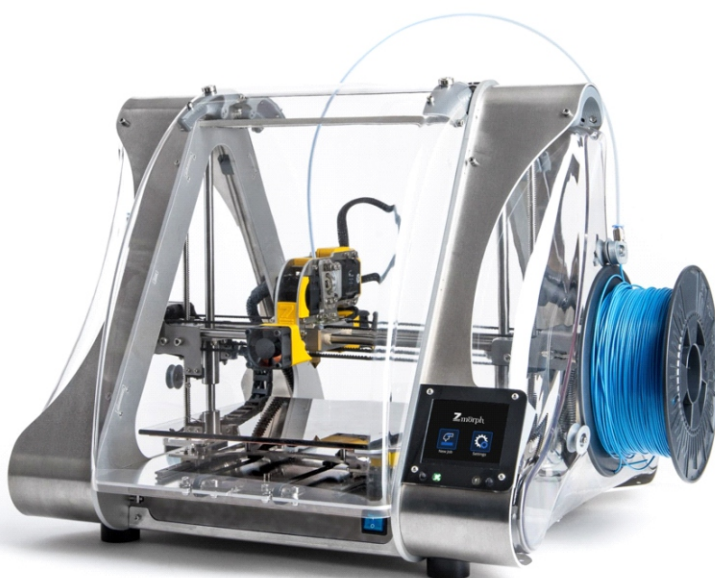




ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΙΚΡΟΚΟΠΗΣ & ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΔΟΚΙΜΙΩΝ ΑΠΟ ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΜΕΝΑ ΜΕ ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΟ ΕΚΤΥΠΩΤΗ



ΜΙΣΕΛ ΤΕΟΝΤΟΡ ΜΑΝΣΟΥΡ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΑΡΙΣΤΟΜΕΝΗΣ ΑΝΤΩΝΙΑΔΗΣ
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Στους γονείς μου

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε με σκοπό τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων και ταλαντωτικής συμπεριφοράς δοκιμίων από προηγμένα υλικά τα οποία έχουν κατασκευαστεί μέσω τρισδιάστατου εκτυπωτή. Αρχικά για την δημιουργία των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν έξι προηγμένα υλικά, συγκεκριμένα ABS, ABS/Carbon, PETG, PETG/Carbon, PLA και PLA/Graphene. Στην συνέχεια, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε θλιπτική καταπόνηση (Compression) για την εύρεση του μέτρου ελαστικότητας και της στιβαρότητας των υλικών. Στην συνέχεια, πραγματοποιήθηκε δοκιμασία θλιπτικής φόρτισης αποφόρτισης (Cyclic Compression) για την εύρεση της απόσβεσης των προηγμένων υλικών. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε δοκιμή νανοδιείσδυσης (nanoindentation) στα δοκίμια, με σκοπό την εύρεση του μέτρου ελαστικότητας, καθώς και της σκληρότητας κάθε υλικού. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε πείραμα ταλαντωτικής συμπεριφοράς (modal analysis) των δοκιμίων από το οποίο προέκυψαν οι ιδιοσυχνότητες, τα μέτρα ελαστικότητας, οι στιβαρότητες και τα μέτρα απόσβεσης κάθε δοκιμίου. Τέλος, πραγματοποιήθηκε σύγκριση των αποτελεσμάτων από όλες τις πειραματικές διαδικασίες μεταξύ 3 ζευγαριών δοκιμίων, του ABS και ABS/Carbon, PETG και PETG/Carbon και PLA με PLA/Graphene.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κύριο Αριστομένη Αντωνιάδη για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής και για την βοήθεια και τη στήριξη που μου προσέφερε. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Εργαλειομηχανών και Διαμορφωτικής Μηχανολογίας του Α.Π.Θ. και ιδιαίτερα τον Δόκτωρ Μηχανικό Κωνσταντίνο Τσογγά για την σημαντική υποστήριξη καθόλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής.

