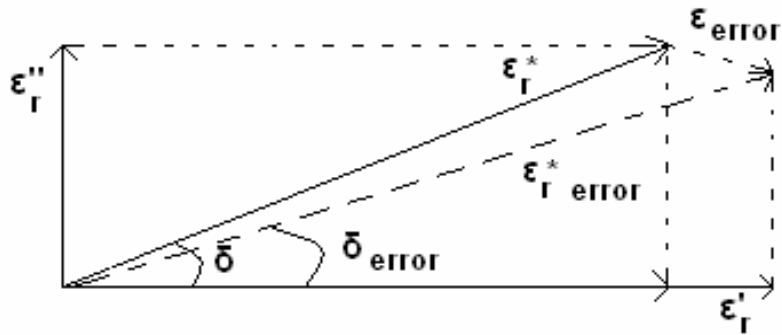


Εικόνα 1.2 Διανυσματικό διάγραμμα της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς

Η εφαπτομένη της γωνίας αυτής ($\tan\delta$) αποτελεί σημαντικό παράγοντα χαρακτηρισμού των διηλεκτρικών και ονομάζεται εφαπτομένη απωλειών. Τα ρεύματα φόρτισης και απωλειών είναι ανάλογα της ενέργειας που αποθηκεύεται στη χωρητικότητα και της ενέργειας που εκλύεται με μορφή θερμότητας αντίστοιχα. Επομένως η $\tan\delta$ καθορίζει την αναλογία εκλυόμενης προς αποθηκευόμενη ενέργεια στο χρόνο μιας περιόδου, δείχνει δηλαδή το επίπεδο χαλαρότητας κάθε υλικού. Ανά κύκλο συχνότητας ισχύει:

$$\tan \delta = \frac{\kappa''}{\kappa'} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} = \frac{I_{loss}}{I_{charge}}$$

Σε ισχυρά μονωτικά υλικά, η αγωγιμότητα G είναι πολύ μικρή (αλλά πάντοτε θετική), και το ίδιο ισχύει για τη φανταστική συνιστώσα ε_r'' . Επομένως το διάνυσμα ε_r^* προσεγγίζει αυτό του ε_r' , ενώ η $\tan \delta$ λαμβάνει ιδιαίτερα μικρές θετικές τιμές. Όμως κάθε διάταξη μέτρησης εισάγει κάποιο σφάλμα, το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι διανυσματικό. Έτσι, προκύπτει το διάγραμμα της εικόνας 1.3. Όταν το μέτρο του ε_r'' του υλικού γίνει συγκρίσιμο με το μέτρο του (διανυσματικού) σφάλματος ε_{error} της διάταξης μέτρησης, η συνολικά μετρούμενη γωνία δ_{error} μπορεί να εμφανιστεί και αρνητική.



Εικόνα 1.3 Διανυσματικό διάγραμμα μέτρησης της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς λαμβάνοντας υπόψη το διάνυσμα σφάλματος

Για τον προσδιορισμό της $\tan\delta$ ενός τέτοιου μονωτικού υλικού, είναι απαραίτητη η μείωση του σφάλματος μέτρησης. Συνήθως το σφάλμα οφείλεται κυρίως στην αδυναμία ακριβούς μέτρησης του ρεύματος απωλειών I_{loss} . Επειδή το ρεύμα αυτό είναι πολύ μικρό, πρέπει η γεωμετρία του συστήματος ηλεκτροδίων μέτρησης να είναι τέτοια ώστε να ενισχύει το σήμα, προκειμένου να μπορεί να καταγραφεί από μιας υψηλής ακρίβειας γέφυρα LCR σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Αυτό επιτυγχάνεται είτε με αύξηση του εμβαδού των οπλισμών, ή γενικότερα με τον κατάλληλο σχεδιασμό του κελιού μετρήσεων.

1.3 Ιδιότητες ηλεκτρομονωτικών υλικών

Οι κύριες διηλεκτρικές ιδιότητες των μονωτικών υλικών είναι:

- Ειδική αντίσταση όγκου και επιφανείας και
- μιγαδική επιτρεπτότητα, που περιλαμβάνει τη διηλεκτρική σταθερά και τις ηλεκτρικές απώλειες του υλικού οι οποίες εκφράζονται μέσω της $\tan\delta$. Τα μεγέθη αυτά μεταβάλλονται με τη συχνότητα οπότε η μελέτη τους πρέπει να επικεντρώνεται στην περιοχή συχνοτήτων που ενδιαφέρουν ανάλογα με την εφαρμογή.

Οι ιδιότητες δεν είναι σταθερές για κάθε υλικό, αλλά μεταβάλλονται ανάλογα με τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου, τη θερμοκρασία, την κατεύθυνση του υλικού, το μίγμα, την πίεση λειτουργίας και την όλη δομή του υλικού. Για παράδειγμα η διηλεκτρική σταθερά ενός μίγματος εξαρτάται από την αναλογία των συστατικών του. Ορισμένα υλικά δίνουν διαφορετικές τιμές διηλεκτρικών ιδιοτήτων όταν μετρούνται σε διαφορετικές κατευθύνσεις (ανισοτροπικά υλικά).

1.3.1 Ειδική αγωγιμότητα όγκου και επιφάνειας

Οι ειδικές αγωγιμότητες όγκου (σ) και επιφάνειας (σ_e) εμφανίζονται σε όλα τα στερεά μονωτικά σώματα και ισχύει γενικά ότι $\sigma \ll \sigma_e$. Η ειδική αγωγιμότητα όγκου είναι πολύ μικρή για τους μονωτές, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στα μέταλλα. Η ειδική επιφανειακή αγωγιμότητα (σ_e) μπορεί να γίνει αρκετά μεγάλη, καθώς επηρεάζεται σημαντικά από την υγρασία του περιβάλλοντος και την επιφανειακή ρύπανση του σώματος. Είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία του ρεύματος ερπυσμού. Το ρεύμα αυτό έχει αρκετά σταθερή τιμή, η κατανομή όμως της πυκνότητάς του δεν είναι ομοιόμορφη, διότι οι φορείς του ακολουθούν κατά προτίμηση ορισμένους αγωγίμους δρόμους διαρροής στην επιφάνεια ή τις ρωγμές του σώματος.

Ένα ιδανικό μονωτικό έχει μηδενική ή σχεδόν μηδενική αγωγιμότητα, επειδή το ενεργειακό διάκενο είναι πολύ μεγάλο και τα ηλεκτρόνια δεν έχουν αρκετή ενέργεια να μεταβούν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας. Η μετάβαση αυτή γίνεται ευκολότερη όταν υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις στο εσωτερικό του διακένου. Επομένως οι αγωγιμότητες της επιφάνειας και του όγκου του υλικού εξαρτώνται από την ύπαρξη και την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων διακένου στην επιφάνεια και τον όγκο του αντίστοιχα.

1.3.2 Διηλεκτρικοί μηχανισμοί

Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι μηχανισμοί πόλωσης (ή διηλεκτρικοί μηχανισμοί) των υλικών, που αποτελούν τη φυσική αιτία των διηλεκτρικών ιδιοτήτων και της εξάρτησής τους από τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

Σε χρονικά μεταβαλλόμενα συστήματα έχουμε ταυτόχρονη εμφάνιση ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου. Το ηλεκτρομαγνητικό κύμα διαδίδεται στον ελεύθερο χώρο με

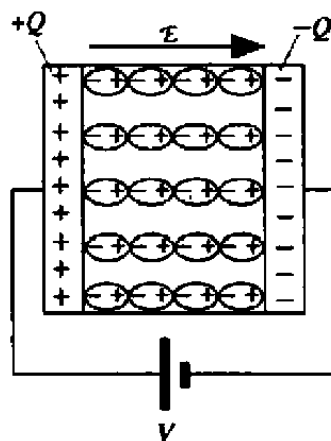
ταχύτητα $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$, διαθέτει ενεργειακό περιεχόμενο σε ευρύ φάσμα μηκών κύματος ($\lambda=c/f$) και φυσικά όσο αυξάνεται η συχνότητα τόσο μειώνεται το μήκος κύματος.

Πολλά από τα θέματα που αναφέρονται στη διάδοση κύματος, συνδέονται με τη διηλεκτρική σταθερά των υλικών. Για παράδειγμα κατά την μετάβαση ενός κύματος από τον ελεύθερο χώρο στο εσωτερικό ενός υλικού, παρουσιάζεται μια μεταβολή της μιγαδικής αντίστασης στην επιφάνεια, οπότε μέρος της προσπίπτουσας ενέργειας ανακλάται, ενώ το υπόλοιπο διαθλάται και μεταδίδεται μέσα στο υλικό. Στο εσωτερικό του υλικού η ταχύτητα και το μήκος κύματος μειώνονται και ισχύει για τον δείκτη διάθλασης:

$$n = \sqrt{\epsilon_r} \Leftrightarrow \frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \sqrt{\epsilon_r}. \text{ Σε ένα χαλαρό υλικό αναμένεται κατά την εισαγωγή του}$$

κύματος να υπάρχει απώλεια ενέργειας, ενώ κατά τη μεταφορά του στο εσωτερικό υπάρχει απόσβεση της έντασης του κύματος.

Ένα υλικό μπορεί να αναπτύξει αρκετούς διηλεκτρικούς μηχανισμούς που συμβάλλουν στη διαμόρφωση της της διηλεκτρικής του σταθεράς. Τα διηλεκτρικά υλικά εμφανίζουν μια χωρική κατανομή ηλεκτρικών φορτίων, που μπορεί να μεταβληθεί κατά την επιβολή εξωτερικού πεδίου. Τα θετικά και αρνητικά φορτία προσανατολίζονται σε αντίθετες κατευθύνσεις, ώστε το εσωτερικό ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται από την πόλωση να αντισταθμίζει μερικώς το εξωτερικά επιβαλλόμενο. (εικόνα 1.4) Επειδή η πόλωση περιλαμβάνει κίνηση φορτίων, απαιτεί ένα πεπερασμένο χρονικό διάστημα (που εξαρτάται από την αδράνεια των φορτίων) για να ολοκληρωθεί. Επομένως για κάθε διηλεκτρικό μηχανισμό υπάρχει ένα όριο συχνότητας, πάνω από το οποίο η πόλωση δεν είναι δυνατόν να παρακολουθήσει τις μεταβολές του πεδίου.



Εικόνα 1.4 Συμπεριφορά του διηλεκτρικού υλικού όταν εφαρμόζεται εξωτερικό πεδίο

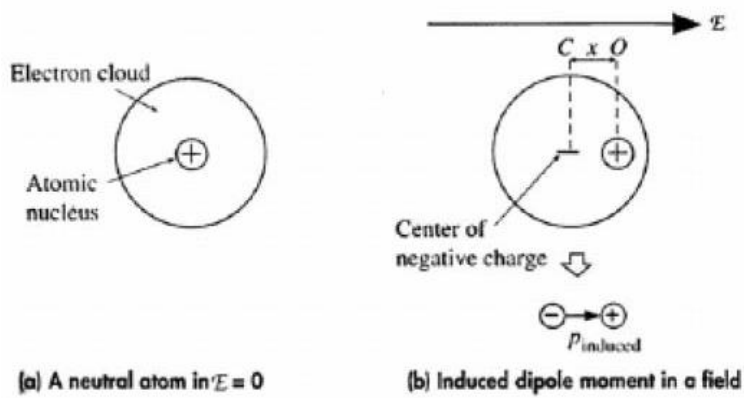
Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί πόλωσης, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι:

Η **ηλεκτρονική (ή ατομική) πόλωση** παρατηρείται σε όλα τα υλικά. Οφείλεται στη μετατόπιση του κέντρου μάζας του νέφους ηλεκτρονίων που περιβάλλει κάθε άτομο ή μόριο, εξαιτίας της επίδρασης του πεδίου, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται δίπολα. Λόγω της μικρής αδράνειας των ηλεκτρονίων, αυτό το φαινόμενο είναι εξαιρετικά γρήγορο και μπορεί να παρατηρηθεί μέχρι τις οπτικές συχνότητες ($10^{15} - 10^{16}$ Hz), ενώ είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας. Η έντασή του όμως είναι σχετικά μικρή και συνήθως υπερκαλύπτεται από τους υπόλοιπους μηχανισμούς πόλωσης. (εικόνα 1.5α).

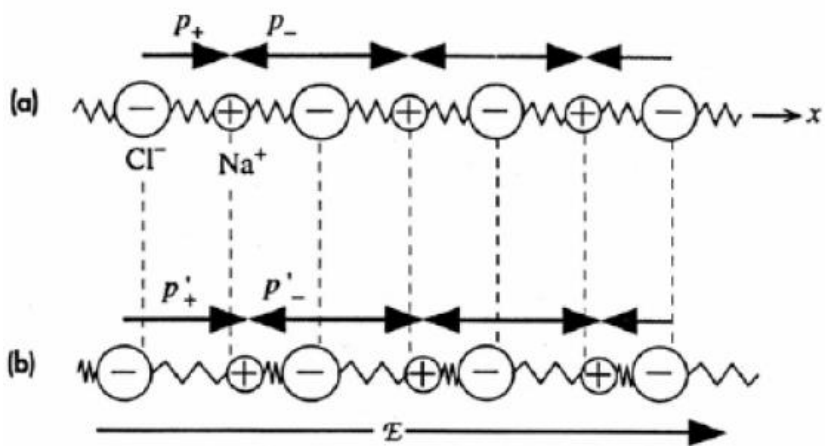
Η **ιοντική πόλωση** παρατηρείται σε κρυσταλλικά υλικά που αποτελούνται από θετικά και αρνητικά ιόντα. Τα ιόντα αυτά δεν διαχωρίζονται από ασθενή πεδία ή χαμηλές θερμοκρασίες (ιοντικές ενώσεις), μπορούν όμως να υποστούν μικρές ελαστικές μετατοπίσεις γύρω από τη θέση ισορροπίας τους και να σχηματίσουν δίπολα (εικόνα 1.5β). Λόγω της μεγαλύτερης μάζας των ιόντων από τα ηλεκτρόνια, η πόλωση μπορεί να ακολουθήσει το πεδίο μέχρι τις υπέρυθρες συχνότητες ($10^{12} - 10^{13}$ Hz), που είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις συχνότητες ταλάντωσης του κρυσταλλικού πλέγματος. Επίσης ο μηχανισμός αυτός είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας.

Η **διπολική πόλωση (ή πόλωση προσανατολισμού)** παρατηρείται σε υλικά που τα μόριά τους εμφανίζουν μόνιμες διπολικές ροπές. Απουσία πεδίου, οι προσανατολισμοί των διπόλων είναι στατιστικά ομοιόμορφα κατανεμημένοι λόγω της θερμικής ενέργειας. Επομένως χωρίς την εφαρμογή εξωτερικού πεδίου η συνολική πόλωση του υλικού είναι μηδενική. Όμως κάτω από την επιρροή του πεδίου, τα δίπολα προσανατολίζονται μερικώς, οπότε υπάρχει γραμμική εξάρτηση του διανύσματος πόλωσης P από το ηλεκτρικό πεδίο E . Η διπολική πόλωση είναι αρκετά γρήγορος μηχανισμός και μπορεί να εμφανιστεί σε συχνότητες μέχρι της τάξης των $10^{11} - 10^{12}$ Hz. Επηρεάζεται από τη θερμοκρασία και συγκεκριμένα εξασθενεί με την αύξηση της. (εικόνα 1.5γ)

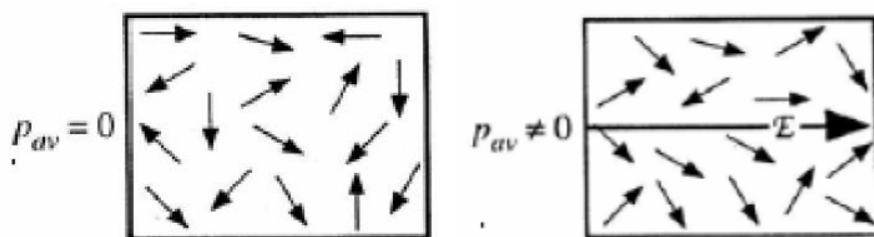
Η **διεπιφανειακή πόλωση** παρατηρείται κυρίως σε σύνθετα διηλεκτρικά που αποτελούνται από διαφορετικά υλικά, όπως χαρτί (κυτταρίνη) εμβαπτισμένο σε έλαιο. Η επίδραση ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να οδηγήσει σε απόθεση θετικών και αρνητικών φορτίων στις διεπιφάνειες των υλικών, διαμορφώνοντας έτσι κάποια είδη διπόλων. Το φαινόμενο αυτό είναι αργό και γίνεται αντιληπτό στο φάσμα των συχνοτήτων ισχύος (μέχρι 1kHz). Έχει όμως μεγάλη ένταση και γενικά επιδιώκεται η αποφυγή του στις ηλεκτροτεχνικές εφαρμογές, μέσω τη επιλογής κατάλληλου συνδυασμού υλικών. Η μεταφορά φορτίων από στάθμη σε στάθμη μπορεί επίσης να βοηθήσει στη δημιουργία πόλωσης. Είναι μια διαδικασία αργή, έντονα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και συναντάται συνήθως στις εφαρμογές ισχύος των μονωτικών υλικών. (εικόνα 1.5δ)



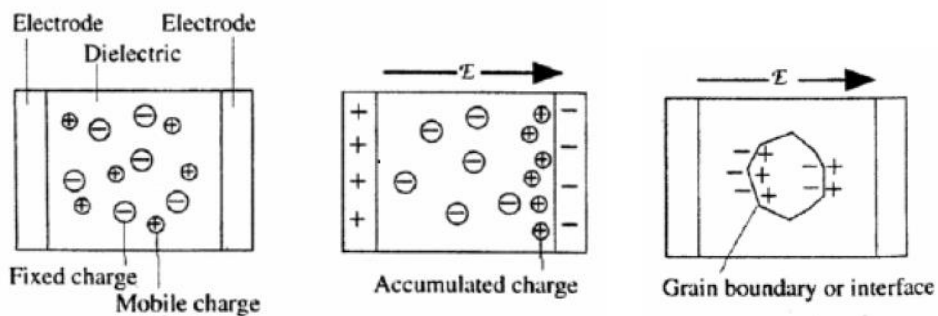
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 1.5 Μηχανισμοί πόλωσης (α): ηλεκτρονική, (β): ιοντική, (γ): διπολική ή προσανατολισμού, και (δ): διεπιφανειακή πόλωση

Συμπερασματικά, η διηλεκτρική πόλωση είναι πάντοτε αποτέλεσμα της σχετικής μετατόπισης θετικών και αρνητικών φορτίων στο εσωτερικό του υλικού. Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας το πεδίο δεν είναι ικανό να αναγκάσει τα φορτία να ξεφύγουν από τα αρχικά άτομα ή από το υλικό, κάτι που θα προκαλούσε ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Καθένας από τους διηλεκτρικούς μηχανισμούς πόλωσης συνδέεται με μια χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού (απότομη αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς γύρω από αυτή τη συχνότητα) ή συχνότητα χαλάρωσης (σταδιακή μείωση της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ_r' με την αύξηση της συχνότητας). Καθώς η συχνότητα αυξάνεται, οι αργότεροι διηλεκτρικοί μηχανισμοί πόλωσης εξαλείφονται, αφήνοντας μόνο τους ταχύτερους να συμβάλλουν στα φαινόμενα αποθήκευσης ενέργειας. Αντίστοιχα, το φανταστικό μέρος ϵ_r'' και ο συντελεστής απωλειών ($\tan\delta$) αυξάνει γύρω από κάθε κρίσιμη συχνότητα. Τα φαινόμενα συντονισμού συνήθως συνδέονται με την ηλεκτρονική ή ατομική πόλωση και παρατηρούνται σε πολύ υψηλές συχνότητες. Τα φαινόμενα χαλάρωσης αναπτύσσονται κατά την πόλωση προσανατολισμού και τη διεπιφανειακή πόλωση και συνδέονται με τη μετατόπιση ιόντων, δίπολων ή και χωρικών φορτίων στον όγκο του υλικού.

1.3.3 Απορρόφηση ενέργειας στα μονωτικά υλικά

Η ύπαρξη πεπερασμένης τιμής για την αγωγιμότητα όγκου και την $\tan\delta$ δείχνει ότι τα μονωτικά υλικά απορροφούν κάποιο ποσό ενέργειας από το ηλεκτρικό πεδίο. Σε συνθήκες συνεχούς τάσης η απορρόφηση ενέργειας οφείλεται στο ρεύμα διαρροής και το επακόλουθο φαινόμενο Joule λόγω της συνεχούς αγωγιμότητας. Υπό εναλλασσόμενη τάση, υπάρχει κίνηση φορτίων κατά την περιοδική πόλωση και αποπόλωση του υλικού, σύμφωνα με τους διάφορους μηχανισμούς πόλωσης. Επομένως εμφανίζεται μια επιπλέον απορρόφηση ενέργειας (διηλεκτρικές απώλειες). Μπορεί να αποδειχθεί ότι η απώλεια ενέργειας ανά περίοδο και ανά μονάδα όγκου είναι:

$$W = \pi \cdot E_m \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \tan \delta , \text{ όπου } E_m \text{ η μέγιστη τιμή πεδιακής έντασης.}$$

Σε κάθε περίπτωση, παρατηρείται μια ανεπιθύμητη απώλεια ενέργειας, η οποία μετατρέπεται κυρίως σε θερμότητα. Σε περίπτωση που η θερμότητα αυτή δεν αποβάλλεται με επαρκή ρυθμό από τα υλικά προς το περιβάλλον, προκαλεί αύξηση θερμοκρασίας με αποτέλεσμα την κακή λειτουργία, την εκδήλωση πιθανών βλαβών ή/και την πρόωρη καταστροφή των ηλεκτροτεχνικών διατάξεων που τα εμπεριέχουν.

1.3.4 Επιθυμητές ιδιότητες μονωτικών υλικών

Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένα μονωτικό εξαρτώνται από την εφαρμογή στην οποία χρησιμοποιείται. Στο συνεχές πεδίο λαμβάνονται συνήθως υπόψη οι αγωγιμότητες σ και ϵ_r'' , ενώ στο εναλλασσόμενο χρησιμοποιούνται κυρίως οι τιμές των ϵ_r' και $\tan\delta$ στην περιοχή των συχνοτήτων λειτουργίας. Επιπλέον λαμβάνεται υπόψη η διηλεκτρική αντοχή, που ισούται με τη μέγιστη πεδιακή ένταση που μπορεί να εφαρμοστεί στο μονωτικό υλικό

χωρίς να πραγματοποιηθεί διάσπαση. Το μέγεθος αυτό έχει ιδιαίτερη βαρύτητα στην επιλογή υλικών για εφαρμογές υψηλών τάσεων. Το κόστος και η θερμική αντοχή είναι επίσης κριτήρια αποφασιστικής σημασίας για την αξιολόγηση των μονωτικών υλικών και την επιλογή τους στις διάφορες εφαρμογές.

Άλλες ιδιότητες των μονωτικών υλικών που αποκτούν μεγάλη σημασία σε ειδικότερες εφαρμογές είναι η θερμική αγωγιμότητα, η μηχανική αντοχή, η χημική σταθερότητα, η υγροσκοπικότητα, η αντοχή στις ακτινοβολίες, η πυκνότητα, το ιξώδες (για υγρά μονωτικά), και η αντοχή σε βιολογικές επιδράσεις, όπως από έντομα ή μικροοργανισμούς. Πολλές από τις ιδιότητες αυτές δεν έχουν σταθερές τιμές, αλλά είναι συνάρτηση άλλων παραγόντων, όπως η συχνότητα του πεδίου, η θερμοκρασία και η υγρασία του περιβάλλοντος.

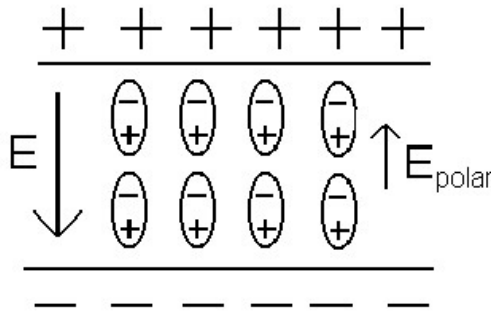
Η απορρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, που επηρεάζει προς το χειρότερο τις ιδιότητες των μονωτικών υλικών, περιγράφεται από την υγροσκοπικότητα του υλικού. Η θερμική αγωγιμότητα περιγράφει τη δυνατότητα απαγωγής της παραγόμενης θερμότητας λόγω των ηλεκτρικών απωλειών. Για τα περισσότερα μονωτικά υλικά η ειδική θερμική αγωγιμότητα είναι σχεδόν σταθερή για εύρος θερμοκρασιών 20-100°C.

Ανάλογα με τη χρήση ενός μονωτικού υλικού αποκτά μεγαλύτερη σημασία η μία ή η άλλη ιδιότητά του. Για παράδειγμα στις ηλεκτρικές μονώσεις σημαντικότερη είναι η μεγάλη διηλεκτρική αντοχή, για την αποφυγή της ηλεκτρικής διάσπασης. Στους πυκνωτές επιδιώκεται η μεγάλη χωρητικότητα ώστε να εξασφαλίζεται η αποθήκευση μεγάλου φορτίου στους οπλισμούς τους. Έτσι, εκτός από υψηλή διηλεκτρική αντοχή, το διηλεκτρικό πρέπει να έχει μεγάλο ϵ_r' , ενώ από μηχανική άποψη είναι επιθυμητή η δυνατότητα μορφοποίησης σε λεπτά στρώματα. Επίσης για την αποφυγή μεγάλων απωλειών στο συνεχές ρεύμα ή στις χαμηλές συχνότητες είναι απαραίτητη η μεγάλη ειδική αντίσταση. Για τον ίδιο λόγο, στις υψίσυχνες εφαρμογές παράλληλα με χαμηλή τιμή της εφαπτομένης απωλειών, το υλικό πρέπει να έχει και μικρή διηλεκτρική σταθερά (ϵ_r'). Είναι φανερό από τα προηγούμενα ότι πολλές φορές πρέπει να γίνεται κάποιος συμβιβασμός μεταξύ των αλληλοσυγκρουόμενων απαιτήσεων.

1.4 Διηλεκτρικές μετρήσεις

1.4.1 Παράλληλες πλάκες με διηλεκτρικό

Η χωρητικότητα ενός ζεύγους παράλληλων φορτισμένων πλακών αυξάνεται όταν εισάγουμε ένα διηλεκτρικό υλικό. Ως γνωστό, η χωρητικότητα είναι αντιστρόφως ανάλογη του ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ των πλακών, ενώ η παρουσία διηλεκτρικού μειώνει το ενεργό Η.Π. (effective), λόγω της ύπαρξης στο εσωτερικό του υλικού ενός πεδίου πόλωσης αντίθετης φοράς, όπως φαίνεται στην εικόνα 1.6.



Εικόνα 1.6 Παράλληλες φορτισμένες πλάκες

$$\text{ισχύουν: } E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{V}{d}, \quad E_{\text{effective}} = E - E_{\text{polarization}} = \frac{\sigma}{\varepsilon_r \cdot \varepsilon_0}$$

όπου σ : η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου.

Όταν το διηλεκτρικό τοποθετείται ανάμεσα σε φορτισμένες πλάκες, η πόλωση του μέσου παράγει ένα Η.Π. αντίθετης φοράς προς το Η.Π. που δημιουργούν τα φορτία των πλακών. Η σχετική διηλεκτρική σταθερά ε_r' επομένως δείχνει μεταξύ άλλων το ποσό της μείωσης του ενεργού πεδίου σε σχέση με το αρχικό. Η μείωση αυτή του πεδίου συνεπάγεται τη δυνατότητα αποθήκευσης περισσότερης ενέργειας στον πυκνωτή για την ίδια τιμή της διαφοράς δυναμικού στα άκρα του. Ταυτόχρονα με την αποθήκευση, ο μη ιδανικός αυτός πυκνωτής χαρακτηρίζεται και από κατανάλωση ενέργειας (απώλειες). Υπενθυμίζεται ότι στα διηλεκτρικά υλικά διακρίνονται δύο ειδών απώλειες:

- Ωμικές απώλειες:

Οφείλονται στην αντίσταση όγκου (R_V) και την επιφανειακή αντίσταση (R_S). Οι δύο αυτές αντιστάσεις θεωρούνται παράλληλες μεταξύ τους, επομένως η συνολική αντίσταση είναι: $R_{\text{total}} = \frac{R_V \cdot R_S}{R_V + R_S}$. Οι ωμικές απώλειες εκφράζουν καθαρή συνολική μετατόπιση ηλεκτρικών φορτίων διαμέσου του υλικού. Επομένως υφίστανται τόσο υπό συνεχές όσο και υπό εναλλασσόμενο πεδίο και γίνονται πιο αισθητές με την αύξηση της θερμοκρασίας του μονωτήρα, που είναι συχνά αξιοσημείωτη.

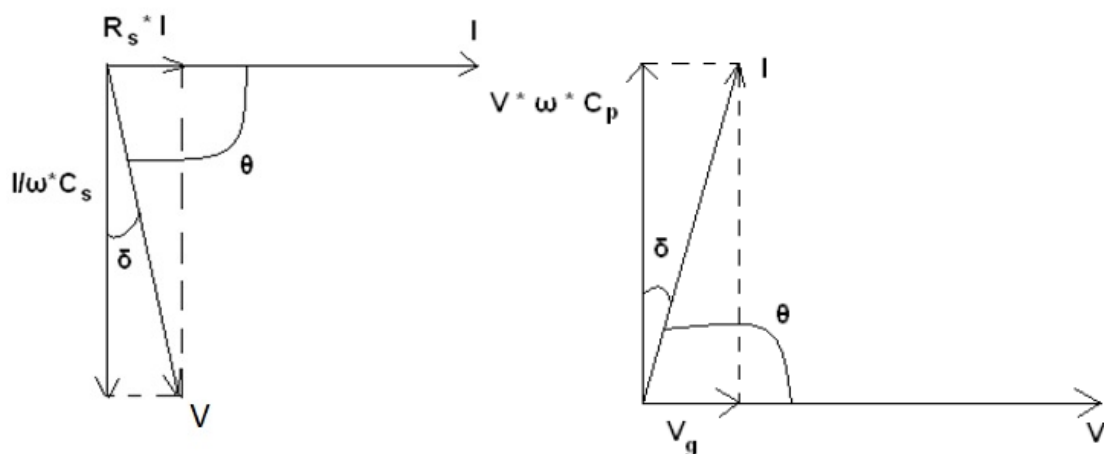
- Διηλεκτρικές απώλειες:

Εμφανίζονται μόνο στο εναλλασσόμενο πεδίο και είναι το αποτέλεσμα της αλλαγής πολικότητας των στοιχειωδών τμημάτων του διηλεκτρικού σε κάθε περίοδο, σύμφωνα με τους διάφορους μηχανισμούς πόλωσης. Η αλλαγή αυτή προκαλεί ταλαντώσεις που παράγουν θερμότητα λόγω τριβής, άρα μέρος της ηλεκτρικής ενέργειας χάνεται σε θερμότητα. Το ποσό των απωλειών είναι: $P = V_{rms}^2 \cdot 2 \cdot \pi \cdot f \cdot C \cdot \tan \delta$, όπου $\tan \delta$ είναι ένα μέτρο των διηλεκτρικών απωλειών, εξαρτώμενο από τη συχνότητα.

Μια διάταξη μέτρησης δεν είναι δυνατόν να διακρίνει μεταξύ των ωμικών και των διηλεκτρικών απωλειών, που εκφράζονται και οι δύο με μορφή αγωγιμότητας. Επομένως η μετρούμενη φανταστική συνιστώσα ϵ_r'' , που θεωρείται γενικά ότι οφείλεται στους μηχανισμούς διηλεκτρικών απωλειών, στην πράξη λαμβάνει υπόψη και την αγωγιμότητα όγκου των υλικών.

1.4.2 Σειριακό και παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα

Το ηλεκτρικό ισοδύναμο κύκλωμα που χρησιμοποιείται για να προσομοιώσει ένα πυκνωτή παραλλήλων πλακών μπορεί να αποτελείται από μια αντίσταση και μια χωρητικότητα συνδεδεμένες είτε σε σειρά είτε παράλληλα. Συνήθως γίνεται χρήση του παράλληλου ισοδύναμου κυκλώματος. Όμως, ορισμένες φορές είναι επιθυμητό να αναπαριστούμε ένα πυκνωτή σε μια δεδομένη συχνότητα λειτουργίας, με μια χωρητικότητα σε σειρά με μια αντίσταση. Τα διανυσματικά διαγράμματα ρευμάτων και τάσεων για τα δύο κυκλώματα φαίνονται παρακάτω. Στην περίπτωση του παράλληλου κυκλώματος (εικόνα 1.7.α) η διαφορά δυναμικού V είναι κοινή, ενώ το ρεύμα αναλύεται σε δύο κάθετες μεταξύ τους συνιστώσες. Το συνολικό ρεύμα προηγείται της τάσης κατά γωνία θ , της οποίας συμπληρωματική είναι η δ . Αντίθετα, στο σειριακό κύκλωμα (εικόνα 1.7.β) η αντίσταση και η χωρητικότητα διαρρέονται από το ίδιο ρεύμα I , οι τάσεις όμως στα άκρα τους παρουσιάζουν διαφορά φάσης 90° . Η συνολική τάση V υστερεί και πάλι του ρεύματος κατά γωνία θ .



Εικόνα 1.7 Διανυσματικό διάγραμμα ρευμάτων και τάσεων
α) παράλληλο και β) σειριακό ισοδύναμο κύκλωμα

Παρακάτω δίνονται οι απαραίτητοι ορισμοί μεγεθών, προκειμένου να καθοριστούν οι αναλυτικές εξισώσεις που συνδέουν τα μεγέθη του σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος με την μιγαδική διηλεκτρική σταθερά και την εφαπτομένη απωλειών, που έχουν προκύψει από το παράλληλο ισοδύναμο κύκλωμα.

Σχέση μεταξύ σειριακών και παράλληλων μεγεθών:

$$\tan \delta = \omega \cdot R_s \cdot C_s = \frac{1}{\omega \cdot C_p \cdot R_p}, \quad \tan \delta = \cot \theta = \frac{X_p}{R_p} = \frac{G}{\omega \cdot C_p} = \frac{1}{\omega \cdot C_p \cdot R_p} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'}$$

Αντικαθιστώντας βρίσκουμε τη σχέση μεταξύ παράλληλης χωρητικότητας και σειριακών μεγεθών:

$$C_p = \frac{C_s}{1 + \tan^2 \delta} \Rightarrow C_p = \frac{1}{1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2}$$

Για τις αντιστάσεις R_s , R_p ισχύει:

$$\frac{R_p}{R_s} = \frac{1 + \tan^2 \delta}{\tan^2 \delta} = 1 + \frac{1}{\tan^2 \delta}$$

Έτσι το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς είναι:

$$\varepsilon_r' = \frac{C_p}{C_0} \Rightarrow \varepsilon_r' = \frac{C_s}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)}, \quad \varepsilon_r'' = \omega \cdot R_s \cdot C_s \cdot \varepsilon_r' = \frac{\omega \cdot R_s \cdot C_s^2}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)}$$

Αφού ισχύει: $\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r''$, η σχέση για τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά είναι:

$$\varepsilon_r = \frac{C_s}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)} - j \cdot \frac{\omega \cdot R_s \cdot C_s^2}{C_0 \cdot (1 + \omega^2 \cdot R_s^2 \cdot C_s^2)}$$

Η τελευταία σχέση περιγράφει τη μιγαδική διηλεκτρική σταθερά με τη βοήθεια του σειριακού ισοδύναμου κυκλώματος. Στη πράξη, πρέπει το λαμβανόμενο αποτέλεσμα για το εξεταζόμενο υλικό να μην εξαρτάται από τη μορφή του ισοδύναμου κυκλώματος που χρησιμοποιείται. Η αιτία για τη συχνότερη χρήση του παράλληλου κυκλώματος είναι ο κατά πολύ απλούστερος υπολογισμός των ε_r' , ε_r'' με βάση το κύκλωμα αυτό. Αντίθετα, η εφαπτομένη απωλειών $\tan \delta$ υπολογίζεται εξίσου εύκολα και για τα δύο κυκλώματα.

1.4.3 Διηλεκτρική φασματοσκοπία

Στα προηγούμενα θεωρείται ότι το πεδίο που εφαρμόζεται πάνω στο διηλεκτρικό είναι ημιτονοειδές σταθερής συχνότητας. Στην πράξη υπάρχει πάντοτε ενδιαφέρον για τη συμπεριφορά του υλικού σε διαφορετικές συνθήκες.

Η μετάβαση από τις μετρήσεις μίας συχνότητας στις μετρήσεις περισσότερων

συχνοτήτων είναι απλή, καθώς εφαρμόζοντας κάθε φορά πεδίο διαφορετικής συχνότητας προσδιορίζεται το αντίστοιχο ισοδύναμο κύκλωμα, από τα στοιχεία του οποίου υπολογίζονται τα ε_r^* και $\tan \delta$. Αντίθετα, στο πεδίο του χρόνου τα πράγματα είναι διαφορετικά. Ένα χρονικά μεταβαλλόμενο πεδίο (π.χ. μια βηματική συνάρτηση ή ένας τετραγωνικός παλμός) εμπεριέχει πληροφορία που αντιστοιχεί σε ένα μεγάλο (θεωρητικά άπειρο) εύρος συχνοτήτων. Επομένως τα διηλεκτρικά μεγέθη που έχουν ορισθεί μέχρι τώρα δεν είναι κατάλληλα να περιγράψουν άμεσα τα παρατηρούμενα φαινόμενα. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία καταγράφει τη μεταβολή των διηλεκτρικών ιδιοτήτων ενός υλικού με το χρόνο ή την συχνότητα. Η μελέτη αυτή προδιαγράφει την ικανότητα μόνωσης του υλικού, αφού λαμβάνει υπ' όψιν την εκδήλωση φαινομένων χαλάρωσης στις λειτουργικές συνθήκες των εξεταζόμενων υλικών. Τα φαινόμενα χαλάρωσης μεταβάλλουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού και επιτρέπουν την αποθήκευση περισσότερης ηλεκτρικής ενέργειας στον όγκο του.

Οι μέθοδοι μέτρησης της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (dielectric response methods) είναι βασισμένες στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ γνωστών ηλεκτρικών ποσοτήτων. Τα διανύσματα της μακροσκοπικής πόλωσης P και της έντασης E του ηλεκτρικού πεδίου, έχουν την ίδια κατεύθυνση και συνδέονται με τη σχέση $P = \chi \cdot \varepsilon_0 \cdot E$ όπου χ : η ηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού. Το χ απεικονίζει όλα τα είδη πόλωσης και είναι καθαρός αριθμός, ενώ για το κενό ισούται με το μηδέν. Το $\varepsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12}$ As/Vm, είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού, αριθμός που συνδέει τις μονάδες ηλεκτρικού πεδίου με τις μονάδες της ηλεκτρικής μετατόπισης.

Όλες οι διαδικασίες πόλωσης ελαττώνουν τα ηλεκτρικά φορτία στα ηλεκτρόδια, μόλις εφαρμοστεί μια τάση. Από την παραπάνω εξίσωση προκύπτει πως η πόλωση P θα αλλάξει ή θα εξαφανιστεί αν το ηλεκτρικό πεδίο αλλάξει ή μηδενιστεί αντίστοιχα. Σε οποιοδήποτε διηλεκτρικό ($\chi > 0$) μια οποιαδήποτε μείωση του E θα οδηγήσει σε σταδιακή αποπόλωση ή χαλάρωση (μείωση της πόλωσης). Με αυτό τον τρόπο, οι διηλεκτρικές ιδιότητες γίνονται δυναμικές ποσότητες στο πεδίο του χρόνου ή της συχνότητας.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι όλες οι διηλεκτρικές ποσότητες εξαρτώνται λίγο ως πολύ από τη θερμοκρασία και γι' αυτό είναι ανάγκη να λαμβάνεται υπόψη σε οποιαδήποτε σύγκριση ή μέτρηση αυτών των ποσοτήτων.

1.5 Νανοδιηλεκτρικά

Ειδικότερα, τα μονωτικά υλικά που ενσωματώνουν μέσα στον όγκο τους διασκορπισμένα σωματίδια με διάμετρο της τάξης μερικών δεκάδων nm αναφέρονται ως «νανοδιηλεκτρικά» (nanodielectrics). Η επιστημονική και τεχνολογική σημασία των νανοδομημένων υλικών σε συστήματα προηγμένης τεχνολογίας είναι πολύ μεγάλη και αναγνωρίζεται διεθνώς [Karger-Kocsis, 2004], [Jordan, 2005], [Thostenson, 2001], κυρίως λόγω των εν δυνάμει εφαρμογών τους που βασίζονται στη θερμομηχανική συμπεριφορά τους, στην επιβράδυνση της καύσης, στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες κτλ. Ένας ενδεικτικός κατάλογος νανοδιηλεκτρικών και της καταλληλότητάς τους για ένα ευρύ φάσμα τεχνολογικών εφαρμογών φαίνεται στον πίνακα 1.1. Ο όρος «νανοδιηλεκτρικά» είναι σχετικά νέος [Frechette, 2001] και συνδέει - συσχετίζει τα διηλεκτρικά υλικά με τη νανοτεχνολογία. Η βασική επίδραση της νανο-ενισχυτικής φάσης σχετίζεται με την εκτεταμένη διεπιφάνεια που σχηματίζεται και συχνά εκφράζεται με τη μεταβολή του πραγματικού μέρους της ηλεκτρικής διαπερατότητας, που σε συνθήκες συνεχούς πεδίου είναι γνωστή ως διηλεκτρική σταθερά. Στην περίπτωση σύνθετων υλικών με νανοεγκλείσματα η διάταξη μπορεί να προσομοιωθεί ως ένα διεσπαρμένο δίκτυο νανοπυκνωτών. Καθώς οι πυκνωτές αποτελούν διατάξεις αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, η φόρτιση και εκφόρτιση των νανοδιηλεκτρικών εγκλεισμάτων μπορεί να ορίσει μια διαδικασία αποθήκευσης ενέργειας στη νανοκλίμακα εισάγοντας έναν νέο τύπο νανοδιατάξεων.