Επιπροσθέτως, καθοριστική ήταν και η συνεισφορά του Δόκτωρ Μηχανολόγου Δημήτριου Τζέτζη καθόλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, καθώς μου μετέδωσε όλες τις απαραίτητες γνώσεις για τη διεκπεραίωση των πειραματικών διαδικασιών.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	2
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	3
1. ΣΤΑΘΜΗ ΓΝΩΣΕΩΝ	5
1.1 Εισαγωγή	5
1.2 Εφαρμογές σύνθετων υλικών	6
1.3 Νανοσύνθετα πολυμερή	12
1.4 Τρισδιάστατη Εκτύπωση Νανοσύνθετων Πολυμερών	14
1.5 Πολυμερή σύνθετα με ενίσχυση γραφενίου	14
1.6 Πολυμερή σύνθετα με ενίσχυση άνθρακα	15
1.7 Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα	17
1.8 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα	20
1.9 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα	21
2. ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ (3D PRINTING)	26
2.1 Μέθοδοι Τρισδιάστατης Εκτύπωσης (3D Printing):	26
2.2 Λογισμικά και λειτουργικά των τρισδιάστατων εκτυπωτών	30
2.3 Υλικά εκτύπωσης	31
2.4 Κλειστός θάλαμος και θερμαινόμενη τράπεζα	33
2.5 Τρισδιάστατος εκτυπωτής (3D Printer) ZMorph 2.0 SX	34
2.6 Παράμετροι εκτύπωσης:	36
3. ΔΟΚΙΜΗ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ	37
3.1. Νανοδιείσδυση στα πολυμερή	38
3.2. Πείραμα Νανοδιείσδυσης.	39
3.3 Το μοντέλο των W.C. Oliver και G.M. Pharr	41
3.4 Αποτελέσματα πειραμάτων Νανοδιείσδυσης	43
3.5 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων Νανοδιείσδυσης	43
4. ΔΟΚΙΜΕΣ ΘΛΙΨΗΣ ΚΑΙ ΦΟΡΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ	48
4.1 Πειράματα θλίψης	48
4.1.1 Πειραματική διάταξη θλίψης	49
4.1.2 Αποτελέσματα πειραμάτων θλίψης	50
4.1.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων πειραμάτων θλίψης	54
4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy)	56
4.2.1 Περιγραφή του SEM	57
4.2.2 Αποτελέσματα σάρωσης δοκιμών μετά το πείραμα θλίψης	58

4.3 Πειράματα φόρτισης-αποφόρτισης	60
4.3.1 Αποτελέσματα πειραμάτων φόρτισης αποφόρτισης	66
4.3.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων πειραμάτων φόρτισης-αποφόρτισης	69
5. Προσδιορισμός Ταλαντωτικών Χαρακτηριστικών	71
5.1 Προσδιορισμός συναρτήσεων μετάδοσης	71
5.2 Προσδιορισμός των ταλαντωτικών χαρακτηριστικών	71
5.3 Πειράματα προσδιορισμού ταλαντωτικών χαρακτηριστικών	73
5.4 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων Ταλαντωτικής συμπεριφοράς	78
6. ΣΥΝΟΨΗ	80
7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	82

1. ΣΤΑΘΜΗ ΓΝΩΣΕΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Η ανθρωπότητα έχει χρησιμοποιήσει τα πολυμερή από την αρχή της ιστορίας της (π.χ. το δέρμα, το ξύλο, το μαλλί, το βαμβάκι, κλπ., είναι όλες πολυμερικές ουσίες). Σημαντικές εργασίες με το καουτσούκ έγιναν στις αρχές του 19ου αιώνα. Το 1839 ο Αμερικανός εφευρέτης Charles Goodyear επινόησε τη διεργασία του βουλκανισμού (επιθείωση, δηλ. θερμική επεξεργασία, επωνομαζόμενη curing, μίγματος καουτσούκ και θείου), η οποία οδήγησε σε προϊόντα σημαντικής αντοχής. Το 1869 ο John Wesley Hyatt εφεύρε το πρώτο συνθετικό πολυμερικό υλικό από νιτρική κυτταρίνη και καμφορά. Το κυτταρινοειδές (celluloid) είναι ένα σκληρό υλικό που χρησιμοποιείται σε κτένες, φιλμ, παιχνίδια, κλπ. Περαιτέρω πρόοδος οδήγησε σε ίνες rayon. Το 1909 εμφανίστηκε ο "βακελίτης" (μαύρα τηλέφωνα), που επονομάστηκε έτσι από τον εφευρέτη του Leo Bakeland. Η πολυμερική δομή του καουτσούκ και του celluloid δεν είχε γίνει αντιληπτή μέχρι τη δεκαετία του 1920, όταν ο Γερμανός χημικός Hermann Staudinger απέδειξε ότι η πολυμερική δομή εξηγείται με βάση μακρομοριακές έννοιες μακρών αλυσίδων αποτελούμενων από επαναλαμβανόμενες μονάδες. (Πριν από το Staudinger σύγχυζαν τα πολυμερή με τα κολλοειδή). Το βιβλίο του Staudinger με τίτλο "Die Hochmolekulären Organischen Verbindungen" (Οι οργανικές ενώσεις μεγάλων μορίων) δημοσιεύτηκε το 1932. Μολονότι αρκετοί άλλοι εκτός από το Staudinger συνέβαλαν σημαντικά στην κατανόηση της μακρομοριακής δομής των πολυμερών, θεωρείται γενικά το 1932 σαν ορόσημο για την αρχή μιας νέας εποχής στον τομέα της επιστήμης και τεχνολογίας των πολυμερών [1,2].

Στον 21ο αιώνα οι ολοένα και μεγαλύτερες ανάγκες για ανθεκτικότερες και ελαφρύτερες κατασκευές οδήγησαν στην ανάπτυξη νέων υλικών, στα οποία συγκαταλέγονται και τα σύνθετα υλικά. Ο αριθμός σύνθετων υλικών που υπάρχουν ή που μπορούν να κατασκευαστούν είναι άπειρος, για αυτό και κατηγοριοποιούνται ποικιλοτρόπως σε διάφορους τύπους. Έτσι μπορούν να χωριστούν σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- **Θερμοπλαστικά (thermoplastics)**
- **Θερμοσκληρυνόμενα (thermosets)**
- **Ελαστομερή**

Τα θερμοπλαστικά μπορούν να τήκονται με θέρμανση, να στερεοποιούνται με ψύξη και να επανατήκονται επαναληπτικά. Ο κύκλος ρευστοποίησης με θέρμανση και στερεοποίησης με ψύξη μπορεί να επαναληφθεί θεωρητικά άπειρες φορές και αποτελεί ένα πλεονέκτημα της διαδικασίας μορφοποίησης των υλικών αυτών. Υπάρχει βέβαια και το μειονέκτημα ότι με την επανάληψη των κύκλων θέρμανσης-ψύξης οι ιδιότητες του θερμοπλαστικού υποβαθμίζονται. Παραδείγματα θερμοπλαστικών υλικών είναι το πολυαιθυλένιο (PE), το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυπροπυλένιο (PP) κλπ [3].

Στη ρευστή τους κατάσταση **τα θερμοσκληρυνόμενα** παρουσιάζονται σαν μόρια μακράς αλυσίδας, αλλά με δυνατότητα να αντιδρούν και να σκληραίνουν, συνήθως υπό θέρμανση και πίεση, λόγω διασταυρώσεων. Δεν μπορούν να ξαναγίνουν μαλακά και να ρέουν (π.χ. φαινολική φορμαλδεΰδη, εποξειδία, οι περισσότερες πολυουραιθάνες, κλπ.). Ένα θερμοσκληρυνόμενο πλαστικό παράγεται από μια χημική αντίδραση σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο παράγονται μακρομοριακές αλυσίδες, ακριβώς όπως στα θερμοπλαστικά, που όμως είναι δυνατόν να αντιδράσουν περαιτέρω. Το δεύτερο στάδιο συμβαίνει κατά την προσθήκη καταλύτη που ενεργοποιεί χημική αντίδραση των μακρομορίων μεταξύ τους με αποτέλεσμα να δημιουργούνται 'σταυροδεσμοί' (crosslinks). Οι δεσμοί αυτοί δημιουργούνται μεταξύ των μακρομορίων με αποτέλεσμα το τελικό

προϊόν μετά την ψύξη του να είναι στερεό και άκαμπτο. Η δομή του θερμοσκληρυνόμενου πλαστικού χαρακτηρίζεται από ένα στιβαρό τρισδιάστατο 'πλέγμα' (network) μορίων, όπου τα μακρομόρια έχουν ελάχιστους βαθμούς ελευθερίας κίνησης.

Τα ελαστομερή αποτελούνται από διασταυρούμενες δομές δικτύου με μεγάλη δυνατότητα παραμόρφωσης και βασικά πλήρη επανάκαμψη, λόγω του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων (π.χ. το φυσικό καουτσούκ). Έχουν την ιδιότητα να εκτείνονται ακαριαία και να επανέρχονται στην αρχική τους κατάσταση εξίσου ακαριαία, έχουν μικρό έως αμεληταίο βαθμό κρυσταλλικότητας και το μοριακό τους βάρος είναι υψηλό ή μεταξύ των μορίων εισάγονται σταυροδεσμοί για το σχηματισμό τρισδιάστατου πλέγματος [4].

Τα θερμοπλαστικά και τα θερμοσκληρυνόμενα επονομάζονται συνήθως πλαστικά, ενώ τα ελαστομερή ονομάζονται ελαστικά. Καθαρά πολυμερή σπάνια χρησιμοποιούνται μόνα τους. Τις περισσότερες φορές αναμειγνύονται, δηλαδή συνδυάζονται με άλλα υλικά, συνήθως με μηχανική ανάμειξη ή με ανάμειξη σε κατάσταση τήγματος, για να δώσουν ουσίες έτοιμες για χρήση από τον επεξεργαστή σε διάφορες φόρμες.