Ένωση	Εφαρμογές
Οξείδιο του αλουμινίου (αλουμίνα) (α -Al ₂ O ₃)	Προηγμένα κεραμικά, επικαλύψεις, υποστρώματα, καταλύτες
Φερρίτης του βαρίου (BaO.6Fe ₂ O ₃)	Μέσα μαγνητικής εγγραφής, σύνθετοι (bonded) μαγνήτες
Τιτανικό βάριο (BaTiO ₃)	Πυκνωτές, φερροηλεκτρικές διατάξεις
Θειούχο κέριο (Ce ₂ S ₃)	Καταλύτες, πιγμέντα (κόκκινο χρώμα)
Οξείδιο του κερίου (κερία) (CeO ₂)	Μέσα χημικής/μηχανικής στίλβωσης, υλικά προσμείξεων
Σίδηρος (Fe)	Μαγνητικά υγρά, σύνθετα μαγνητικά υλικά, καταλύτες
Οξείδιο του σιδήρου (Fe ₂ O ₃)	Πιγμέντα (κόκκινο χρώμα)
Νικέλιο (Ni)	Μαγνητικά υγρά, καταλύτες
Άργυρος (Ag)	Ηλεκτρικά αγώγιμες βαφές, καταλύτες
Φερρίτης του στροντίου (SrO.6Fe ₂ O ₃)	Μέσα μαγνητικής εγγραφής, σύνθετοι μαγνήτες
Οξείδιο του κασσίτερου (SnO ₂)	Στιλβωτικά διαλύματα, αισθητήρες
Οξείδιο του τιτανίου (ανατάσης) (TiO ₂)	Αντηλιακά, καλλυντικά, πυκνωτές, καταλύτες
Οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO)	Καταλύτες, καλλυντικά, αντιστάσεις Varistor
Οξείδιο του ζirkονίου (ZrO ₂)	Προηγμένα κεραμικά, αισθητήρες, μέσα στίλβωσης, επικαλύψεις
Χαλκός (Cu)	Αγωγοί σε μορφή ταινίας, ηλεκτρόδια, ακροδέκτες
Άργυρος με πρόσμειξη χαλκού	Προστασία από ηλεκτρομαγνητικές παρεμβολές (EMI/RFI), κολλοειδή αργύρου, επικαλύψεις, μελάνες
Άργυρος με παλλάδιο (Pd) και χαλκό	Αγώγιμες κόλλες, πυκνωτές πολλών στρωμάτων

Πίνακας 1.1 Μέταλλα και οξείδια που μπορούν να πάρουν τη μορφή νανοδιηλεκτρικών, και οι πιθανές εμπορικές εφαρμογές τους.

2. Σύνθετα Υλικά

2.1 Γενικά

Στη σύγχρονη εποχή, οι συνεχείς απαιτήσεις για υλικά με βελτιωμένες μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες, αλλά και με χαμηλότερο κόστος, περιόρισαν την χρήση των συμβατικών υλικών που χρησιμοποιούνταν και χρησιμοποιούνται ευρέως έως και σήμερα. Γι' αυτό το λόγο, ξεκίνησε μια προσπάθεια από τους επιστήμονες να κατασκευάσουν νέα υλικά. Ένα παράδειγμα των νέων αυτών υλικών αποτελούν τα **σύνθετα υλικά (composite materials)**.

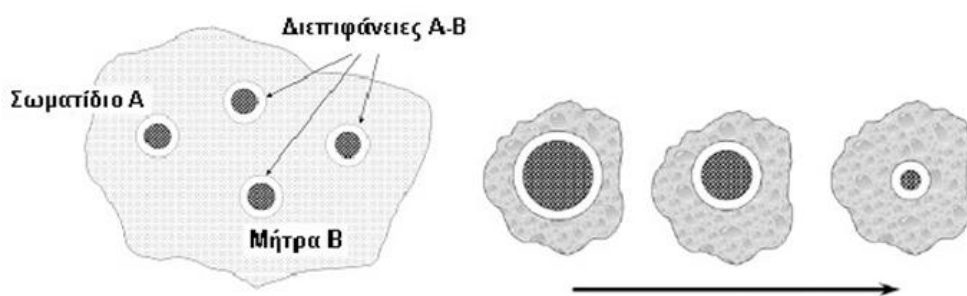
Γενικά ως σύνθετο υλικό θεωρείται κάθε πολυφασικό υλικό, το οποίο επιδεικνύει ένα μεγάλο ποσοστό από τις ιδιότητες και των δύο επιμέρους φάσεων του. Με βάση αυτόν τον γενικό ορισμό πολλά υλικά μπορούν να θεωρηθούν σύνθετα. Τα κράματα μετάλλων πολλών φάσεων, όπως οι χάλυβες περλίτη, και αυτά που συναντώνται στη φύση όπως το ξύλο και τα οστά. Οι χάλυβες περλίτη αποτελούνται από εναλλασσόμενα στρώματα όλκιμης και μαλακής φάσης α φερίτη και σκληρής και ψαθυρής φάσης σεμεντίτη. Αντίστοιχα το ξύλο αποτελείται από ανθεκτικές και εύκαμπτες ίνες κυτταρίνης οι οποίες περιβάλλονται και συγκρατούνται από ένα πιο δύσκαμπτο υλικό τη λιγνίνη. Ενώ τα οστά είναι σύνθετα της ανθεκτικής αλλά μαλακής πρωτεΐνης του κολλαγόνου και του σκληρού αλλά εύθραυστου ορυκτού απατίτη. Στην παρούσα θεώρηση όμως, ως σύνθετο υλικό λαμβάνεται εκείνο που παρασκευάζεται τεχνητά, εν αντιθέσει με εκείνα που συναντώνται στη φύση ή σχηματίζονται με φυσικό τρόπο (κράματα πολλαπλών φάσεων), και του οποίου οι συνιστώσες φάσεις είναι χημικά ανόμοιες και διαχωρίζονται με μια διακριτή επιφάνεια.

Η βασική ιδέα λοιπόν, της ανάπτυξης ενός σύνθετου υλικού είναι η φυσική ανάμιξη σε μακροσκοπική κλίμακα δύο ή περισσότερων υλικών και η δημιουργία ενός νέου υλικού με τελικές ιδιότητες διαφορετικές από τις αντίστοιχες των υλικών που το απαρτίζουν. Τα επιμέρους υλικά δεν είναι διαλυτά το ένα στο άλλο και μπορούν να αναμιχθούν μεταξύ τους με ελεγχόμενο τρόπο και με καθορισμένες αναλογίες.

Τα σύνθετα υλικά αποτελούνται από δυο φάσεις, τη μητρική και τη φάση ενίσχυσης. Η μήτρα, είναι το υλικό με το μεγαλύτερο κατ' όγκο ποσοστό στο σύνθετο σύστημα και η φύση της εξαρτάται από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται το σύνθετο υλικό. Για τη μήτρα επιλέγονται συνήθως υλικά με χαμηλό κόστος. Ο ρόλος της είναι να μεταφέρει τις μηχανικές τάσεις μέσα στο σύνθετο υλικό, να τις κατανέμει ομοιόμορφα ανάμεσα στα εγκλείσματα αλλά και να τα προστατεύει από τις επιβλαβείς για αυτά, περιβαλλοντικές συνθήκες. Η μήτρα λοιπόν είναι η φάση που έρχεται σε άμεση επαφή με το περιβάλλον και καθορίζει την αντίσταση του σύνθετου υλικού στις εξωτερικές συνθήκες. Τα διάφορα εγκλείσματα (υλικά πρόσμιξης) αποτελούν την ενισχυτική φάση του σύνθετου υλικού. Το είδος τους μπορεί να ποικίλει σε μέγεθος, γεωμετρία και σύσταση. Το συστατικό ενίσχυσης είναι αυτό που προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Τα συστατικά των συνθέτων υλικών μπορούν να επιλεγούν κατά τρόπο που να δίνουν στο σύνθετο υλικό ασυνήθιστους συνδυασμούς σκληρότητας, αντοχής, βάρους, αντοχής σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχής σε διάβρωση ή αγωγιμότητας και άλλες ιδιότητες.

Σε οποιοδήποτε σύνθετο σύστημα δύο ή περισσότερων φάσεων, οι διεπιφάνειες μεταξύ της συνεχούς φάσης (μήτρας) και των κόκκων καταλαμβάνουν μεγάλο μέρος του

όγκου του υλικού και επομένως κυριαρχούν όσον αφορά τις ιδιότητες δυναμικής και ισορροπίας. Στις διεπιφάνειες παρατηρείται απότομος τερματισμός του κρυσταλλικού πλέγματος και επομένως εισάγονται τα λεγόμενα διεπιφανειακά φράγματα δυναμικού. Ένα σχετικό παράδειγμα χρήσης των διεπιφανειακών μηχανισμών βρίσκεται στην έρευνα για ολοκληρωμένα κυκλώματα επόμενης γενιάς, που οφείλουν να παρουσιάζουν μειωμένη χρονική καθυστέρηση στη σύνδεση μεταξύ των στοιχείων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ζητείται η ανάπτυξη υλικών με μικρή σχετική διηλεκτρική σταθερά (από 2,0 έως 1,5) και χαμηλές απώλειες. Οι απαιτήσεις αυτές μπορεί να ικανοποιηθούν από τα διάφορα συστήματα τύπου sol-gel (στερεοποιημένα κολλοειδή διαλύματα), που βασίζονται σε οργανικά ή ανόργανα πολυμερή με πυρίτιο και έχουν μεγέθη πόρων της τάξης των nm. Άλλοι υποψήφιοι είναι οι περιοδικές πορώδεις οργανο-πυριτικές ενώσεις (organosilicates), με χαμηλές τιμές σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς (έως και 2). Όλα τα παραπάνω είναι παραδείγματα διφασικών συστημάτων (A-B), στα οποία η φάση A αποτελείται από κενά στο εσωτερικό της μήτρας B, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1 .



Εικόνα 2.1 Σύνθετο (composite) υλικό από σωματίδια Α στο εσωτερικό υλικού Β (μήτρα). Όταν το μέγεθος των σωματιδίων φτάνει την τάξη των nm, η διεπιφάνεια (interface) Α-Β παίζει το σημαντικότερο ρόλο στις ιδιότητες του υλικού.

2.2. Ταξινόμηση σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται σε κατηγορίες είτε με βάση τη μήτρα, είτε με βάση το έγκλεισμα- υλικό πρόσμιξης, είτε με βάση την τάξη μεγέθους της ενίσχυσης- υλικού πρόσμιξης.

2.2.1 Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με βάση τη μήτρα

Η πιο συνηθισμένη μορφή σύνθετων υλικών προκύπτει με την προσθήκη μιας φάσεως στο εσωτερικό της μήτρας. Η φύση της μήτρας μπορεί να δώσει το όνομα σε ολόκληρη κατηγορία σύνθετων συστημάτων. Με βάση τη μήτρα τα σύνθετα υλικά διακρίνονται σύμφωνα με τους D.Hull (1981), K. K. Chawla (1987) και M. M. Schwartz (1984) σε:

- Σύνθετα μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMC's)

Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας έχει επικεντρωθεί γύρω από το μαγνήσιο, το αλουμίνιο και το τιτάνιο. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται ως μήτρες είναι ισотροπικά, συνήθως ελατά και με την προσθήκη κατάλληλης ενισχυτικής φάσης οδηγούν σε συστήματα με πλήθος εφαρμογών. Οι ιδιότητες των σύνθετων συστημάτων μεταλλικής μήτρας επηρεάζονται από τη μηχανική και θερμική καταπόνηση στο στάδιο παρασκευής τους, η οποία καθορίζει τη μικροδομή των συστημάτων αυτών. Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, μηδενική απορρόφηση υγρασίας, αντοχή σε κρούσεις και μεγάλη θερμοκρασιακή αντοχή. Τα βασικότερα μειονεκτήματά τους είναι το μεγάλο βάρος τους, το υψηλό κόστος τους και η πολυπλοκότητα της κατασκευής τους.

- Σύνθετα κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites, CMC's)

Ως κεραμικά υλικά αναφέρονται ανόργανα στερεά, που είναι χημικές ενώσεις μετάλλων και αμέταλλων στοιχείων. Ο όρος κεραμικό υποδηλώνει υλικό που έχει υποστεί κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (ψήσιμο), διαδικασία που σηματοδοτεί και την μέθοδο παρασκευής του. Τα κεραμικά είναι πυρίμαχα, δεν διαβρώνονται και γενικά είναι χημικώς αδρανή. Οι ιδιότητες αυτές οφείλονται στη σταθερότητα των ατομικών δεσμών των κεραμικών και ως προς αυτές πλεονεκτούν έναντι των πολυμερών και των μετάλλων. Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται και ως μονωτικά υλικά καθώς παρουσιάζουν χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα. Ο μονωτικός χαρακτήρας τους οφείλεται στην απουσία ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες, είναι σκληρά, αλλά εύθραυστα και μη εύπλαστα υλικά, ενώ παρουσιάζουν μικρή αντοχή στον εφελκυσμό. Μερικά από τα κεραμικά, τα οποία χρησιμοποιούνται ως μήτρες, είναι τα SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, ZrO₂ και τα κεραμικά γυαλιά. Τα σύνθετα κεραμικής μήτρας χαρακτηρίζονται από εξαιρετική αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες, ενώ η προσθήκη κατάλληλης ενισχυτικής φάσης έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενδοεπιφανειών, οι οποίες καθιστούν το σύστημα λιγότερο εύθραυστο σε σχέση με την κεραμική μήτρα.

- Σύνθετα πολυμερικής μήτρας (PolymerMatrix Composites, PMC's)

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα σύνθετα με τις περισσότερες εφαρμογές. Για την Παρασκευή τους, συνήθως, χρησιμοποιούνται θερμοπλαστικές ή θερμοσκληρυνόμενες πολυμερικές μήτρες. Οι θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες πολυμερίζονται σε θερμοκρασίες δωματίου και οι ιδιότητες τους βελτιώνονται στις υψηλές θερμοκρασίες. Οι *μήτρες ακόρεστου πολυεστέρα* ήταν ο πρώτος τύπος θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς που χρησιμοποιήθηκε και παραμένουν ακόμη και σήμερα ιδιαίτερα δημοφιλείς λόγω του χαμηλού κόστους τους, ειδικά εφόσον ενισχυθούν με ίνες γυαλιού. Ένας άλλος τύπος θερμοσκληρυνόμενου είναι οι εποξειδικές ρητίνες. Ο όρος εποξειδική ρητίνη αναφέρεται σε μια κατηγορία πολυμερών που παρασκευάζονται από ένα εποξειδικό μονομερές με μια διαδικασία δύο σταδίων. Περισσότερες και αναλυτικότερες πληροφορίες για τις εποξειδικές ρητίνες βρίσκονται στο επόμενο κεφάλαιο, καθώς τέτοιου τύπου είναι και το υλικό που χρησιμοποιήσαμε ως μήτρα για την κατασκευή του σύνθετου υλικού μας. Τέλος, ένας ακόμη τύπος θερμοσκληρυνόμενου πολυμερούς είναι τα πολυιμίδια. Τα πολυιμίδια παρουσιάζουν εξαιρετική θερμοκρασιακή ανθεκτικότητα με κύριο μειονέκτημα την απορρόφηση νερού, η οποία τα καθιστά εύθραυστα. Τα *θερμοπλαστικά υλικά* ανήκουν στην τάξη των πολυμερών συμπύκνωσης και λαμβάνονται γενικά από την αντίδραση δύο μορίων με δύο χαρακτηριστικές ομάδες από μονομερή με ένα διπλό δεσμό. Τα θερμοπλαστικά πολυμερή, σε σχέση με τα θερμοσκληρυνόμενα, παρουσιάζουν μεγαλύτερη μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα σε διαβρωτικό περιβάλλον. Επιπλέον εμφανίζουν μικρότερη ανθεκτικότητα στη θέρμανση και χαρακτηρίζονται από χαμηλή τιμή ιξώδους, η οποία μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τυπικά θερμοπλαστικά υλικά είναι το νάιλον και οι θερμοπλαστικοί πολυεστέρες (PET, PBT).

2.2.2 Ταξινόμηση σύνθετων υλικών με βάση το έγκλεισμα

Χρησιμοποιώντας ως κριτήριο τη μορφή των εγκλεισμάτων, τα σύνθετα ταξινομούνται σύμφωνα με τους D.Hull (1981), K. K. Chawla (1987) και M. M. Schwartz (1984) σε:

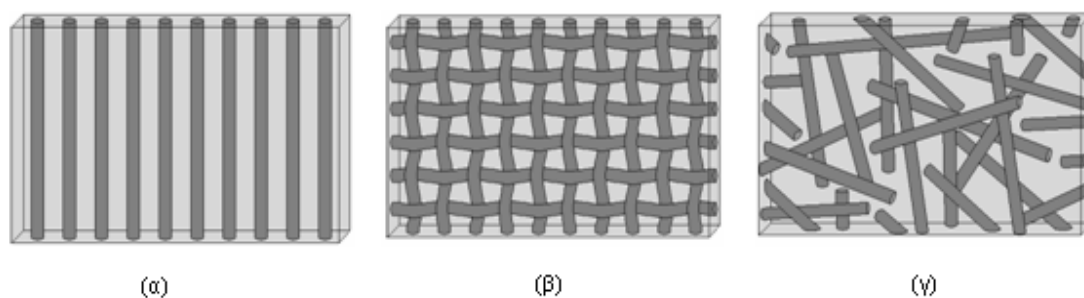
- Σύνθετα υλικά με εγκλείσματα υπό μορφή κόκκων

Τα υλικά αυτά αποτελούνται από κόκκους ενός ή περισσότερων υλικών σε διάφορες μήτρες. Ιδιαίτερη σημασία για τα κοκκώδη προσθετικά έχει η κατανομή του μεγέθους των κόκκων. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει τις ιδιότητες του σύνθετου γι' αυτό και η γνώση της κατανομής του μεγέθους είναι αναγκαία. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν και τα σύνθετα υλικά με εγκλείσματα υπό μορφή κόνιας-πούδρας. Το χαρακτηριστικό αυτών των υλικών είναι ότι εμφανίζουν σχετική ομοιομορφία στο μέγεθος και το σχήμα και κυμαίνονται σε μικρότερα μεγέθη σε σχέση τα σύνθετα κοκκώδης ενισχυτικής φάσης. Τα σύνθετα κόκκων ή κονιών εμφανίζουν συνήθως ισότροπες ιδιότητες λόγω της τυχαίας διασποράς των εγκλεισμάτων στο μητρικό υλικό. Η χρησιμοποίηση ανόργανων πληρωτικών υπό μορφή κόκκων οδηγεί σε

σύνθετα συστήματα χαμηλού κόστους και προκαλεί αύξηση της αντοχής σε κρούσεις και μείωση της αντοχής στη θερμοκρασία. Τα σύνθετα υλικά με οργανικά πληρωτικά υπό μορφή κόκκων δίνουν τη δυνατότητα χρήσης τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον οι διηλεκτρικές και μηχανικές τους ιδιότητες καθιστούν τα υλικά αυτά κατάλληλα για πλήθος εφαρμογών.

- Σύνθετα υλικά με εγκλείσματα υπό μορφή ινών

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά που αποτελούνται από εγκλείσματα υπό μορφή ινών. Οι ίνες αποτελούν το συνηθέστερο πληρωτικό μέσο των πολυμερικών μητρών. Το είδος και το μήκος της ίνας, η κατανομή των ινών, η επιφανειακή γεωμετρία και η διατομή της ίνας είναι μερικές από τις μεταβλητές που διαμορφώνουν την ποικιλία των σύνθετων υλικών αυτής της κατηγορίας. Οι δυνατότητες για επιπλέον γεωμετρικές μεταβλητές μέσω της διαφορετικής διεύθυνσης στο χώρο, εξαρτώνται από το μήκος των ινών, αλλά για μικρού μήκους ίνες μπορεί να υπάρξει και τυχαίος προσανατολισμός. Ο προσανατολισμός των ινών μπορεί να είναι σε μια διεύθυνση, σε πλέγμα ή τυχαία, όπως φαίνεται παρακάτω.



Εικόνα 2.2 Διευθέτηση ινών (α) σε μια διεύθυνση, (β) σε πλέγμα και (γ) τυχαία

Οι ίνες, ανάλογα με τη σύνθεσή τους, μπορούν να ταξινομηθούν σε ανόργανες και οργανικές. Οι ανόργανες ίνες (ίνες γυαλιού, ίνες μετάλλου κ.α.) είναι θερμοανθεκτικές, άκαμπτες και παρουσιάζουν υψηλή αντοχή σε μηχανικές καταπονήσεις, καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και ανθεκτικότητα σε χημικές προσβολές. Οι οργανικές ίνες (αραμιδικές ίνες, ίνες άνθρακα, κυτταρινικές ίνες κ.α.) είναι γενικά χαμηλού βάρους, ευλύγιστες (παρουσιάζουν υψηλά μέτρα ελαστικότητας) και εμφανίζουν μεγάλη θερμοκρασιακή αντοχή.

- Πολυστρωματικά σύνθετα (τύπου sandwich)

Στα υλικά αυτού του τύπου η μήτρα και το έγκλεισμα έχουν τη μορφή φύλλων ή στρωμάτων. Ο συνδυασμός αυτός προσδίδει στο σύνθετο διάφορα πλεονεκτήματα όπως αντοχή, ακαμψία, ελαφρότερη κατασκευή, θερμική και ακουστική μόνωση κ.α.. Ένα παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι οι ασπίδες των αρχαίων Ελλήνων, οι οποίες κατασκευάζονταν από αλληπάλληλα στρώματα μετάλλου και δέρματος. Άλλα σύγχρονα παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα σύνθετα, που προκύπτουν από επίστρωση πλαστικού σε διάφορα υλικά, οι ύαλοι ασφαλείας κ.α.

2.2.3 Ταξινόμηση σύνθετων με βάση την τάξη μεγέθους της ενίσχυσης- υλικού πρόσμιξης

- Μάκρο-σύνθετα

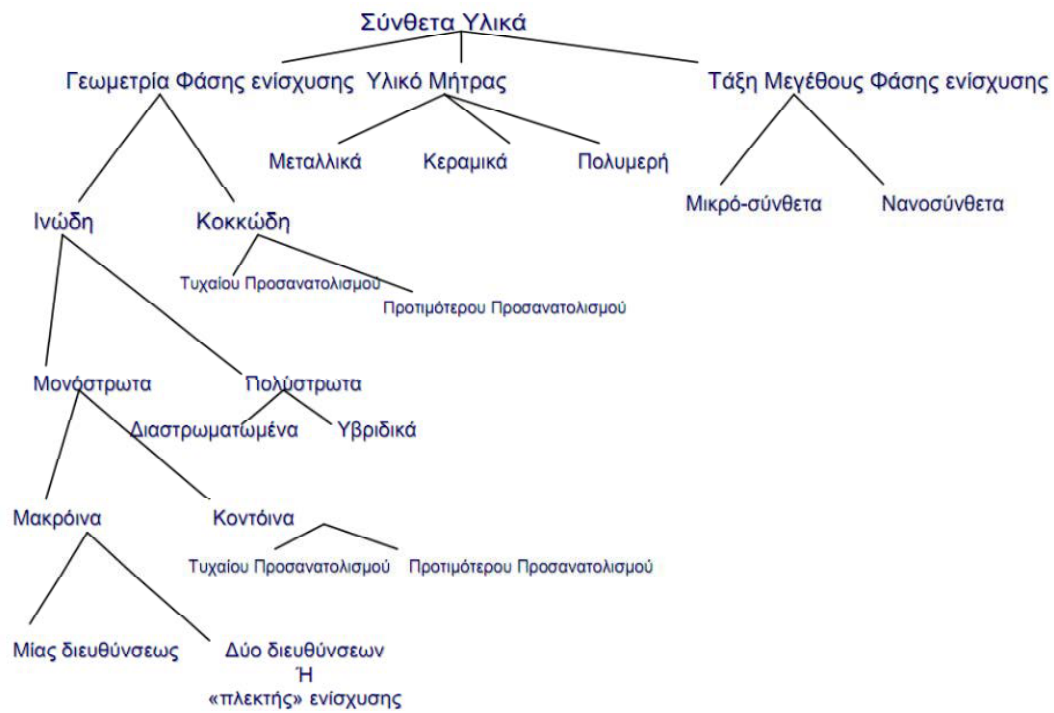
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά όπου το ενισχυτικό μέσο είναι τάξης μεγέθους που ξεκινά από μερικά χιλιοστά και φτάνει το μέτρο. Το πιο χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το σιδηροπαγές σκυρόδεμα που χρησιμοποιείται για την κατασκευή κτηρίων. Στην περίπτωση αυτή, το σκυρόδεμα, το οποίο είναι ένα κεραμικό σύνθετο υλικό και παίζει το ρόλο του μητρικού υλικού, ενισχύεται με χαλύβδινες ράβδους οι οποίες έχουν διάμετρο μερικών εκατοστών και μήκος αρκετών μέτρων.

- Μίκρο-σύνθετα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά των οποίων το ενισχυτικό μέσο έχει τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων του σε μικρο-κλίμακα. Τα περισσότερα κοκκώδη και τα ινώδη σύνθετα υλικά, κατατάσσονται στα μικρο-σύνθετα καθώς τόσο οι κόκκοι όσο και οι ίνες έχουν διάμετρο μερικών μικρών (μm).

- Νάνο-σύνθετα

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα σύνθετα υλικά των οποίων το ενισχυτικό μέσο έχει τουλάχιστον μία εκ των διαστάσεων του σε νάνο-κλίμακα. Αυτό που ξεχωρίζει τα νανοςύνθετα από τα άλλα συμβατικά σύνθετα υλικά είναι η ικανότητα τους να συνδυάζουν ιδιότητες, οι οποίες είναι απαγορευτικές για τα παραδοσιακά υλικά, αλλά και η μεγάλη λειτουργικότητα τους. Τα σύνθετα υλικά αναπτύχθηκαν κυρίως ως δομικά υλικά, με χαρακτηριστικό παράδειγμα τα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα πλαστικά, που αναπτύχθηκαν στη δεκαετία του '60. Στη συνέχεια, δόθηκε έμφαση στη βελτίωση της μηχανικής και της θερμικής τους αντοχής, με αποτέλεσμα άλλες φυσικές ιδιότητες ή λειτουργικές συμπεριφορές εν μέρει να αγνοηθούν. Εντούτοις, η εμφάνιση της νανοτεχνολογίας έχει αλλάξει ριζικά την κατάσταση και έχει ανοίξει νέες προοπτικές στην αξιοποίηση των νανοςύνθετων ως λειτουργικών υλικών. Το επιστημονικό και τεχνολογικό ενδιαφέρον που παρουσιάζουν τα νανοςύνθετα, οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ικανότητα ελέγχου των ιδιοτήτων τους μέσω της δυνατότητας μεταβολής της διεπιφάνειας μήτρας-εγκλεισμάτων, του βαθμού διασποράς, του ογκομετρικού κλάσματος, του σχήματος και του μεγέθους της ενισχυτικής φάσης. Τέτοια υλικά είναι τα φουλερένια, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα στρωματικά άλατα πυριτίου (layered silicate), αλούμινα νανοσωματίδια μετάλλων και τα δενδριμερή (dendrimers) τα οποία τα τελευταία χρόνια παρουσιάζουν ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.



Εικόνα 2.3 Σχήμα ταξινόμησης των διαφόρων ειδών συνθέτων υλικών.

2.3. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά διαθέτουν το μεγάλο πλεονέκτημα να έχουν συνήθως τις βέλτιστες ιδιότητες των υλικών που τα αποτελούν και επιπλέον ιδιότητες που κανένα από τα αρχικά υλικά δεν διέθετε. Οι ιδιότητες λοιπόν που καθιστούν τα σύνθετα υλικά ανώτερα από τα κοινά υλικά είναι η αντοχή, η ακαμψία, η αντίσταση σε διάβρωση, η αντίσταση σε φθορά λόγω χρήσης, το κόστος, το βάρος, η συμπεριφορά σε κόπωση, η θερμική/ακουστική μόνωση και η θερμική αγωγιμότητα. Κάθε σύνθετο υλικό κατασκευάζεται έτσι ώστε να διαθέτει μερικές από τις παραπάνω ιδιότητες καθώς κάποιες από αυτές είναι εντελώς ασυμβίβαστες μεταξύ τους.

- Άριστες μηχανικές ιδιότητες

Είναι το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των συνθέτων υλικών. Για παράδειγμα οι ίνες βορίου και γραφίτη με τη μορφή λεπτών νημάτων (filaments) έχουν τραβήξει τη μεγαλύτερη προσοχή από τους ερευνητές λόγω της μεγάλης αντοχής και δυσκαμψίας τους.

- Ανάληψη φορτίου μετά την αστοχία

Ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό των συνθέτων υλικών είναι τα μεγάλα φορτία που εξακολουθούν να αναλαμβάνουν μετά από κάποια πιθανή αστοχία τους, κάτι που έχει παρατηρηθεί αρκετές φορές σε στατικές δοκιμές συνθέτων υλικών.

- Μικρή ευαισθησία σε εγκοπές- Μεγάλη διάρκεια ζωής

Τα ινώδη σύνθετα υλικά παρουσιάζουν σχετικά μικρή ευαισθησία στην ύπαρξη εγκοπών ενώ η διάδοση των ρωγμών είναι περιορισμένη με απόρροια τη βελτίωση της αντοχής του υλικού σε κόπωση όπως διαπιστώθηκε και πειραματικά. Επίσης τα ινώδη σύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές στην ανά μονάδα βάρους διάρκεια ζωής σε κόπωση σε σύγκριση με του τιτανίου που θεωρείται το ανθεκτικότερο σε κόπωση από όλα τα μέταλλα.

- Μείωση του αριθμού των τμημάτων της κατασκευής

Μεγάλο πλεονέκτημα των ινωδών σύνθετων υλικών αποτελεί ο ελάχιστος αριθμός τμημάτων που απαιτούνται για μια κατασκευή από σύνθετα υλικά που προσδίδει χαμηλό κόστος παραγωγής, επισκευής και κατεργασίας. Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την αεροδιαστημική είναι η μεγάλη αξιοπιστία κατασκευής.

- Αντίσταση στη διάβρωση

Ενώ στις μεταλλικές κατασκευές η αντίσταση στη διάβρωση είναι ασυνήθιστο φαινόμενο, στα ενισχυμένα πλαστικά δεν παρατηρούνται φαινόμενα ηλεκτροχημικής διάβρωσης.

- Απόσβεση σε ταλαντώσεις

Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση ενέργειας (damping) έτσι αποσβαίνουν τις μηχανικές ταλαντώσεις ενώ μας δίνετε η δυνατότητα να τα χρησιμοποιήσουμε ως ηχομονωτικά υλικά.

- Αντοχή σε κρούσεις υψηλής ενέργειας

Η υψηλή αντοχή που παρουσιάζουν τα ινώδη σύνθετα υλικά σε κρουστικά φορτία υψηλής ενέργειας έχει αποτέλεσμα την περιορισμένη καταστροφή της κατασκευής και την διατήρηση του περιγράμματος στις περιοχές γύρω από την καταστροφή. Επίσης, η συγκέντρωση των τάσεων γύρω από την περιοχή της καταστροφής στα ινώδη σύνθετα υλικά είναι πολύ μικρή με αποτέλεσμα στην περιοχή διάτρησης να μην εμφανίζονται φαινόμενα διάδοσης ρωγμών.

- Χαμηλό κόστος κατασκευής

Έχει υπολογιστεί σημαντική μείωση του κόστους των κατασκευών σε διάφορες εφαρμογές των ινωδών συνθέτων υλικών και ιδιαίτερα τις αεροναυπηγικές.

- Μείωση του βάρους της κατασκευής

Από τις πρώτες κιόλας εφαρμογές των συνθέτων υλικών έχει παρατηρηθεί μείωση του βάρους κατά 20 έως 80%.

Ως μειονεκτήματα θα μπορούσαμε να θεωρήσουμε τα εξής:

- Ερπυσμός της μήτρας

Το φαινόμενο του ερπυσμού παρατηρείται (ιδίως στα σύνθετα υλικά με ενίσχυση ιών γυαλιού) υπό συνθήκες υψηλής και συνεχούς φόρτισης.

- Ευαίσθητη συμπεριφορά σε συνθήκες περιβάλλοντος

Τα σύνθετα υλικά μπορεί να υποστούν υποβάθμιση των μηχανικών τους ιδιοτήτων λόγω βιολογικής επίθεσης, γήρανσης λόγω της απορρόφησης νερού και μηχανικής καταστροφής λόγω στατικής φόρτισης κάτω από υδροστατική πίεση συνδυαζόμενη πολλές φορές από λυγισμό, δυναμική ή κρουστική φόρτιση. Με το πέρασμα του χρόνου οι φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες μπορούν να επηρεαστούν από επίθεση στην ρητίνη και υποβάθμιση στην κοινή επιφάνεια μεταξύ μήτρας και ιών.

2.4 Εφαρμογές σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογή σ' ένα πλήθος κατασκευαστικών κλάδων, όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η αεροδιαστημική, οι βιομηχανίες παραγωγής προϊόντων καθημερινής χρήσης, καθώς επίσης και η κατασκευή τεχνικών έργων, λόγω των μοναδικών ιδιοτήτων που αυτά προσφέρουν. Η εξέλιξη της τεχνολογίας συμβάλλει στην αντικατάσταση των κοινών υλικών από τα σύνθετα με ταχύ ρυθμό, με αποτέλεσμα να βρίσκουν αμέτρητες εφαρμογές, μερικές από τις οποίες περιγράφονται παρακάτω.

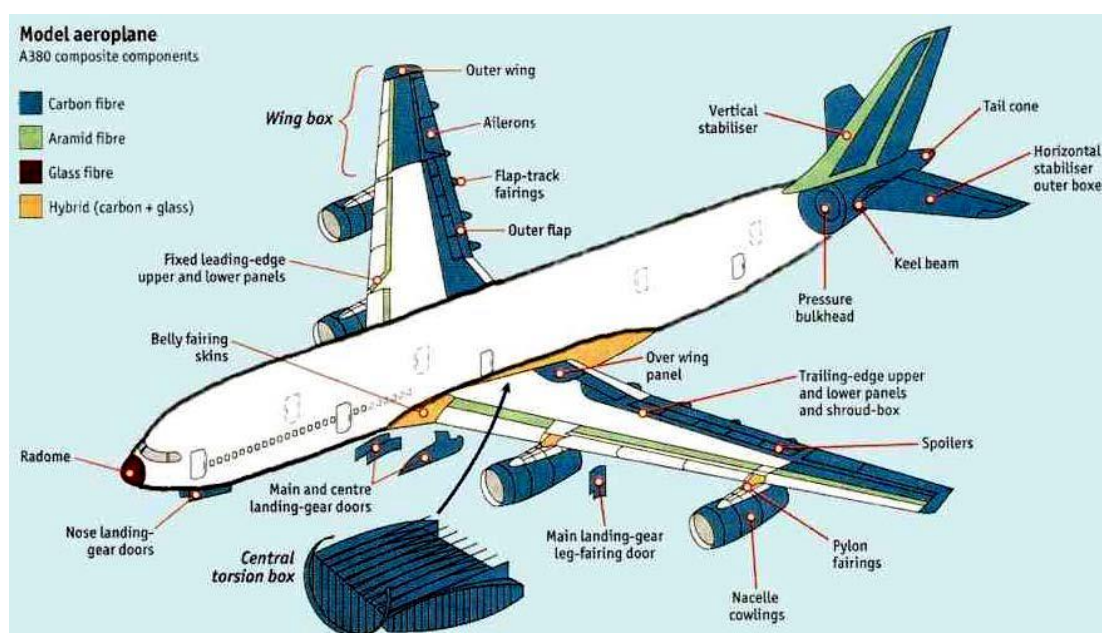
Αυτοκινητοβιομηχανία: Η χρήση των GRP στην αυτοκινητοβιομηχανία οφείλεται στη μείωση κόστους κατασκευής και στη μείωση βάρους, δηλαδή στην εξοικονόμηση καυσίμων- ενέργειας. Χρήση επίσης γίνεται στην κατασκευή καμπινών σε φορτηγά αυτοκίνητα, σε προφυλακτήρες και άλλα εξαρτήματα. Πρωτοπόρος στη χρήση συνθέτων υλικών είναι όμως και ο μηχανοκίνητος αθλητισμός. Στη φόρμουλα 1, όπου τα οχήματα κινούνται στο όριο και η ενεργητική και παθητική ασφάλεια είναι εξίσου σημαντικές, τα σύνθετα υλικά έχουν τον πρώτο λόγο. Το αμάξωμα και οι αεροτομές κατασκευάζονται από υφαντά ινών άνθρακα με ρητίνη (CFRP), με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα ελαφρύ ενώ ταυτόχρονα έχει τη δυνατότητα να αντέχει στις πολύ υψηλές φορτίσεις που δέχεται την ώρα του φρεναρίσματος ή την ώρα που παίρνει μια στροφή με μεγάλη ταχύτητα. Τα συνθετικά ελαστικά που χρησιμοποιεί σε συνδυασμό με τα δισκόφρενα από κεραμικά σύνθετα υλικά δίνουν τη δυνατότητα στο μονοθέσιο να φρενάρει ακόμη και όταν έχει αυξηθεί η θερμοκρασία τους. Οι οδηγοί επίσης της φόρμουλα 1 φορούν κράνη και στολές που είναι ενισχυμένα με ίνες Kevlar τα οποία τους προστατεύουν από μια πιθανή σύγκρουση καθώς και από την φωτιά, αντίστοιχα. Φυσικά, η τεχνολογία και τα συστήματα που χρησιμοποιούνται στη φόρμουλα 1 δε σταματούν εκεί. Οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες επενδύουν πολλά χρήματα στο μηχανοκίνητο αθλητισμό προκειμένου να χρησιμοποιήσουν την τεχνολογία αυτή και να την αξιοποιήσουν στα αυτοκίνητα μαζικής παραγωγής. Η «Porsche 911 GT2», ήταν το πρώτο εμπορικό αυτοκίνητο που χρησιμοποίησε κεραμικά δισκόφρενα με ενίσχυση άνθρακα για βέλτιστη απόδοση στο φρενάρισμα. Η Mercedes- Benz-Daimler κατασκευάζει μέρη του αμαξώματος αυτοκινήτων, όπως το Smart, από σύνθετα υλικά προκειμένου να μειώσει σημαντικά το βάρος τους.

Αεροναυπηγική και αεροδιαστημική: Ο άνθρωπος, προτού κάνει την πρώτη πτήση, γνώριζε πολύ καλά ότι χρειάζεται να κατασκευάσει μια ελαφριά κατασκευή προκειμένου να «πετάξει». Για το σκοπό αυτό κατασκεύασε και εξέλιξε αεροσκάφη, τα οποία αρχικά ήταν κατασκευασμένα από ξύλο και στη συνέχεια κυρίως από αλουμίνιο. Παράλληλα, το σχήμα των αεροσκαφών γινόταν όλο και πιο αεροδυναμικό ενώ χρησιμοποιούνταν κινητήρες με βέλτιστη απόδοση. Σήμερα, όπου τα σύνθετα υλικά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, έχει κατασκευασθεί το πρώτο αεροπλάνο 100% από σύνθετα υλικά. Το Boeing 787 Dreamliner είναι ό,τι καλύτερο έχει να επιδείξει η αεροναυπηγική βιομηχανία από τεχνολογικής απόψεως και ο βασικός στόχος είναι να μειωθεί σημαντικά το μέσο κόστος ανά πτήση. Τα σύνθετα υλικά από τη μεταπολεμική κιάλας περίοδο είχαν αρχίσει να χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική. Στην συνέχεια φαίνονται κάποια παραδείγματα χρήσης τους σε χρονολογική σειρά.

- 1950 Δευτερεύουσες κατασκευές αεροπλάνων και ελικοπτέρων.
- 1960 Προωθητές ρουκετών.
- 1965 Εκτοξευτήρες πυραύλων.
- 1970 Πτερύγια ελικοπτέρων.
- 1974 Μηχανικά μέρη ελικοπτέρων.
- 1980 Πηδάλια αεροσκαφών πολιτικής αεροπορίας και βασικές κατασκευές πολεμικών αεροσκαφών.

Το ενδιαφέρον των κατασκευαστών αεροσκαφών για τα σύνθετα υλικά εστιάζεται στα εξής σημεία :

- Ο συνδυασμός της μικρής πυκνότητας και των καλών μηχανικών ιδιοτήτων των σύνθετων, επιτρέπει το σχεδιασμό ελαφρύτερων κατασκευών.
- Αύξηση του ωφέλιμου φορτίου είτε μείωση του κόστους λειτουργίας για τη μεταφορά του ίδιου ωφέλιμου φορτίου.
- Η μορφοποίηση του τελικού τεμαχίου γίνεται ταυτόχρονα με την παραγωγή της "πρώτης ύλης", γεγονός που προσδίδει ευελιξία στο σχεδιασμό προϊόντων.



Εικόνα 2.4 Τμήματα αεροσκάφους κατασκευασμένα από σύνθετα υλικά.

Ναυπηγική: Τα παραδοσιακά υλικά, και ιδιαίτερα το ξύλο, έχουν σχεδόν πλήρως αντικατασταθεί από σύνθετα υλικά με πολυμερή μήτρα ενισχυμένα με ίνες γυαλιού (GRP/glass reinforcement plastics). Πολλά κομμάτια εμπορικών πλοίων και σκαφών αναψυχής κατασκευάζονται από σύνθετα υλικά προκειμένου να είναι ελαφρύτερα ούτως ώστε να μπορούν να κινηθούν με υψηλότερες ταχύτητες μειώνοντας ταυτόχρονα το κόστος κατανάλωσης σε καύσιμα. Το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται στο κατά πόσο όλο και μεγαλύτερα μέρη πλοίων θα αντικαθίστανται από σύνθετα, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν, όπως η αντίσταση στη διάβρωση, από την

επίδραση του θαλασσινού νερού, η συμπεριφορά σε σύνθετες καταπονήσεις και κρουστικά φορτία αλλά και γενικότερα η σταθερότητα των ιδιοτήτων των κατασκευών στο βάθος του χρόνου καθώς παράγοντες όπως υγροθερμική κόπωση συνήθως υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των συνθέτων υλικών.

Ηλεκτρικά είδη: Ένας από τους διαφόρους τύπους ινών γυαλιού, ο e-glass (πρόθεμα e: electrical) έχει κατασκευαστεί ειδικά για ηλεκτρικές εφαρμογές με απαίτηση σε ηλεκτρική μόνωση. Η ανάμειξή του με πολυμερή μήτρα δίνει τη δυνατότητα κατασκευής ηλεκτρικών εξαρτημάτων πολύπλοκου σχήματος και ηλεκτρικά μονωμένων, όπως είναι οι ηλεκτρικοί διακόπτες, οι ηλεκτρικοί διανομείς και οι υποδοχείς ηλεκτρικών λαμπτήρων.

Παραγωγή αντιδιαβρωτικών: Τα σύνθετα υλικά με πολυμερική μήτρα βρίσκουν εφαρμογή στη βιομηχανία κατασκευής δεξαμενών και σωλήνων, λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους και την αντίσταση σε διάβρωση του υλικού. Με χρήση σύνθετων υλικών γίνεται η κατασκευή εγκαταστάσεων παραγωγής χημικών ουσιών, δεξαμενών και αναρροφητήρων για την αποθήκευση τοξικών χημικών ουσιών, δεξαμενών νερού και κρασιού αλλά και σωλήνες για τη μεταφορά νερού και αποχετευτικών λυμάτων. Τόσο το χαμηλό ειδικό βάρος όσο και η ευκολία μεταφοράς ελαχιστοποιούν το κόστος και διευκολύνουν τις οδεύσεις σε μεγάλες αποστάσεις και δύσβατες τοποθεσίες.

Βιομηχανία αθλητικών ειδών: Η χρήση συνθέτων υλικών τύπου sandwich και CFRP επεκτάθηκε στην κατασκευή πέδιλων σκι, στα μπαστούνια του golf, σε ρακέτες του τένις, σε καλάμια ψαρέματος, σε σκελετούς ποδηλάτων, με κύριο γνώμονα τη μείωση του βάρους, τη βελτίωση της συμπεριφοράς τους, την αύξηση της ταχύτητας και την αντοχή τους σε ιδιαίτερες συνθήκες.