Πολυμερή ονομάζονται οι χημικές ενώσεις με μεγάλα μόρια, τα λεγόμενα μακρομόρια, που σχηματίζονται από τη σύνδεση πολλών όμοιων μικρών μορίων, που λέγονται "μονομερή". Τα πολυμερή προκύπτουν από τη χημική αντίδραση των μονομερών, που ονομάζεται πολυμερισμός. Όμως δεν είναι όλα τα μακρομόρια πολυμερή, επειδή δεν αποτελούνται όλα τους από *όμοια* μόρια π.χ. τα λιπίδια. Τα πολυμερή διακρίνονται εκ της προέλευσής τους σε "φυσικά πολυμερή" και "συνθετικά πολυμερή". Τέτοια φυσικά πολυμερή είναι για παράδειγμα το DNA, το καουτσούκ, το άμυλο, η κυτταρίνη, οι πρωτεΐνες κ.λπ., ενώ συνθετικά πολυμερή είναι τα πλαστικά, οι εκρηκτικές ύλες, οι λευκαντικές ουσίες, τα σαπούνια κ.λπ.

1.2 Εφαρμογές σύνθετων υλικών

Το πεδίο εφαρμογής των σύνθετων υλικών εξαπλώνεται σε όλες σχεδόν τις εκφάνσεις της ανθρώπινης κοινωνίας. Παρόλο που η χρήση τους οξύνθηκε με την εξέλιξη της αεροναυπηγικής, όπου εμφανίζεται η ανάγκη για ένα υλικό το οποίο θα έχει ιδιότητες που δεν υπάρχουν ή δεν μπορούν να βρεθούν εύκολα σε κάποιο συμβατικό υλικό, αυτή η ανάγκη καλύπτεται από κάποιο σύνθετο υλικό.

Πρωτοπόρος στη χρήση συνθέτων υλικών είναι 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 να 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 της φόρμουλα 1 φορούν κράνη και στολές που είναι ενισχυμένα με ίνες Kevlar και τους προστατεύουν από μια πιθανή σύγκρουση καθώς και από την φωτιά, αντίστοιχα. Φυσικά, η τεχνολογία και τα συστήματα που χρησιμοποιούνται στη φόρμουλα 1 δε σταματά 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 (σχήμα 1.1). Η Mercedes- Benz-Daimler κατασκευάζει μέρη του αμαξώματος

αυτοκινήτων, όπως το Smart, από σύνθετα υλικά προκειμένου να μειώσει σημαντικά το βάρος τους (σχήμα 1.2).



Σχήμα 1.1: Κεραμικό δισκόφρενο με ενίσχυση άνθρακα



Σχήμα 1.2: Αμάξωμα αυτοκινήτων από σύνθετα υλικά

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως και στη ναυπηγική. Εδώ και αρκετά χρόνια οι παραδοσιακές ξύλινες ψαρόβαρκες έχουν αντικατασταθεί από σύνθετα υλικά και συγκεκριμένα από πολλές στρώσεις υφαντών, από ίνες γυαλιού, με πολυεστέρα. Πολλά κομμάτια εμπορικών πλοίων και σκαφών αναψυχής κατασκευάζονται από σύνθετα 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 (σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.3: Σκελετός πλοίου από σύνθετα υλικά

Είναι ευρέως γνωστό πως τα σύνθετα υλικά αποτελούν βασικό κατασκευαστικό υλικό στην αεροναυπηγική. 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. Η κατασκευή του αποτέλεσε μια πρόκληση για τους μηχανικούς, καθώς ο σχεδιασμός του ξεκίνησε από το μηδέν και έπρεπε να ξεπεραστούν όλα τα προβλήματα που μπορεί να δημιουργηθούν και που σχετίζεται με την κατασκευή, το σχεδιασμό και τη συμπεριφορά του αεροσκάφους σε βάθος χρόνου. Η πρώτη επιβατική πτήση πραγματοποιήθηκε το τελευταίο τρίμηνο του 2010 (σχήμα 1.4).

Με τις εφαρμογές των σύνθετων υλικών σε διάφορους κλάδους αποκτήθηκε εμπειρία και γνώση που χρησιμοποίησε και η βιομηχανία αθλητικών ειδών. Η χρήση σύνθετων υλικών επεκτάθηκε στην κατασκευή πέδινων σκι, στα μπάστούνια 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, την αντοχή σε ιδιαίτερες συνθήκες. (σχήμα 1.5, σχήμα 1.6).

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 [5,6,7].



Σχήμα 1.4: Boeing 787 Dreamliner, έχει κατασκευαστεί εξ' ολοκλήρου από σύνθετα υλικά



Σχήμα 1.5: Ποδήλατο κατασκευασμένο από σύνθετα υλικά



Σχήμα 1.6: Ρακέτα κατασκευασμένη από σύνθετα υλικά

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
- Τεχνητά μέλη ([σχήμα 1.7](#))
- Οδοντιατρικά εμφυτεύματα ([σχήμα 1.8](#))
- Τεχνητά αιμοφόρα αγγεία
- Βαλβίδες της καρδιάς
- Για την αποκατάσταση του δέρματος ([σχήμα 1.9](#))
- Φακοί επαφής

Ενδεικτικά γίνεται αναφορά σε τεχνικές αποκατάστασης του δέρματος με τεχνητό δέρμα. Για το δέρμα, το οποίο ανήκει στην κατηγορία των φυσικών συνθέτων αποτελώντας έτσι ένα πολύπλοκο όργανο με ιστούς που δύσκολα θα μπορούσε κανείς να κατασκευάσει με τεχνητό τρόπο. Παρ' όλα αυτά έχουν γίνει σημαντικά βήματα στον τομέα της "μηχανικής των ιστών" (tissue engineering). Η αποκατάσταση δέρματος με τεχνητό δέρμα μία από τις επιτυχίες του "tissue engineering". Φαίνεται μία περίπτωση όπου η περιοχή του δέρματος έπρεπε να αντικατασταθεί καθότι υπήρχε ουλή η οποία προκαλούσε έντονο κνησμό. Οι I.Mensik et al χρησιμοποίησαν συμπολυμερές τεραφθαλικής πολυαιθυλενογλυκόλης (PETG) και τεραφθαλικού πολυβουτυλενίου (PBT) σε ποσοστό 55% και 45% κατά βάρος, αντίστοιχα. Το συμπολυμερές είναι βιοαποικοδομήσιμο και παίζει το ρόλο του ικριώματος πάνω στο οποίο αναγεννιέται το δέρμα.



Σχήμα 1.7: Τεχνητά μέλη από σύνθετα υλικά



Σχήμα 1.8: Οδοντιατρικά εμφυτεύματα από σύνθετα υλικά

Φυσικά, στην περίπτωση του δέρματος όπως και σε υπόλοιπα μέρη του ανθρώπινου σώματος στα οποία χρησιμοποιούνται σύνθετα υλικά μπορεί να προκληθούν αλλεργίες, φλεγμονές ή ακόμη και να μην είναι συμβατά. Αυτά τα προβλήματα έχουν λυθεί σε ένα βαθμό, αυτό όμως που παραμένει άλυτο είναι η επίτευξη δημιουργίας ενός τεχνητού ιστού που να συνδυάζει τις μηχανικές ιδιότητες του φυσικού ιστού με το σύνολο των φυσικών λειτουργιών του.

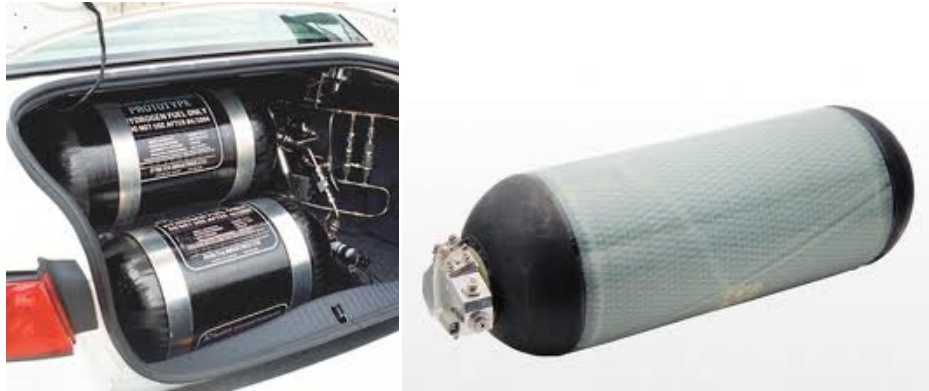
Τα παραπάνω είναι μερικές από τις εφαρμογές των συνθέτων υλικών, οι οποίες είναι πρακτικά αμέτρητες, καθώς η ποικιλία που υπάρχει σε σύνθετα υλικά σε συνδυασμό με το γεγονός ότι μπορεί να κατασκευασθεί σχεδόν οτιδήποτε από σύνθετα υλικά είναι, επίσης, αμέτρητα μεγέθη. Το σίγουρο είναι πως τα σύνθετα υλικά απασχολούν και θα συνεχίσουν να απασχολούν τη βιομηχανία και την επιστημονική κοινότητα, η σωστή συνεργασία των οποίων μπορεί να επιφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα για τον άνθρωπο και τον καταπονημένο πλανήτη Γη.