Ιατρική: Ίσως ο σημαντικότερος τομέας που βρίσκουν εφαρμογή τα σύνθετα υλικά είναι ο τομέας της ιατρικής. Η κατασκευή υλικών που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον άνθρωπο αποτελεί μεγάλη πρόκληση για τους επιστήμονες, για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε η βιοτεχνολογία ένα μέρος της οποίας αποτελεί και η επιστήμη των βιοϋλικών. Ένας πιθανός ορισμός των βιοϋλικών είναι και ο εξής: «Βιοϋλικό χαρακτηρίζεται οποιοδήποτε υλικό, φυσικό ή τεχνητό, το οποίο αποτελεί ολόκληρή ή μέρος «ζωντανής» δομής ή μία βιοϊατρική συσκευή η οποία εκτελεί, αυξάνει ή αντικαθιστά μια φυσική λειτουργία του ανθρώπου».

Έτσι τα βιοϋλικά βρίσκουν εφαρμογή:

- Για την αποκατάσταση των αρθρώσεων, κλειδώσεων κλπ.
- Σε οστά όπου γίνεται χρήση κύρια λάμας αλλά και πολυμερικού σκυροδέματος.
- Τεχνητοί σύνδεσμοι και τένοντες.
- Οδοντιατρικά εμφυτεύματα.
- Τεχνητά αιμοφόρα αγγεία.
- Βαλβίδες της καρδιάς.
- Για την αποκατάσταση του δέρματος.
- Φακοί επαφής

Κατασκευή τεχνικών έργων: Η χρήση των πολυμερών και των σύνθετων υλικών με μήτρα πολυμερή στην κατασκευή των τεχνικών έργων σε επεμβάσεις ενίσχυσης κατασκευών, αποτελούν σήμερα μια αποτελεσματική μέθοδο που προστέθηκε στην φαρέτρα του μηχανικού για την αντιμετώπιση πάσης φύσεως κατασκευαστικών ατελειών και βλαβών. Αποδεικνύει την εξελικτική πορεία της τεχνολογίας που προχωρά με ολοένα

και μεγαλύτερη εφαρμογή τους και έχει επιδείξει πραγματικά εντυπωσιακή ανάπτυξη και διάδοση, με πρώτες εφαρμογές των σύνθετων υλικών να αναφέρονται στις αρχές του 1990. Η εφαρμογή των πλαστικών από το 1977, προσφέρει ακόμη και σήμερα βασικές παραμέτρους για ανθεκτικότητα στις κατασκευές. Ωστόσο, η ηλικία και η ανθεκτικότητα σε μεγάλες περιόδους εξαρτάται από την ικανότητα των πολυμερών να παραμείνουν σταθερά, από τη μακροχρόνια έκθεση σ' ένα συγκεκριμένο περιβάλλον. Τα σύνθετα υλικά, αρχικά εφαρμόστηκαν για την ενίσχυση γεφυρών στις Η.Π.Α. και ακολούθως για την ενίσχυση κτιριακών κατασκευών. Σήμερα, τα σύνθετα υλικά έχουν εκτενώς εφαρμοστεί στις ενισχύσεις πάσης φύσεως τεχνικών έργων, τόσο σε κράτη της Αμερικής, όσο και της Ασίας και της Ευρώπης, συμπεριλαμβανομένης και της χώρας μας.

Ηλεκτρολογικές εφαρμογές: Χάρη στις πολύ σημαντικές ιδιότητες που έχουν τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών. Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας, σαν και αυτό που έχει κατασκευαστεί για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιούνται για την κατασκευή πυκνωτών αλλά και σαν μονωτές. Στην περίπτωση των πυκνωτών χρησιμοποιούνται υλικά με μεγάλη τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς (ϵ'), ενώ υλικά με μικρή τιμή διηλεκτρικής σταθεράς χρησιμοποιούνται ως μονωτές.



Εικόνα 2.5 Υπερ- πυκνωτής (ultra- capacitor) με διπλάσια χωρητικότητα σε σύγκριση με τους συνηθισμένους, χάρη στη χρήση νανο - σύνθετων υλικών.

3. Κεραμικά Υλικά

3.1 Γενικά

Ένα υλικό για να χαρακτηριστεί ως κεραμικό πρέπει, όπως ορίζεται σε διεθνή κλίμακα (European Ceramic Society, American Ceramic Society), να υποστεί θερμική κατεργασία σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες των 1000°C είτε κατά το στάδιο της επεξεργασίας του είτε κατά τη χρήση του. Τα κεραμικά είναι ανόργανα, μη μεταλλικά υλικά αποτελούμενα από μεταλλικά και μη μεταλλικά στοιχεία, κυρίως οξυγόνο, που συνδέονται μεταξύ τους με ιοντικούς κύρια και σε μικρότερο βαθμό με ομοιοπολικούς δεσμούς. Γενικά είναι σκληρά και εύθραυστα με χαμηλή αντοχή στην παραμόρφωση (toughness) και μικρή ολκιμότητα (ductility). Είναι καλοί ηλεκτρικοί και θερμικοί μονωτές λόγω της έλλειψης ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Εμφανίζουν υψηλά σημεία τήξης και σταθερότητα ακόμα και σε ακραίες συνθήκες εξαιτίας της σταθερότητας των δεσμών τους. Για αυτές τους τις ιδιότητες τα κεραμικά είναι πολύ χρήσιμα σε πολλές τεχνολογικές εφαρμογές. Τα σημεία τήξης κάποιων κεραμικών υλικών φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Κεραμικό	Σ.Τ.(°C)	Κεραμικό	Σ.Τ.(°C)
TiC (καρβίδιο του τιτανίου)	3120	Al ₂ O ₃ (οξειδίο του αλουμινίου)	2050
MgO (οξειδίο του μαγνησίου)	2798	SiO ₂ (οξειδίο του πυριτίου)	1715
SiC (καρβίδιο του πυριτίου)	2500	Si ₃ N ₄ (νιτρίδιο του πυριτίου)	1900
B ₄ C (καρβίδιο του βορίου)	2450	TiO ₂ (οξειδίο του τιτανίου)	1775

Πίνακας 3.1 Σημεία τήξης «απλών» κεραμικών υλικών

Τα κεραμικά μπορούν να διαχωριστούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες: τα παραδοσιακά κεραμικά και τα προηγμένης τεχνολογίας κεραμικά. Τα παραδοσιακά κατασκευάζονται από τρία κυρίως υλικά: άργιλο, οξειδίο του πυριτίου (silica – SiO₂) και αστρίους (feldspar). Παραδείγματα αυτής της κατηγορίας είναι τα τούβλα, τα κεραμίδια και η πορσελάνη η οποία χρησιμοποιείται και στην κατασκευή μονωτήρων. Τα προηγμένης τεχνολογίας κεραμικά έχουν σαφώς καθορισμένη χημική σύσταση (καθαρά κεραμικά – compounds) και η ευρεία χρήση τους οφείλεται στις θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες.

3.2 Κρυσταλλική δομή των κεραμικών

Τα κεραμικά κατά κύριο λόγο έχουν κρυσταλλική δομή στην οποία τα άτομα του υλικού επαναλαμβάνονται με την ίδια γεωμετρία σε ολόκληρο τον κρύσταλλο. Υπάρχουν, επίσης, κεραμικά σε άμορφη μη κρυσταλλική δομή όπως το γυαλί.

Οι δεσμοί στα κρυσταλλικά κεραμικά είναι μεικτοί ιοντικού και ομοιοπολικού χαρακτήρα. Το ποσοστό κάθε είδους δεσμών στο υλικό μπορεί να υπολογιστεί μέσω των διαφορών ηλεκτροαρνητικότητας μεταξύ των ατόμων του υλικού και με χρήση της εξίσωσης του Pauling. Το ποσοστό του ιοντικού χαρακτήρα στον δεσμό δίνεται από τον τύπο:

$$\% \text{ ιοντ.χαρακτήρας} = [1 - \exp(-0.25\{X_a - X_b\}^2)] \cdot 100\% ,$$

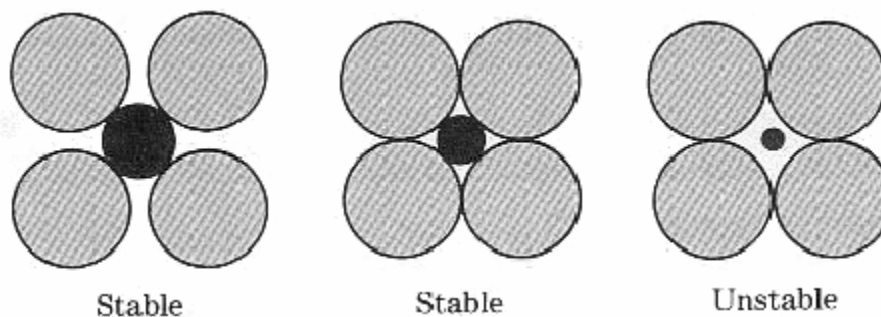
όπου X_a και X_b οι ηλεκτροαρνητικότητες των ατόμων A και B.

Όσο μεγαλύτερη είναι η διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό του ιοντικού χαρακτήρα των δεσμών. Το ποσοστό αυτό διαφέρει σημαντικά ακόμα και μεταξύ των «απλών» κεραμικών και είναι σημαντικό γιατί καθορίζει σε κάποιο βαθμό την κρυσταλλική δομή του υλικού. Παραδείγματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:

Κεραμικό	Διαφορά ηλεκτροαρνητικότητας	Ποσοστό(%) ιοντικού χαρακτήρα	Ποσοστό(%) ομοιοπολικού χαρακτήρα
MgO	2.3	73	27
Al ₂ O ₃	2.0	63	37
SiO ₂	1.7	51	49
Si ₃ N ₄	1.2	30	70
SiC	0.7	11	89

Πίνακας 3.2 Ποσοστό ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών σε «απλά» κεραμικά

Όταν υπάρχει ιοντικός δεσμός μεταξύ ατόμων, οι ενέργειες τους μειώνονται λόγω του σχηματισμού των ιόντων και του χημικού τους δεσμού στη συνέχεια. Επιπλέον, όσο πιο κοντά είναι μεταξύ τους τα ιόντα, τόσο πιο ευσταθής είναι η κατάσταση του υλικού και αυτό πιο αδρανές. Για λόγους σταθερότητας, όσο το δυνατόν περισσότερα ανιόντα (προέρχονται από τα μη μεταλλικά στοιχεία), περιβάλλουν ένα κεντρικό κατιόν προέρχεται από τα μεταλλικά στοιχεία). Όμως τα ανιόντα πρέπει να είναι «σε επαφή» με το κατιόν, αλλιώς αυτό μπορεί να κινείται ανάμεσα τους και τότε η δομή είναι ασταθής. Το αριθμητικό μέγεθος που περιγράφει το παραπάνω είναι ο λόγος των ακτίνων του κεντρικού κατιόντος προς των περιφερειακών ανιόντων. Όταν τα ανιόντα εφάπτονται μεταξύ τους και με το κεντρικό κατιόν τότε ο λόγος ονομάζεται κρίσιμος λόγος ακτίνων (critical radius ratio). Για να είναι σταθερή η δομή πρέπει ο λόγος να είναι μεγαλύτερος ή ίσος της κρίσιμης τιμής (εικόνα 3.1).



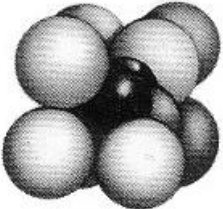
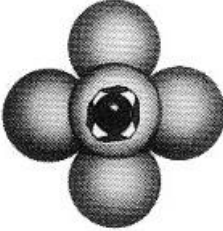
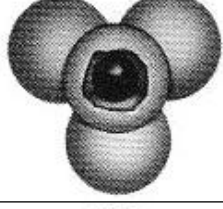
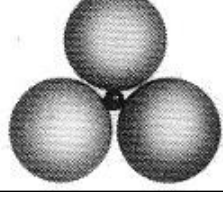
Εικόνα 3.1 Σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής σε σχέση με τον λόγο ακτίνων κατιόντος και ανιόντων

Επιπλέον, πρέπει να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Δηλαδή, δεν πρέπει να υπάρχουν ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα και την θερμότητα.

Έτσι, οι παράγοντες που επηρεάζουν τη σχετική θέση των ιόντων στον κρύσταλλο είναι:

- Το σχετικό μέγεθος των ιόντων, τα οποία θεωρούμε σαν σφαίρες με καθορισμένη ακτίνα.
- Η ανάγκη να αλληλοεξουδετερωθούν τα ηλεκτροστατικά φορτία ώστε το υλικό να είναι ηλεκτρικά ουδέτερο.

Οι δομές που προκύπτουν για κάθε υλικό ποικίλλουν ως προς το σχήμα και ως προς τις διαστάσεις. Η κυβική, η οκταεδρική, η τετραεδρική, και η τριγωνική δομή είναι αυτές που συναντώνται πιο συχνά. Για 8, 6, 4 και 3 ανιόντα γύρω από το κεντρικό κατιόν έχουμε τους κρίσιμους λόγους ακτίνων και τις δομές που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Διάταξη ανιόντων γύρω από το κεντρικό κατιόν	Κρίσιμος λόγος ακτίνων	Κρυσταλλική δομή
Γωνίες κύβου	0,732	
Γωνίες οκτάεδρου	0,414	
Γωνίες τετράεδρου	0,225	
Γωνίες τριγώνου	0,155	

Πίνακας 3.3 Κρίσιμος λόγος ακτίνων και κρυσταλλική δομή για 8, 6, 4 και 3 ανιόντα γύρω από το κατιόν

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι δομές των πυριτικών υλικών (silicates), δηλαδή των υλικών που περιέχουν πυρίτιο και οξυγόνο ως κύρια στοιχεία. Το θεμελιώδες δομικό στοιχείο τους είναι η πυριτική ρίζα SiO_4^{4-} που έχει τετραεδρική μορφή. Ο δεσμός Si-O είναι 50% ιοντικός και 50% ομοιοπολικός, και εξαιτίας αυτού κάθε οξυγόνο έχει ένα διαθέσιμο ηλεκτρόνιο. Έτσι μπορούν να σχηματιστούν δεσμοί με διάφορα στοιχεία και να αναπτυχθούν κρύσταλλοι προς διάφορες κατευθύνσεις.

3.3 Επεξεργασία των κεραμικών υλικών

Τα περισσότερα κεραμικά υλικά κατασκευάζονται με επεξεργασία κόνιας (powder) του υλικού. Η επεξεργασία περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Την προετοιμασία του υλικού,
- την μορφοποίηση του για καλύτερη πυκνότητα κόκκων (packing density) και
- την θερμική κατεργασία σε θερμοκρασίες αρκετά υψηλές ώστε οι κόκκοι να ενωθούν μεταξύ τους.

3.3.1. Προετοιμασία του υλικού

Τα κεραμικά παρασκευάζονται από πρώτες ύλες οι οποίες ποικίλλουν για κάθε εφαρμογή ανάλογα με τις επιθυμητές ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Επειδή πολύ σημαντικό ρόλο παίζει το πακετάρισμα των κόκκων του υλικού, αυτό πρέπει να αλεστεί ώστε να έχει όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος κόκκων. Τέλος, προστίθενται οι επιθυμητές προσμίξεις, επίσης σε μορφή κόνιας, ώστε να προκύψει το κατάλληλο για την εφαρμογή μείγμα. Η ανάμιξη γίνεται είτε σε υγρό είτε σε ξηρό περιβάλλον.

3.3.2. Μορφοποίηση του υλικού

Τα κεραμικά παίρνουν το επιθυμητό σχήμα με συμπίεση των κόκκων του υλικού, ύστερα από διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε ξηρό ή υγρό περιβάλλον και σε σταθερό ή εύκαμπτο καλούπι.

Συμπίεση (Pressing): Το υλικό το οποίο βρίσκεται σε μορφή κόνιας τοποθετείται σε συμπαγές καλούπι και του ασκείται η επιθυμητή πίεση για το κατάλληλο χρονικό διάστημα. Έτσι παίρνουμε προϊόντα με τις απαιτούμενες για την εφαρμογή διαστάσεις.

Συμπίεση με ξήρανση (Dry pressing): Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για την κατασκευή υλικών με πολύ μεγάλη θερμική αντοχή (high-heat-resistant-materials) και κεραμικών που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρικές εφαρμογές. Στο καλούπι μαζί με το υλικό προστίθεται μικρή ποσότητα από νερό ή κάποιο οργανικό συνδετικό υλικό (binder). Με την πίεση που ασκείται στο καλούπι, το υλικό παίρνει την επιθυμητή μορφή και ταυτόχρονα αποβάλλεται μεγάλη ποσότητα νερού ή binder. Με την θερμική επεξεργασία που θα ακολουθήσει αυτό θα απομακρυνθεί εντελώς. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται γιατί προσφέρει ομοιομορφία και μεγάλη ταχύτητα παραγωγής. Μέχρι πέντε χιλιάδες κομμάτια το λεπτό μπορούν να παρασκευασθούν στη βιομηχανία με εφαρμογή της.

Ισοστατική Συμπίεση (Isostatic pressing): Το υλικό τοποθετείται σε ένα εύκαμπτο αεροστεγές καλούπι στο οποίο ασκείται υδραυλική συμπίεση. Με την πίεση η κόνια συμπυκνώνεται σε όλες τις κατευθύνσεις ομοιόμορφα και το τελικό προϊόν έχει το επιθυμητό σχήμα.

Θερμή συμπίεση (Hot pressing): Σε αυτή την μέθοδο εφαρμόζονται ταυτόχρονα η πίεση για την μορφοποίηση και η θέρμανση για την απόκτηση των επιθυμητών ιδιοτήτων. Το καλούπι μπορεί να είναι σταθερό (hot pressing - HP) ή ισοστατικό (hot isostatic pressing -

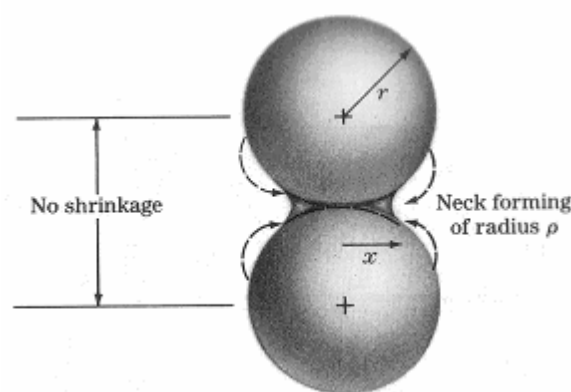
HIP). Χρησιμοποιείται για την παραγωγή κεραμικών υψηλής πυκνότητας και βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων.

Εκβολή (Extrusion): Για να παράγουμε κεραμικά με απλές τομές ή σε σχήματα με τρύπες μπορούμε να εκβάλλουμε το υλικό όταν βρίσκεται σε εύπλαστη κατάσταση (plastic state) από καλούπι. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται στην παραγωγή τούβλων, σωλήνων αποχέτευσης και ηλεκτρικών μονωτών. Συνήθως χρησιμοποιείται μία μηχανή εκβολής τύπου κενού με κοχλία (vacuum-auger type extrusion machine) όπου το εύπλαστο κεραμικό υλικό (για παράδειγμα πηλός και νερό) πιέζεται μέσα σε καλούπι από χάλυβα ή άλλο μείγμα από ένα μηχανοκίνητο κοχλία. Ορισμένα ειδικά κεραμικά προηγμένης τεχνολογίας παράγονται συχνά με χρήση πιστονιού εκβολής σε υψηλή πίεση.

Θερμική κατεργασία: Το στάδιο αυτό είναι απαραίτητο στην παρασκευή των περισσότερων κεραμικών αφού εδώ αποκτούν τις χαρακτηριστικές ιδιότητες τους.

Θέρμανση και απομάκρυνση των συνδετικών υλικών: Ο σκοπός της διεργασίας αυτής είναι η απομάκρυνση της υγρασίας πριν το υλικό θερμανθεί σε υψηλότερες θερμοκρασίες ώστε να μην υπάρξουν ρωγμές. Η θερμοκρασία εδώ είναι περίπου 100°C για αρκετά μεγάλο διάστημα που φτάνει ακόμα και τη μία μέρα για μεγάλα κομμάτια. Για την απομάκρυνση των οργανικών συνδετικών υλικών (binder) χρειάζονται μεγαλύτερες θερμοκρασίες, περίπου 200 έως 300°C.

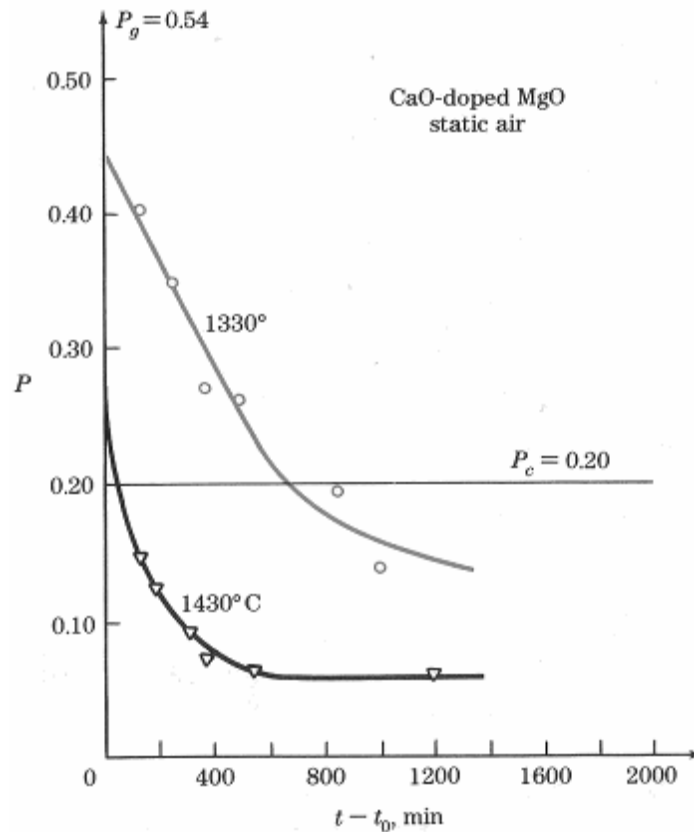
Πυροσυσσωμάτωση (Sintering): Έτσι ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία οι κόκκοι του υλικού ενώνονται μεταξύ τους με διάχυση στερεάς κατάστασης (solid-state diffusion). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα ένα πορώδες σύνολο συμπιεσμένων κόκκων να μετατραπεί σε συμπαγές και σχεδόν ενιαίο υλικό (κεραμικό). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται αν το κεραμικό έχει σαν κύριο συστατικό αλούμινα, φερρίτες, τιτανικές ενώσεις (titanates) και βηρυλλία (οξειδίο του βηρυλλίου). Με τη μέθοδο αυτή, οι κόκκοι συνενώνονται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, τουλάχιστον 1000°C, οι οποίες όμως δεν ξεπερνούν το σημείο τήξης του υλικού. Στην πυροσυσσωμάτωση, μεταξύ γειτονικών κόκκων έχουμε διάχυση ατόμων και έτσι οι κόκκοι συνδέονται μεταξύ τους με χημικούς δεσμούς (εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2 Το αποτέλεσμα της διάχυσης ατόμων μεταξύ της επιφάνειας δύο γειτονικών κόκκων κατά τη πυροσυσσωμάτωση. Η δημιουργία του «λαιμού» ενώνει τους δύο κόκκους.

Δεν μεταβάλλεται η κρυσταλλική δομή του υλικού, παρά μόνο στην επιφάνεια του κόκκου. Καθώς προχωράει η διαδικασία, όλο και μεγαλύτεροι, ανάλογα με την ενέργεια, κόκκοι

σχηματίζονται και το υλικό γίνεται λιγότερο πορώδες. Επίσης, όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα εξελίσσεται το φαινόμενο (εικόνα 3.3). Στο τέλος της διαδικασίας, το υλικό φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας όπου το μέγεθος των κόκκων είναι σταθερό.



Εικόνα 3.3 Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ταχύτητα του sintering.

Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός μείωσης των πόρων και τόσο καλύτερο αποτέλεσμα επιτυγχάνεται.

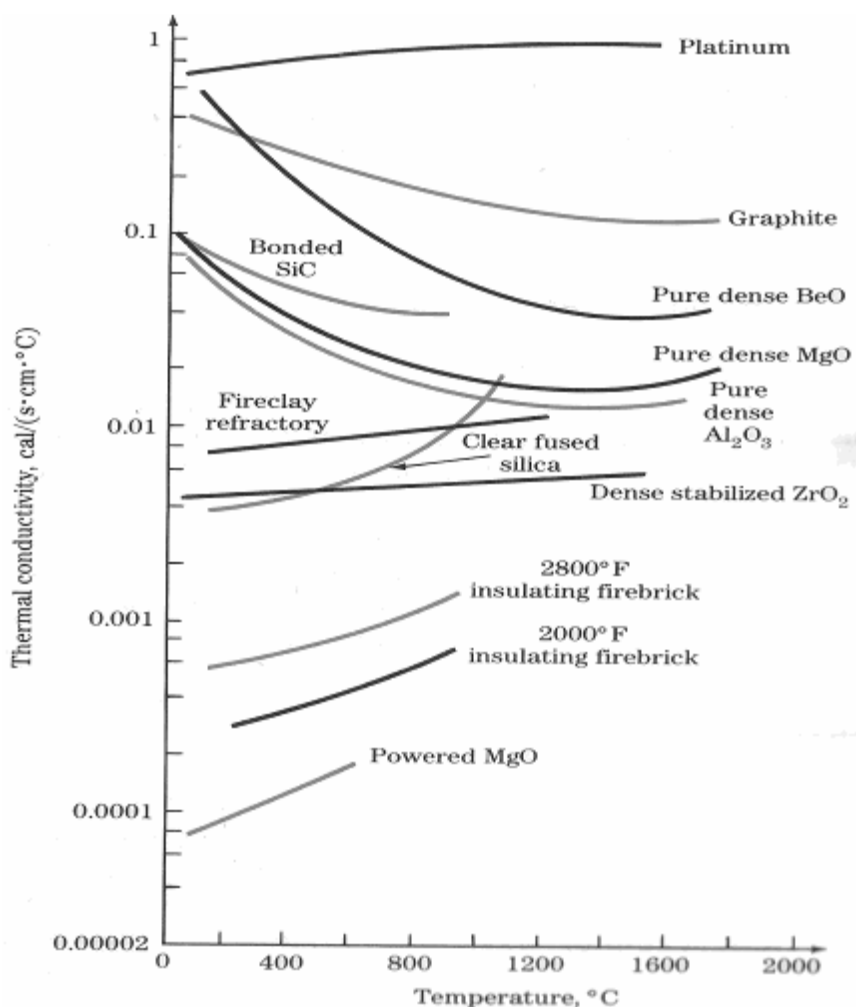
Ο λόγος για τον οποίο συμβαίνει το φαινόμενο αυτό είναι η τάση για μετάβαση του συστήματος σε χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση. Η υψηλή συνολικά ενέργεια επιφάνειας των αρχικών μεμονωμένων κόκκων αντικαθίσταται από την χαμηλότερη ενέργεια που αφορά την συνολική επιφάνεια του προϊόντος που προέκυψε.

Εφυάλωση (Vitrification): Κάποια κεραμικά προϊόντα, όπως η πορσελάνη, τα πήλινα αντικείμενα και ορισμένα κεραμικά που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτρονική περιέχουν μία υαλώδη φάση (glass phase). Αυτή λειτουργεί σαν μέσο ώστε η διάχυση να συντελεστεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες από ότι στο υπόλοιπο του κεραμικού. Κατά τη θέρμανση τους, λαμβάνει χώρα η διαδικασία της εφυάλωσης. Τότε η υαλώδης φάση υγροποιείται και γεμίζει τους πόρους μεταξύ των κόκκων ενώ μπορεί να αντιδράσει και με κάποιους από αυτούς. Όταν το υλικό αφήνεται στη συνέχεια να κρυώσει, το υγρό στερεοποιείται και σχηματίζει ένα υαλώδες πλέγμα που συνδέει τους κόκκους μεταξύ τους. Η διαδικασία αυτή δεν είναι επιθυμητή σε όλα τα κεραμικά υλικά.

3.4 Ιδιότητες των κεραμικών υλικών

3.4.1 Θερμικές Ιδιότητες

Τα περισσότερα κεραμικά υλικά έχουν χαμηλή θερμική αγωγιμότητα εξαιτίας των ισχυρών μεικτών δεσμών ιοντικού και ομοιοπολικού χαρακτήρα και είναι καλοί θερμικοί μονωτές. Στην εικόνα 3.4 φαίνονται οι θερμικές αγωγιμότητες κάποιων κεραμικών συναρτήσει της θερμοκρασίας. Εξαιτίας της μεγάλης θερμικής αντίστασης, τα κεραμικά υλικά χαρακτηρίζονται ως δύστηκτα (refractories) και είναι κατάλληλα για χρήση σε πολύ θερμό περιβάλλον, είτε αέριο, είτε υγρό. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία μετάλλων, γυαλιών και χημικών.



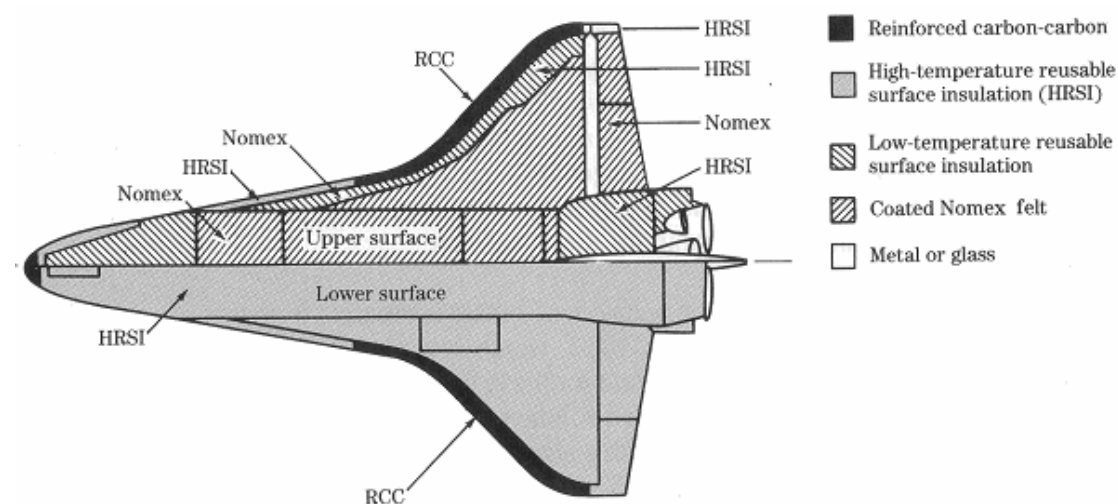
Εικόνα 3.4 Θερμική αγωγιμότητα κεραμικών υλικών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Τα «καθαρά» κεραμικά που έχουν υψηλά σημεία τήξης έχουν υψηλό κόστος για τη βιομηχανία και είναι δύσκολη η μορφοποίησή τους στα επιθυμητά σχήματα. Έτσι, χρησιμοποιούνται μείγματα κεραμικών υλικών. Τα χαρακτηριστικά που πρέπει να έχουν είναι υψηλή θερμική αντοχή, υψηλή πυκνότητα και μικρή παρουσία πόρων (porosity). Η πυκνότητα κυμαίνεται από 2.1gr/cm³ έως 3.3gr/cm³. Τα πυκνά και μη πορώδη κεραμικά έχουν μεγαλύτερη αντοχή στη διάβρωση και δεν επιτρέπουν την εισχώρηση αέριων ή

υγρών στην μάζα τους. Εξαίρεση αποτελούν τα κεραμικά που χρησιμοποιούνται για μόνωση τα οποία χρειάζεται να είναι πορώδη.

Τα βιομηχανικά δύστηκτα κεραμικά διαχωρίζονται σε βασικά και όξινα. Τα βασικά αποτελούνται κυρίως από μαγνησία (MgO) και οξείδιο του ασβεστίου (CaO). Χαρακτηρίζονται από υψηλές πυκνότητες, πολύ υψηλά σημεία τήξης και αντοχή σε όξινο περιβάλλον, όμως είναι αρκετά ακριβά. Τα όξινα βασίζονται στο οξείδιο του πυριτίου (SiO₂) και του αλουμινίου (Al₂O₃). Έχουν εξίσου υψηλά σημεία τήξης, καθώς και μεγάλη μηχανική αντοχή και ακαμψία.

Κορυφαίο παράδειγμα της εξέλιξης των συστημάτων θερμικής προστασίας με κεραμικά είναι η χρήση τους στην άτρακτο των διαστημικών οχημάτων. Το 70% της εξωτερικής επιφάνειας καλύπτεται από κεραμικά που κατασκευάζονται από πυριτικές ίνες και αντέχουν σε θερμοκρασίες έως 1260°C. Μόνο ένα μικρό τμήμα της συνολικής επιφάνειας του οχήματος δεν προστατεύεται από κεραμικά (εικόνα 3.5). Είναι χαρακτηριστικό ότι ένας τεχνικός μπορεί να κρατήσει ένα κομμάτι του υλικού μόλις 10 δευτερόλεπτα από τη στιγμή που θα βγει από το φούρνο που βρίσκεται σε θερμοκρασία 1260°C.



Εικόνα 3.5 Θερμική προστασία της ατράκτου διαστημικών οχημάτων

Από την άλλη πλευρά, τα κεραμικά εμφανίζουν το μειονέκτημα του θερμικού σοκ (thermal shock). Είναι η ιδιότητα που έχουν να σπάνε όταν υποβάλλονται σε ταχεία θερμική μεταβολή, ιδιαίτερα όταν ψύχονται. Όταν ένα υλικό ψύχεται, η πτώση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει διαφορετική συστολή σε διαφορετικά σημεία του υλικού. Αν οι δυνάμεις που αναπτύσσονται γίνουν πολύ μεγάλες, τότε μπορεί να δημιουργηθούν ραγίσματα και να οδηγήσουν στην καταστροφή του υλικού. Ο ίδιος μηχανισμός αλλά πιο σπάνια συναντάται εάν το κεραμικό θερμανθεί απότομα.

3.4.2 Ηλεκτρικές ιδιότητες των κεραμικών

Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται σε πολλές ηλεκτρικές και ηλεκτρονικές εφαρμογές. Χρησιμοποιούνται σαν ηλεκτρικοί μονωτές είτε σε υψηλές είτε σε χαμηλές τάσεις. Βρίσκουν

επίσης εφαρμογή σε πυκνωτές και κυρίως όταν απαιτείται ελαχιστοποίηση των διαστάσεων. Κάποιοι άλλοι τύποι κεραμικών χρησιμοποιούνται για την εκμετάλλευση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου όπου η αλλαγή πίεσης μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα και αντίστροφα.

3.5 Χρήσεις Κεραμικών Υλικών

3.5.1 Κεραμικά μονωτικά υλικά

Τα κεραμικά έχουν ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες που τα καθιστούν κατάλληλα σαν ηλεκτρικά μονωτικά σε πλήθος εφαρμογών. Ο ιοντικός και ομοιοπολικός χαρακτήρας των δεσμών περιορίζει την κινητικότητα των ιόντων και των ηλεκτρονίων και έτσι τα υλικά αυτά εμφανίζουν μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αν και εύθραυστα είναι αρκετά σκληρά. Για να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρικοί μονωτές πολύ σημαντικοί παράγοντες είναι η χημική σύσταση και η κρυσταλλική δομή του υλικού.

Η ηλεκτρική πορσελάνη (electrical porcelain) αποτελείται από 50% πηλό ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 25% πυριτία (SiO_2) και 25% αστρίους (feldspar – $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Η σύσταση αυτή προσφέρει πλαστικότητα, μεγάλη θερμική αντοχή και πολύ χαμηλό κόστος. Το κύριο μειονέκτημα είναι οι μεγάλες απώλειες ισχύος συγκριτικά με άλλα υλικά οι οποίες οφείλονται στην μεγάλη κινητικότητα των αλκαλικών ιόντων.

Οι πορσελάνες στεατίτη (steatite porcelains) είναι καλά ηλεκτρικά μονωτικά υλικά γιατί έχουν μικρό συντελεστή απωλειών, δεν απορροφούν υγρασία και είναι συμπαγείς. Χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών συσκευών. Αποτελούνται από 90% ταλκ (talc) ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) και 10% πηλό. Μετά το ψήσιμο αποτελούνται από κρυστάλλους ενστατίτη (enstatite – MgSiO_3) σε υαλώδες πλέγμα. Ο φοστερίτης (fosterite) έχει τον χημικό τύπο Mg_2SiO_4 και συνεπώς δεν έχει αλκαλικά ιόντα στην υαλώδη φάση (vitreous phase). Έτσι, συγκριτικά με τον στεατίτη, έχει μεγαλύτερη αντίσταση και μικρότερο συντελεστή απωλειών με την αύξηση της θερμοκρασία. Επίσης σε μεγάλες συχνότητες έχει μικρότερο συντελεστή διηλεκτρικών απωλειών (tan δ).

Τέλος, τα κεραμικά που έχουν σαν βάση την αλουμίνα (Al_2O_3) έχουν υψηλή διηλεκτρική αντοχή και χαμηλές απώλειες ισχύος. Χρησιμοποιούνται ως υπόστρωμα σε ηλεκτρονικές συσκευές λόγω των χαμηλών διηλεκτρικών απωλειών και της λείας επιφάνειας. Επίσης, λόγω των χαμηλών απωλειών ισχύος χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που απαιτείται η μεταφορά ενέργειας μέσω κάποιου κεραμικού όπως σε κεραίες ραντάρ (radomes).

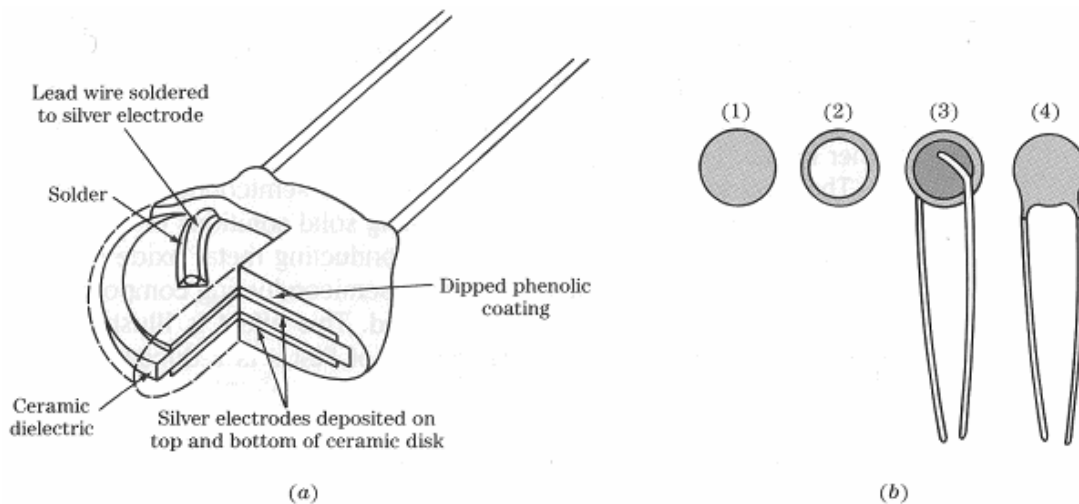
Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των παραπάνω υλικών φαίνονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Υλικό	Ειδική Αντίσταση Όγκου ($\Omega \cdot \text{m}$)	Διηλεκτρική Αντοχή (kV/mm)	Διηλεκτρική Σταθερά κ		Συντελεστής Απωλειών (tan δ)	
			60Hz	1MHz	60Hz	1MHz
Ηλεκτρική πορσελάνη	$10^{11} - 10^{13}$	2-12	6		0,06	
Στεατίτης	$>10^{12}$	6-11	6	6	0,008-0,09	0,007-0,025
Φοστερίτης	$>10^{12}$	9,8		6		0,001-0,002
Αλούμινα	$>10^{12}$	9,8		9		0,0008-0,009

Πίνακας 3.4 Ηλεκτρικές ιδιότητες μονωτικών κεραμικών

3.5.2. Κεραμικά υλικά για πυκνωτές

Τα κεραμικά χρησιμοποιούνται πολύ συχνά σαν διηλεκτρικά σε πυκνωτές. Η πιο συνηθής εφαρμογή τους είναι σε πυκνωτές με οπλισμούς σε σχήμα δίσκου, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.6α. Αυτοί οι πολύ μικροί επίπεδοι κεραμικοί πυκνωτές φέρουν σαν διηλεκτρικό τιτανικό βάριο (BaTiO_3) με κάποιες προσμίξεις. Το BaTiO_3 χρησιμοποιείται λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς του, μεταξύ 1200 και 1500. Με κατάλληλες προσμίξεις μπορεί να φτάσει τιμές μερικών χιλιάδων.



Εικόνα 3.6 (α) Μέρη δισκοειδούς πυκνωτή, (β) Στάδια κατασκευής δισκοειδούς πυκνωτή

Η εικόνα 3.6β απεικονίζει τα στάδια της κατασκευής ενός τύπου κεραμικών πυκνωτών. Σε αυτό το είδος μία επίστρωση από ασήμι σε κάθε μία από τις δύο επιφάνειες του κεραμικού δίσκου παίζει το ρόλο των δύο ακροδεκτών. Για πολύ μεγάλες χωρητικότητες σε μικρές διαστάσεις έχουν αναπτυχθεί συστήματα πολλαπλών στρώσεων μετάλλου και κεραμικού. Οι κεραμικοί πυκνωτές βρίσκουν εφαρμογή και στα ολοκληρωμένα κυκλώματα. Προσφέρουν μεγαλύτερη χωρητικότητα ανά μονάδα επιφανείας και μπορούν να προστεθούν στο κύκλωμα με μία απλή διαδικασία συγκόλλησης.

3.5.3 Κεραμικοί ημιαγωγοί

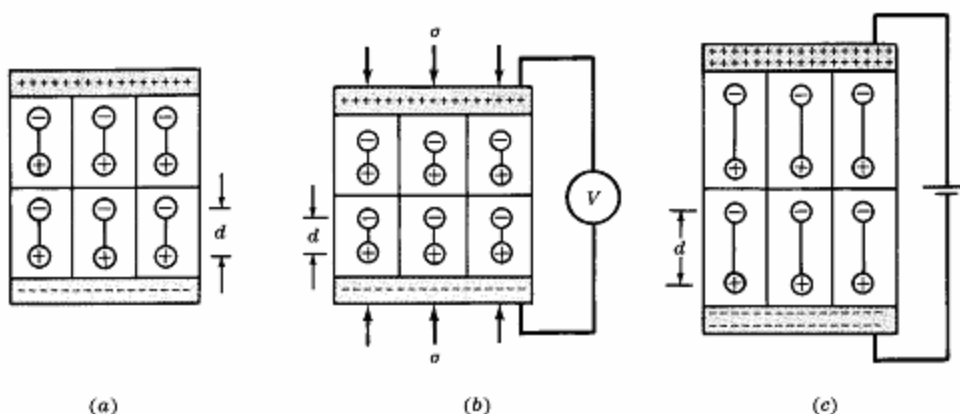
Κάποια κεραμικά έχουν ιδιότητες ημιαγωγών και είναι πολύ χρήσιμα σε κάποιες ηλεκτρικές συσκευές. Μία από αυτές είναι το θερμίστορ, το οποίο χρησιμοποιείται για μέτρηση θερμοκρασίας (NTC – Negative Temperature Coefficient) ή για έλεγχο και προστασία των ηλεκτρικών κυκλωμάτων (PTC - Positive Temperature Coefficient). Εδώ θα ασχοληθούμε μόνο με το NTC. Στο NTC θερμίστορ η αντίσταση μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται, το θερμίστορ γίνεται πιο αγώγιμο όπως και οι ημιαγωγοί πυριτίου. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται πιο συχνά στην κατασκευή των NTC θερμίστορ είναι οξειδία των Mn (μαγγάνιο), Ni (νικέλιο), Fe (σίδηρος), Co (κοβάλτιο) και Cu (χαλκός), τα οποία έχουν υποστεί πυροσυσσωμάτωση. Για να επιτευχθεί το κατάλληλο εύρος της αγωγιμότητας με τη μεταβολή της θερμοκρασίας

χρησιμοποιούνται συνδυασμοί των παραπάνω υλικών. Η ανάμιξη τους γίνεται όταν είναι σε στερεό διάλυμα (solid solution). Το οξείδιο του σιδήρου (Fe_3O_4) εμφανίζει την μικρότερη αντίσταση λόγω της τυχαίας κατανομής των ιόντων σιδήρου στον κρύσταλλο που επιτρέπουν την μετακίνηση ηλεκτρονίων μεταξύ Fe^{2+} και Fe^{3+} . Έτσι αν αναμειχθεί με ένα υλικό με χαμηλή αγωγιμότητα και παρόμοια δομή, όπως είναι τα προαναφερθέντα, προκύπτει ένα υλικό με την επιθυμητή αγωγιμότητα, η οποία κινείται στην περιοχή τιμών που είναι χαρακτηριστική για τους ημιαγωγούς.

3.5.4 Κεραμικά και πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο

Κάποια κεραμικά εκδηλώνουν το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο. Θεωρούμε ένα φερροηλεκτρικό κεραμικό, δηλαδή ένα κεραμικό το οποίο δεν είναι απόλυτα ηλεκτρικά ισορροπημένο σε μία θερμοκρασιακή περιοχή και κάθε κρύσταλλος του αποτελεί ένα μικρό ηλεκτρικό δίπολο. Έτσι κατά την διεύθυνση της πόλωσης στο ένα άκρο υπάρχει πλεόνασμα θετικού φορτίου ενώ στο άλλο αρνητικού. Η συνολική ηλεκτρική ουδετερότητα του υλικού δεν επηρεάζεται (εικόνα 3.7α).

Αν ασκηθεί πίεση κατά την διεύθυνση της πόλωσης, τότε μειώνεται η απόσταση μεταξύ των διπόλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μεταβληθεί η πυκνότητα του φορτίου στα άκρα του δοκιμίου και συνεπώς και η διαφορά δυναμικού μεταξύ τους όταν είναι ανοικτοκυκλωμένα (εικόνα 3.7b). Από την άλλη, αν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο στα άκρα του δοκιμίου, η πυκνότητα του φορτίου σε κάθε άκρο θα μεταβληθεί. Αυτό θα προκαλέσει μεταβολή των διαστάσεων του στην διεύθυνση του πεδίου (εικόνα 3.7c). Συνεπώς το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο είναι ένα ηλεκτρομηχανικό φαινόμενο με το οποίο η μηχανική δύναμη σε ένα φερροηλεκτρικό υλικό μπορεί να παράγει ηλεκτρική απόκριση και αντίστροφα. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αυτές τις εφαρμογές είναι το BaTiO_3 ή ένα μείγμα PdZrO_3 και PdTiO_3 από το οποίο κατασκευάζονται τα PZT κεραμικά. Τα τελευταία έχουν καλύτερες πιεζοηλεκτρικές ιδιότητες από το BaTiO_3 .



Εικόνα 3.7 Σχηματική απεικόνιση του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου

3.5.5 Γυαλιά

Το γυαλί είναι κεραμικό υλικό, δηλαδή παράγεται από ανόργανα υλικά και έπειτα από επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρόλα αυτά, διαχωρίζεται από τα άλλα

κεραμικά επειδή δεν είναι κρυσταλλικό. Όταν το μείγμα των υλικών θερμανθεί και αφεθεί να κρυώσει μέχρι να στερεοποιηθεί, το τελικό υλικό έχει μη κρυσταλλική ή άμορφη δομή. Τα μόρια δεν είναι διατεταγμένα με έναν ομαλό επαναληπτικό τρόπο όπως στα κρυσταλλικά στερεά αλλά ο προσανατολισμός τους μεταβάλλεται με τυχαίο τρόπο σε όλο το υλικό.

Τα γυαλιά έχουν ειδικές ιδιότητες που δεν τις συναντούμε σε άλλα προηγμένης τεχνολογίας υλικά. Ο συνδυασμός διαφάνειας και σκληρότητας (hardness) σε θερμοκρασία δωματίου και η αντοχή στην διάβρωση τα καθιστούν αναντικατάστατα σε πλήθος τεχνολογικών εφαρμογών. Στην βιομηχανία ηλεκτρικών χρησιμοποιούνται στην κατασκευή λαμπτήρων - λυχνιών λόγω των μονωτικών τους ιδιοτήτων, της διαφάνειας και της δυνατότητας να διατηρούν συνθήκες κενού στο εσωτερικό τους. Λόγω της χημικής αδράνειας τους (high chemical resistance) χρησιμοποιούνται για την κατασκευή εργαστηριακού εξοπλισμού. Επίσης χρησιμοποιούνται στις κατασκευές και την αυτοκινητοβιομηχανία για τη μορφοποίηση υαλοπινάκων.

Τα περισσότερα γυαλιά βασίζονται στο οξείδιο του πυριτίου (SiO_2). Τα μόρια είναι τετράεδρα και συνδέονται μεταξύ τους με μη επαναλαμβανόμενο τρόπο δημιουργώντας έτσι ένα άτακτο πλέγμα (loose network). Στο πλέγμα αυτό μπορούν εύκολα να διεισδύσουν το οξείδιο του νατρίου και του ασβεστίου και να το τροποποιήσουν κάνοντας το γυαλί πιο κατεργάσιμο. Επιπλέον προσμίξεις δίνουν ένα ευρύτερο φάσμα ιδιοτήτων.

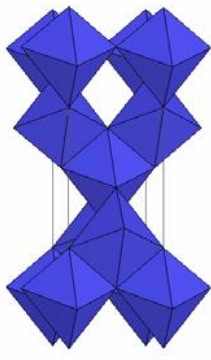
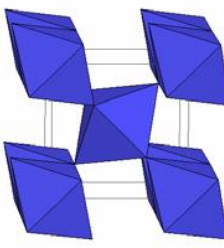
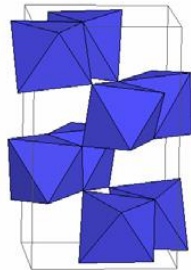
3.6 Διοξείδιο του τιτανίου (TiO₂)

3.6.1 Γενικά

Το τιτάνιο (Ti – ατομικός αριθμός 22) μπορεί να απομονωθεί από πολλά ορυκτά με τα πιο αξιοποιήσιμα να είναι ο ιλμενίτης (FeTiO₃) και το ρουτίλιο. Από τον ιλμενίτη καλύπτεται το 90% της παγκόσμιας αγοράς. Το 95% του παραγόμενου τιτανίου χρησιμοποιείται για την παρασκευή διοξειδίου του τιτανίου (τιτανία) το οποίο χρησιμοποιείται κύρια για να προσδώσει λευκό χρώμα και αδιαφάνεια. Το τιτάνιο σαν μέταλλο χρησιμοποιείται στην κατασκευή αεροσκαφών, υποβρυχίων, ρολογιών, στην αρχιτεκτονική και στην ιατρική λόγω του συνδυασμού χαμηλού βάρους, πολύ μεγάλης μηχανικής αντοχής και αυτοπροστασίας από τη διάβρωση που προσφέρει. Ο Καναδάς, η Αυστραλία, η Ινδία και η Νότια Αφρική είναι οι μεγαλύτεροι παραγωγοί τιτανίου παγκοσμίως. Διαστημικές αποστολές έχουν δείξει ότι υπάρχουν αποθέματά του και στη Σελήνη.

3.6.2 Κρυσταλλική δομή

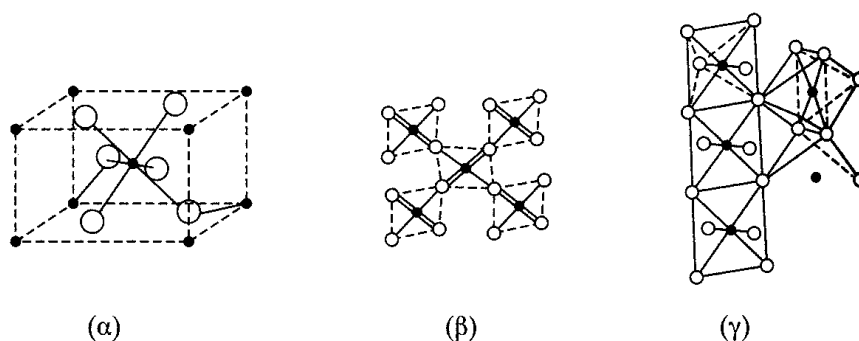
Η τιτανία (διοξείδιο του τιτανίου, TiO₂) είναι ένα πολυμορφικό ορυκτό και εμφανίζεται σε τρεις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές: τον ανατάση (anatase), τον βρουκίτη (brookite) και το ρουτίλιο (rutile).

Πολυμορφισμός	Ανατάσης	Ρουτίλιο	Βρουκίτης
Κρυσταλλικό σύστημα (Crystal System)	Τετραγωνικό (tet)	Τετραγωνικό (tet)	Ορθορομβικό (orth)
Μοριακό βάρος	79,890	79,890	79,890
Αριθμός σύνταξης (Coordination number)	4	2	8
Ομάδα σημείου (Point Group)	4/mmm	4/mmm	mmm
Ομάδα χώρου (Space Group)	P4 ₂ /mnm	I4 ₁ /amd	Pbca
Κρυσταλλική δομή			
Όγκος (Vol) (gr/lt)	136,25	62,07	257,38
Μοριακός όγκος (Molar Vol)(mol/ lt)	20,156	18,693	19,377
Πυκνότητα (gr/cm ³)	3,895	4,2743	4,123
Σκληρότητα Mohs	5,5 – 6	6 – 6,5	5,5 - 6

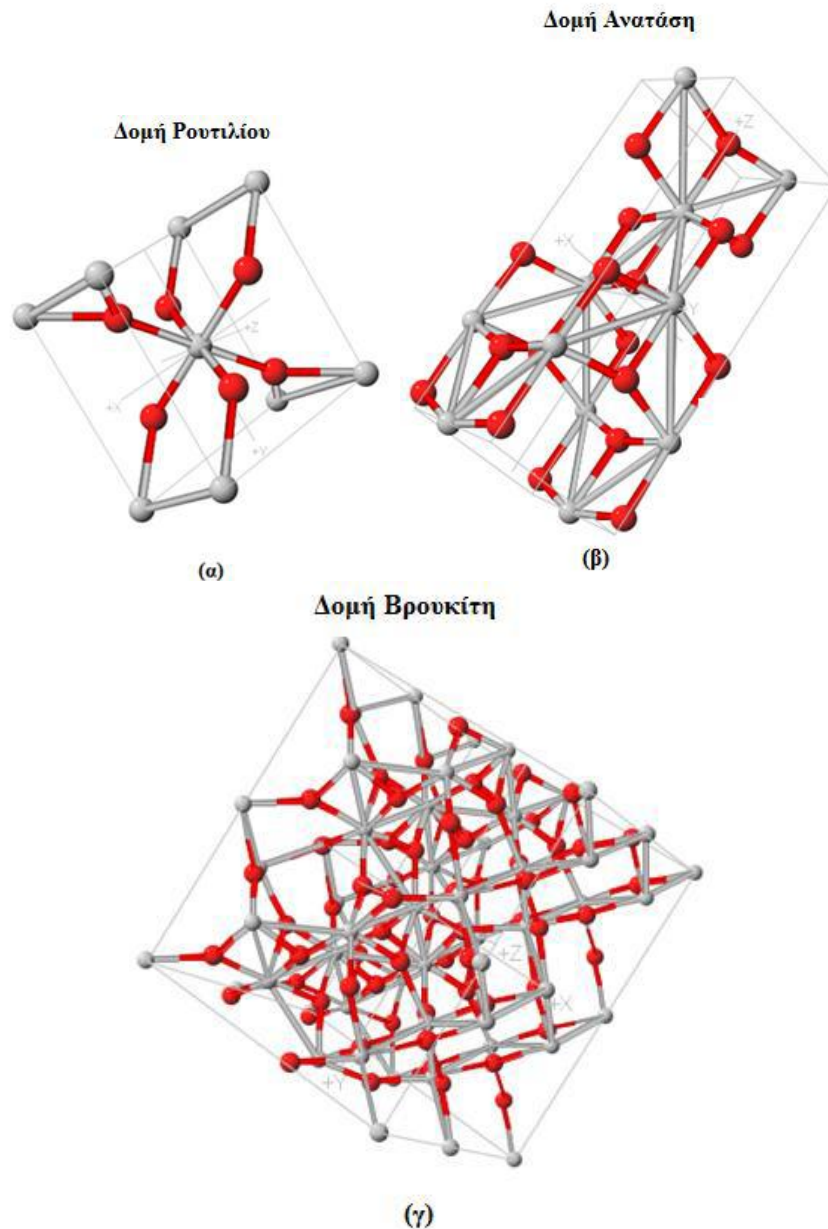
Πίνακας 3.5 Οι τρεις πολυμορφισμοί του TiO₂, η κρυσταλλική δομή και ιδιότητες τους

Το ρουτίλιο είναι ο πιο συνηθής και γνωστός πολυμορφισμός και ο σπανιότερος είναι ο ανατάσης. Το ρουτίλιο έχει επίσης την πιο σταθερή δομή, καθώς σε υψηλές θερμοκρασίες, στους 915°C περίπου, ο ανατάσης αρχίζει να μετατρέπεται αυτόματα σε ρουτίλιο. Το ίδιο φαινόμενο εκδηλώνεται και στο βρουκίτη στους 750°C. Οι κρύσταλλοι του ανατάσης μοιράζονται αρκετές ιδιότητες με αυτούς του ρουτιλίου, όπως τη στιλπνότητα (luster), τη σκληρότητα (hardness) και την πυκνότητα (density). Αν και έχουν διαφορετική κρυσταλλική δομή, έχουν την ίδια συμμετρία (τετραγωνική $4/m\ 2/m\ 2/m$). Στο ρουτίλιο, η δομή είναι βασισμένη σε οκτάεδρα TiO_2 τα οποία σχηματίζουν αλυσίδες έχοντας κοινές δύο (2) ακμές (edges). Στον ανατάσης τα οκτάεδρα μοιράζονται τέσσερις (4) ακμές. Από την άλλη, ο βρουκίτης και το ρουτίλιο έχουν το ίδιο χρώμα και στιλπνότητα ενώ εμφανίζουν παρόμοια σκληρότητα και πυκνότητα. Η κρυσταλλική δομή τους είναι εντελώς διαφορετική.

Υπάρχουν αρκετοί τρόποι που μπορεί να παρασταθεί η δομή του ρουτιλίου, με σκοπό να δοθεί έμφαση στην παραμόρφωση που εμφανίζεται, επειδή τα ιόντα Ti^{4+} περιέχονται στο εσωτερικό μίας πυκνά δομημένης σειράς ιόντων O^{2-} . Έτσι το ρουτίλιο μπορεί να παρασταθεί σαν μία παραμορφωμένη άποψη της αρχική ιδανικής δομής που φαίνεται στην εικόνα 3.8α. Μία παράσταση επιπέδων ιόντων Ti^{4+} και συρρικνωθέντων O^{2-} δίνεται στην εικόνα 3.8β. Επίσης, αφού η δομή έχει δύο αναγνωρίσιμα πολυέδρα, ελαφρώς παραμορφωμένα οκτάεδρα TiO_4 και σχεδόν ισόπλευρα τρίγωνα OTi_3 , τότε αυτή μπορεί να περιγραφεί με το πρότυπο της πολυεδρικής συνεισφοράς. Σύμφωνα με το πρότυπο αυτό, το ρουτίλιο έχει αλυσίδες οκταέδρων που ενώνονται με τις ακμές τους με συνολική σύνθεση TiO_4 , και αυτές οι αλυσίδες συνδέονται κατά τις ελεύθερες κορυφές, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.8γ.



Εικόνα 3.8 Απόψεις της δομής του ρουτιλίου. Διακρίνονται τα ιόντα Ti^{4+} με μαύρο χρώμα και O^{2-} με άσπρο. (α) ιδανική τετραγωνική μορφή, (β) επίπεδη αναπαράσταση, (γ) αναπαράσταση πολυεδρικής συνεισφοράς.



Εικόνα 3.9 Κρυσταλλική δομή (α) ρουτιλίου, (β) ανατάση, (γ) βρουκίτη

3.6.3 Ιδιότητες

3.6.3.1 Φυσικές

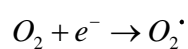
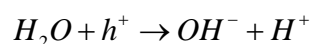
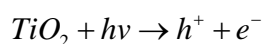
Το TiO_2 είναι ένα πολύ αδρανές υλικό. Δεν διαλύεται στο νερό και χαρακτηρίζεται από μεγάλη αντοχή στη διάβρωση από οξέα. Οι φυσικές ιδιότητες του TiO_2 αποκαλύπτουν σε μεγάλο βαθμό το λόγο για τον οποίο το υλικό αυτό έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωμάτων και καλλυντικών, στην ιατρική και σε άλλους τομείς.

Κατ' αρχήν, το TiO_2 έχει πολύ μεγάλο συντελεστή διάθλασης ($n=2,71$) και είναι χαμηλότερος μόνο από ένα υλικό, το διαμάντι. Η τιμή αυτή για το δείκτη διάθλασης συνεπάγεται ότι όταν το φως προσπίπτει πάνω του υφίσταται μεγάλη διάθλαση η οποία προκαλεί δευτερεύον κύμα τέτοιας συχνότητας ώστε να γίνεται αντιληπτό από το

ανθρώπινο μάτι σαν λευκό χρώμα. Η ζωντάνια στους πίνακες ζωγραφικής οφείλεται στην χρήση του υλικού αυτού το οποίο αντικατέστησε το μόλυβδο λόγω της μη τοξικότητας του.

Επίσης, οι κόκκοι του TiO_2 έχουν πολύ μικρό μέγεθος, το οποίο είναι περίπου από 200 έως 500nm. Στην μορφή της νανοπούδρας (nanopowder) το μέγεθος τους είναι ακόμα μικρότερο. Έτσι μπορεί εύκολα να περάσει από τους πόρους του δέρματος και να εισχωρήσει στο εσωτερικό του ή να απορροφηθεί από τον οργανισμό αν γίνει εσωτερική χρήση. Στη συνέχεια, αποβάλλεται με την ίδια ευκολία. Αυτό σε συνδυασμό με την μη τοξικότητα του εξηγεί γιατί μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να μεταφέρει ουσίες σε συγκεκριμένα σημεία του σώματος και να συμβάλλει στην αποτελεσματική εφαρμογή μίας φαρμακευτικής αγωγής.

Επιπλέον, με έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV, $\lambda < 380\text{nm}$) εμφανίζει καταλυτικές ιδιότητες. Αυτή η ιδιότητα ονομάζεται φωτοκατάλυση του TiO_2 και βρίσκει εφαρμογή στον καθαρισμό του νερού και του αέρα από οργανικές, παθογόνες και μη, ουσίες αλλά και στην προστασία του ίδιου του υλικού από την διάβρωση. Όταν υπεριώδης ακτινοβολία προσπίπτει στο TiO_2 , ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλουν στο σχηματισμό ισχυρών παραγόντων οξειδωσης (reactive oxide species - ROS), όπως υδροξύλιο, υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2 - οξυζενέ) και ελεύθερες ρίζες οξυγόνου (O_2^\cdot).



Οι ROS βοηθούν την ακτινοβολία να καταστρέψει τις ανεπιθύμητες ουσίες και να τις μετατρέψει σε νερό και CO_2 . Ταυτόχρονα το ίδιο το υλικό δεν καταναλώνεται και αυτοκαθαρίζεται (self-cleaning). Το TiO_2 μπορεί είτε απλά να προστεθεί στο μολυσμένο υλικό, αέριο ή υγρό οπότε ένα μέρος του καταναλώνεται, είτε να είναι ενσωματωμένο στην επιφάνεια κάποιου φορέα σε μορφή πορώδους ταινίας (porous film).

3.6.3.2 Μηχανικές

Αν και το οξείδιο αυτό δεν χρησιμοποιείται σε καμία περίπτωση ως δομικό κεραμικό υλικό, έχουν γίνει μερικές μετρήσεις για να προσδιορισθούν οι επιδράσεις που έχουν στις αντοχές του, η απότομη ψύξη και οι διάφορες χημικές κατεργασίες. Η μέση αντοχή ράβδων TiO_2 9.3x6.35x76mm που δοκιμάστηκαν με φόρτιση σε τέσσερα σημεία βρέθηκε 128.9 MNm^{-2} και μπορεί να αυξηθεί σε 171 MNm^{-2} με απότομη ψύξη από τους 1200°C , ή σε 179 MNm^{-2} όταν εφυσωθούν επιφανειακά. Μεγαλύτερη βελτίωση των αντοχών επιτυγχάνεται όταν τα δείγματα και ψυχθούν απότομα, επειδή η εφυάλωση εισάγει ένα στρώμα θλιπτικών τάσεων πάνω στην επιφάνεια.

3.6.3.3. Ηλεκτρικές

Το ενεργειακό διάκενο του TiO_2 κυμαίνεται από 3 έως 3,5 eV, ανάλογα με την κρυσταλλική δομή του. Είναι δηλαδή ηλεκτρικός μονωτής, μπορεί όμως να θεωρηθεί και

σαν ημιαγωγός με μεγάλο ενεργειακό διάκενο (high bandgap semiconductor). Τα κύρια πλεονεκτήματά του είναι η υψηλή διηλεκτρική σταθερά (>10) και ο χαμηλός συντελεστής απωλειών, που μάλιστα παρουσιάζουν μια σχετική σταθερότητα ως προς τη θερμοκρασία και τις υπόλοιπες μεταβολές του περιβάλλοντος, ενώ γενικότερα εμφανίζει ενδιαφέρουσες διηλεκτρικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται ήδη για την προστασία των VLSI, ενώ είναι πολύ πιθανό να χρησιμοποιηθεί στο άμεσο μέλλον σε κυματοδηγούς και σε μεγάλο αριθμό ηλεκτρονικών συσκευών.

3.6.4. Εφαρμογές

Χρώματα: Το TiO_2 έχει κυριαρχήσει στην βιομηχανία χρωμάτων. Προσφέρει λευκό χρώμα μεγάλης φωτεινότητας και ζωντάνιας και αδιαφάνεια η οποία οφείλεται στον υψηλό δείκτη διάθλασης. Για να δημιουργηθεί μία λευκή αδιαφανής βαφή απαιτείται μικρή ποσότητα υλικού. Επιπλέον, όπως έχει προαναφερθεί, είναι μη τοξικό. Αυτό συνέβαλε στην αντικατάσταση των χρωμάτων που περιείχαν μόλυβδο και χρησιμοποιούνταν στην ζωγραφική, τη διακόσμηση και τη βιομηχανία πλαστικών με νέα βασισμένα στο TiO_2 . Το υλικό βρίσκει τεράστια εφαρμογή στην κεραμική. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της πορσελάνης Βοημίας της οποίας η ποιότητα και η φήμη αποδίδονται στην υψηλή περιεκτικότητα σε TiO_2 .

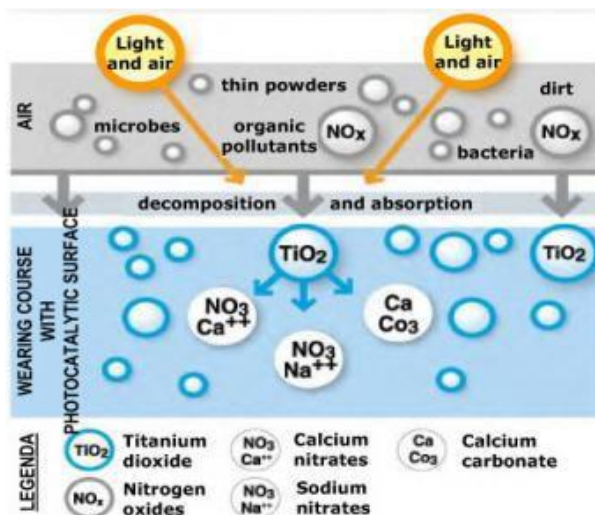
Ένα άλλο πλεονέκτημα που αφορά τις εκτεθειμένες στον ήλιο επιφάνειες είναι η ανθεκτικότητα του στον αποχρωματισμό που προκαλεί η υπεριώδης ακτινοβολία, κι έτσι το καθιστά ιδανικό για τις βαφές στην αυτοκινητοβιομηχανία. Τέλος, η τιτανία βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή χαρτιού και γυαλιού, στην παρασκευή μελανιών και στον χρωματισμό υφασμάτων και PVC.

Καλλυντικά και Φάρμακα: Το TiO_2 εισέβαλε στον τομέα της φαρμακολογίας χάρη στο πολύ μικρό μέγεθος των κόκκων του, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για τη μορφή της νανοπούδρας (διάμετρος κόκκου περίπου 50nm). Σε συνδυασμό με τη μη τοξικότητά του, καθίσταται ιδανικός μεταφορέας ουσιών στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα νανοσωματίδια (nanoparticles), τα οποία αποτελούνται από δεκάδες χιλιάδες μόρια, είναι πολύ μικρότερα από τα κύτταρα και μπορούν εύκολα να απορροφηθούν από αυτά. Στις κρέμες αντιγήρανσης, αυτό επιτρέπει στα δραστικά χημικά και στις βιταμίνες να περάσουν από το πρώτο επίπεδο των επιθηλιακών κυττάρων δίνοντας τη δυνατότητα για θεραπεία με μεγαλύτερη ακρίβεια.

Για την ιατρική το διοξείδιο τιτανίου έχει χαρακτηριστεί σαν το «χρυσό νανοσωματίδιο» (“gold nanoparticle”). Σε αυτό έχουν επικεντρωθεί πολλές έρευνες λόγω της μεγάλης πιθανότητας να χρησιμοποιηθεί στην καταπολέμηση του καρκίνου. Έχει ανακαλυφθεί ότι αν εγχυθεί μέσα σε όγκο και θερμανθεί με υπέρυθρη ακτινοβολία, τότε καταστρέφει τα καρκινογόνα κύτταρα αφήνοντας ανέπαφο τον περιβάλλοντα ιστό. Όμως υπάρχουν ακόμα ερωτηματικά σχετικά με την μη τοξικότητά του, καθώς και την καταλληλότητά του για ευαίσθητες ομάδες του πληθυσμού όπως οι εγκυμονούσες γυναίκες και τα παιδιά. Πειράματα έδειξαν ότι αν εμβολιαστούν ποντίκια που είναι σε εγκυμοσύνη με το υλικό, τότε αυτό ανιχνεύεται και στο έμβρυο.

Καθαρισμός αέρα και νερού: Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η φωτοκαταλυτική ιδιότητα του TiO_2 χρησιμοποιείται για να αφαιρεθούν από την ατμόσφαιρα παθογόνες ουσίες, όπως το αιθυλένιο και αλλεργιογόνοι μικροοργανισμοί, όπως οι μύκητες και τα βακτήρια. Το TiO_2 που χρησιμοποιείται είναι σε μορφή λεπτής ταινίας (thin film). Τα πλεονεκτήματά του έναντι των ιονιστών είναι ότι δεν παράγει όζον και δεν χρειάζεται η ανανέωση του υλικού. Δεν απομακρύνει απλά τους μολυσματικούς παράγοντες αλλά τους καταστρέφει μετατρέποντάς τους σε νερό και CO_2 . Η τεχνική αυτή βρίσκει εφαρμογή σε αυτοκίνητα, ψυγεία, κλιβάνους, κτηνοτροφικές μονάδες και αλλού. Έως και η NASA έχει αναπτύξει ένα σύστημα AiroCide για τον καθαρισμό και τον έλεγχο της ποιότητας του αέρα σε διαστημικούς σταθμούς και οχήματα. Η αρχή λειτουργίας του φαίνεται συνοπτικά στην εικόνα 3.10. Επειδή σε εσωτερικούς χώρους δεν υπάρχει ακτινοβολία απευθείας από τον ήλιο, το ίδιο το σύστημα παράγει την απαραίτητη υπεριώδη ακτινοβολία. Η απόδοση της τεχνικής αυτής φτάνει το 99,9% και είναι η πιο αποτελεσματική για τον καθαρισμό του αέρα.

Παρόμοια είναι και η χρήση του υλικού για τον καθαρισμό του νερού. Εδώ η ακτινοβολία λαμβάνεται απευθείας από τον ήλιο και δεσμεύεται με τη χρήση ζεολίθου (zeolite). Το TiO_2 αντιδρά και παράγει τους οξειδωτικούς παράγοντες οι οποίοι σε συνδυασμό με την ακτινοβολία καταστρέφουν τις ανεπιθύμητες ουσίες που περιέχονται στο νερό. Επίσης μπορούν να απομακρυνθούν και ανόργανες ουσίες όπως μέταλλα αν μετατραπούν σε άλλες μορφές. Η μέθοδος αυτή είναι πολύ οικονομική και μπορεί να βρει εφαρμογή σε μέρη που αντιμετωπίζουν προβλήματα μόλυνσης του νερού όπως η Αφρική.

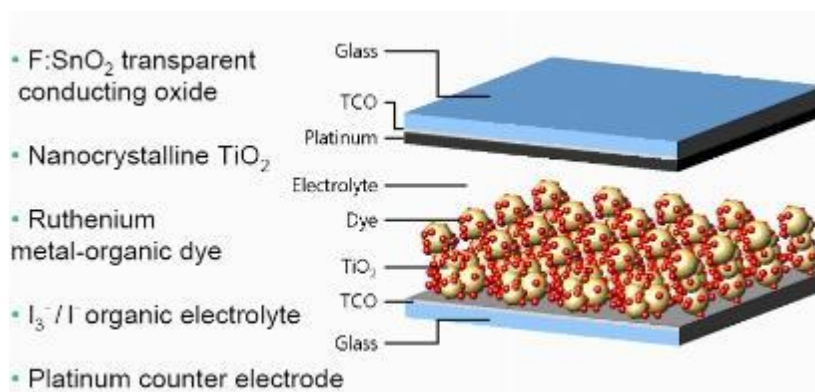


Εικόνα 3.10 Σύστημα καθαρισμού του αέρα με χρήση TiO_2

Φωτοβολταϊκά Συστήματα – DSSC: Το TiO_2 βρίσκει επίσης εφαρμογή στην κατασκευή των φωτοβολταϊκών στοιχείων που διεγείρονται με χρωστική (dye-sensitized solar cells - DSSC). Εμπνευστής αυτού του τύπου φωτοβολταϊκών στοιχείων θεωρείται ο καθηγητής Michael Grätzel του Swiss Federal Institute of Technology το έτος 1991. Ο τρόπος λειτουργίας τους είναι εμπνευσμένος από τη φωτοσύνθεση, όπου η ενέργεια παρέχεται

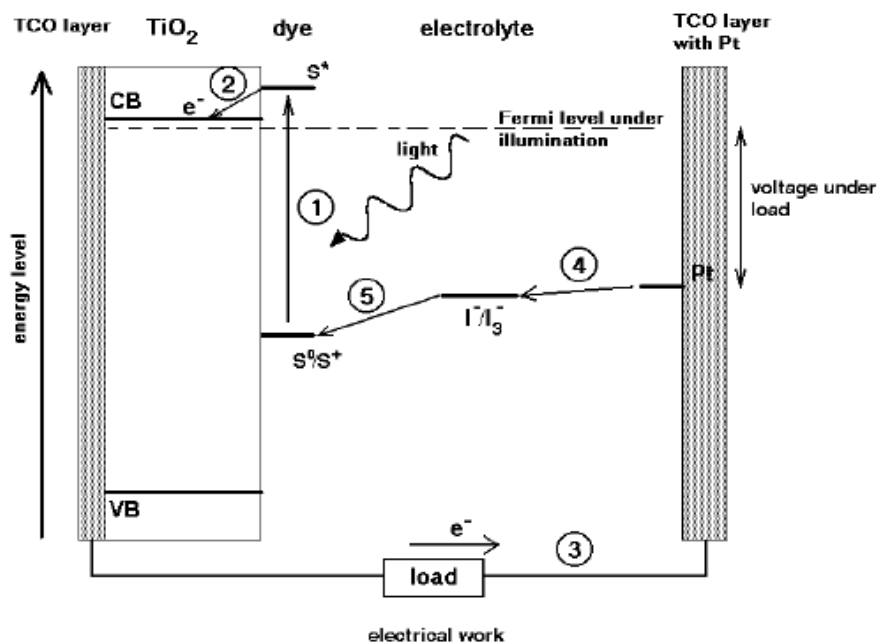
στο φυτό ύστερα από την απορρόφησή της από μία χρωστική ουσία, τη χλωροφύλλη. Στην εφαρμογή αυτή μία επίστρωση από ισχυρά απορροφητική χρωστική (strongly absorbing dye molecules) τοποθετείται σε έναν ημιαγωγό (διοξειδίο του τιτανίου). Όταν η χρωστική διεγείρεται από τον ήλιο, παρέχει ηλεκτρόνια στην ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Έτσι η χρήση της ηλιακής ενέργειας δεν εξαρτάται από την ικανότητα απορρόφησης της από τον ίδιο τον ημιαγωγό. Καλύπτοντας ένα μεγάλο κρύσταλλο TiO_2 με κάποια ουσία δεν επιτυγχάνεται μεγάλη απορρόφηση ενέργειας. Όμως, χρησιμοποιώντας κόκκους με μέγεθος στην περιοχή των nm, αυξάνεται σημαντικά η συνολική επιφάνεια του ημιαγωγού και η απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η νανοτεχνολογία μπορεί να βρει εφαρμογή στη σχεδίαση του στοιχείου, ελέγχοντας το μέγεθος και τη δομή των υλικών και συνεπώς αυξάνοντας τη συνολική επιφάνεια και την αποδοτικότητα του συστήματος.

Ένα DSSC αποτελείται από ένα διαφανές αγωγίμο γυάλινο ηλεκτρόδιο (transparent conductive glass electrode) το οποίο καλύπτεται από πορώδες νανοκρυσταλλικό TiO_2 (nc- TiO_2). Τα μόρια της χρωστικής είναι προσκολλημένα (attached) στην επιφάνεια του nc- TiO_2 ενώ υπάρχει και κάποιος ηλεκτρολύτης που περιέχει οξειδοαναγωγικά ζεύγη (reduction-oxidation couple) όπως το I^-/I_3^- (redox couple), που βρίσκεται επίσης σε επαφή με το nc- TiO_2 . Τέλος υπάρχει το δεύτερο ηλεκτρόδιο. Το φωτοβολταϊκό στοιχείο όταν εκτίθεται σε ακτινοβολία αναπτύσσει τάση και τροφοδοτεί με ρεύμα το εξωτερικό φορτίο που είναι συνδεδεμένο στα δύο ηλεκτρόδια του (εικόνα 3.11).



Εικόνα 3.11 Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός DSSC

Το TiO_2 που χρησιμοποιείται είναι σε μορφή νανοκόκκων (η διάμετρός τους δεν ξεπερνά τα 20nm) και συνεπώς η συνολική επιφάνεια που θα λάβει τα ηλεκτρόνια της διεγερμένης χρωστικής είναι πολύ μεγάλη. Το λεπτό στρώμα TiO_2 θερμαίνεται στους 450-500 °C και λόγω της εκδήλωσης του φαινομένου της πυροσυσσωμάτωσης μετατρέπεται σε ένα πορώδες υλικό. Αυτό εμβαπτίζεται στη χρωστική για αρκετές ώρες, την απορροφά και τελικά αποκτά μια επίστρωση χρωστικής πάχους 1μm. Ως χρωστικές χρησιμοποιούνται κυρίως ενώσεις που περιέχουν ρουθίνιο (ruthenium – Ru). Συνοπτικά η λειτουργία των φωτοβολταϊκών τύπου DSSC φαίνεται στην παρακάτω εικόνα 3.12.



Εικόνα 3.12 Η αρχή λειτουργίας των DSSC φωτοβολταϊκών – αναγεννητικός κύκλος λειτουργίας

1) Η ακτινοβολία που δέχεται το στοιχείο διεγείρει τη χρωστική η οποία εκπέμπει ηλεκτρόνια. 2) Τα ηλεκτρόνια μεταφέρονται στη ζώνη αγωγιμότητας του $nc\text{-TiO}_2$. 3) Τα ηλεκτρόνια κινούνται μέσω της ζώνης αγωγιμότητας, μεταφέρονται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο και διαρρέουν το κυκλωμα παρέχοντας ενέργεια. 4) Το I_3^- δέχεται ηλεκτρόνια από το θετικό ηλεκτρόδιο και ανάγεται σε I^- . 5) Το I^- υφίσταται οξείδωση από τη χρωστική, η οποία ανακτά έτσι τα ηλεκτρόνια που είχαν μεταφερθεί μετά τη διέγερση στο TiO_2 , συμπληρώνοντας τον κύκλο.

Τα βασικά πλεονεκτήματα αυτού του τύπου φωτοβολταϊκών συστημάτων είναι το χαμηλό κόστος, η ικανοποιητική απόδοση, η φυσική και χημική σταθερότητα και το ότι δεν χρειάζεται αναγέννηση του υλικού (regenerative operation). Το κύριο μειονέκτημα είναι η δυσκολία παραγωγής μεγάλου αριθμού στοιχείων με ακριβώς τις ίδιες ιδιότητες. Σήμερα, γίνονται προσπάθειες να αντικατασταθεί το TiO_2 των DSSC από κάποιο πολυμερές χωρίς όμως επιτυχία μέχρι στιγμής. Η μέγιστη απόδοση που έχει επιτευχθεί με τη χρήση TiO_2 έχει φτάσει το 11%.

Ολοκληρωμένα κυκλώματα – MTOS: Από τις απαρχές της μικροηλεκτρονικής, το οξείδιο του πυριτίου (SiO_2) ήταν το μονωτικό που κυριαρχούσε λόγω των ασύγκριτων μονωτικών του ιδιοτήτων, της ευκολίας επεξεργασίας του και της συμβατότητας του με την τεχνολογία πυριτίου. Η συνεχής εξέλιξη της μικροηλεκτρονικής, η απαίτηση για μικρότερες διαστάσεις και η ανάγκη για παραγωγή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με μικροηλεκτρομηχανικά συστήματα (MEMS) έφεραν τις διαστάσεις των κυκλωμάτων στο επίπεδο των nm. Όμως όταν το πάχος του SiO_2 μειώνεται κάτω από τα 3nm, το μέχρι τότε αξιόπιστο σε ποιότητα και αξιοπιστία υλικό καθίσταται ακατάλληλο, επειδή το ρεύμα διαρροής (leakage current) λόγω του φαινομένου σήραγγος (direct tunneling) είναι πολύ μεγάλο.

Έχουν γίνει πολλές έρευνες για την ανάπτυξη εναλλακτικών υλικών με υψηλή διηλεκτρική σταθερά (high-κ dielectric materials) που θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν στα MOSFET σαν μονωτές πύλης (gate insulator) και σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας. Από τα υλικά αυτά, το TiO_2 και το Ta_2O_5 κέρδισαν την προσοχή λόγω της υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς (>10) και του κατάλληλου ύψους φράγματος δυναμικού (barrier height). Τα τρανζίστορ που αναπτύχθηκαν με χρήση TiO_2 ονομάζονται MTOS (Metal-TiO₂-SiO₂-Si). Αυτά σε σύγκριση με τα MOS έχουν μία επιπρόσθετη επίστρωση TiO_2 . Θεωρώντας ότι οι δύο διαδοχικές επιστρώσεις SiO_2 και TiO_2 είναι ισοδύναμες με δύο χωρητικότητες σε σειρά, αναμένεται η συνολική χωρητικότητα των MTOS να είναι αρκετά χαμηλότερη από την αντίστοιχη των MOS. Όμως, όπως υπολογίζεται πειραματικά, είναι ελαφρώς μικρότερη ή ίση και αυτό οφείλεται στην ανάμιξη (intermixing) των δύο επιστρώσεων.

Τα MTOS εμφανίζουν μικρότερη τάση κατάρρευσης (breakdown voltage), μικρότερο ρεύμα διαρροής και συνεπώς μεγαλύτερη αξιοπιστία από τα MOS. Έτσι είναι πολύ πιθανή η χρήση τους στο άμεσο μέλλον σε μνήμες και άλλες λογικές ψηφιακές διατάξεις.

Αισθητήρες Υδρογόνου: Εδώ το TiO_2 χρησιμοποιείται στην μορφή νανοσωλήνα (nanotube). Είναι τουλάχιστον 1500 φορές πιο αποτελεσματικό από άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται για τον ίδιο σκοπό. Οι αισθητήρες αυτοί εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία και καλή απόκριση, παράγονται εύκολα και δεν φτάνουν σε κορεσμό. Το στοιχείο που κάνει τη διαφορά δεν είναι η επιφάνεια αλλά η συνεκτικότητα (connectivity) μεταξύ των νανοσωλήνων, όπου η παρουσία του υδρογόνου προκαλεί μεγάλη αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση του υλικού. Το φαινόμενο αποδίδεται από τους ερευνητές στο γεγονός ότι τα όταν τα μόρια του υδρογόνου φτάσουν στην επιφάνεια της τιτανίας διασπώνται και καθώς εισχωρούν στο πλέγμα των νανοσωλήνων λειτουργούν σαν δότες ηλεκτρονίων αυξάνοντας την αγωγιμότητα του υλικού.

Ένα πρόβλημα που συναντάται συχνά σε αισθητήρες αερίων είναι το ότι με τη χρήση και την πάροδο του χρόνου μολύνονται είτε από το αέριο που ελέγχουν είτε από άλλους παράγοντες που βρίσκονται στο περιβάλλον τους. Αυτό πολλές φορές οδηγεί σε εσφαλμένες ενδείξεις ή ακόμα και στην καταστροφή των αισθητήρων. Αντίθετα, οι αισθητήρες υδρογόνου από νανοσωλήνες TiO_2 έχει αποδειχτεί αυτοκαθαρίζονται (self clean) και συνεπώς δεν επηρεάζεται η λειτουργία τους από παράγοντες όπως η αμμωνία (NH_3), το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) και το οξυγόνο (O_2).