Σχήμα 1.9: Τεχνητό δέρμα από βιοϋλικά

Ένας άλλος τομέας όπου τα σύνθετα υλικά βρίσκουν μεγάλη εφαρμογή είναι στη μεταφορά και αποθήκευση υδρογόνου. Το υδρογόνο είναι αέριο καύσιμο και ως τέτοιο εγκυμονεί πολλούς κινδύνους κατά την παραγωγή, αποθήκευση, μεταφορά και κατανάλωση. Ένας διαδεδομένος τρόπος αποθήκευσης υδρογόνου είναι οι δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου υπό πίεση $>200\text{bar}$. Οι φιάλες αυτές ανάλογα με την κατασκευή τους μπορούν να φτάσουν έως και το 700bar πίεση. Πιο

διαδεδομένη πίεση είναι αυτή των 200bar που οποιοσδήποτε μπορεί πολύ εύκολα να προμηθευτεί από το εμπόριο μέσω εταιρειών που εμπορεύονται χημικά αέρια. Οι φιάλες των 500bar ή ακόμα και των 700bar αυτές είναι κατασκευασμένες από ειδικά κράματα μετάλλων και το εξωτερικό τους είναι καλυμμένο με ένα περίβλημα από ανθρακονήματα που έχουν την μορφή πλεκτού. Αυτές οι δεξαμενές είναι πολύ ελαφριές, μικρές σε όγκο, απολύτως ασφαλείς αλλά βασικό μειονέκτημα τους είναι η υψηλή τιμή κτίσης τους αφού η παραγωγή τους δεν είναι μαζική (σχήμα 1.10).



Σχήμα 1.10: Δεξαμενές αποθήκευσης υδρογόνου

1.3 Νανοςύνθετα πολυμερή

Τα νανοςύνθετα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι ο Άνθρακας (Carbon) και το Γραφένιο (Graphene).

➤ Γραφένιο (Graphene)

Το 2008 πραγματοποιήθηκε το πρώτο πείραμα που αποδεικνύει ότι το γραφένιο είναι το ισχυρότερο υλικό που υπάρχει στη φύση. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι το γραφένιο έχει αντοχή εφελκυσμού 100 φορές μεγαλύτερη από το ατσάλι. Ωστόσο, η διαδικασία παραγωγής του μέσω της μηχανικής αποφλοίωσης του φυσικού γραφίτη, απαιτεί περαιτέρω τεχνολογική ανάπτυξη πριν να γίνει εμπορικά διαθέσιμο.

Χρησιμοποιώντας ένα μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (AFM), μετρήθηκε η σταθερά ελαστικότητας φύλλων γραφενίου [8]. Τα φύλλα γραφενίου, τοποθετήθηκαν σε κυκλικές κοιλότητες διοξειδίου του πυριτίου και η ακίδα του AFM χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων του. Η αντοχή στη θραύση μετρήθηκε στα 42 N/m, το μέτρο ελαστικότητας Young στο 1 TPa και η αντοχή στον εφελκυσμό (στο επίπεδο του κρυστάλλου) στα 130 GPa. Αυτές οι εξαιρετικά υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο το πιο ισχυρό υλικό στη φύση, που μπορεί να αξιοποιηθεί σε πληθώρα εφαρμογών από την νανοηλεκτρονική (π.χ. αισθητήρες πίεσης, συντονισμοί νανοταλαντωτές), ως την αεροδιαστημική τεχνολογία, όπου το γραφένιο θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό μέσο για την δημιουργία νέων πολύ ανθεκτικών συνθέτων υλικών.

Στην Ελλάδα τα τελευταία 4 χρόνια υπάρχει σημαντική ερευνητική δραστηριότητα στο γραφένιο (παραγωγή, χαρακτηρισμός και εφαρμογές), που πραγματοποιείται στο Κέντρο Γραφενίου του Ινστιτούτου Επιστημών Χημικής Μηχανικής του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ/ΙΕΧΜΗ). Η πρώτη ερευνητική εργασία που μελετά την συμπεριφορά του γραφενίου υπό θλιπτική μηχανική

φόρτιση, πραγματοποιήθηκε το 2009 στο Κέντρο Γραφενίου σε συνεργασία με τους κατόχους του βραβείου Nobel Φυσικής για το 2010. Για την δημοσίευση αυτή γίνεται ειδική μνεία, ως η πρώτη παγκοσμίως εργασία στην θλιπτική συμπεριφορά του γραφενίου, στην παρουσίαση του βραβείου Nobel από τον κάτοχο του Καθ. Kostya Novoselov στα έγκυρα επιστημονικά περιοδικά Review of Modern Physics και Angewante Chemie .