Οι αισθητήρες αυτοί μπορούν να μετρήσουν αποτελεσματικά περιεκτικότητες υδρογόνου από ένα εκατομμυριοστό (ppm) έως 4%. Χρησιμοποιούνται για έλεγχο ποιότητας σε εργοστάσια τροφίμων, για την μέτρηση των παραγόμενων ρύπων σε μηχανές καύσης και για την παρακολούθηση της εξέλιξης βακτηριακών λοιμώξεων.

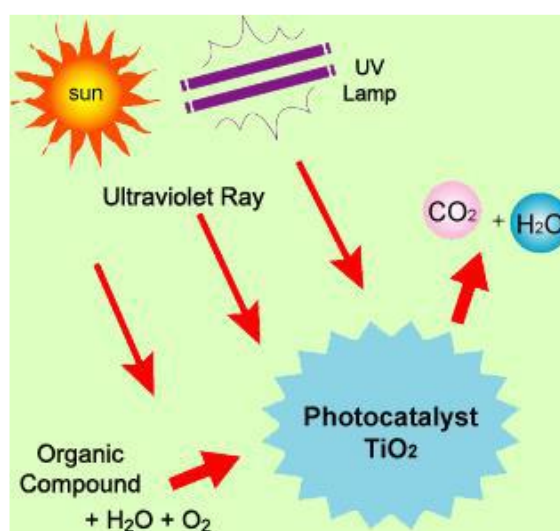
Εφαρμογές επικάλυψης:

Επικάλυψη γυαλιού: Όταν στο τζάμι πέσει νερό, προκαλείται ένα υδροφιλικό φαινόμενο. Το νερό καλύπτει όλη την επιφάνεια του γυαλιού, όχι σε σταγόνες, οπότε κάνει αποτελεσματικότερη την απομάκρυνση της σκόνης. Επίσης όταν υγρός αέρας έρχεται σε επαφή με το γυαλί, διαμορφώνονται μικρά σταγονίδια ύδατος και το γυαλί θολώνει. Στο επικαλυμμένο με διοξείδιο τιτανίου γυαλί, το νερό διαμορφώνει ένα συνεχές επίπεδο φύλλο, με αποτέλεσμα να αποσοβείται το φαινόμενο της θόλωσης.

Επικάλυψη πλακιδίων: Η επίστρωση με διοξείδιο τιτανίου σε πλακίδια τοίχου και δαπέδου αποτρέπει την ανάπτυξη βακτηρίων στην επιφάνεια τους, όπως κλάδους σταφυλόκοκκου ανθεκτικούς στη μεθικιλίνη, E. Coli και pseudomonas aeruginosa, καθώς εξολοθρεύονται με ρυθμό ταχύτερο από εκείνο με τον οποίο αναπαράγονται. Επίσης καταστρέφονται και τα μικρόβια που αιωρούνται στον αέρα. Αποτελεί ιδανική εφαρμογή για χειρουργεία και άλλους νοσοκομειακούς χώρους, εργαστήρια, μεγάλες κουζίνες, τουαλέτες, αποδυτήρια, πλυντήρια, ντους και κάθε τύπου εγκαταστάσεις επεξεργασίας τροφίμων.

Επικάλυψη κατασκευαστικών – δομικών υλικών: Το διοξείδιο τιτανίου μπορεί να ‘ντύσει’ πολλά οικοδομικά υλικά. Κατά την εφαρμογή αυτή το υλικό συναντάται σε μορφή ταινιών. Αυτές οι ταινίες παρουσιάζουν μια αυτοκαθαριζόμενη επίδραση λόγω των ισχυρών οξειδωτικών ιδιοτήτων με σκοπό την προστασία του κτιρίου από την ύπαρξη περιβαλλοντικών ρύπων.

Εφαρμογές φωτοκατάλυσης: Όπως αναφέρθηκε, φωτοκατάλυση ονομάζεται η ιδιότητα κατά την οποία, υπό την πρόσπτωση υπεριώδους ακτινοβολίας στο TiO_2 , ηλεκτρόνια από τη ζώνη σθένους περνούν στη ζώνη αγωγιμότητας και συμβάλλουν στο σχηματισμό ισχυρών παραγόντων οξείδωσης (Εικόνα 3.13).



Εικόνα 3.13 Φωτοκαλυτική αντίδραση

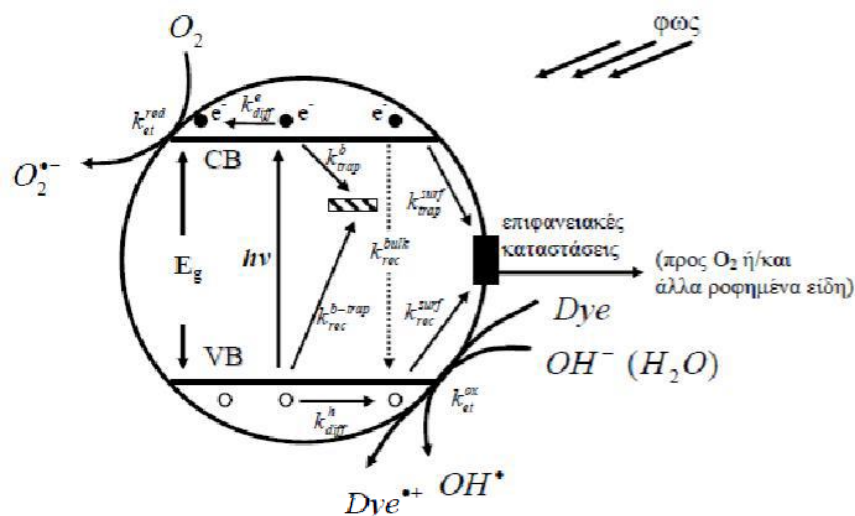
Μετατροπή διοξειδίου του άνθρακα (CO_2) σε καύσιμη ύλη: Μια σειρά από νανοσωλήνες είναι σε θέση να μετατρέψουν ένα μείγμα διοξειδίου του άνθρακα και υδρατμών σε φυσικό αέριο σε πρωτοφανή ποσοστά. Το γεγονός αυτό μπορεί να μειώσει τις εκπομπές αερίων θερμοκηπίου, στις οποίες οφείλεται και η αύξηση της θερμοκρασίας και η κλιματική αλλαγή του πλανήτη. Οι διατάξεις αυτές προσφέρουν έναν νέο τρόπο για να πάρουμε το διοξείδιο του άνθρακα από την ατμόσφαιρα και στη συνέχεια να το μετατρέψουμε σε καύσιμη ύλη ή άλλες χημικές ουσίες ώστε τελικά να μειωθεί η επίδραση από την καύση ορυκτών καυσίμων στην ατμόσφαιρα. Ερευνητικές ομάδες έχουν αναπτύξει μεθόδους για την μετατροπή του διοξειδίου του άνθρακα σε οργανικές ενώσεις όπως το μεθάνιο, με τη χρήση διοξειδίου του τιτανίου ή νανοσωματιδίων ως καταλύτες, αντιδράσεις

για τις οποίες απαιτείται υπεριώδες φως. Η επανάσταση αυτών των ερευνών έχει να κάνει με μια μέθοδο που λειτουργεί σε ένα ευρύτερο φάσμα συχνοτήτων μέσα στο ορατό ηλιακό φως. Διαπιστώθηκε ότι δύναται να ενισχυθεί η καταλυτική ικανότητα του διοξειδίου του τιτανίου διαμορφώνοντάς το σε μορφή νανοσωλήνων, που ο καθένας έχει πλάτος 135 nm και μήκος 40 μm, με αποτέλεσμα να αυξήσουν τη συνολική επιφάνεια. Επιπλέον, οι νανοσωλήνες επιστρώθηκαν με καταλυτικά σωματίδια χαλκού και πλατίνας που αύξησαν έτσι τις δραστηριότητες τους. Οι ερευνητές τοποθέτησαν μια επιφάνεια νανοσωλήνων με εμβαδόν δύο τετραγωνικών εκατοστών μέσα σε ένα μεταλλικό θάλαμο με ένα παράθυρο από χαλαζία. Στη συνέχεια διοχέτευσαν μέσα στο θάλαμο διοξείδιο του άνθρακα και υδρατμούς και το τοποθέτησαν στην ήλιο για τρεις ώρες. Η ενέργεια των ηλιακών ακτινών μετέτρεψε το διοξείδιο του άνθρακα και τους υδρατμούς σε μεθάνιο και άλλες οργανικές ενώσεις όπως αιθάνιο και προπάνιο, με ρυθμό 160 μικρολίτρων ανά ώρα και ανά γραμμάριο νανοσωλήνων. Το αποτέλεσμα αυτό είναι 20 φορές υψηλότερο από ότι έχει επιτευχθεί μέχρι τώρα, αλλά θεωρείται ακόμα αρκετά χαμηλό για να μπορέσει να έχει άμεση πρακτική εφαρμογή. Επίσης αν η χημική αντίδραση διακοπεί νωρίς, η συσκευή παράγει ένα μείγμα μονοξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου, γνωστό ως 'αέριο σύνθεσης' (syngas), το οποίο στη συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε πετρέλαιο ντίζελ.

Διάσπαση υγρών αποβλήτων: Η φωτοκαταλυτική διάσπαση υδατικών διαλυμάτων του Acid Orange 7 (AO7), ενός αζωχρώματος που αποτελεί τυπικό δείγμα των μη-βιοαποδομήσιμων χρωστικών ουσιών που απαντώνται στα υγρά απόβλητα βιομηχανιών υφαντουργίας, μελετήθηκε με χρήση καταλύτη TiO_2 και τεχνητής ηλιακής ή ορατής (>400nm) ακτινοβολίας. Τα αζωχρώματα είναι μια μεγάλη τάξη συνθετικών, έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από έναν αζωδεσμό, ο οποίος συνδέεται με sp^2 -υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Οι περισσότεροι χρησιμοποιούμενες από τα βαφεία χρωστικές δημιουργούν μια σειρά από προβλήματα στη λειτουργία των συμβατικών, βιολογικών μεθόδων επεξεργασίας αστικών λυμάτων, αφού είναι ιδιαίτερα δύσκολη ή αδύνατη η καταστροφή τους παρουσία τόσο αερόβιων, όσο και αναερόβιων συνθηκών. Η απομάκρυνσή τους στους βιολογικούς καθαρισμούς οφείλεται κυρίως στην προσρόφηση τους στους μικροοργανισμούς, παρά στην οξείδωσή τους, με αποτέλεσμα τη μείωση του μικροβιακού πληθυσμού, συνεπώς και της απόδοσης των συμβατικών μεθόδων.

Βρέθηκε ότι όταν χρησιμοποιείται ηλιακή ακτινοβολία, η διάσπαση των μορίων του AO7 λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη μέσω μιας σειράς βημάτων οξείδωσης που οδηγούν στον σχηματισμό ενδιάμεσων, κυρίως αρωματικών και αλειφατικών οξέων, τα οποία στη συνέχεια οξειδώνονται περαιτέρω προς ενώσεις με προοδευτικά μικρότερο μοριακό βάρος. Τελικά επιτυγχάνεται πλήρης αποικοδόμηση του αζωχρώματος, με σχηματισμό CO_2 στην αέρια φάση και ανόργανων ιόντων στο διάλυμα. Όταν χρησιμοποιούνται φωτόνια ορατού φωτός, τα ενδιάμεσα της αντίδρασης είναι παρόμοια με αυτά που παρατηρήθηκαν με τη χρήση ηλιακής ακτινοβολίας, αλλά ο αποχρωματισμός λαμβάνει χώρα με μικρότερους ρυθμούς. Επιπλέον, μετά τον αποχρωματισμό του διαλύματος, το COD δεν μειώνεται περαιτέρω και τα ενδιάμεσα της αντίδρασης μένουν σταθερά με το χρόνο ακτινοβολίας υποδεικνύοντας ότι, στην περίπτωση αυτή, η φωτοκαταλυτική διάσπαση με χρήση ορατής ακτινοβολίας λαμβάνει χώρα μέσω του μηχανισμού «φωτοευαισθητοποίησης» (εικόνα 3.14). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της κινητικής μελέτης του συστήματος, ο αρχικός ρυθμός αποχρωματισμού εξαρτάται από την ένταση και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, από την

κάλυψη της επιφάνειας, από την αρχική συγκέντρωση του αζωχρώματος, από τη συγκέντρωση του TiO_2 και από το αρχικό pH.



Εικόνα 3.14 Μηχανισμός φωτοευαισθητοποίησης

3.6.5 Βιομηχανική Παραγωγή

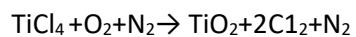
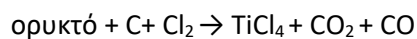
Υπάρχουν δύο βασικές διαδικασίες βιομηχανικής παραγωγής διοξειδίου του τιτανίου. Η παλαιότερη και αυτή που ακόμα επικρατεί είναι η διαδικασία των θεικών, ενώ η πιο νέα σχετικά είναι η τεχνική των χλωριόντων. Και οι δύο έχουν οικονομοτεχνικά προβλήματα, επειδή χρησιμοποιούν ακριβά αντιδραστήρια, έχουν υψηλή ενεργειακή κατανάλωση και οδηγούν σε παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων παραπροϊόντων με μικρό οικονομικό ενδιαφέρον.

3.6.5.1 Διαδικασία θεικών

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην κατεργασία των κατάλληλων ορυκτών με θειικό οξύ. Αρχικά γίνεται κατεργασία του ιλμενίτη με πυκνό θειικό οξύ (98%) σε υψηλές θερμοκρασίες με σκοπό να μετατραπούν το τιτάνιο και ο σίδηρος στα αντίστοιχα θειικά άλατα, που μπορούν να απομακρυνθούν από την κύρια μάζα του ορυκτού με νερό, ή αραιό διάλυμα οξέος. Μετά την απομάκρυνση των αλάτων του σιδήρου, ακολουθεί κατεργασία με ατμό για την υδρόλυση του θειικού τιτανιού (TiOSO_4), μία ισχυρώς εξώθερμη διαδικασία. Πριν από την υδρόλυση, προστίθενται ορισμένα αντιδραστήρια για τη δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης, που καθορίζουν τον κρυσταλλικό τύπο του TiO_2 . Για την παραγωγή του ρουτιλίου, προστίθενται μικρές ποσότητες ψευδαργύρου, ή αλάτων του αλουμινίου και για την παραγωγή του ανατάσιου προστίθενται φωσφορικά άλατα. Τέλος η παραγόμενη «πάστα θειικών» πυρώνεται στη θερμοκρασιακή περιοχή 800-900°C, όπου απαιτείται αυστηρός έλεγχος της θερμοκρασίας με ανοχή $\pm 5^\circ\text{C}$ για να αποτραπεί πυροσυσσωμάτωση ή αποχρωματισμός.

3.6.5.2 Διαδικασία χλωριόντων

Στην τεχνική αυτή οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται αποσκοπούν στην παρασκευή $TiCl_4$, το οποίο στη συνέχεια καθαρίζεται και οξειδώνεται σε TiO_2 :



Η αντίδραση μεταξύ πρώτης ύλης, κωκ (C) και χλωρίου συνήθως γίνεται γύρω στους $950^\circ C$ και η αντίδραση μεταξύ $TiCl_4$ και εμπλουτισμένου σε οξυγόνο αέρα στους $1000^\circ C$ περίπου.

4. Πολυμερή Υλικά

4.1 Πολυμερή- Γενικά χαρακτηριστικά

Πολυμερή ονομάζονται οι οργανικές ενώσεις, των οποίων τα μόρια αποτελούνται από επαναλαμβανόμενα μικρότερα τμήματα, τα μονομερή, που ενώνονται μεταξύ τους, σχηματίζοντας τις λεγόμενες πολυμερικές αλυσίδες. Στην περίπτωση που η πολυμερική αλυσίδα απαρτίζεται από περισσότερα των δέκα μονομερών χρησιμοποιείται ο όρος μακρομόριο (macromolecule). Οι όροι πλαστικά, ρητίνες και πολυμερή συνήθως θεωρούνται συνώνυμα, όμως υπάρχουν διαφορές. Ως πολυμερές θεωρείται ένα καθαρό υλικό, χωρίς προσμίξεις, που αποτελείται μόνο από μακριές αλυσίδες, ενώ αν στα πολυμερή προστίθενται και άλλες ουσίες τεχνικά χρησιμοποιείται ο όρος πλαστικά ή ρητίνες. Οι δεσμοί που συγκρατούν τα μονομερή μεταξύ τους είναι ομοιοπολικοί και καθορίζουν τη θερμική και χημική σταθερότητα του υλικού. Οι πολυμερικές αλυσίδες, με τη σειρά τους, συνδέονται μεταξύ τους με ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις τύπου Van der Waals ή δεσμούς υδρογόνου. Οι ασθενείς αυτές αλληλεπιδράσεις είναι υπεύθυνες για τις φυσικές ιδιότητες του πολυμερούς (π.χ. ιξώδες, ελαστικότητα, διαλυτότητα κ.ά.).

Οι βασικές μέθοδοι πολυμερισμού είναι δύο:

1. Ο σταδιακός πολυμερισμός (γραμμικός και μη γραμμικός)
2. Ο αλυσωτός πολυμερισμός (ή πολυμερισμός ελευθέρων ριζών)

Γενικά χαρακτηριστικά πολυμερών

Κάποια από τα κυριότερα χαρακτηριστικά των πολυμερών είναι τα παρακάτω:

- Αποτελούνται κυρίως από C και H.
- Έχουν χαμηλά σημεία τήξης
- Τα πιο πολλά δεν είναι αγωγοί θερμότητας και ηλεκτρισμού.

Τα πολυμερή έχουν μικρή θερμική αγωγιμότητα και γι' αυτό βρίσκουν εφαρμογή ως θερμομονωτικά. Επίσης χρησιμοποιούνται και ως μονωτές ηλεκτρισμού. Η ιδιότητα αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι οι ομοιοπολικοί δεσμοί των πολυμερών δεν επιτρέπουν ελεύθερο ηλεκτρικό φορτίο, οπότε και εμφανίζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Επίσης γενικά παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή σε χημική προσβολή. Τα πολυμερικά υλικά είναι ελαφριά, δηλαδή έχουν χαμηλή πυκνότητα και αυτό γιατί τα στοιχεία H, C έχουν μικρά ατομικά βάρη ενώ η δομή των πολυμερών είναι ανοιχτή.

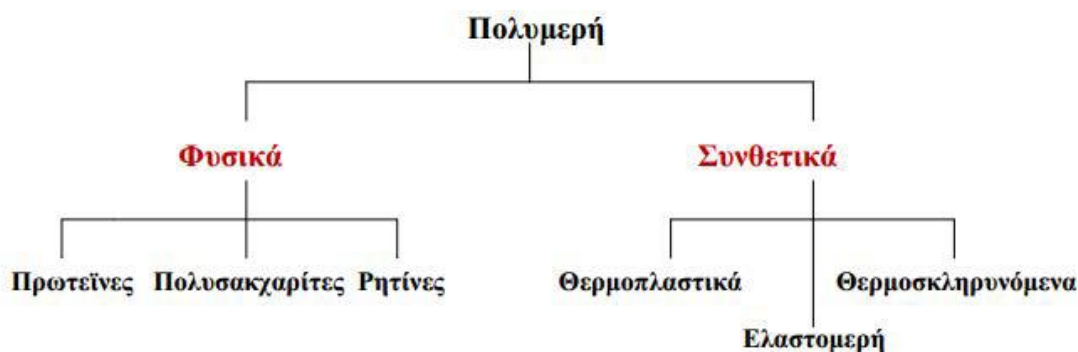
Γενικά υπάρχουν διάφοροι τρόποι ταξινόμησης των πολυμερών. Αν ληφθεί υπόψη η ικανότητά τους να διαχέονται εύκολα ή δύσκολα σε διάλυμα, διακρίνονται σε κρυσταλλοειδή ή κολλοειδή αντίστοιχα. Ανάλογα με το αν αποτελούνται από ένα, δύο ή τρία είδη δομικών μονάδων, χωρίζονται αντίστοιχα σε ομοπολυμερή, συμπολυμερή ή τριπολυμερή. Μπορούν επίσης να υπάρχουν και πολυμερικά μίγματα.

Από την άποψη της θερμομηχανικής συμπεριφοράς τα πολυμερή κατατάσσονται σε:

Θερμοπλαστικά: Είναι γραμμικά ή διακλαδωμένα πολυμερικά υλικά, τα μόρια των οποίων αλληλεπιδρούν μεταξύ τους με ασθενείς δεσμούς και έτσι με την αύξηση της θερμοκρασίας είναι δυνατό να μορφοποιηθούν. Τέτοια είναι το πολυστυρένιο, το PVC, το πολυαιθυλένιο κ.ά.

Θερμοσκληρυνόμενα: Είναι πολυμερή που έχουν παρασκευασθεί με αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ στη θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση. Οι πολυμερικές τους αλυσίδες σχηματίζουν τρισδιάστατο πλέγμα (network) και με την αύξηση της θερμοκρασίας δε ρέουν. Επίσης εμφανίζουν μεγάλη αντοχή στους διαλύτες. Τέτοια υλικά είναι ο βακελίτης, το βουλκανισμένο καουτσούκ, οι εποξειδικές ρητίνες κ.ά.

Ελαστομερή: Όπως στα θερμοσκληρυνόμενα έτσι και στα ελαστομερή σχηματίζονται πολυμερικά δίκτυα. Έχουν χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης με αποτέλεσμα να βρίσκονται, στη θερμοκρασία δωματίου, στην ελαστική φάση.



Εικόνα 4.1 Κατηγορίες πολυμερών από άποψη θερμομηχανικής συμπεριφοράς.

Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι υπάρχει κι η άποψη πως τα ελαστομερή δεν αποτελούν ξεχωριστή κατηγορία πολυμερών υλικών.

4.2. Θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή

Θερμοσκληρυνόμενα (thermosettings) είναι εκείνα τα πολυμερή που στην τελική φάση επεξεργασίας τους, με την επίδραση της θερμότητας αποκτούν διασταυρούμενες συνδέσεις προς σχηματισμό πλέγματος. Τα μόρια ,δηλαδή, συνδέονται σταθερά με κύριους δεσμούς μεταξύ τους και έτσι επιτυγχάνεται τέτοια συνοχή στο πλέγμα, ώστε δεν μπορεί πλέον το πολυμερές να μεταβεί στην πλαστική κατάσταση. Η διαδικασία, λοιπόν, της θερμοσκληρύνσεως είναι μη αναστρέψιμη.

Χαρακτηριστικά Θερμοσκληρυνόμενων:

- Πολύ σκληρά
- Ανθεκτικά στην θερμότητα
- Δεν μορφοποιούνται με πλαστικότητα
- Άτηκτα
- Αδιάλυτα
- Διαποτίζονται πολύ λίγο από διαλύτες.

Αυτά τα πλεονεκτήματα, σε συνδυασμό με το μικρό βάρος και την εξαιρετική μόνωση, τα καθιστούν ιδανικά υλικά για τεχνικές εφαρμογές. Οι διεργασίες τους είναι φθηνές και γίνονται με μόρφωση υπό πίεση.

4.3 Κατηγορίες ρητινών

Τα πολυμερή ανάλογα με την μορφή στην οποία διατίθενται για την περαιτέρω επεξεργασία τους, διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες. Μεταξύ αυτών και οι συνθετικές ρητίνες. Οι συνθετικές ρητίνες είναι χαμηλού μοριακού βάρους ενδιάμεσα προϊόντα ή πρώτες ύλες από μακρομοριακές ενώσεις που ευρίσκονται στην υγρή κατάσταση ή είναι διαλυτά ή τηκόμενα στερεά και που λαμβάνουν την απαιτούμενη αντοχή για τις συγκεκριμένες εφαρμογές μόνο κατόπιν της κατάλληλης επεξεργασίας τους. Διακρίνονται σε δύο κατηγορίες :

- Βασικές Ύλες για βερνίκια, επιχρίσματα και κόλλες, φερόμενες με την μορφή διαλυμάτων και γαλακτωμάτων.
- Τεχνητές Ρητίνες ως συνδετικά μέσα για ξύλινα αντικείμενα, δέρματα, τεχνητό λίθο και ενδιάμεσα προϊόντα για την κυρίως επεξεργασία των πολυμερών, ενώ συνήθως μαζί με τα πρόσθετα επεξεργάζονται προς μια «μάζα μορφώσεως», δηλαδή ως πρώτη ύλη για την παραγωγή των τελικών εμπορικών προϊόντων του πολυμερούς με μορφοποίηση υπό θέρμανση και πίεση.

Οι τεχνητές ρητίνες αποτελούνται από μία ευρεία συλλογή πολυμερών:

Σκληρυνόμενες τεχνητές ρητίνες :

Θερμοσκληρυνόμενες Ρητίνες: Σκληραίνουν μόνιμα κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού και σκλήρυνσής τους (curing). Τέτοιες είναι οι φαινολικές ή φαινοπλάστης (phenolic), οι εποξειδικές (epoxy), οι βινυλεστερικές (vinylester) και οι πολυεστερικές (polyester) ρητίνες, οι οποίες αποτελούν και τις περισσότερο χρησιμοποιούμενες. Αυτές αναμειγνυόμενες με φυτικές ρητίνες (κυρίως με κολοφώνιο), με λινέλαιο ή με τερεβινθέλαιο δίνουν πολλά είδη υλικών, τα οποία διαλύονται μόνο στα έλαια. Χρησιμοποιούνται στην παρασκευή βερνικιών και χρωμάτων, κυρίως σε εξωτερικές επιφάνειες, λόγω της αντοχής τους στις καιρικές συνθήκες και στην ταχεία ξήρανση.

Μονομερείς Ρητίνες Χυτεύσεως : πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο)

Ρητίνες για βερνίκια , μέσα διαποτίσεως, κόλλες κλπ :

Θερμοπλαστικές Ρητίνες: Είναι διαλύματα πτητικών διαλυτών (20-60%) και επίσης αραιές υδατικές διασπορές. Τέτοιες είναι το πολυ(χλωριούχο βινύλιο), πολυ(οξικό βινύλιο), πολυ(βινυλική αλκοόλη).

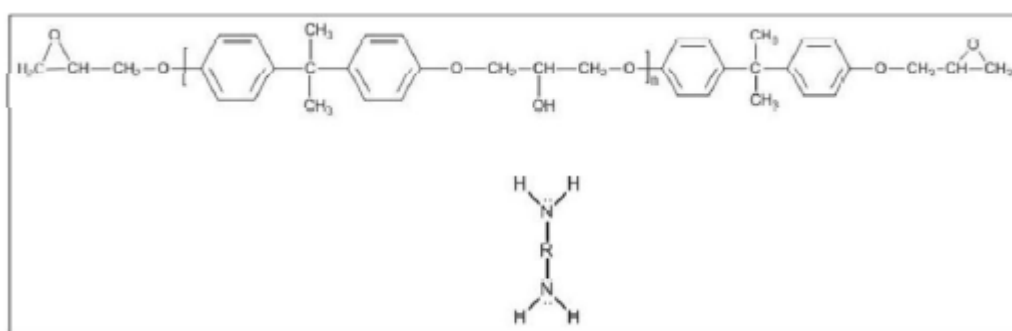
Ρητίνες σκληρυνόμενες ως πλέγμα: Τέτοιες είναι ρητίνες φορμόλης – ουρίας (αμινοπλάστες) , οι οποίες διαλύονται στο οινόπνευμα και στους υδρογονάνθρακες, οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, η πολυουρεθάνη, γλυκεροφθαλικές ρητίνες. Τα παρασκευαζόμενα βερνίκια είναι άχρωμα και ανθεκτικά στο φως, αντέχουν στις καιρικές συνθήκες και ξεραινόνται ταχύτατα. Η σχηματιζόμενη μεμβράνη επί της χρωματιζόμενης επιφάνειας, έχει μεγάλη σκληρότητα και υψηλή αντοχή.

4.4. Εποξειδικές ρητίνες- Το υλικό της μήτρας του σύνθετου υλικού που κατασκευάσαμε

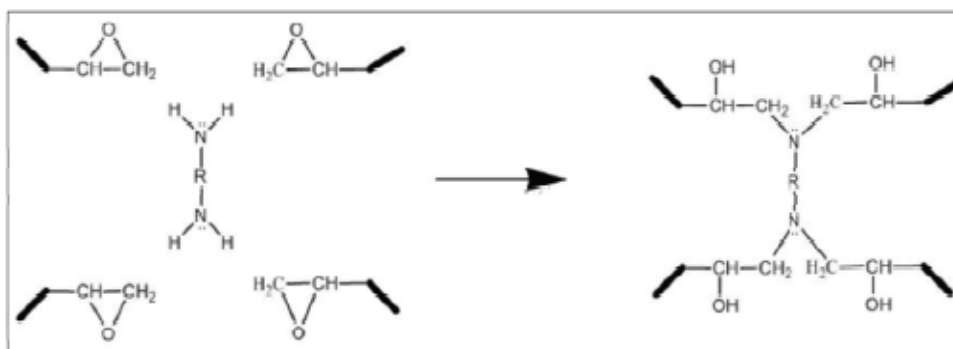
4.4.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Αν και αναπτύχθηκαν ευρέως κατά τον Δεύτερο Παγκόσμιο πόλεμο, οι εποξειδικές ρητίνες έγιναν εμπορικά διαθέσιμες κατά το 1950, προσφέροντας υψηλή απόδοση σε υψηλές θερμοκρασίες και διαβρωτικά περιβάλλοντα. Λόγω των ιδιοτήτων τους, βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή στη βιομηχανία και μια από τις πιο διαδεδομένες εφαρμογές τους είναι η χρήση τους ως μήτρες στα σύνθετα υλικά.

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην κατηγορία των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και χαρακτηρίζονται από την παρουσία του οξιρανικού δακτυλίου. Ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων που βρίσκονται παρόντες στο μόριο, οι εποξειδικές ρητίνες χωρίζονται σε διδραστικές (δύο οξιρανικοί δακτύλιοι), ή πολυδραστικές (τρεις ή περισσότεροι δακτύλιοι). Ο οξιρανικός δακτύλιος αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα άλλων οργανικών ενώσεων. Για την ένωση δύο μορίων στα άκρα των οποίων υπάρχει η συγκεκριμένη ομάδα, απαιτείται ένα τρίτο μόριο που ουσιαστικά χρησιμοποιείται ως συνδετικός κρίκος, έτσι ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Το τρίτο αυτό μόριο ονομάζεται σκληρυντής και συνήθως είναι κάποιος διδραστικός ανυδρίτης ή αμίνη. Επίσης, χρησιμοποιούνται και άλλες χημικές ουσίες που ονομάζονται εκκινητές, για να ξεκινήσει ομαλότερα η διαδικασία της αντίδρασης. Οι εποξειδικές ρητίνες που κυκλοφορούν στο εμπόριο αποτελούνται συνήθως από μίγματα μακρομορίων που φέρουν στα άκρα τους τον οξιρανικό δακτύλιο, περιέχουν αρωματικούς δακτυλίους και συνοδεύονται από συστήματα σκληρυντών και εκκινητών. Στην εικόνα 4.2 φαίνεται ένα διδραστικό μακρομόριο και ένας εκκινητής (διαμίνη). Στα άκρα του μακρομορίου διακρίνονται οι δύο οξιρανικοί δακτύλιοι. Στην εικόνα 4.3 παρουσιάζεται η αντίδραση της διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους των μακρομορίων.

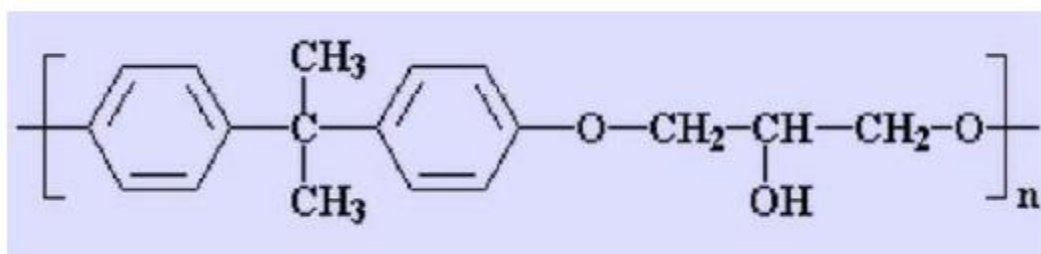


Εικόνα 4.2 Διδραστικό μόριο και εκκινητής (διαμίνη)



Εικόνα 4.3 Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης διαμίνης με τους οξηρανικούς δακτυλίους Μακρομορίων

Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούνται από αλυσίδες που έχουν τουλάχιστον δύο επόξυ-ομάδες.



Εικόνα 4.4 Μοριακή δομή Εποξειδικής Ρητίνης.

Από πλευράς σύστασης οι εποξειδικές ρητίνες μπορεί να στερεές ή ρευστές. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες είναι άκαμπτα άμορφα στερεά που μοιάζουν με γυαλί. Βασικό χαρακτηριστικό της αντίδρασης πολυμερισμού είναι η αύξηση της θερμοκρασίας που πραγματοποιείται στο μίγμα της ρητίνης με τα διάφορα πρόσθετα. Με την έκλυση θερμότητας η αντίδραση πολυμερισμού χαρακτηρίζεται εξώθερμη. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες παρέχουν σκληρή και αμετάβλητη αντίσταση τριβής και πολύ καλή χημική αντίσταση. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα των στερεών εποξειδικών ρητινών σε σχέση τις υγρές ρητίνες είναι η εύκολη επεξεργασία τους, η μηχανική αντοχή, η υψηλή χημική αντίσταση και το άριστο κολλώδες. Ένας σημαντικός αριθμός εποξειδικών ρητινών είχε ως αποτέλεσμα το γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης και την ευρεία σε έκταση χρήση τους. Οι κυριότερες ιδιότητες των υγρών εποξειδικών ρητινών είναι οι παρακάτω:

- Χαμηλή υδροσκοπικότητα, καλή διαστατική σταθερότητα και ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση ύδατος, οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών. Είναι υγρά με χαμηλό ιξώδες, όπως και τα μίγματά τους με πρόσθετα (πλαστικοποιητές, σκληρυντές), με αποτέλεσμα την εύκολη κατεργασία τους.
- Η επεξεργασία των ρητινών είναι εύκολη και γρήγορη για θερμοκρασίες από 50°C μέχρι 1500°C και εξαρτάται από την εκλογή του πρόσθετου.
- Υψηλές μηχανικές ιδιότητες που μπορεί να οφείλονται στη μικρή συστολή τους, έτσι μειώνεται η παρουσία τάσεων.

- Άριστη ηλεκτρική μόνωση.
- Υψηλή δύναμη συγκόλλησης. (Στην σύγχρονη τεχνολογία πλαστικών είναι από τις μεγαλύτερες που έχουν παρατηρηθεί). Αυτή η ιδιότητα αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα για τις πολλές εφαρμογές.
- Ποικιλία εφαρμογών. Οι βασικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται κάθε φορά ανάλογα με τις απαιτήσεις της συγκεκριμένης εφαρμογής. (Ανάμειξη με κάποιο πρόσθετο της επιλογής μας, χρήση τροποποιητικών και συνθέσεων).
- Καλή χημική αντίσταση που εξαρτάται από το πρόσθετο που χρησιμοποιείται. Συνολικά οι εποξειδικές ρητίνες έχουν πολύ υψηλή αντίσταση στα καυστικά και καλή μέχρι άριστη στα οξέα.
- Μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό και κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους. Αυτή η μικρή συστολή είναι ένα μεγάλο πλεονέκτημα για τις εποξειδικές ρητίνες.

Μειονεκτήματα:

- Η σχετικά μικρή θερμική αντοχή (αποσύνθεση στους 200°C).
- Η δυσχέρεια απομάκρυνσής τους από τα καλούπια κατεργασίας.
- Το μέσο έως υψηλό κόστος.
- Σε αντίθεση με τις πολυεστερικές όπου τα αντιδρώντα της χημικής ένωσης υπάρχουν ήδη και απλά ο καταλύτης επιταχύνει τη διαδικασία, στην περίπτωση της εποξειδικής ρητίνης, τα συστατικά Α και Β είναι τα αντιδρώντα και γι' αυτό είναι απαραίτητη η ακριβής ανάμειξή τους κατά βάρος. Αν δεν αναμειχθούν με τη σωστή αναλογία, κάποιο θα βρίσκεται σε περίσσεια και το σύνθετο υλικό που θα προκύψει θα έχει κατώτερες από τις αναμενόμενες μηχανικές ιδιότητες.

Άλλες εποξειδικές ρητίνες είναι :

- Διγλυκοδυλαιθέρας της διφαινόλης Α (DGEBA) ,
- Τετραγλυκιδυλαιθέρας της διανυλίνης (TGMDA) ,
- Εποξειδική φαινολοκρεζολικής νεολάκης
- Κυκλοαλειφατικές εποξειδικές (CA)

4.4.2 Παραγωγή και σκλήρυνση εποξειδικής ρητίνης

Οι συνηθέστερες εποξειδικές ρητίνες παράγονται από την αντίδραση επιχλωρυδρίνης και διφαινόλης Α, όπου παράγονται διγλυκιδυλαιθέρες της διφαινόλης Α. Οι εποξειδικές ρητίνες τελικά μετατρέπονται σε θερμοσκληρυνμένο προϊόν με την προσθήκη ενός «σκληρυντή» και μπορούν να πολυμερισθούν από ένα ευρύ φάσμα σκληρυντών. Η επιλογή του κατάλληλου σκληρυντή εξαρτάται από τις τεχνικές εφαρμογές, τον απαιτούμενο «χρόνο ζωής σε δοχείο» (pot life), τις συνθήκες σκλήρυνσης και τις επιδιωκόμενες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες. Στην πράξη τα διάφορα συστήματα εποξειδικής ρητίνης – μέσω σκλήρυνσης τροποποιούνται συνήθως με διάφορα πρόσθετα, τα οποία μπορεί να είναι αδρανή ή δραστικά, δηλαδή να αντιδρούν με την εποξυ-ομάδα.

Υπάρχει μια μεγάλη ομάδα εταιρειών που αγοράζει πρώτες ύλες από τους κυρίως παραγωγούς και κατόπιν συνθέτουν (αναμιγνύουν, τροποποιούν) εποξειδικά συστήματα από αυτές τις πρώτες ύλες. Οι εταιρείες αυτές είναι γνωστές σαν «formulators» και

μπορούν με χιλιάδες τρόπους να τροποποιήσουν τα εποξειδικά: με την προσθήκη ορυκτών πληρωτικών (π.χ. τάλκης, οξείδιο πυριτίου, σκόνη αλουμινίου, ανθρακικό ασβέστιο, καολίνης, μίκα, μπεντονίτης, πυριτικό αλουμίνιο, πυριτικό μαγνήσιο κλπ), με τη προσθήκη πλαστικοποιητών (plasticizers) για τη βελτίωση της ευκαμψίας του υλικού και την αύξηση του συγκολλητικού δεσμού, μειωτών ιξώδους - αραιωτικών (diluent, extenders), επιταχυντών, βελτιωτικών πρόσφυσης κλπ. Οι τροποποιήσεις αυτές μπορούν να μειώσουν το κόστος και να βελτιώσουν την εκτέλεση του έργου. Ευρύτερη εφαρμογή έχουν τα αραιωτικά και τα πληρωτικά υλικά.

Τα αραιωτικά υλικά, που μπορεί να είναι δραστικά ή αδρανή, ενώ μειώνουν το ιξώδες πολλών εμπορικών εποξειδικών ρητινών με πολύ μεγάλο ιξώδες. Τυπικό παράδειγμα δραστικού αραιωτικού αποτελεί ο φθαλικός διβουτυλεστέρας.

Τα πληρωτικά υλικά έχουν ως κύριο σκοπό να αυξήσουν το βάρος και τον όγκο του τελικού προϊόντος και μ' αυτό τον τρόπο να μειωθεί το κόστος. Συνήθως γίνεται διάκριση σε αγώγιμα και μη αγώγιμα πληρωτικά ανάλογα αν αυξάνουν ή όχι την ηλεκτρική αγωγιμότητα της ρητίνης. Οι εποξειδικές ρητίνες δεν είναι εύκαμπτα υλικά και ακόμα και με την προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων πλαστικοποιητή δεν αποκτούν ιδιότητες που να προσεγγίζουν ιδιότητες συνηθισμένων ελαστομερών. Ο σημαντικότερος λόγος για τον οποίο προστίθενται οι πλαστικοποιητές, είναι η ελάττωση του έμφυτου εύθραυστου των εποξειδικών ρητινών. Το αποτέλεσμα της προσθήκης του πλαστικοποιητή είναι η αύξηση της δυνατότητας παραμόρφωσης και γι' αυτόν τον λόγο πολλά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν.

4.5. Εφαρμογές εποξειδικών ρητινών

Τα εποξειδικά βρίσκουν αξιόλογη χρήση σε εφαρμογές όπως:

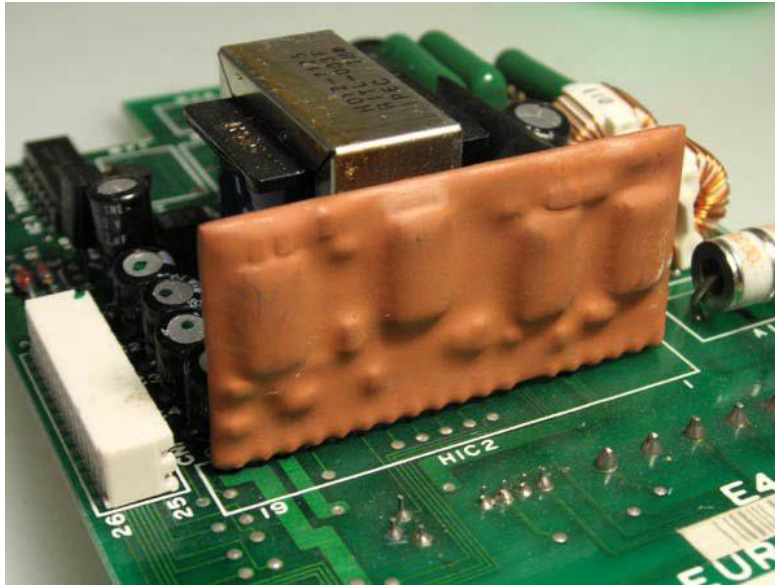
Χρώματα και επικαλυπτικά: Η ευρύτερη εφαρμογή των εποξειδικών ρητινών γίνεται στον τομέα των επικαλυπτικών με καλές ηλεκτρικές ιδιότητες και αντοχή σε χημικά μέσα. Περιλαμβάνονται τα επικαλυπτικά σε μορφή σκόνης για πλυντήρια, στεγνωτήρια και άλλες ηλεκτρικές συσκευές κουζίνας. Τα επικαλυπτικά με βάση τα εποξειδικά σε σκόνη, που η συγκόλληση τους γίνεται με τήξη, χρησιμοποιούνται ευρέως για αντιδιαβρωτική προστασία χαλύβδινων σωλήνων και εξαρτημάτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία ελαίων και αερίων, σε σωληνώσεις (χαλύβδινες) για τη μεταφορά πόσιμου νερού, σε ράβδους οπλισμού σκυροδέματος κλπ. Εποξειδικά επικαλυπτικά χρησιμοποιούνται επίσης ευρέως ως αστάρια για τη βελτίωση της πρόσφυσης των θαλασσίων χρωμάτων και της αυτοκινητοβιομηχανίας. Μεταλλικά δοχεία κονσέρβας και άλλα δοχεία για τρόφιμα, όπως π.χ. τομάτες που είναι όξινες συνήθως επικαλύπτονται με εποξειδικά για να αποτραπεί η διάβρωση τους. Οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται επίσης για δάπεδα υψηλών απαιτήσεων και για διακοσμητικά δάπεδα.

Συγκολλητικά: Τα εποξειδικά συγκολλητικά ανήκουν στα συγκολλητικά εκείνα που ονομάζονται «δομικά συγκολλητικά» (που περιλαμβάνουν επίσης πολυουρεθάνες, ακρυλικά, κυανοακρυλικά κλπ.). Τα υψηλών απαιτήσεων αυτά εποξειδικά χρησιμοποιούνται στην κατασκευή αεροσκαφών, αυτοκινήτων, ποδηλάτων κλπ όπου απαιτούνται υψηλές αντοχές πρόσφυσης.

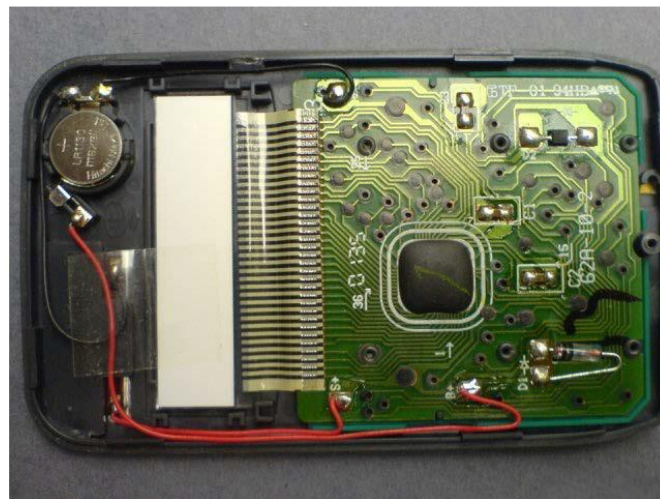
Τα εποξειδικά συγκολλούν ξύλο, μέταλλο, γυαλί, πέτρα και κάποια πλαστικά. Μπορεί να είναι εύκαμπτα ή δύσκαμπτα, διαφανή ή αδιαφανή/έγχρωμα, σκληρυνόμενα γρήγορα ή πολύ αργά και είναι γενικώς ασυγκρίτως καλύτερα από τα κοινά συγκολλητικά όσον αφορά την αντίστασή τους στη θερμότητα και στα χημικά.

Βιομηχανικά εργαλεία παραγωγής και σύνθετα υλικά: Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται για την παραγωγή καλουπιών, μοντέλων, αντικολλητικών φύλλων, στη χύτευση και στη βιομηχανική παραγωγή βοηθημάτων. Τα εποξειδικά χρησιμοποιούνται επίσης στην παραγωγή στοιχείων ενισχυμένων με ίνες ή από σύνθετα υλικά. Είναι πιο ακριβά από τις πολυεστερικές ρητίνες και τις ρητίνες από βινυλεστέρα, αλλά γενικώς παράγουν ισχυρότερα και πιο ανθεκτικά στη θερμοκρασία σύνθετα υλικά.

Ηλεκτρικά και ηλεκτρονικά συστήματα: Οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται στη βιομηχανία των ηλεκτρονικών, σε κινητήρες, γεννήτριες, μετασχηματιστές, στον εξοπλισμό διανομής μεγάλων ηλεκτρικών φορτίων, στους μονωτήρες μετασχηματιστών και στους μονωτήρες. Οι εποξειδικές ρητίνες είναι εξαιρετικοί ηλεκτρικοί μονωτές και προστατεύουν τα ηλεκτρικά στοιχεία από μικρά κυκλώματα, σκόνη και υγρασία.



Εικόνα 4.5 Ένα υβριδικό κύκλωμα ενσωματωμένο σε εποξειδική ρητίνη πάνω σε τυπωμένη πλακέτα.



Εικόνα 4.6 Το εσωτερικό ενός υπολογιστή τσέπης. Ο σκουρόχρωμος όγκος εποξειδικής ρητίνης στο κέντρο, καλύπτει το τσιπ του επεξεργαστή.

Ναυτιλιακές εφαρμογές: Τα εποξειδικά πωλούνται σε καταστήματα σιδηρικών, σε σετ δύο συστατικών. Μπορεί όμως να πωλούνται σε καταστήματα με ναυτιλιακά είδη για θαλάσσιες εφαρμογές. Τα εποξειδικά δεν χρησιμοποιούνται ως εξωτερική στρώση ενός σκάφους γιατί επηρεάζονται από τις UV ακτίνες. Συνήθως χρησιμοποιούνται κατά την επισκευή και συναρμολόγηση σκαφών, και κατόπιν επικαλύπτονται από ένα πολυουρεθανικό χρώμα ή βερνίκι θαλάσσης που παρέχουν UV προστασία.

Αεροδιαστημικές εφαρμογές: Στην αεροδιαστημική βιομηχανία, οι εποξειδικές ρητίνες εφαρμόζονται ως το υλικό της δομικής μήτρας το οποίο μετά ενισχύεται με ίνες, όπως υάλου, άνθρακος, Kevlar και βορίου. Επίσης χρησιμοποιούνται ως δομική κόλλα.

5. Πειραματική μελέτη σύνθετων υλικών εποξειδικής ρητίνης- TiO₂

5.1 Πρώτες ύλες δοκιμών

5.1.1. TiO₂

Χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικά υλικά:

1) TiO₂

Εταιρεία: MERCK

Κωδικός: 1.00808.1000

Καθαρότητα: > 99,0%

Μέγεθος κόκκων: 200-500nm

Προσμίξεις: Ουσίες διαλυτές σε H₂O ≤ 0,5%

Ουσίες διαλυτές σε αραιό υδροχλωρικό οξύ ≤ 0,5%

SO₄²⁻ ≤ 0,05%

Pb ≤ 0,005%

Fe ≤ 0,05%

Μοριακή μάζα: 79.87 g/mol

2) TiO₂

Εταιρεία: MERCK

Κωδικός: 637262 - 25G

Καθαρότητα: > 99,5%

Μέγεθος κόκκου: < 100nm

Μοριακή μάζα: 79.87 g/mol

5.1.2. Εποξειδική ρητίνη

Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως μήτρα (matrix) του σύνθετου υλικού που κατασκευάσαμε είναι η εποξειδική ρητίνη Eroxol 2847 της εταιρίας Neotex. Η συγκεκριμένη ρητίνη αποτελείται από 2 συστατικά και τα δύο σε ρευστή μορφή. Το συστατικό A είναι η καθαρή ρητίνη ενώ το συστατικό B είναι ένας σκληρυντής που όταν αναμιχθεί με το συστατικό A οδηγεί στην πλήρη στερεοποίηση του συστήματος μετά το πέρας μίας εβδομάδας. Η αναλογία ανάμειξης των δύο συστατικών είναι 100 A: 58 B. Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά αυτής της ρητίνης όπως αναγράφονται και στην ιστοσελίδα της κατασκευάστριας εταιρίας.

Εποξειδική ρητίνη Eroxol 2847

Μορφή μείγματος: διαφανές, ελαφρώς πορτοκαλί

Πυκνότητα: 1,09 g/cm³

Δοσολογία κατά βάρος: 100A: 58B

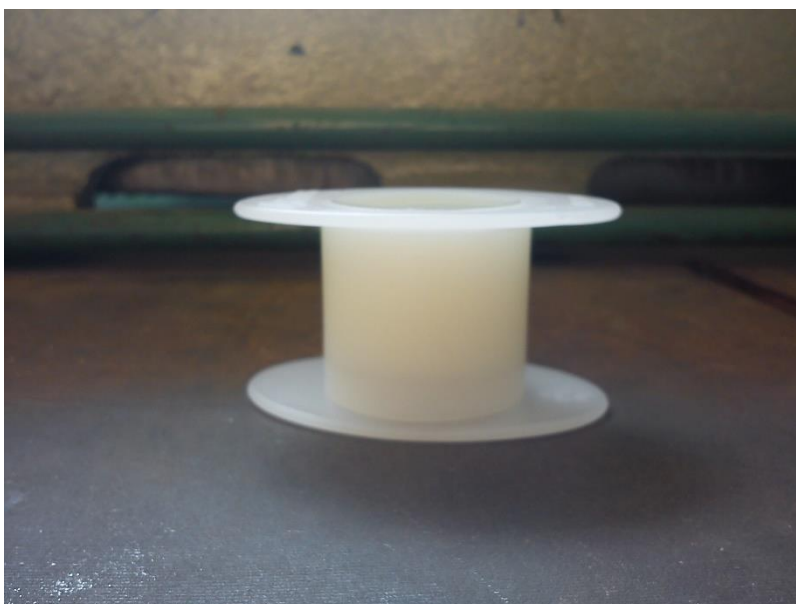
Χρόνος σκλήρυνσης στους 25°C: περίπου 3 ώρες

Χρόνος πλήρης σκλήρυνσης: 7 ημέρες
Αντοχή σε εφελκυσμό (DIN 53452): 38 N/ mm²
Αντοχή σε κάμψη (DIN 53452): 80 N/ mm²
Αντοχή σε θλίψη (DIN 53452): 82 N/ mm²

5.2 Διαδικασία ανάμειξης- παραγωγή σύνθετου υλικού

Η παρασκευαστική διαδικασία των δοκιμών έλαβε χώρα στο εργαστήριο Γενικής Χημείας Α3 του Ε.Μ.Π. Κατασκευάστηκαν δοκίμια σε 2 φάσεις. Κατά την πρώτη φάση κατασκευάστηκαν δοκίμια αποκλειστικά από εποξειδική ρητίνη αλλά και δοκίμια με διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης TiO_2 σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης. Τα ποσοστά TiO_2 στα δοκίμια που κατασκευάστηκαν ήταν 0,1%, 1% και 5% κατά βάρος. Στη δεύτερη φάση κατασκευάστηκαν δοκίμια με πληρωτικό μέσο TiO_2 (με συνολικό ποσοστό πρόσμιξης 0,1% κατά βάρος) με μέγεθος κόκκων της τάξης μεγέθους μmicro (200-500nm), nano (<100nm) και μίγμα μmicro και nano , σε μήτρα επίσης εποξειδικής ρητίνης.

Σε προπαρασκευαστικό επίπεδο είχαν επιλεγεί τα πλαστικά κυλινδρικά δοχεία που θα χρησιμοποιούνταν ως καλούπια για το ρευστό μείγμα που θα κατασκευαζόταν στη συνέχεια. Είχαν διάμετρο 29mm και ύψος 20mm, ενώ η χωρητικότητά τους σε ρητίνη υπολογίστηκε 19 γραμμάρια.



Εικόνα 5.1 Πλαστικό καλούπι για τη στερεοποίηση του υλικού

Η διαδικασία παρασκευής των δοκιμών που αποτελούνται μόνο από ρητίνη περιγράφεται στη συνέχεια σε μορφή βημάτων:

1. Η παρασκευή της ρητίνης που χρησιμοποιήθηκε γίνεται με την ανάμιξη δύο συστατικών Α και Β σε αναλογία που δίνεται απ' τον κατασκευαστή. Σε πρώτο στάδιο λοιπόν, έγινε ο υπολογισμός της ακριβούς ποσότητας του συστατικού Α και του συστατικού Β της χρησιμοποιούμενης ρητίνης. Η συνολική ποσότητα της χρησιμοποιούμενης ρητίνης για 2 δοκίμια ήταν 40gr, υπολογίζοντας και κάποιες τυχόν απώλειες στο δοχείο ανάδευσης. Έτσι, σύμφωνα με την αναλογία σε γραμμάρια συστατικού Α και Β που δίνει ο κατασκευαστής της ρητίνης, χρειάστηκαν για κάθε

δοκίμιο 25,64 γραμμάρια από το συστατικό Α και 14,36 γραμμάρια από το συστατικό Β (σκληρυντής).

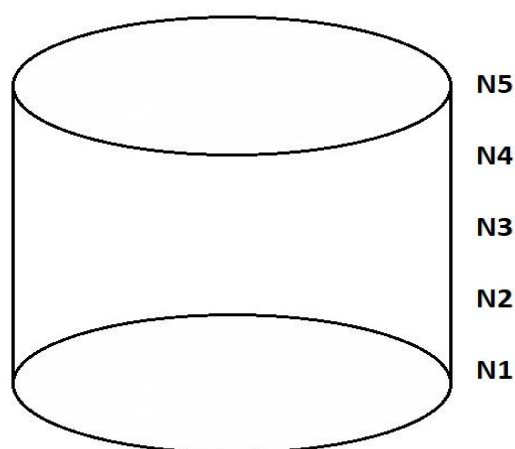
2. Στη συνέχεια, έγινε η ανάδευση δια χειρός των συστατικών Α και Β σε γυάλινο δοχείο για 2 λεπτά με μεταλλικό εργαλείο.
3. Έπειτα το δοχείο τοποθετήθηκε στο λουτρό υπερήχων, για περαιτέρω ανάδευση, για 5 λεπτά.
4. Τελευταίο στάδιο ήταν η τοποθέτηση του μείγματος στο πλαστικό καλούπι και η φύλαξη του σε σημείο, όπου δεν θα ερχόταν σε άμεση επαφή με τις ακτίνες του ηλίου, ώστε η πήξη του να επέλθει σταθερά σε συνθήκες περιβάλλοντος. Η διαδικασία στερεοποίησης της ρητίνης διήρκησε περίπου επτά ημέρες.

Η διαδικασία κατασκευής των δοκιμών σύνθετου υλικού εποξειδικής ρητίνης- TiO_2 σε μορφή βημάτων:

1. Σε πρώτο στάδιο πραγματοποιήθηκε ο ακριβής υπολογισμός των ποσοτήτων ρητίνης και διοξειδίου του τιτανίου που επρόκειτο να χρησιμοποιηθούν. Η ποσότητα του διοξειδίου του τιτανίου υπολογίστηκε σύμφωνα με το επιθυμητό ποσοστό πρόσμιξης του TiO_2 κατά βάρος.
2. Στη συνέχεια προστέθηκε σε ένα δοκιμαστικό γυάλινο δοχείο η υπολογισμένη ποσότητα του συστατικού Α της ρητίνης και η ποσότητα του διοξειδίου του τιτανίου, στα οποία έγινε ανάδευση με το χέρι για δυο λεπτά με ειδικό μεταλλικό εργαλείο.
3. Έπειτα τοποθετήθηκε το γυάλινο δοχείο με το μείγμα στο λουτρό υπερήχων για πέντε λεπτά.
4. Μετά το πέρας του παραπάνω χρόνου, προστέθηκε στο δοχείο και η υπολογισμένη ποσότητα του συστατικού Β της ρητίνης. Ακολούθησε και πάλι ανάδευση με το χέρι και ανάδευση στο λουτρό υπερήχων για 2 και 3 λεπτά αντίστοιχα.
5. Τελικό στάδιο της κατασκευής των δοκιμών ήταν η τοποθέτηση του μείγματος σε καλούπια.
6. Στη συνέχεια τα καλούπια στερεώθηκαν σε αυτοσχέδιο μηχανισμό, ο οποίος για περίπου 24 ώρες τα περιέστρεφε με αργή ταχύτητα αποτρέποντας, όσο το δυνατόν, την ανομοιόμορφη κατανομή του υλικού πρόσμιξης λόγω βαρύτητας. (Το συγκεκριμένο βήμα της διαδικασίας προστέθηκε στη συνολική διαδικασία μόνο στη δεύτερη φάση κατασκευής δοκιμών, κατά την οποία συμπεριλάβαμε νανοσωματίδια TiO_2 .)
7. Τα καλούπια στη συνέχεια φυλάσσονταν σε σκιερό μέρος για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από μια βδομάδα ώστε να ολοκληρωθεί η στερεοποίηση τους και τελικά το στερεοποιημένο υλικό να εξαχθεί από τα καλούπια.

Στη συνέχεια, τα δοκίμια αυτά στάλθηκαν σε εξωτερικά συνεργαζόμενο εργαστήριο ώστε με χρήση τόννου να γίνει η κοπή τους σε λεπτές στρώσεις-φέτες, πάχους περίπου 3mm. Αυτές οι λεπτές στρώσεις του σύνθετου υλικού θα ήταν οι προς μέτρηση φέτες στα όργανα διηλεκτρικών μετρήσεων, διαδικασία η οποία θα αναλυθεί στην επόμενη ενότητα του κεφαλαίου. Πρέπει να σημειωθεί ότι από κάθε κυλινδρικό δοκίμιο ελήφθησαν πέντε

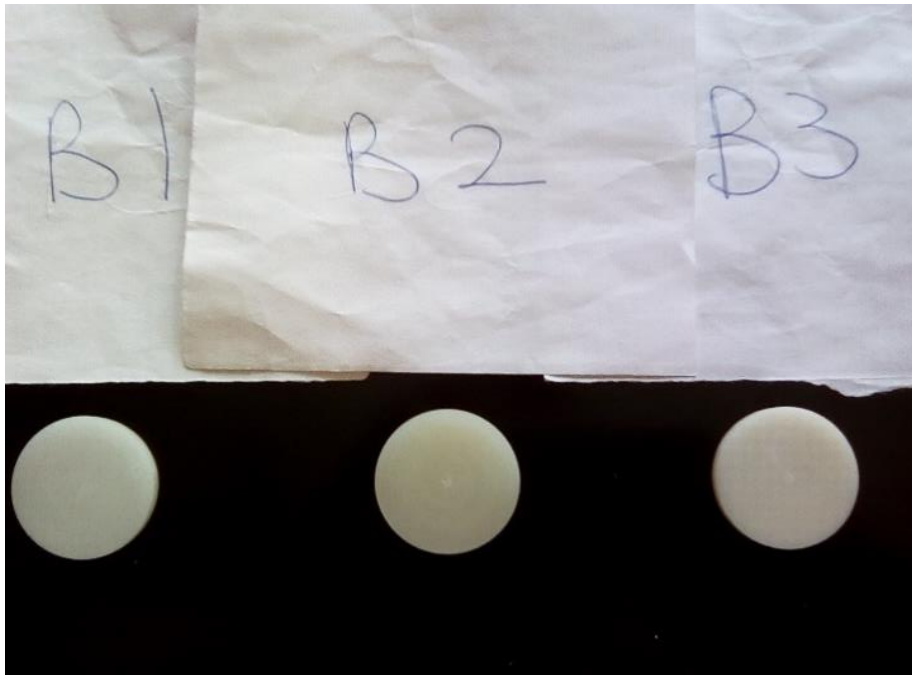
δοκίμια - φέτες, τα οποία ονομάστηκαν με σειρά προς τη βάση N5,N4,N3,N2,N1. Από αυτά, τα δοκίμια N5 στην κορυφή του κυλίνδρων κρίθηκαν ακατάλληλα για πειραματική επεξεργασία αφ' ενός επειδή πολλά από αυτά περιείχαν εγκλείσματα αέρα, αφετέρου επειδή από αυτό το σημείο της κορυφής (N5) γινόταν η στήριξη του κάθε κυλινδρικού δοκιμίου, στο μηχάνημα κοπής, με αποτέλεσμα το πάχος τους να είναι αρκετά μεγαλύτερο του πάχους των υπόλοιπων δοκιμίων – φετών. Επίσης από τα δοκίμια της πρώτης φάσης κρίθηκε βέλτιστο να χρησιμοποιηθούν μόνο τα μεσαία δοκίμια (N2 και N3) τα οποία και θα είχαν την καλύτερη κατανομή του πληρωτικού μέσου.



Εικόνα 5.2 Σχεδιάγραμμα κοπής δοκιμίων –φετών από το κάθε κυλινδρικό δοκίμιο.



Εικόνα 5.3 Πλαστικά καλούπια κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης του υλικού.

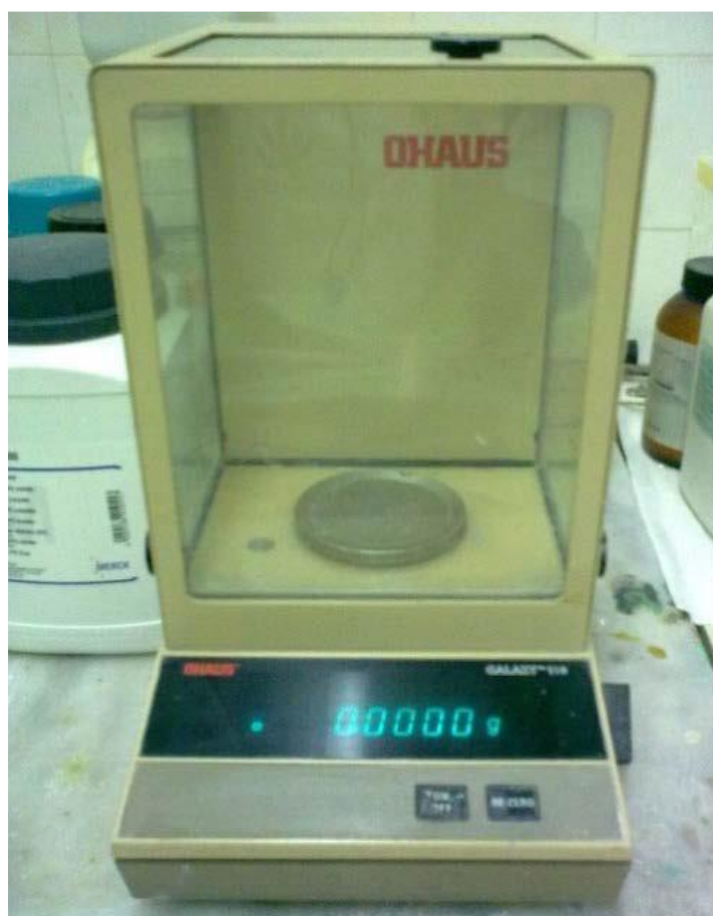


Εικόνα 5.4 Δοκίμια – φέτες διαφορετικού μεγέθους κόκκων TiO_2 με συνολικό ποσοστό πρόσμιξης 0,1% κατά βάρος σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης, σε τελική μορφή μετά τη διαδικασία κοπής του κυλινδρικού στερεοποιημένου δοκιμίου.
B1 (micro), B2(nano), B3(micro - nano)

5.3. Όργανα μετρήσεων

5.3.1. Ζυγός ακριβείας Ohaus Galaxy 110

Αφού τοποθετούσαμε ένα λεπτό στρώμα αλουμινίου (αλουμινόχαρτο) μέσα στο ζυγό (εικόνα 5.5), με τη βοήθεια ειδικού μεταλλικού εργαλείου εισαγάγαμε σταδιακά κονία στο εσωτερικό της. Ο ψηφιακός μετρητής εμφάνιζε το αποτέλεσμα με ακρίβεια τεσσάρων (4) δεκαδικών. Ο αριθμός 110 στην ονομασία του ζυγού υποδηλώνει την ανώτατη τιμή που δύναται να μετρήσει σε γραμμάρια (gr).



Εικόνα 5.5 Ζυγός Ohaus Galaxy 110

5.3.2 Elma Transsonic T460 (Λουτρό υπερήχων)

Ο λόγος που χρησιμοποιήσαμε το λουτρό υπερήχων ήταν για την καλύτερη ανάδευση του σύνθετου υλικού στα διάφορα στάδια της κατασκευής του. Χρησιμοποιεί κύματα υπερήχων και γι' αυτό η συνήθης χρήση του Elma Transsonic T460 είναι για τον εντατικό καθαρισμό διαφόρων συσκευών και εργαλείων, αλλά και για άλλες εργαστηριακές εφαρμογές. Έχει τη δυνατότητα επιλογής ρύθμισης χρόνου λειτουργίας ή θερμοκρασίας. Εκτός από το κυρίως μέρος του, που είναι η βάση στην οποία βρίσκονται οι διακόπτες για τις διάφορες ρυθμίσεις, αποτελείται επίσης από μια βαθιά μεταλλική λεκάνη στην οποία τοποθετούσαμε το γυάλινο δοχείο με το υλικό μας. Για τη σωστή και ασφαλή λειτουργία του μηχανήματος θα πρέπει η λεκάνη αυτή να περιέχει ποσότητα νερού ίση με τα 2/3 της χωρητικότητάς της.



Εικόνα 5.6 Λουτρό υπερήχων Elma Transsonic T460

5.3.3 HP 4284A Precision LCR Meter (γέφυρα μέτρησης LCR χαμηλών συχνοτήτων)

Χρησιμοποιήσαμε τη γέφυρα μέτρησης LCR για να προσδιορίσουμε τη σύνθετη αντίσταση, ισοδύναμης της χωρητικότητας και της αγωγιμότητας τόσο των δειγμάτων, όσο και του αέρα, για να υπολογιστεί στη συνέχεια η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά των κατασκευασμένων δοκιμών. Το όργανο HP 4284A αποτελεί μία αυτομάτως ισορροπούμενη γενικής χρήσης γέφυρα μέτρησης LCR και είναι κατάλληλο για τον έλεγχο των εισερχόμενων εξαρτημάτων σε μια γραμμή παραγωγής, τον έλεγχο ποιότητας παραγωγής και εργαστηριακή – ερευνητική χρήση. Το HP 4284A χρησιμοποιείται για να μετρήσει τις παραμέτρους του ισοδύναμου LCR κυκλώματος υλικών και διατάξεων ημιαγωγών σε ένα ευρύ φάσμα μεταβλητών συχνοτήτων, από 20Hz έως 1MHz, με πειραματικά σήματα από 5mV ως 40V Vrms. Το HP 4284A παρέχει μετρήσεις χωρητικότητας και συντελεστή απωλειών (Cp-D) με βασική ακρίβεια 0.05% στη χωρητικότητα και 0.0005% στο συντελεστή απωλειών και ανάλυση 6 δεκαδικών ψηφίων σε όλες τις συχνότητες δοκιμής (η ανάλυση του συντελεστή απωλειών είναι 0.000001). Με τη χρήση της κάρτας επικοινωνίας HP-IB η γέφυρα συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή και με κατάλληλο λογισμικό βασισμένο στη γλώσσα προγραμματισμού C δημιουργείται ένα ολοκληρωμένο σύστημα που μπορεί να χαρακτηρίζει πλήρως νέα υλικά με χειρισμό αποκλειστικά από υπολογιστή.

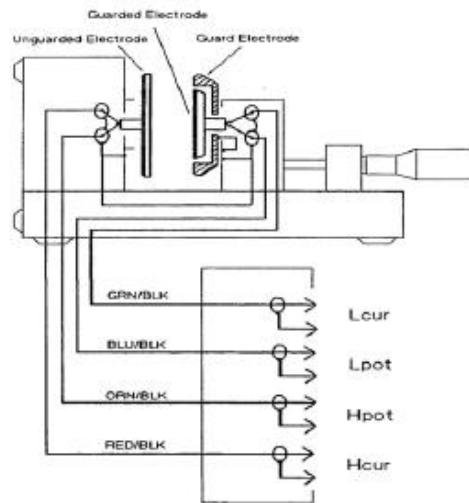


Εικόνα 5.7 Η γέφυρα LCR (1) και ο Η/Υ (2) για τον έλεγχο της

5.3.4. HP 16451B Dielectric Test Fixture (Κελί διηλεκτρικών μετρήσεων στερεών)

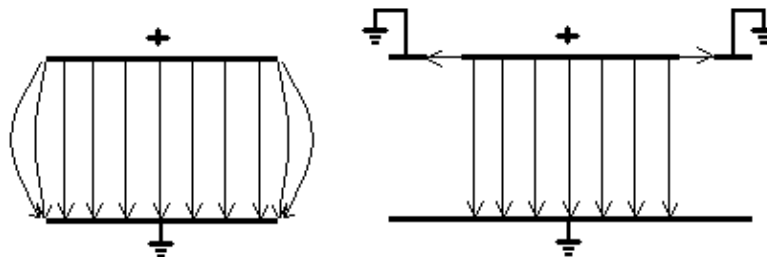
Στο κελί μετρήσεων τοποθετούσαμε το προς μελέτη δισκίο, μετρώντας το πάχος του με τη βοήθεια του βερνιέρου. Το HP 16451B είναι μια δοκιμαστική διάταξη για τη μέτρηση διηλεκτρικών υλικών που συνδέεται με τη γέφυρα LCR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συχνότητες μέχρι 15MHz. Βασικά του στοιχεία είναι δύο μεταλλικές πλάκες (ηλεκτρόδια) που σχηματίζουν έναν πυκνωτή. Συνοδεύεται από τετραπολικά

καλώδια που αντισταθμίζουν τις θερμοκρασιακές μεταβολές στα άκρα τους για θερμοκρασίες μεταξύ 0 και 55°C. Συγκεκριμένα το κελί είναι εξοπλισμένο με ένα τετραπολικό ομοαξονικό καλώδιο (εικόνα 5.8), ηλεκτρόδια προστασίας (guard electrodes) και ένα μικρόμετρο που μετρά την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων με ακρίβεια εκατοστού του χιλιοστού. Το καλώδιο συνδέεται απευθείας στον τετραπολικό ακροδέκτη της γέφυρας LCR και η ρύθμιση μετατρέπεται σε τριπολικού ακροδέκτη στα ηλεκτρόδια προστασίας. Το όργανο συνοδεύεται από ηλεκτρόδια τριών τύπων: ηλεκτρόδια με μεγάλη πλάκα, με μικρή πλάκα και ηλεκτρόδια για δείγματα με εξάχνωση λεπτού μεταλλικού στρώματος.



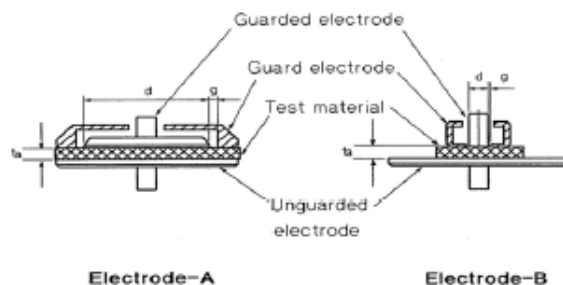
Εικόνα 5.8 Διάγραμμα που δείχνει τον τρόπο σύνδεσης των ακροδεκτών του τετραπολικού καλωδίου με τα ηλεκτρόδια του κελιού.

Σε όλα τα είδη ηλεκτροδίων, το κάτω ηλεκτρόδιο (unguarded electrode) είναι εικονικά γειωμένο μέσω του ακροδέκτη L_p , ενώ στο πάνω ηλεκτρόδιο (guarded electrode) υπάρχει ένας εξωτερικός δακτύλιος που επίσης γειώνεται (guard electrode). Αυτό αποσκοπεί στην επίτευξη σταθερότητας του ηλεκτρικού πεδίου ανάμεσα στις πλάκες, καθώς οι δυναμικές γραμμές που ξεκινούν από την περιφέρεια του προστατευμένου ηλεκτροδίου οδηγούνται στο γειωμένο δακτύλιο και δεν καταλήγουν στο κάτω ηλεκτρόδιο μέσω καμπύλης διαδρομής, για να μην λαμβάνονται υπόψη στις μετρήσεις.



Εικόνα 5.9 Το ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων χωρίς (αριστερά) και με την παρουσία (δεξιά) προστατευτικού δακτυλίου.

Χρησιμοποιήθηκαν τα ηλεκτρόδια τύπου A, που ήταν μεγαλύτερα από τα δισκία. Για αυτό το λόγο ήταν απαραίτητη και η αναγωγή του εμβαδού τους σε αυτό των δοκιμών κατά την επεξεργασία των μετρήσεων που θα ακολουθήσει στην επόμενη ενότητα. Σημειώνουμε ότι στο κελί δεν τοποθετήθηκαν τα ηλεκτρόδια τύπου B, που έχουν μικρότερο εμβαδόν από τα δισκία, διότι τα ηλεκτρόδια εισήγαγαν μεγάλο θόρυβο στα αποτελέσματα μετρήσεων στην περιοχή χαμηλών συχνοτήτων.



Εικόνα 5.10 Τα δύο είδη ηλεκτροδίων του κελιού μετρήσεων



Εικόνα 5.11 Το κελί μετρήσεων



Εικόνα 5.12 Ολόκληρη η διάταξη μέτρησης των διηλεκτρικών μεγεθών στις χαμηλές συχνότητες.

5.3.5. Agilent 4287A RF LCR Meter (γέφυρα μέτρησης LCR υψηλών συχνοτήτων)

Χρησιμοποιήσαμε τη γέφυρα μέτρησης υψηλών συχνοτήτων για να προσδιορίσουμε τη χωρητικότητα του δείγματος, την ωμική αντίσταση και την επαπτομένη απωλειών, ώστε στη συνέχεια να υπολογιστεί η διηλεκτρική σταθερά του υλικού που κατασκευάσαμε. Το όργανο Agilent 4287A αποτελεί μία γέφυρα μέτρησης LCR σε μέρος της περιοχής των ραδιοσυχνοτήτων και πιο συγκεκριμένα μπορεί να πραγματοποιεί μετρήσεις σε ένα εύρος συχνοτήτων από 1MHz μέχρι 3GHz με βήμα 100 kHz. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της ποιότητας και της απόδοσης κατά την παραγωγή συσκευών όπως SMD πηνία και φίλτρα EMI, όπου απαιτείται η μέτρηση της σύνθετης αντίστασης σε υψηλές συχνότητες, αλλά και για ερευνητικές – εργαστηριακές εφαρμογές. Μπορεί να πραγματοποιήσει μετρήσεις 11 παραμέτρων έχοντας χρόνο μέτρησης 9ms. Ο χειρισμός της γίνεται μέσω του υπολογιστή με τον οποίο είναι συνδεδεμένη και διαθέτει μικρή κεφαλή δοκιμών.



Εικόνα 5.13 Γέφυρα υψηλών συχνοτήτων.

5.3.6. Agilent 16453A (Κελί διηλεκτρικών μετρήσεων στερεών).

Στο κελί μετρήσεων τοποθετούσαμε το προς μελέτη δισκίο. Το Agilent 16453A είναι μια δοκιμαστική διάταξη για τη μέτρηση διηλεκτρικών υλικών που συνδέεται με τη γέφυρα LCR και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συχνότητες από 1MHz έως 1GHz. Χρησιμοποιεί για τις μετρήσεις τη μέθοδο παραλλήλων πλακών αφού το προς μέτρηση δισκίο τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια. Η διάμετρος του κάθε ηλεκτροδίου της γέφυρας είναι 6,95 mm.



Εικόνα 5.14 Το κελί διηλεκτρικών μετρήσεων για τις υψηλές συχνότητες. Φαίνεται και το προς μέτρηση δισκίο ανάμεσα στα ηλεκτρόδια του κελιού.



Εικόνα 5.15 Ολόκληρη η διάταξη μέτρησης των διηλεκτρικών μεγεθών στις υψηλές συχνότητες.

5.3.7. Mitutoyo digimatic micrometer 293-812 (Ψηφιακό μικρόμετρο)

Χρησιμοποιήσαμε το ψηφιακό μικρόμετρο για την ακριβή μέτρηση του πάχους των δισκίων που τοποθετήσαμε στη γέφυρα υψηλών συχνοτήτων. Το Mitutoyo digimatic micrometer 293-812 έχει τη δυνατότητα μέτρησης αντικειμένων με πάχος από 0 μέχρι 25 mm με ακρίβεια 3 δεκαδικών ψηφίων. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται το ψηφιακό μικρόμετρο όταν έχει ήδη τοποθετηθεί το προς μέτρηση δισκίο.



Εικόνα 5.16 Ψηφιακό μικρόμετρο Mitutoyo digimatic micrometer 293-812.84

5.4 Διαδικασία διηλεκτρικών μετρήσεων

5.4.1 Διηλεκτρικές μετρήσεις στη γέφυρα χαμηλών συχνοτήτων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δισκία τοποθετήθηκαν στο κελί μετρήσεων ώστε να υπολογιστεί η διηλεκτρική σταθερά τους. Επειδή η διάμετρος των πλακών – ηλεκτροδίων του κελιού (38mm) είναι μεγαλύτερη από αυτή των δισκίων (29 mm) ήταν απαραίτητο να γίνει αναγωγή των εμβαδών τους. Όπως αναφέρθηκε στο πρώτο κεφάλαιο, η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά δίνεται από τον τύπο $\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j \cdot \varepsilon_r''$, όπου $\varepsilon_r' = \kappa' = C / C_0$ και $\varepsilon_r'' = \kappa'' = G / (\omega \cdot C_{po})$. Οι προηγούμενοι τύποι ισχύουν μόνον αν το μετρούμενο υλικό καλύπτει ολόκληρη την περιοχή μεταξύ των πλακών. Στη δική μας περίπτωση όμως το εμβαδόν S_x του μετρούμενου δισκίου είναι μικρότερο από το εμβαδόν $S_{ολ}$ των πλακών, οπότε μια περιοχή του χώρου μεταξύ των πλακών καταλαμβάνεται από αέρα. Επομένως η χωρητικότητα που μετράμε ισοδυναμεί με δύο παράλληλες χωρητικότητες, μία με εμβαδόν S_x που καλύπτει το δισκίο (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς κ' που είναι και η ζητούμενη) και μία με εμβαδόν $S_A = S_{ολ} - S_x$ που περιέχει αέρα (σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς $\varepsilon_r = 1$).

Οι χωρητικότητες αυτές δίνονται αντίστοιχα από τις σχέσεις: $C_x = \kappa' \cdot \varepsilon_0 \cdot \frac{S_A}{d}$ και

$$C_A = \varepsilon_0 \cdot \frac{S_A}{d}$$

όπου d το πάχος του υλικού, και φαίνονται γραφικά στο σχήμα 5.4.1.

Τότε η συνολική μετρούμενη C_p , λόγω παράλληλης σύνδεσης, θα είναι το άθροισμά τους:

$$C_p = C_A + C_x = \varepsilon_0 \cdot \frac{S_A + \kappa' \cdot S_x}{d}, \text{ ενώ η μετρούμενη χωρητικότητα κενού είναι:}$$

$$C_{po} = \varepsilon_0 \cdot \frac{S_A + S_x}{d}$$

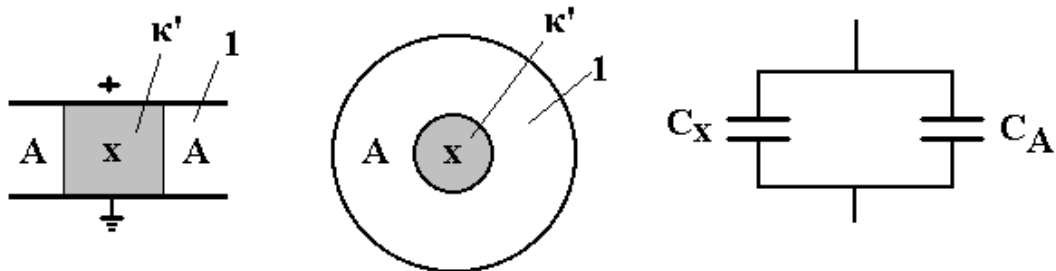
Άρα η υπολογιζόμενη από το σύστημα κελί – γέφυρα LCR σχετική διηλεκτρική σταθερά

$$\text{είναι: } \kappa_m' = \frac{C_p}{C_{po}} = \frac{S_A + \kappa' \cdot S_x}{S_A + S_x}$$

που είναι μικρότερη από την πραγματική τιμή κ' . Για να υπολογιστεί η πραγματική τιμή, η

παραπάνω σχέση μετασχηματίζεται στην: $\kappa' = \kappa_m' + (\kappa_m' - 1) \cdot \frac{S_A}{S_x}$, που δίνει την τιμή της

σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς του υλικού.



Εικόνα 5.17 Πλάγια όψη (αριστερά) και κάτοψη (μέση) πυκνωτή παραλλήλων πλακών που καταλαμβάνονται εν μέρει από διηλεκτρικό (κ') σταθεράς κ' , ενώ το υπόλοιπο τμήμα τους περιέχει αέρα (A). Οι χωρητικότητες του διηλεκτρικού και του αέρα είναι παράλληλες (δεξιά).

Με ανάλογο τρόπο, στη σχέση υπολογισμού του φανταστικού μέρους κ'' θεωρείται ότι η αγωγιμότητα G και η χωρητικότητα κενού C_{po} αναφέρονται στο ίδιο εμβαδό, πράγμα που δεν συμβαίνει στη συγκεκριμένη περίπτωση. Για να ισχύει η σχέση, θα πρέπει αντί της μετρούμενης αγωγιμότητας G να χρησιμοποιηθεί η ισοδύναμη χωρητικότητα G_{eq} που θα είχε το δείγμα αν καταλάμβανε όλη την επιφάνεια μεταξύ των πλακών. Δεδομένου ότι η αγωγιμότητα είναι ανάλογη του εμβαδού S ($G = \sigma \cdot S / d$, όπου σ η ειδική αγωγιμότητα του υλικού), ο λόγος των αγωγιμοτήτων ισούται με το λόγο των εμβαδών και ισχύει:

$$G_{eq} = G \cdot \frac{S_{ολ}}{S_x}$$

οπότε το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς δίνεται από τη σχέση:

$$\kappa'' = \frac{G_{eq}}{\omega \cdot C_{po}}$$

Επομένως, η εφαπτομένη απωλειών δίνεται από τον τύπο: $\tan \delta = \frac{\kappa''}{\kappa'}$.

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν ως εξής: Τοποθετούσαμε το δοκίμιο στο κελί και μετρούσαμε το πάχος του με τη βοήθεια του βερνιέρου που αυτό διαθέτει. Με χρήση της γέφυρας LCR και του ηλεκτρονικού υπολογιστή που είναι κατάλληλα συνδεδεμένος μαζί της παίρναμε μετρήσεις για τα μεγέθη C_p (C_m) και G (G_m) του υλικού σε όλο το φάσμα των διαθέσιμων συχνοτήτων (20Hz – 1MHz).

Οι παράμετροι που ορίζονταν για τις μετρήσεις ήταν:

1. Κλίμακα συχνοτήτων: Λογαριθμική
2. Μετρούμενα μεγέθη: C_p - G (χωρητικότητα - αγωγιμότητα σε παράλληλη σύνδεση)
3. Εύρος συχνοτήτων: $f_{start}=20\text{Hz}$ $f_{stop}=1\text{MHz}$
4. Συνεχής συνιστώσα εφαρμοζόμενης τάσης: bias = 0
5. Χρόνος μεταξύ των μετρήσεων (t_{bm}): 1sec
6. Πλάτος εναλλασσόμενου σήματος: ampl= 2000mV= 2V
7. Integration factor: medium (εσωτερική ρύθμιση του οργάνου).