➤ **Άνθρακας (Carbon)**

Ο άνθρακας, είναι το αμέταλλο χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο C και ατομικό αριθμό 6. Είναι μέλος της δεύτερης περιόδου και της ομάδας 14 (πρώην IV_A) του περιοδικού πίνακα. Δρα σχεδόν πάντα ως αμέταλλο τετρασθενές στοιχείο, δηλαδή το άτομό του έχει τέσσερα (4) ηλεκτρόνια διαθέσιμα για τη δημιουργία (συνήθως) ομοιοπολικών χημικών δεσμών. Υπάρχουν τρία (3) φυσικά ισότοπα άνθρακα, από τα οποία ο ¹²C και ο ¹³C είναι σταθερά, ενώ ο ¹⁴C είναι ραδιενεργό, με ημιζωή περίπου 5.730 έτη. Ο άνθρακας είναι ένα από τα λίγα χημικά στοιχεία που είναι γνωστά από την Αρχαιότητα [9,10,11].

Ο άνθρακας είναι το 15^ο σε αφθονία χημικό στοιχείο (κατά μάζα) στο φλοιό της Γης και το 4^ο (κατά μάζα) πιο άφθονο χημικό στοιχείο στο σύμπαν, μετά από το υδρογόνο, τον ήλιο και το οξυγόνο. Είναι παρόν σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής, ενώ στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το δεύτερο (κατά μάζα) πιο άφθονο χημικό στοιχείο, περίπου 18,5%, μετά το οξυγόνο. Αυτή η (σχετικά υψηλή) αφθονία του άνθρακα, σε συνδυασμό με τη μοναδική του ικανότητα να σχηματίζει τέτοια τεράστια ποικιλία οργανικών ενώσεων, που επιπλέον συχνά μπορούν και να πολυμερίζονται, σε σχετικά συνηθισμένες, για την επιφάνειάς της Γης μας, συνθήκες, έκαναν αυτό το χημικό στοιχείο τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής.

Υπάρχουν αρκετές αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα, από τις οποίες οι πιο γνωστές είναι ο γραφίτης, το διαμάντι και ο άμορφος άνθρακας. Οι φυσικές ιδιότητες των διαφόρων αλλομορφών του άνθρακα διαφέρουν πολύ. Για παράδειγμα, το διαμάντι είναι πολύ διαφανές, το πιο σκληρό φυσικό υλικό που είναι γνωστό και με πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα, ενώ ο γραφίτης (του οποίου η ονομασία προέρχεται από την ελληνική λέξη «γράφω») είναι αδιαφανής, αρκετά μαλακός για να σχηματίζει μια γραμμή πάνω σε χαρτί και ένας πολύ καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, το διαμάντι, ο νανοσωλήνας άνθρακα και το γραφένιο έχουν τις υψηλότερες θερμικές αγωγιμότητες από όλα τα γνωστά υλικά.

Όλες οι (γνωστές) αλλοτρομορφές του άνθρακα, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, είναι στερεές, με το γραφίτη να έχει την πιο θερμοδυναμικά σταθερή μορφή. Ο γραφίτης είναι μάλιστα (σχετικά) χημικά ανθεκτικός και χρειάζεται (σχετικά πάντα) υψηλή θερμοκρασία για να αντιδράσει ακόμη και με (καθαρό) οξυγόνο. Η πιο συνηθισμένη βαθμίδα οξείδωσης του άνθρακα στις ανόργανες ενώσεις είναι +4, ενώ η βαθμίδα +2 βρίσκεται (για παράδειγμα) στο μονοξείδιο του άνθρακα (CO) στα καρβονυλικά σύμπλοκα των μεταβατικών μετάλλων. Οι μεγαλύτερες πηγές «ανόργανου άνθρακα» (στη Γη) είναι ο ασβεστόλιθος, οι δολομίτες και το διοξείδιο του άνθρακα, (CO₂) αλλά υπάρχουν και σημαντικές ποσότητες οργανικής προέλευσης αποθεμάτων κάρβουνου, τύρφης, πετρελαίου, φυσικού αερίου καθώς και μεθανυδρίτες. Ο άνθρακας σχηματίζει το μεγαλύτερο αριθμό χημικών ενώσεων από κάθε άλλο χημικό στοιχείο, εφόσον σχεδόν 10.000.000 καθαρές οργανικές ενώσεις έχουν περιγραφεί προς το παρόν, που αποτελούν (όμως) ένα πολύ μικρό κλάσμα των θεωρητικά πιθανών οργανικών ενώσεων που μπορούν να υπάρξουν, υπό κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος.