Όταν ολοκληρωνόταν αυτή η σειρά μετρήσεων, αφαιρούσαμε το δοκίμιο από το κελί, ρυθμίζαμε με τη βοήθεια του βερνιέρου την απόσταση μεταξύ των πλακών να είναι ακριβώς η ίδια με αυτή που είχαν όταν υπήρχε το δοκίμιο, και μετρούσαμε την χωρητικότητα του αέρα (C_{po}). Τέλος, αποθηκεύαμε τις μετρήσεις σε ένα αρχείο. Με αναγωγή των εμβαδών βάσει των παραπάνω τύπων υπολογίσαμε τη μιγαδική σχετική διηλεκτρική σταθερά ($\varepsilon = \kappa^*$), και την εφαπτομένη απωλειών ($\tan \delta$) για κάθε συχνότητα.

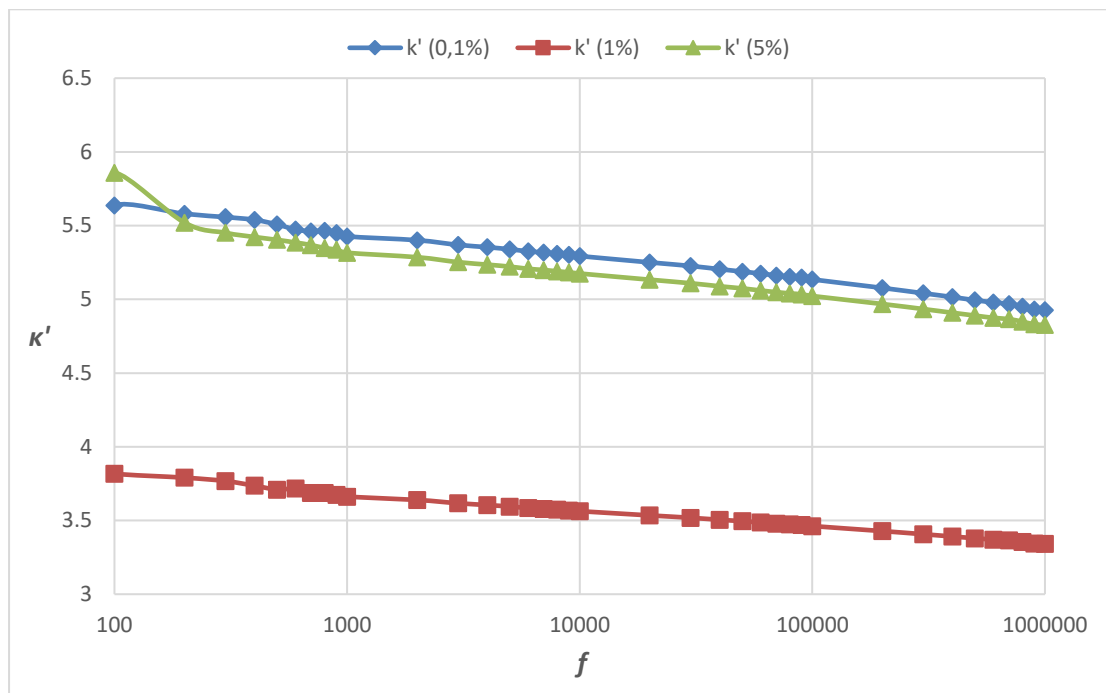
5.4.2 Διηλεκτρικές μετρήσεις στη γέφυρα υψηλών συχνοτήτων

Η λειτουργία της γέφυρας αυτής είναι πολύ πιο απλή σε σύγκριση με τη λειτουργία της γέφυρας χαμηλών συχνοτήτων. Μετά την εισαγωγή του προς μέτρηση δοκιμίου ανάμεσα στα ηλεκτρόδια της γέφυρας, το μηχάνημα υπολογίζει κατευθείαν τη χωρητικότητα του δείγματος (C_p), την ωμική του αντίσταση και την εφαπτομένη απωλειών για εύρος συχνοτήτων από 1MHz έως 1GHz. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι το μηχάνημα δεν εξασφαλίζει μέτρηση για την χωρητικότητα του κενού (C_0) κι έτσι, λανθασμένα, θεωρείται ότι η τιμή της είναι σταθερή σε κάθε μετρούμενη συχνότητα και υπολογίζεται θεωρητικά. Για τον υπολογισμό της διηλεκτρικής σταθεράς (κ') του υλικού χρησιμοποιούνται οι παρακάτω τύποι: $\kappa' = \frac{C_p}{C_0}$ και $C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{S}{d}$ όπου ε_0 είναι η σχετική διηλεκτρική σταθερά του κενού, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m, $S = \pi \cdot R^2$, $R = 3,475mm$ η ακτίνα του ηλεκτροδίου της γέφυρας και $d = 3mm$ το πάχος των δοκιμίων.

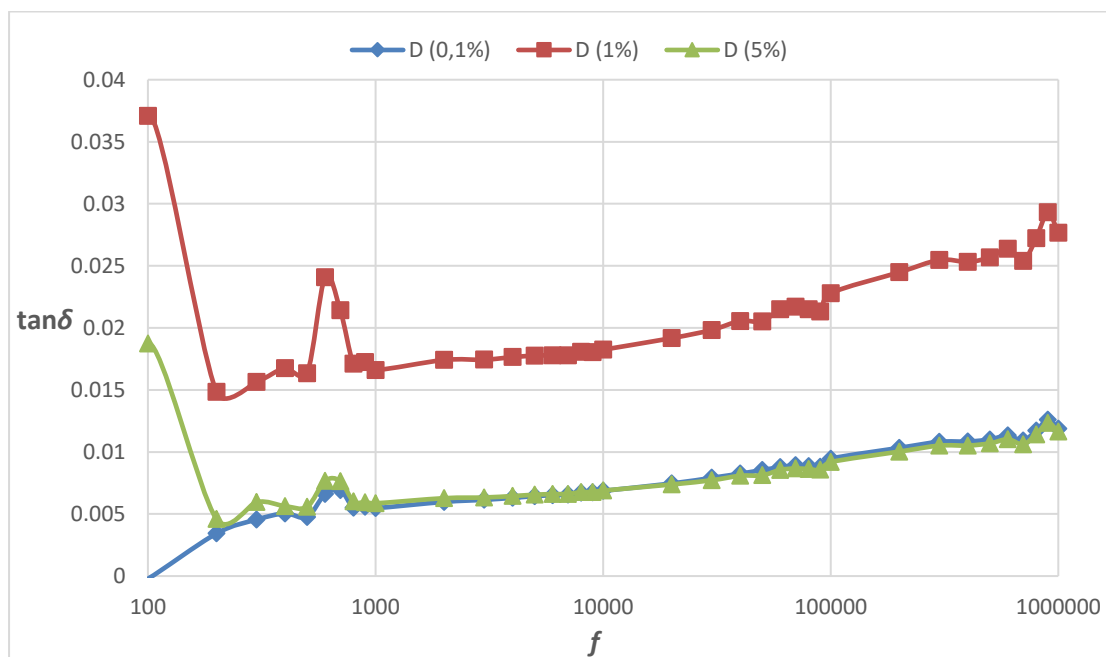
6. Πειραματικά Αποτελέσματα

6.1 Πειραματικά Αποτελέσματα στην περιοχή των Χαμηλών Συχνοτήτων (20Hz-1MHz)

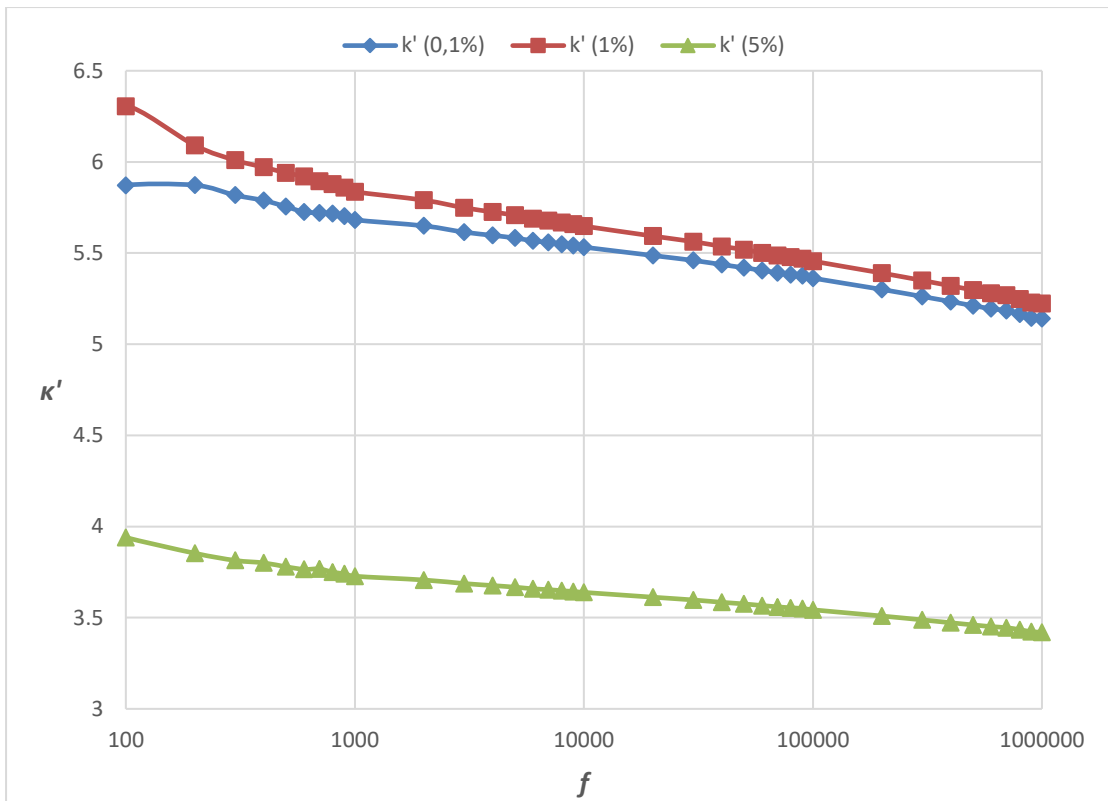
6.1.1 Διαγράμματα και μελέτη δοκιμών μίγματος εποξειδικής ρητίνης και TiO_2 βάσει του κατά βάρος ποσοστού πρόσμιξης TiO_2 .



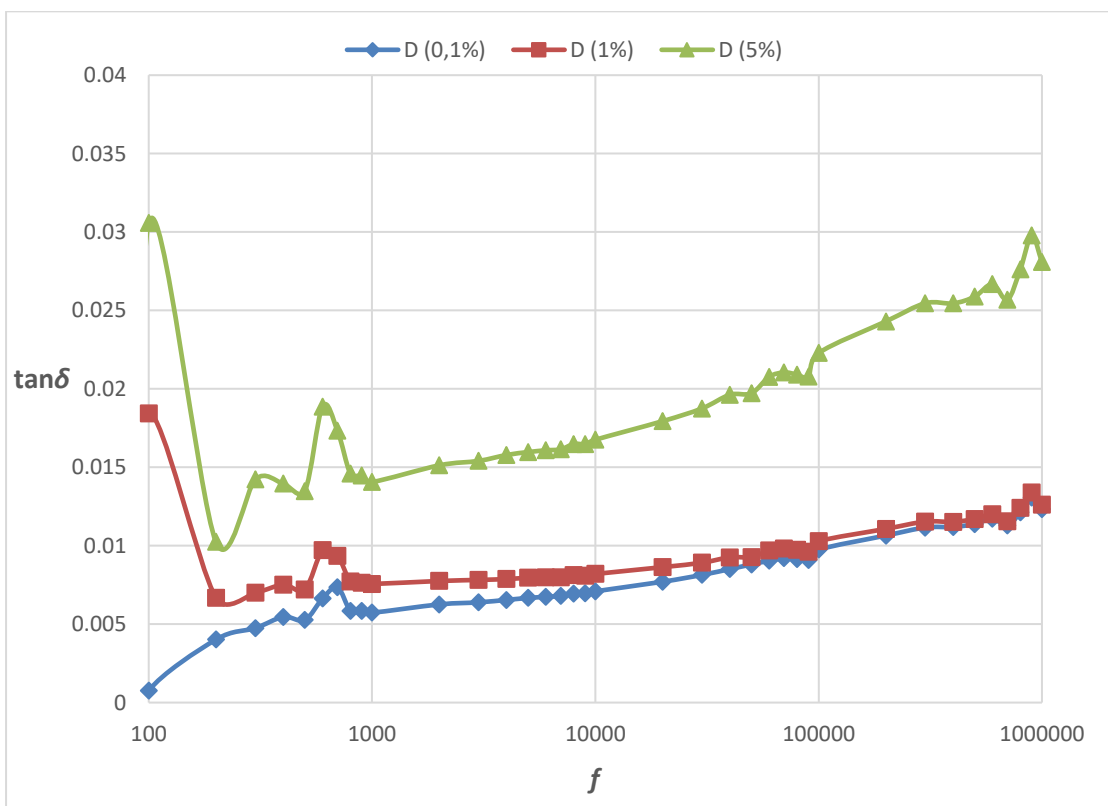
Διηλεκτρική σταθερά των δοκιμών - φετών N_2 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης



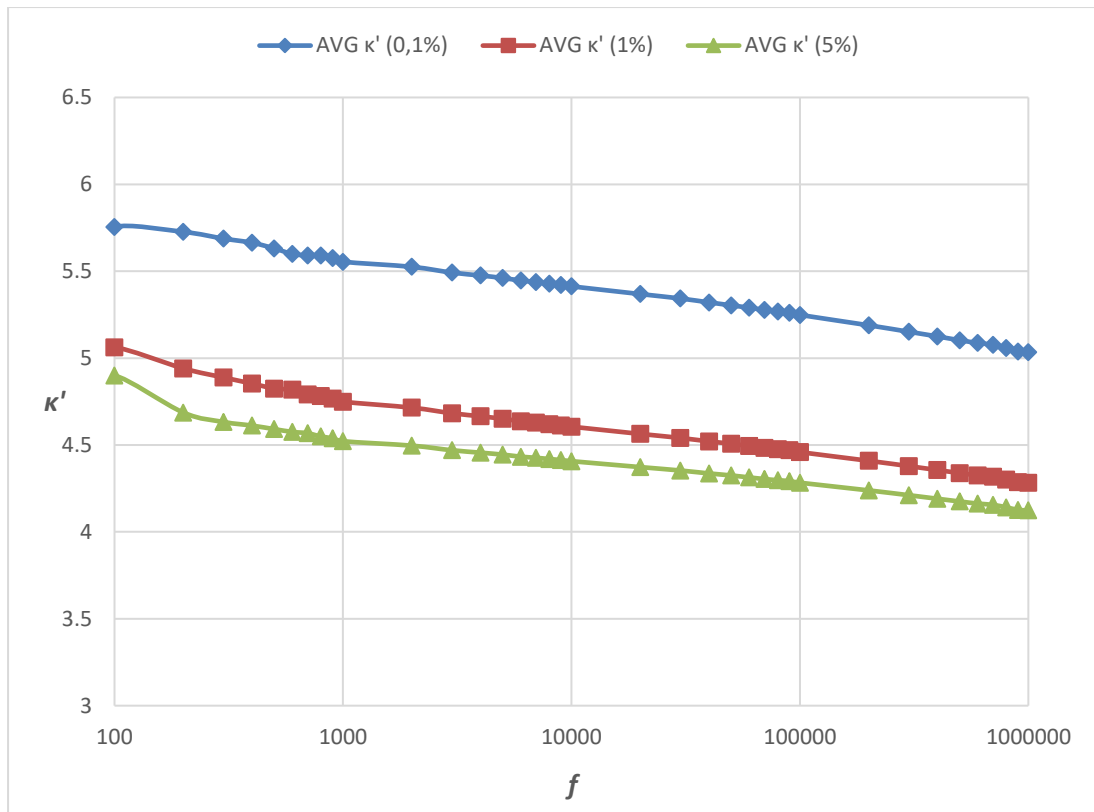
Εφαπτομένη απωλειών των δοκιμών - φετών N_2 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης



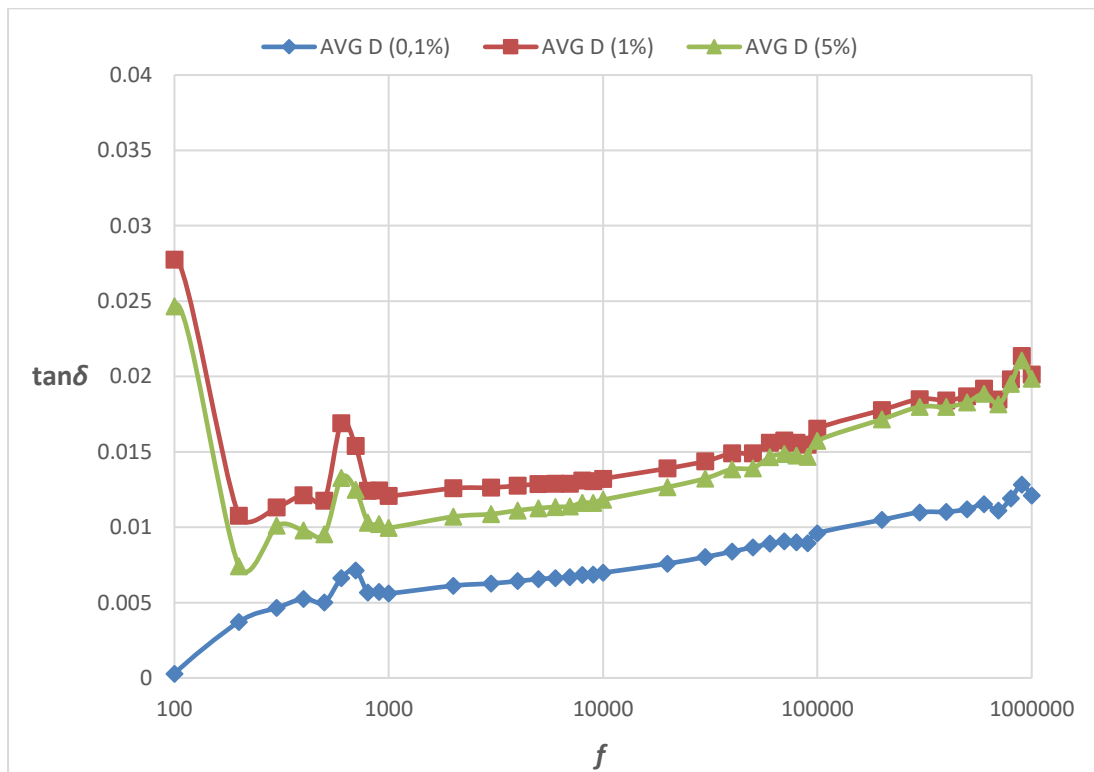
Διηλεκτρική σταθερά δοκιμών - φετών N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης



Εφαπτομένη απωλειών δοκιμών - φετών N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης

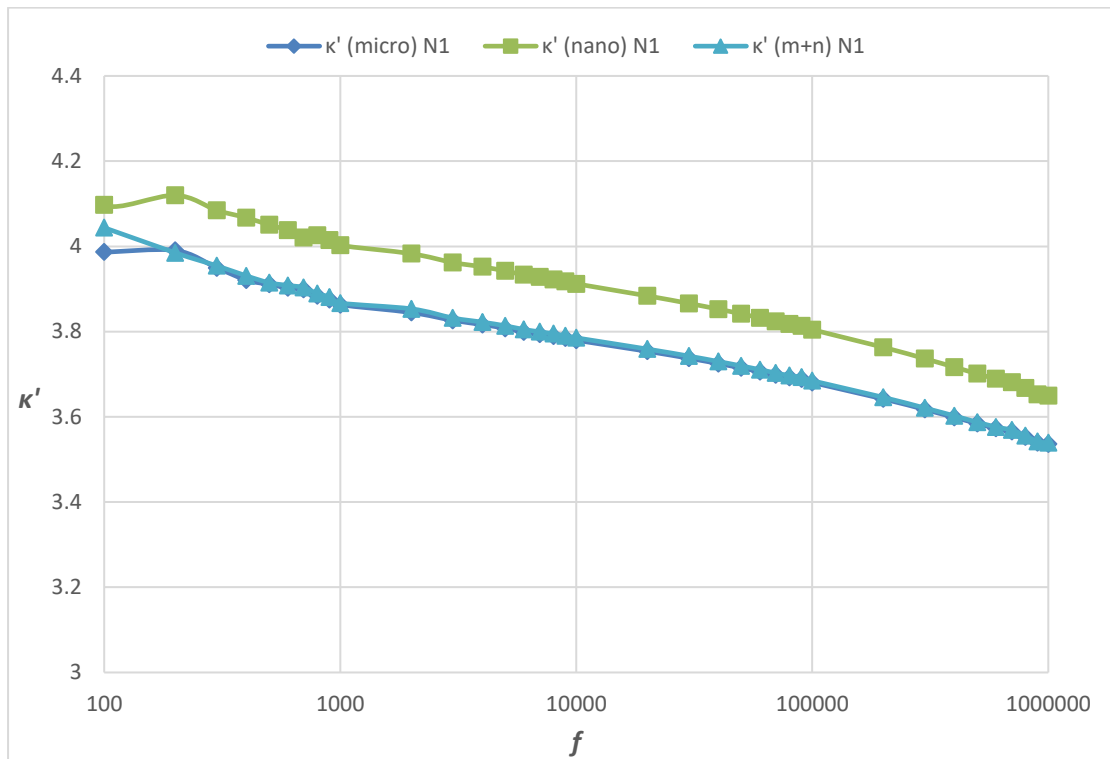


Μέσος όρος της διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμών - φετών N2 και N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης

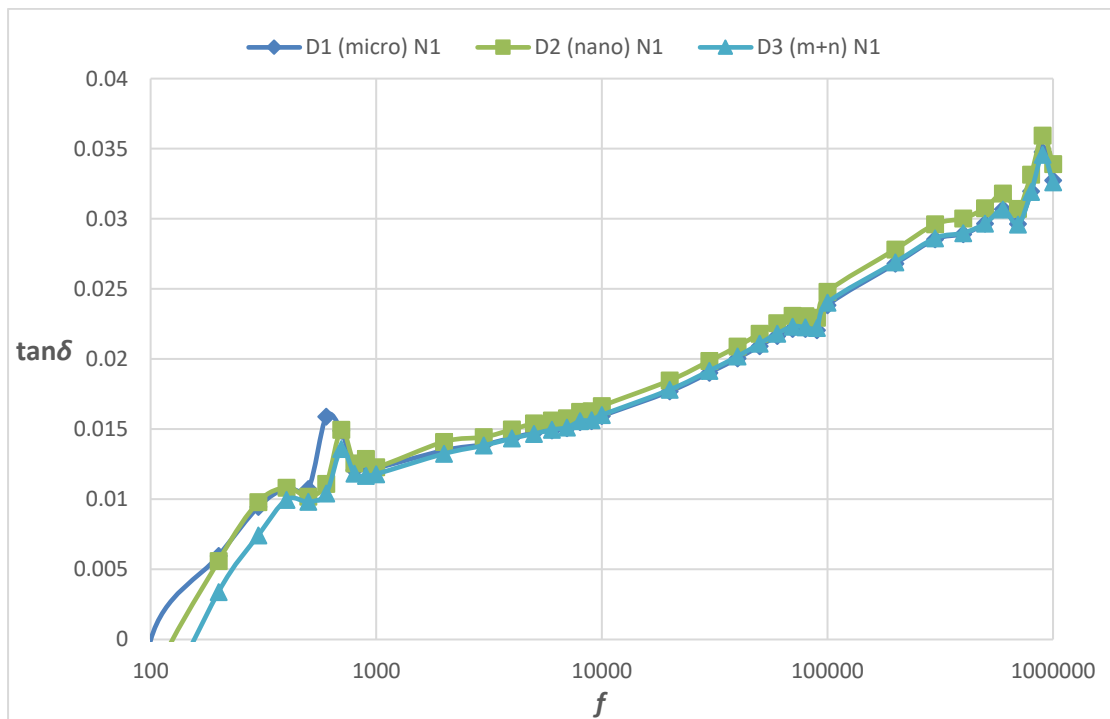


Μέσος όρος της εφαπτομένης απωλειών των δοκιμών - φετών N2 και N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης

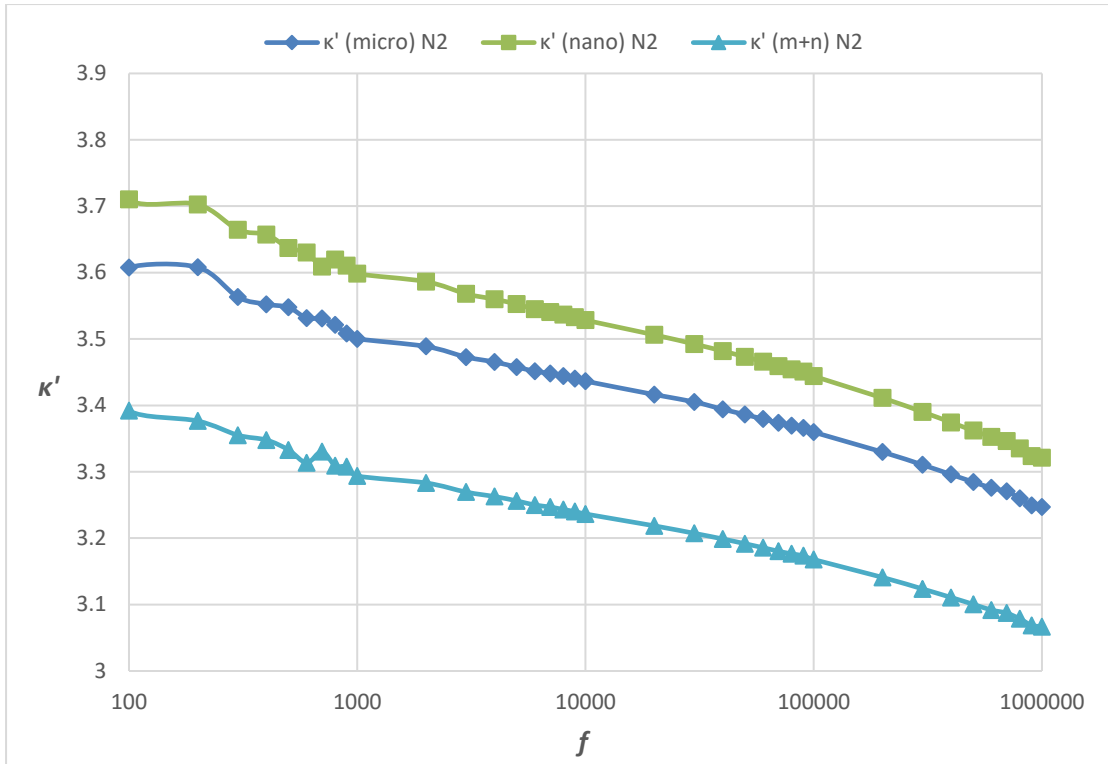
6.1.2 Διαγράμματα και μελέτη δοκιμών βάσει του μεγέθους του κόκκου του υλικού πρόσμιξης (TiO₂) σε μήτρα εποξειδικής ρητίνης, με συνολικό ποσοστό πρόσμιξης κατά βάρος 0,1%.



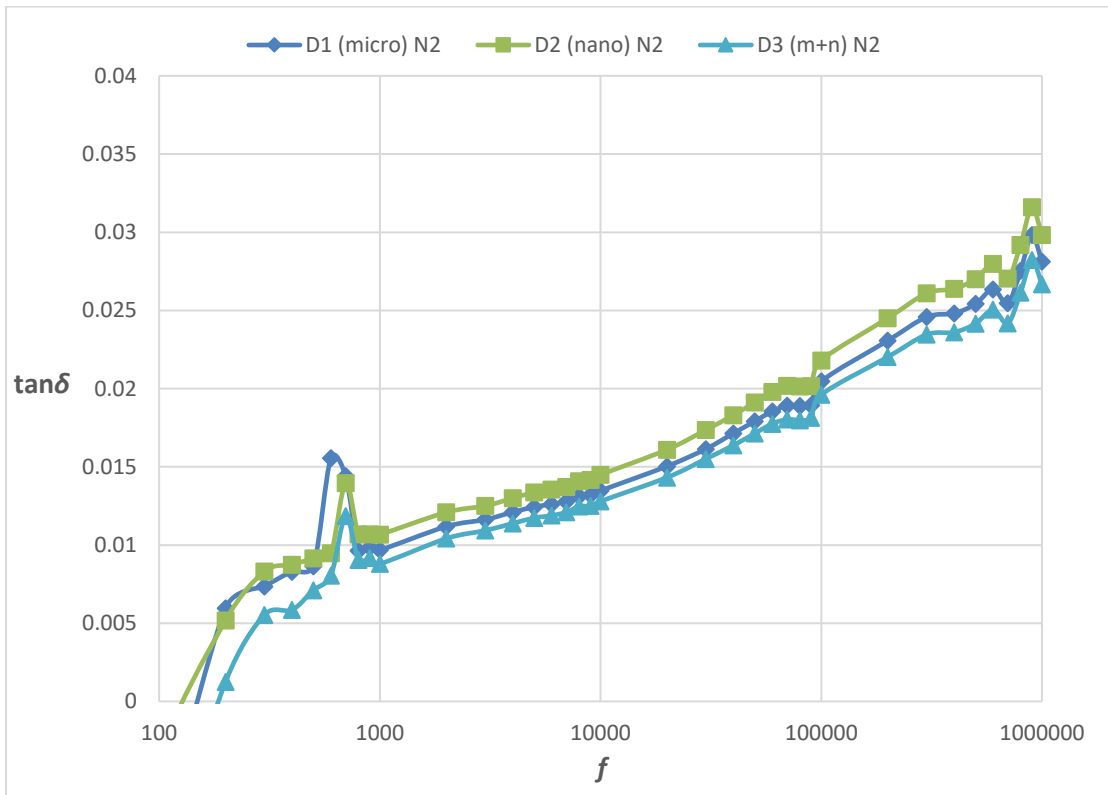
Διηλεκτρική σταθερά δοκιμών - φετών N1 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



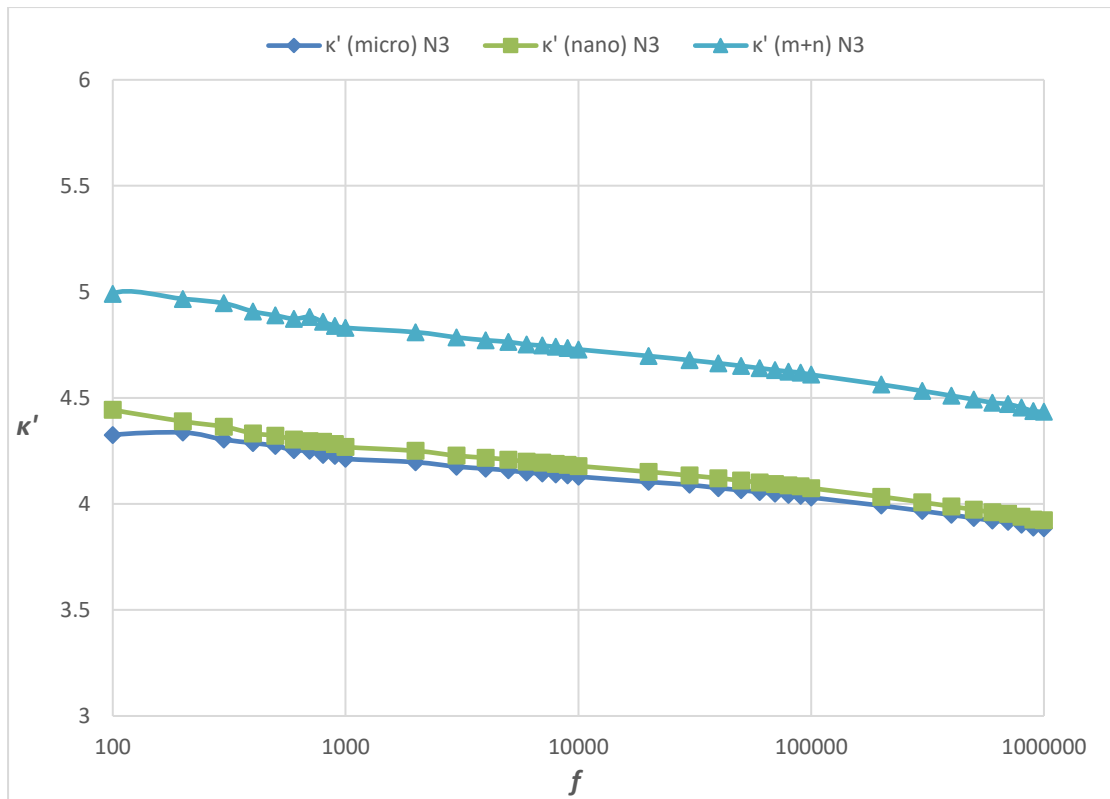
Εφαπτομένη απωλειών δοκιμών - φετών N1 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



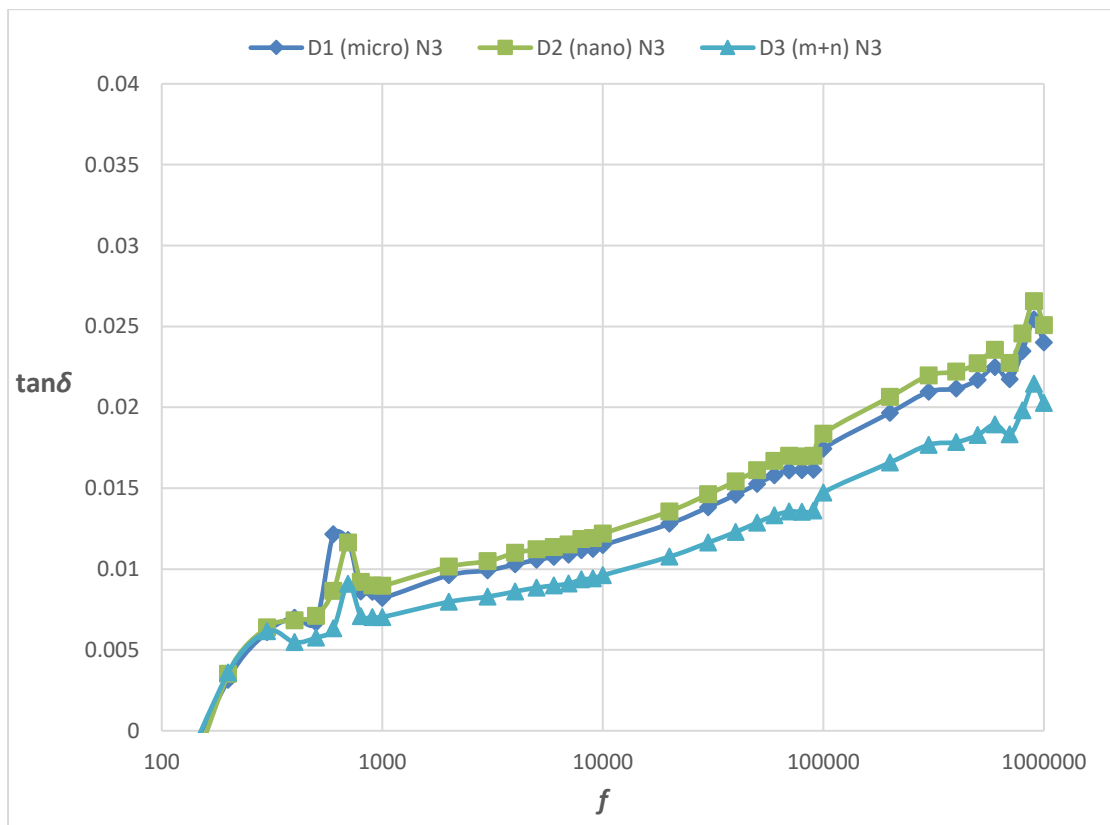
Διηλεκτρική σταθερά δοκιμίων - φετών N2 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



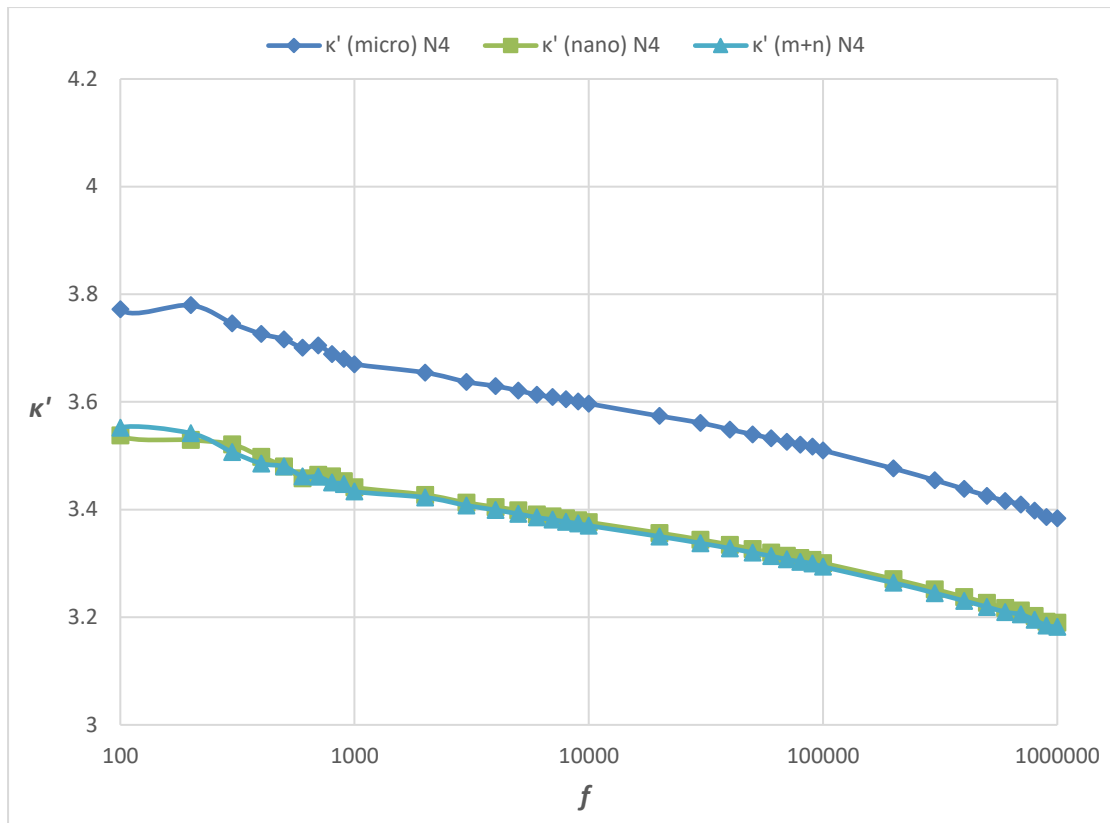
Εφαπτομένη απωλειών δοκιμίων N2 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



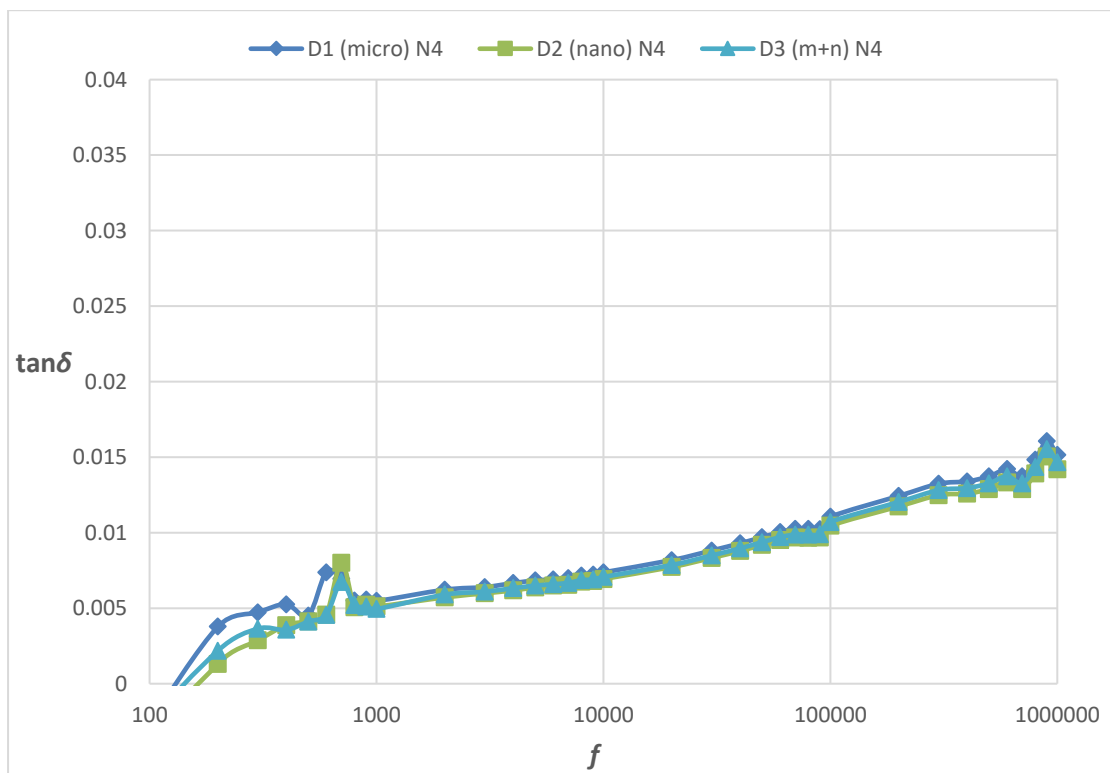
Διηλεκτρική σταθερά δοκιμών - φετών N3 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



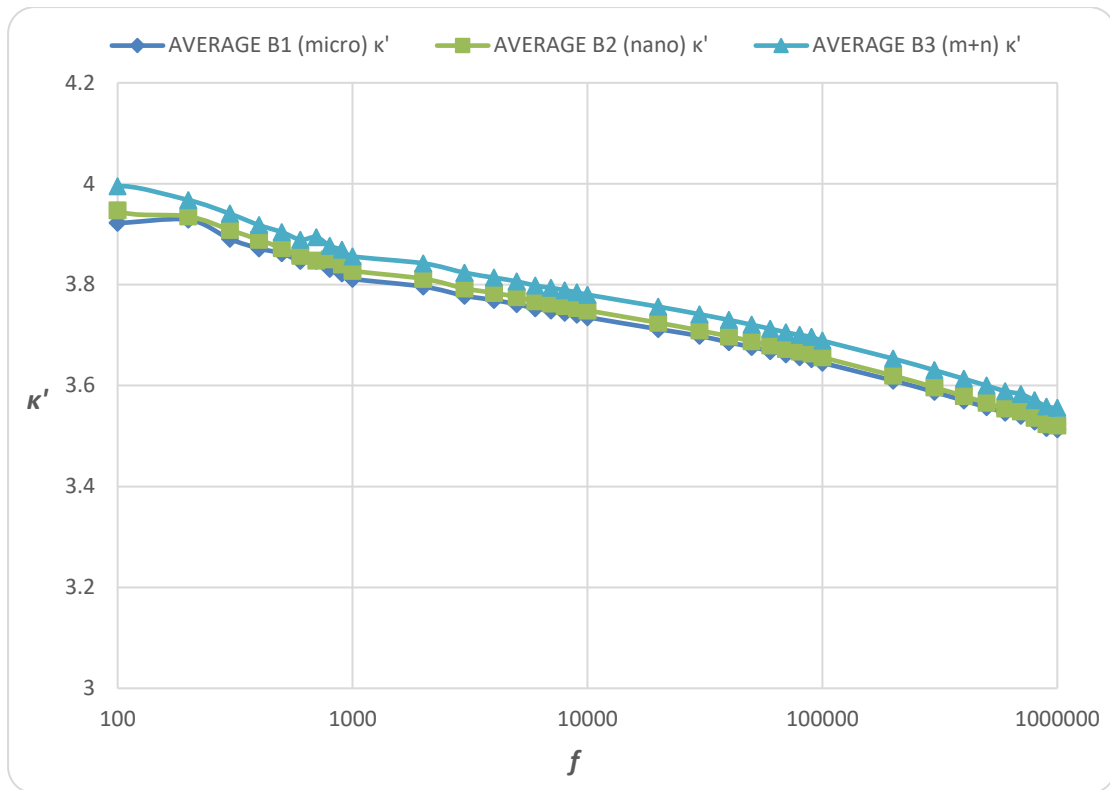
Εφαπτομένη απωλειών δοκιμών - φετών N3 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



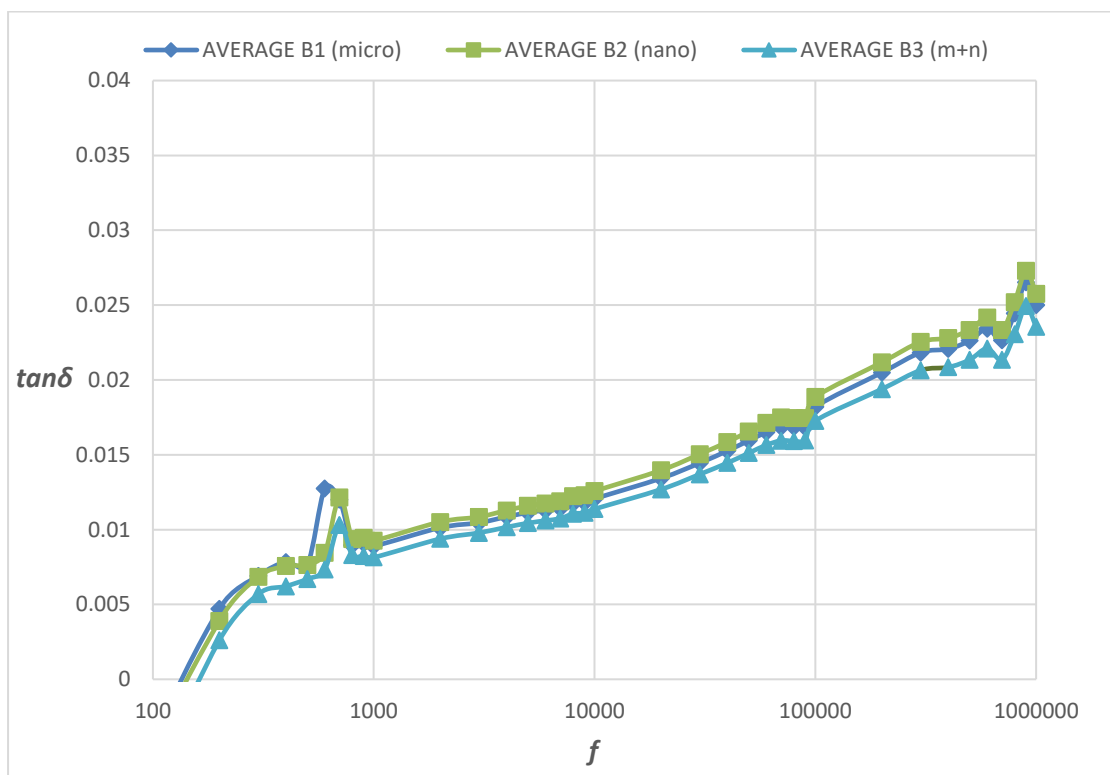
Διηλεκτρική σταθερά δοκιμών - φετών N4 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



Εφαπτομένη απωλειών δοκιμών - φετών N4 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



Μέσος όρος της διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμών - φετών N1,N2,N3 και N4 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού



Μέσος όρος της εφαπτομένης απωλειών των δοκιμών - φετών N1,N2,N3 και N4 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού

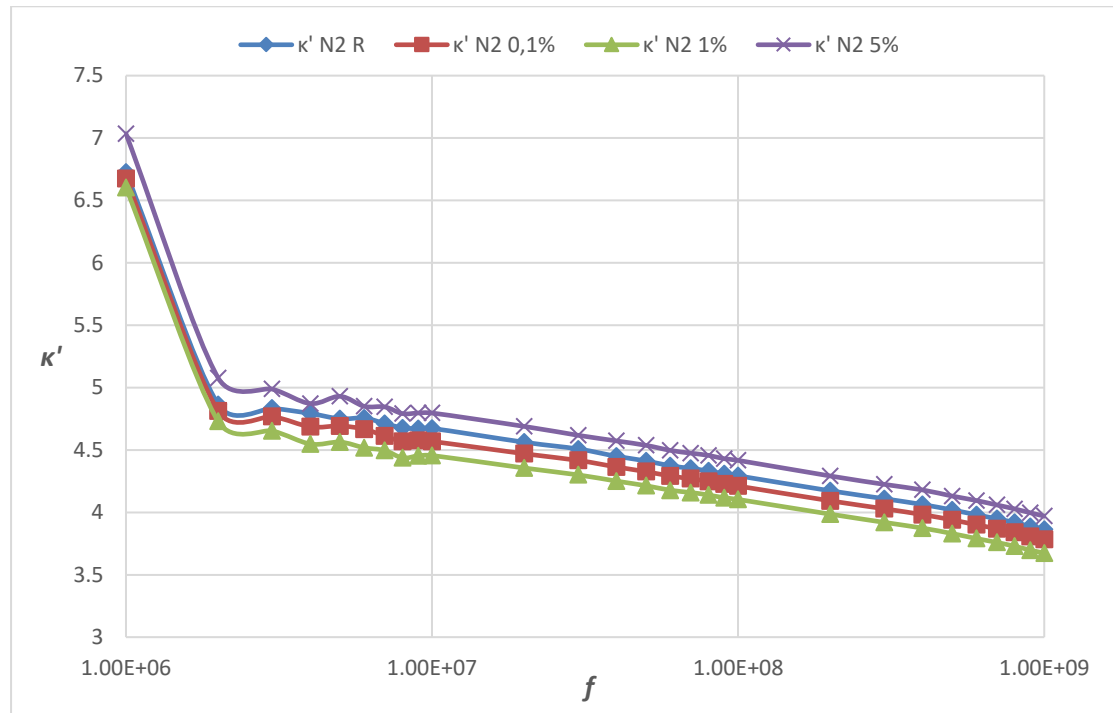
6.1.3 Συμπεράσματα για την περιοχή των Χαμηλών Συχνοτήτων (20Hz-1MHz)

Παρατηρώντας τα διαγράμματα της διηλεκτρικής σταθεράς συναρτήσει της συχνότητας, για διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης TiO_2 βλέπουμε αρχικά ότι δεν παρουσιάζουν γραμμική συμπεριφορά σχετικά με την μεταβολή του ποσοστού πρόσμιξης. Αυτό ίσως οφείλεται σε αστοχίες της κατασκευής των δοκιμών, σε εγκλείσματα αέρα μέσα στα δοκίμια ή ανισοκατανομής του πληρωτικού μέσου στις φέτες των διαφορετικών δοκιμών. Στη συνέχεια όμως αν παρατηρήσουμε το διάγραμμα του μέσου όρου της διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμών - φετών N2 και N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης TiO_2 βλέπουμε ότι υπάρχει γραμμική συμπεριφορά σε σχέση με το ποσοστό πρόσμιξης και μάλιστα καθώς αυξάνουμε το ποσοστό πρόσμιξης του TiO_2 μειώνεται η διηλεκτρική σταθερά του υλικού. Όσον αφορά την εφαπτομένη απωλειών για τα διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης TiO_2 , δεν παρατηρούμε κάποια γραμμική συμπεριφορά ενώ στις φέτες που φαίνεται το TiO_2 να έχει μεγαλύτερη επίδραση στην διηλεκτρική σταθερά μειώνοντάς την, βλέπουμε ότι η εφαπτομένη απωλειών έχει την τάση να είναι μεγαλύτερη. Από το διάγραμμα του μέσου όρου της εφαπτομένης απωλειών των δοκιμών - φετών N2 και N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης αυτό επιβεβαιώνεται, αφού βλέπουμε ότι έχουμε μεγαλύτερες τιμές της εφαπτομένης απωλειών για μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμιξης TiO_2 .

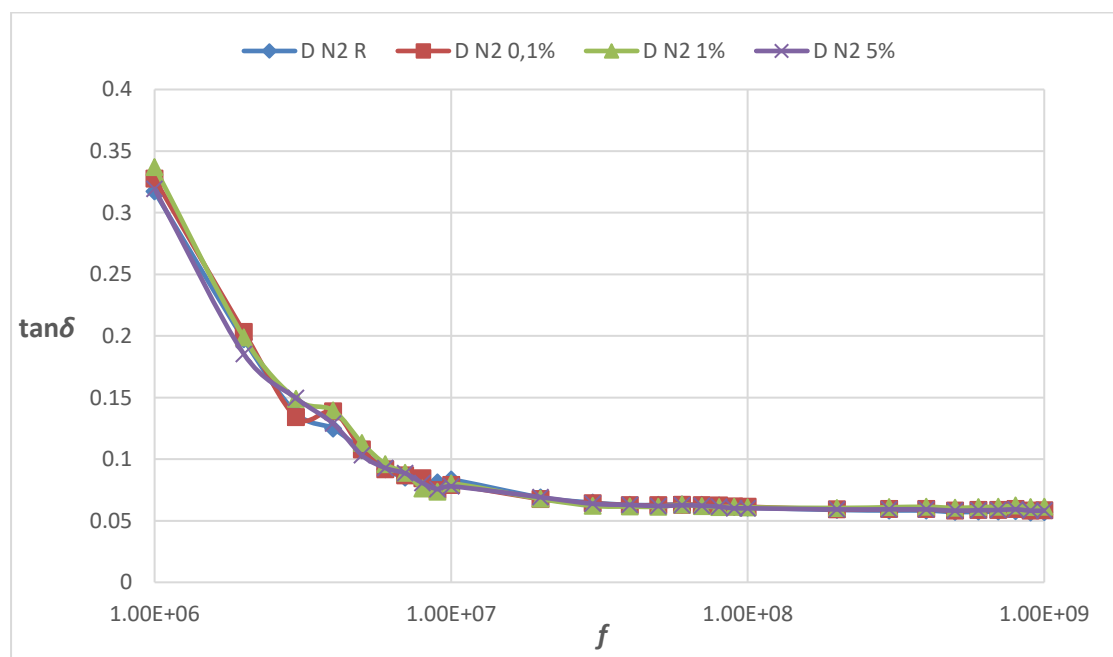
Στη συνέχεια, στα διαγράμματα για τα δοκίμια μίγματος διαφορετικού μεγέθους κόκκου TiO_2 παρατηρούμε διαφορετική επίδραση στις διαφορετικές φέτες. Αυτό οφείλεται κατά ένα ποσοστό και στην ανισοκατανομή του υλικού λόγω του διαφορετικού μεγέθους των κόκκων και άρα του διαφορετικού τους βάρους. Καθώς λοιπόν «ανεβαίνουμε» από τις φέτες N1 στις φέτες N4 βλέπουμε να αυξάνεται η επίδραση των κόκκων στην περιοχή μεγέθους νανοκόκκων και να μειώνεται αντίστοιχα η επίδραση των κόκκων στην περιοχή μεγέθους μικροκόκκων. Οι μικροκόκκοι δηλαδή παρουσιάζουν μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμιξης στις φέτες N1 απ' ότι στις φέτες N4, καθώς λόγω βάρους κατανέμονταν προς τα κάτω στο δοκίμιο, ενώ οι νανοκόκκοι βλέπουμε ότι είχαν μεγαλύτερο ποσοστό πρόσμιξης στις φέτες N4 καθώς είχαν μικρότερη τάση για κατακρήμνιση μέσα στο υλικό λόγω του μικρότερου βάρους τους. Κατά αυτό τον τρόπο επιβεβαιώνεται το παραπάνω μας συμπέρασμα, ότι αυξάνοντας την ποσότητα TiO_2 προκαλείται μείωση στην διηλεκτρική σταθερά. Αν τώρα επικεντρωθούμε στο διάγραμμα του μέσου όρου της διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμών - φετών N1,N2,N3 και N4 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού βλέπουμε ότι δεν παρατηρούμε παρά μια αμελητέα τάση για μικρότερες τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς με την αύξηση του μεγέθους του κόκκου του υλικού, χωρίς όμως γραμμική συμπεριφορά σε σχέση με τη μεταβολή του μεγέθους των κόκκων. Παρόμοια για την εφαπτομένη απωλειών, στα διαγράμματα για τις διαφορετικές φέτες, αλλά και στο διάγραμμα του μέσου όρου της εφαπτομένης απωλειών των δοκιμών - φετών N1,N2,N3 και N4 για διαφορετικό μέγεθος κόκκου του υλικού, δεν διακρίνουμε ούτε γραμμική συμπεριφορά, ούτε κάποια αξιοσημείωτη επίδραση του μεγέθους του κόκκου στην τιμή της εφαπτομένης απωλειών.

6.2 Πειραματικά Αποτελέσματα στην περιοχή Υψηλών Συχνοτήτων (1MHz - 1GHz)

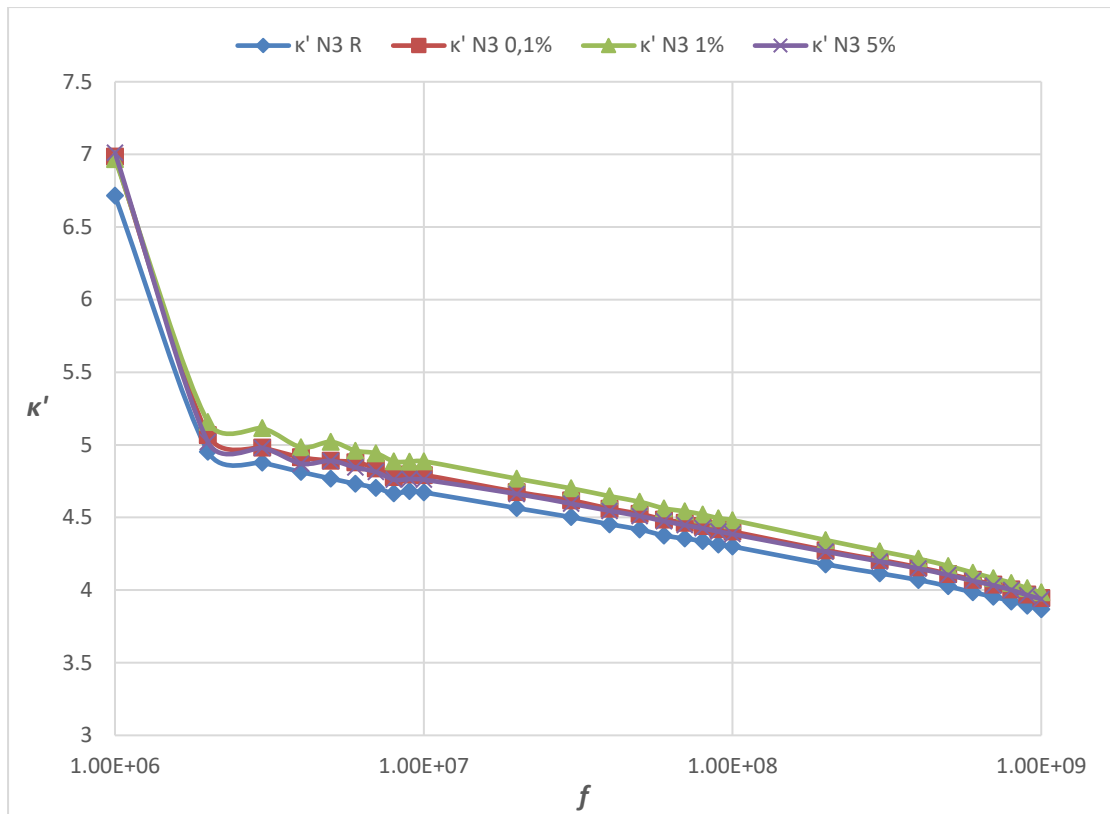
6.2.1 Διαγράμματα και μελέτη δοκιμίων μίγματος εποξειδικής ρητίνης και TiO_2 βάσει του κατά βάρος ποσοστού πρόσμιξης TiO_2 .



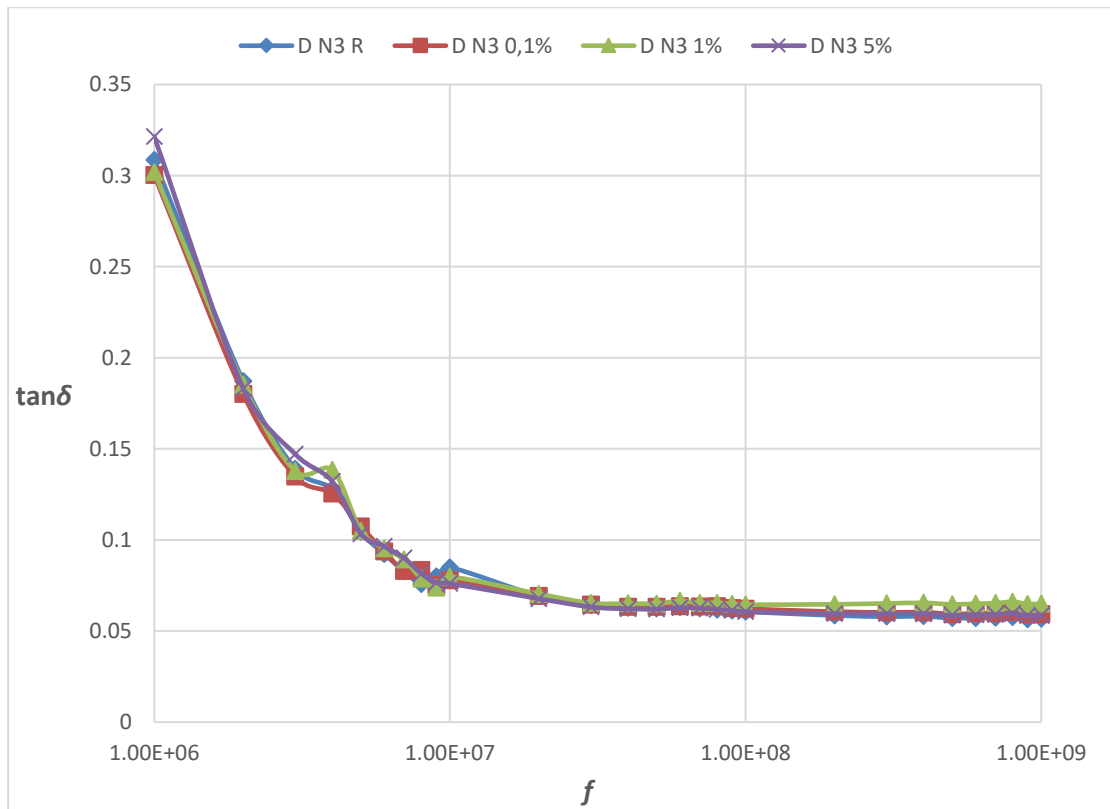
Διηλεκτρική σταθερά των δοκιμίων - φετών N2 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης



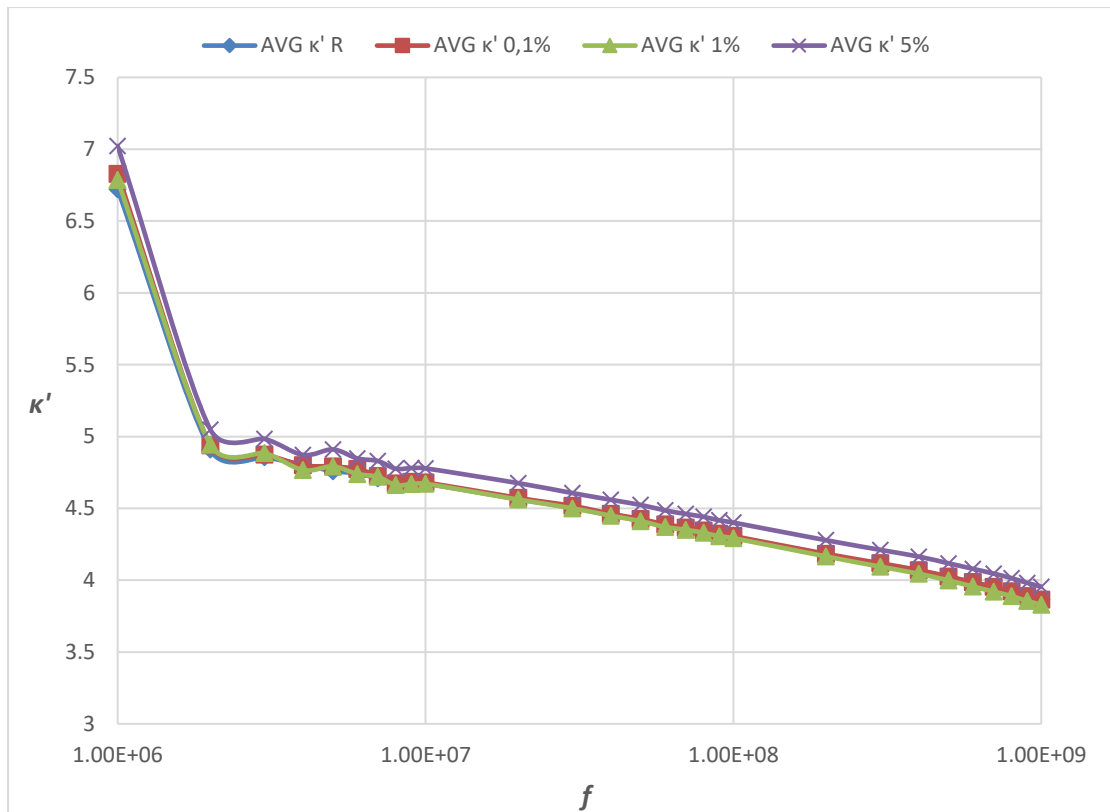
Εφαπτομένη απωλειών των δοκιμίων - φετών N2 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης



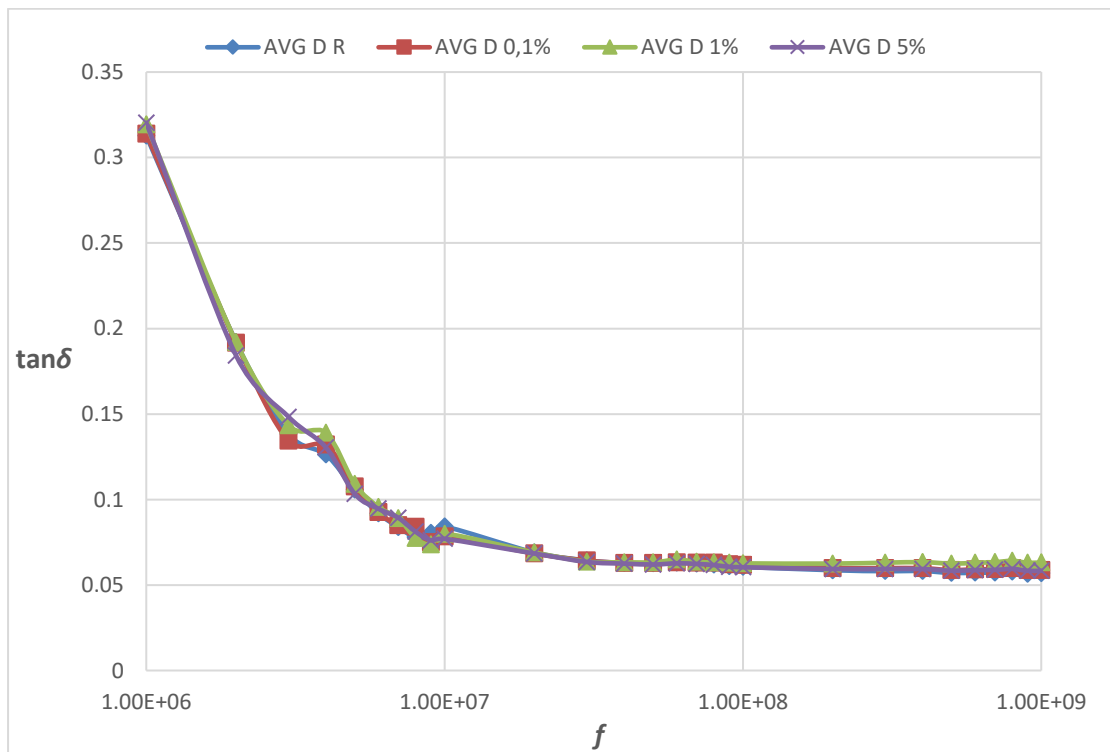
Διηλεκτρική σταθερά δοκιμών - φετών N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης



Εφαπτομένη απωλειών δοκιμών - φετών N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης



Μέσος όρος της διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμών - φετών N2 και N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης



Μέσος όρος της διηλεκτρικής σταθεράς των δοκιμών - φετών N2 και N3 για διαφορετικό ποσοστό πρόσμιξης

6.2.2 Συμπεράσματα για την περιοχή Υψηλών Συχνοτήτων (1MHz - 1GHz)

Στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων δεν παρατηρούμε κάποια αξιοσημείωτη συμπεριφορά στην επίδραση του TiO_2 στις τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς και της εφαπτομένης απωλειών, για διαφορετικά ποσοστά πρόσμιξης TiO_2 , στα δοκίμια μήτρας εποξειδικής ρητίνης. Δεν διακρίνουμε γραμμική συμπεριφορά είτε λόγω κατασκευαστικών αστοχιών (ανισοκατανομή πληρωτικού μέσου, εγκλείσματα αέρα κτλ.), είτε λόγω της αμελητέας επίδρασης των διαφορετικών ποσοστών πρόσμιξης στις τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς και της εφαπτομένης απωλειών.

7. Βιβλιογραφία

1. Κ.Θ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, «Εισαγωγή στα υλικά», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004.
2. Κ.Θ. Δέρβος, «Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και βασικές διατάξεις», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2000.
3. Ι. Α. Μέργος, «Διηλεκτρικά Υλικά και Περιβάλλον», Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2007.
4. Μ. Δ. Αθανασοπούλου, «Διηλεκτρικές ιδιότητες σύνθετων υλικών», Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, ΕΜΠ, 2012.
5. Ου. Π. Κοντοπούλου, «Κατασκευή και χαρακτηρισμός σύνθετων διηλεκτρικών υλικών: Εφαρμογή σε εποξειδική ρητίνη με προσθήκη μικρο-σωματιδίων Al_2O_3 », Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2014.
6. Κ.Θ. Δέρβος, «Μονωτικά υλικά υψηλών τάσεων», ΕΜΠ, Αθήνα, 2006.
7. Χρ.Π. Φτικός, «Επιστήμη και Τεχνική των Κεραμικών», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2005
8. Π. Βασιλείου, Αν. Ανδρεόπουλος, «Υλικά: ξύλο, κεραμικά, πολυμερή, μέταλλα», Εκδόσεις Ε.Μ.Π, Αθήνα, 2004.
9. John Emsley, "Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements", Oxford University Press, UK, 2003.
10. Ε.Μ. Purcell, «Ηλεκτρισμός και μαγνητισμός», Σειρά Φυσικής του Berkeley, Τόμος 2, Μετάφραση από τη 2η αγγλική έκδοση, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2004.
11. S.O. Kasap, "Principles of electrical engineering materials and devices", Revised Edition, McGraw-Hill, 2000.
12. A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", Chelsea Dielectrics Press, London, UK, 1983.
13. A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 32, No. 14, pp. R57-R70, (1999).
14. A. Priou, Ed. "Dielectric Properties of Heterogeneous Materials", Progress in Electromagnetic Research (PIER), Vol. 6, Elsevier, New York, USA, 1992.
15. Κ. Καγκαράκης, «Μαθήματα στα ηλεκτροτεχνικά υλικά – 1», Συμμετρία, Αθήνα, 1994.
16. Γ.Μ. Τσαγκάρης, «Θέματα προχωρημένης φυσικοχημείας», Ε.Μ.Π., Αθήνα, 1993.
17. ASTM Standard D150-98, "Standard test methods for AC loss characteristics and permittivity (dielectric constant) of solid electrical insulation", ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2004.
18. "Basics of measuring dielectric properties of materials", Application Note 1217-1, Hewlett-Packard Company, USA, 1992.
19. C.T. Dervos, C.D. Paraskevas, P.D. Skafidas, P. Vassiliou, "A Complex Permittivity Based Sensor for the Electrical Characterization of High-Voltage Transformer Oils", Sensors, Vol. 5, No. 4-5, pp. 302-16, (2005).
20. Χ.Δ. Παρασκευάς, «Η διηλεκτρική φασματοσκοπία ως μέγεθος πρόβλεψης της γήρανσης μονωτικών ελαίων μετασχηματιστών», Διδακτορική Διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα, 2005.
21. "Agilent Technologies Impedance Measurement Handbook", Second Edition, Agilent Technologies, 2000.
22. R.M. German, "Particle Packing Characteristics", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 1989.
23. C.T. Dervos, E. Thirios, J. Novacovich, P.Vassiliou, P. Skafidas, "Permittivity properties of thermally treated TiO_2 ", Material Letters, Vol. 58, No. 9, pp.1502-7, (2004).
24. T.J. Lewis, "Interfaces are the dominant feature of dielectrics at the nanometric level", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 5, pp.

- 739-53, (2004).
25. T.J. Lewis, "Nanometric dielectrics", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 1, No. 5, pp. 812-25, (1994).
 26. D.S. McLachlan, M. Blaszkiewics, R.E. Newnham, "Electrical resistivity of composites", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 73, No. 8, pp. 2187-203, (1990).
 27. M.W. Barsoum, "Fundamentals of Ceramics", Taylor and Francis group 2003.
 28. P. W. Atkins, J. D. Paula, "Physical chemistry", Oxford University press, 2002.
 29. R.M. German, "Particle Packing Characteristics", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA, 1989.
 30. Wikipedia, the free Encyclopedia, Wikimedia Foundation. (<http://en.wikipedia.org>)
 31. K. Maex, M.R. Baklanov, D. Shamiryan, F. Iacopi, S.H. Brongersma, Z.S. Yanovitskaya, "Low dielectric constant materials for microelectronics", Journal of Applied Physics, Vol.93, No. 11, pp. 8793-841, (2003).
 32. G. Maier, "The search for low- ϵ and ultra low- ϵ dielectrics: How far can you get with polymers? Part 1: Background", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 20, No. 2, pp. 6-17, (2004).
 33. G. Maier, "The search for low- ϵ and ultra low- ϵ dielectrics: How far can you get with polymers? Part 2: Materials, structures, properties", IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol.20, No. 3, pp. 6-24, (2004).
 34. A.N. Papathanassiou, "Investigation of the dielectric relaxation and the transport properties of porous silicates containing humidity", Journal of Physics: Condensed Matter, Vol. 12, No. 26, pp. 5789-800, (2000).
 35. G.C. Psarras, E. Manolakaki, G.M. Tsangaris, "Dielectric dispersion and ac conductivity in -Iron particles loaded- polymer composites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 34, No. 12, pp. 1187-98, (2003).
 36. G.C. Psarras, E. Manolakaki, G.M. Tsangaris, "Electrical relaxations in polymeric particulate composites of epoxy resin and metal particles", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 33, No. 3, pp. 375-84, (2002).
 37. J.K. Nelson, J.C. Fothergill, L.A. Dissado, W. Peasgood, "Towards an understanding of nanometric dielectrics", 2002 Annual Report IEEE Conference in Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2002, pp. 295-8.
 38. M.F. Frechette, M.L. Trudeau, H.D. Alamdari, S. Boily, "Introductory remarks on nanodielectrics", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No.5, pp. 808-18, (2004).
 39. Karger-Kocsis J., "Wu C.-M.: Thermoset Rubber/Layred silicate nanocomposites. Status and future trends. Polymer Engineering and Science", (2004).
 40. Thostenson E. T., Ren Z., Chou T.-W.: Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. Composites Science and Technology, (2001).
 41. C. Brosseau, P. Talbot, "Effective permittivity of nanocomposite powder compacts", IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11, No. 5, pp. 819-32, (2004).
 42. T. Tanaka, G.C Montanari, R Mülhaupt, "Polymer Nanocomposites as dielectrics and electrical insulation-perspectives for processing technologies, material characterization and future application", 2004.
 43. F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, M. Raimondo, "The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments, Part 1: Crystal structure and phase transformations", Ceramics International, Vol. 32, No. 4, pp. 385-92, (2006).
 44. A.M. Alper, "High Temperature Oxides", Academic Press, 1970.

45. A.A. Gribb, J.F. Banfield, "Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂", *American Mineralogist*, Vol. 82, No. 7-8, pp. 717-8, (1997).
46. H. Zhang, J.F. Banfield, "Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 8, No. 9, 2073-6, (1998).
47. X.Z. Ding, X.H. Liu, Y.Z. He, "Grain size dependence of anatase-to-rutile structural transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders", *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 15, No. 20, pp. 1789-91, (1996).
48. H. Zhang, J.F. Banfield, "Phase transformation of nanocrystalline anatase-to-rutile via combined interface and surface nucleation", *Journal of Materials Research*, Vol. 15, No. 2, pp. 437-48, (2000).
49. H. Zhang, J.F. Banfield, "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104, No. 15, pp. 3481-7, (2000).
50. T.B. Ghosh, S. Dhabai, A.K. Datta, "On crystallite size dependence of phase stability of nanocrystalline TiO₂", *Journal of Applied Physics*, Vol. 94, No. 7, pp. 4577-82, (2003).
51. H. Wang, Y. Wu, B.Q. Xu, "Preparation and characterization of nanosized anatase TiO₂ cuboids for photocatalysis", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 59, No. 3-4, pp. 139-46, (2005).
52. S.R. Yoganarasimhan, C.N.R. Rao, "Mechanism of crystal structure transformations Part 3- Factors affecting the anatase-rutile transformation", *Transactions of the Faraday Society*, Vol. 58, pp. 1579-89, (1962).
53. D.J. Reidy, J.D. Holmes, M.A. Morris, "The critical size mechanism for the anatase to rutile transformation in TiO₂ and doped-TiO₂", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, No. 9, pp. 1527-34, (2006).
54. K.J.D. MacKenzie, "The calcination of titania Part IV: the effect of additives on the anatase-rutile transformation", *Transactions and Journal of the British Ceramic Society*, Vol. 74, pp. 29-34, (1975).
55. C. Byun, J.W. Jang, I.T. Kim, K.S. Hong, B.W. Lee, "Anatase-to-rutile transition of titania thin films prepared by MOCVD", *Materials Research Bulletin*, Vol. 32, No. 4, pp. 431-40, (1997).
56. Y Li, T.J. White, S.H. Lim, "Low-temperature synthesis and microstructural control of titania nano-particles", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, No. 4-5, pp.1372-81, (2004).
57. P.S. Ha, H.J. Youn, H.S. Jung, K.S. Hong, Y.H. Park, K.H. Ko, "Anatase-rutile transition of precipitated titanium oxide with alcohol rising", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 223, No. 1, pp. 16-20, (2000).
58. X.Z. Ding, X.H. Liu, "Grain growth enhanced by anatase-to-rutile transformation in gel-derived nanocrystalline titania powders", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.248, No.1-2, pp. 143-5, (1997).
59. T. Sasamoto, S. Enomoto, Z. Shimoda, Y. Saeki, "Effect of hydrolysis conditions on thermal transformation of alkoxide-derived titanium dioxide", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 101, No. 1170, pp. 230-2, (1993).
60. Y. Hu, H.L. Tsai, C.L. Huang, "Effect of brookite phase on the anatase-rutile transition in titania nanoparticles", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 5, pp. 691-9, (2003).
61. K.N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf, T. Okubo, H. Nagamoto, "Textural evolution and phase transformation in titania membranes: Part 2 - Supported membranes", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 3, No. 11, pp. 1151-60, (1993).
62. Y.U. Ahn, E.J. Kim, H.T. Kim, S.H. Hahn, "Variation of structural and optical properties

- of sol-gel TiO₂ thin films with catalyst concentration and calcination temperature”, *Materials Letters*, Vol. 57, No. 30, pp. 4660-6, (2003).
63. G.B. Song, J.K. Liang, F.S. Liu, T.J. Peng, G.H. Rao, “Preparation and phase transformation of anatase-rutile crystals in metal doped TiO₂/muscovite nanocomposites”, *Thin Solid Films*, Vol. 491, No. 1-2, pp. 110-6, (2005).
 64. D.W. Richerson, “Modern Ceramic Engineering, Properties, Processing and Use in Design”, Third Edition, CRC Press, 2005.
 65. W.E. Lee, “Ceramic Microstructures: Properties Control by Processing”, Kluwer Academic, 1994.
 66. M.R. Samarghandi, J. Nouri, A.R. Mesdaghinia, A.H. Mahvi, S. Nasser, F. Vaezi, “Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO₂/H₂O₂ processes”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, Vol. 4, No. 1, pp. 19-25, (2007).
 67. H. Choi, D.D. Dionysiou, “Environmental Applications of Photocatalytic TiO₂ Films and Membranes”, 2005 Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineering (AIChE), Cincinnati, Ohio, USA, October 2005, Paper No. 143i.
 68. J. Bisquert, D. Cahen, G. Hodes, S. Rühle, A. Zaban, “Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells”, *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 108, No. 24, pp. 8106-18, (2004).
 69. G.K. Mor, O.K. Varghese, C.A. Grimes, M.A. Carvalho, M.V. Pishko, “A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination”, *Journal of Materials Research*, Vol. 19, No. 2, pp. 628-34, (2004).
 70. R. Vogel, P. Hoyer, H. Weller, “Quantum-sized PbS, CdS, Ag₂S, Sb₂S₃, and Bi₂S₃ particles as sensitizers for various nanoporous wide-bandgap semiconductors”, *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 98, No. 12, pp. 3183-8, (1994).
 71. A. Templeton, X. Wang, S.J. Penn, S.J. Webb, L.F. Cohen, N.M. Alford, “Microwave dielectric loss of titanium oxide”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 1, pp. 95-100, (2000).
 72. C.K. Maiti, S.K. Samanta, G.K. Dalapati, S.K. Nandi, S. Chatterjee, “Electrical characterization of TiO₂ gate oxides on strained-Si”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 72, No. 1-4, pp. 253-6, (2004).
 73. R. Paily, A. DasGupta, N. DasGupta, T. Ganguli, L.M. Kukreja, “Effect of oxygen pressure and laser fluence during pulsed laser deposition of TiO₂ on MTOS (Metal-TiO₂-SiO₂-Si) capacitor characteristics”, *Thin Solid Films*, Vol. 462-3, pp. 57-62, (2004).
 74. G.L. Hey-Shipton, P.A. Matthews, J. McStay, “The complex permittivity of human tissue at microwave frequencies”, *Physics in Medicine and Biology*, Vol. 27, No. 8, pp. 1067-71, (1982).
 75. S. Gabriel, R.W. Lau, C. Gabriel, “The dielectric properties of biological tissues: III. Parametric models for the dielectric spectrum of tissues”, *Physics in Medicine and Biology*, Vol. 41, No. 11, pp. 2271-94, (1996).
 76. S.J. Rhee, F. Zhu, H.S. Kim, C.H. Choi, C.Y. Kang, M. Zhang, T. Lee, I. Ok, S.A. Krishnan, J.C. Lee, “Hafnium Titanate Bilayer Structure Multimetal Dielectric nMOSCAPs”, *IEEE Electron Device Letters*, Vol. 27, No. 4, pp. 225-7, (2006).
 77. F. Chen, X. Bin, C. Hella, X. Shi, W.L. Gladfelter, S.A. Campbell, “A study of mixtures of HfO₂ and TiO₂ as high-k gate dielectrics”, *Microelectronic Engineering*, Vol. 72, No. 1-4, pp. 263-6, (2004).
 78. A. Jana, T.K. Kundu, “Microstructure and dielectric characteristics of Ni ion doped BaTiO₃ nanoparticles”, *Materials Letters*, Vol. 61, No. 7, pp. 1544-8, (2007).
 79. Daintith, “Biographical Encyclopedia of Scientists” CRC Press, 1994.

80. Γ.Χ. Ψαρράς, «Μελέτη ηλεκτρικών ιδιοτήτων του σύνθετου υβριδικού συστήματος εποξειδικής ρητίνης-αραμιδικών ινών-κόκκων μετάλλου», Διδακτορική διατριβή, Αθήνα, ΕΜΠ, 1994.
81. Ε. Κόλλια, «Περιβαλλοντική γήρανση σε ακραίες θερμο- οξειδωτικές η/ και υγροθερμικές συνθήκες ινωδών σύνθετων υλικών κυανοεστερικής μήτρας. Θερμομηχανικός χαρακτηρισμός και αρχική μελέτη των μηχανισμών υποβάθμισης του υλικού», Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Πάτρα.
82. W.D. Callister. Jr., «Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών», Εκδόσεις Τζιόλα 2004.
83. L.N. Phillips, "Design with advanced composite materials", Springer 1989.
84. D. Hull, T. W. Clyne, "An introduction to composite materials", Cambridge University Press, 1996.
85. K. K. Chawla, "Composite materials. Science and engineering", Springer, 1987.
86. M. M. Schwartz, "Composite Materials Handbook", McGraw- Hill, 1984.
87. Ε. Δρακόπουλος, «Κατασκευή - Μοντελοποίηση και μελέτη της φυσικής και μηχανικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα», Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Πάτρα, 2010.
88. E. B. Scrossati, "Application of Electroactive Polymers", Chapman and Hall, London, 1993.
89. M. Akram, A. Javed, T. Z. Rizvi, "Dielectric Properties of Industrial Polymer Composite Materials", Turk J Phys 29 (2005), 355 - 362.
90. Ι. Χρ. Σιμιτζής, «Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά», Σημειώσεις Κατεύθυνσης 8ου Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών – ΜΕΡΟΣ Α, Αθήνα, 2010.
91. Κ.Θ. Δέρβος, Π. Βασιλείου, «Εισαγωγή στα υλικά», Σημειώσεις 2ου Εξαμήνου Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών, Αθήνα, 2012.
92. Γ. Τρακάκης, «Μηχανικές Ιδιότητες Νανοςύνθετων Υλικών», Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Πάτρα, 2010.
93. Α. Πατσιδής, «Νανο-διηλεκτρικά εποξειδικής ρητίνης- BaTiO₃: Ανάπτυξη, Ηλεκτρική Απόκριση και Λειτουργικότητα», Διατριβή ειδίκευσης, Πάτρα 2009.
94. M. L. Minus, S. Kumar, "Carbon Fibers", Kirk- Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc, Abstract Published Online: 5 JAN 2007.
95. K. K. Chawla, "Composite Materials, Science Engineering, Second Edition", USA 1998.
96. K.D. Ziegel, H.K. Frensdorff and A.W. Fogiel, J. Appl. Pol. Science, 1967.
97. Ν.Γ. Τσούβαλης, «Μηχανική Συνθέτων Υλικών», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 1998, σελ 1-28, 45-50, 68-69.