1.4 Τρισδιάστατη Εκτύπωση Νανοσύνθετων Πολυμερών

Τα πολυμερή τρισδιάστατης εκτύπωσης χρησιμοποιούνται σήμερα περισσότερο για πρωτοτυποποίηση καθώς έχουν χαμηλή μηχανική αντοχή και ανθεκτικότητα. Αυτό το μειονέκτημα περιορίζει σημαντικά τη διάδοση της εφαρμογής τέτοιων τρισδιάστατων κατασκευών στη βιομηχανία. Η τρισδιάστατη εκτύπωση σύνθετων πολυμερικών υλικών αναμένεται να βελτιώσει τις μηχανικές αντοχές ενσωματώνοντας στη μήτρα διάφορες φάσεις ενίσχυσης, για την επίτευξη συστημάτων με βελτιωμένες κατασκευαστικές και λειτουργικές ιδιότητες [12]. Η προσθήκη σωματιδίων σε πολυμερή βοηθά επίσης να αντιμετωπιστούν κάποιες δυσκολίες στη διαδικασία εκτύπωσης. Συγκεκριμένα, ένα εμπόδιο της διαδικασίας εκτύπωσης είναι η παραμόρφωση του τελικού αντικειμένου, η οποία προκαλείται από τη θερμική διαστολή του πολυμερούς. Ένα άλλο χαρακτηριστικό της διαδικασίας εκτύπωσης είναι οι ιδιότητες ανισοτροπίας του τρισδιάστατα εκτυπωμένου αντικειμένου, το οποίο ανάλογα με την εφαρμογή, μπορεί να έχει πλεονεκτήματα ή περιορισμούς. Αν το εκτυπωμένο αντικείμενο πρέπει να βρίσκεται υπό ισότροπη κατάσταση φόρτισης, η χαμηλή του αντοχή σε εφελκυσμό και το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας σε κατεύθυνση κάθετη προς τον προσανατολισμό της εκτύπωσης (κατακόρυφος άξονας z) μπορεί να προκαλέσει αστοχία του εκτυπωμένου αντικειμένου [13].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα, το γραφένιο, τα κεραμικά και μεταλλικά νανοσωματίδια καθώς και άλλοι τύποι νανοσωματιδίων παρουσιάζουν μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες. Έτσι, η προσθήκη αυτών των νανοϋλικών σε πολυμερή στην τρισδιάστατη εκτύπωση θα μπορούσε να επιτρέψει εν δυνάμει τη δημιουργία πολύ-λειτουργικών νανοσύνθετων υλικών υψηλής απόδοσης. Ένας μικρός αριθμός δημοσιεύσεων αναφέρει αποτελέσματα σχετικά με τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των τρισδιάστατων εκτυπωμένων νανοσύνθετων υλικών. Η προσθήκη νανοσωματιδίων διοξειδίου τιτανίου [30], νανοϊνών άνθρακα [15] και πολυστρωματικών νανοσωλήνων του άνθρακα έδειξαν αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό των τρισδιάστατων εκτυπωμένων σύνθετων. Βέβαια όλα τα τρισδιάστατα εκτυπωμένα νανοσύνθετα πολυμερή έδειξαν μειωμένη επιμήκυνση και μεγαλύτερη ψαθυρή συμπεριφορά. Επίσης, στην περίπτωση που το ABS ενισχύθηκε με θερμοπλαστικά ελαστομερή (TPE) τα αποτελέσματα των δοκιμών εφελκυσμού έδειξαν μείωση της διαφοράς μεταξύ της αντοχής στον εφελκυσμό στις κάθετες κατευθύνσεις, το οποίο υποδεικνύει μείωση της μηχανικής ανισοτροπίας [14].

1.5 Πολυμερή σύνθετα με ενίσχυση γραφενίου

Απλώνοντας ένα μικρό ποσό γραφενίου σε κάποιο πολυμερές, οι ερευνητές έφτιαξαν σκληρά και ελαφρά υλικά. Η ηλεκτρική συμπεριφορά στα σύνθετα μπορεί να αντέξει πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ό, τι τα πολυμερή μόνα τους.

Τα πολυμερή μπορούν να εγχυθούν με νανοσωλήνες άνθρακα για να φτιάξουν υλικά με παρεμφερείς ιδιότητες. Επίσης το γραφένιο ενδέχεται να έχει μικρότερη τοξικότητα από νανοσωλήνες άνθρακα. Μια δημοσίευση στο περιοδικό Nature Nanotechnology διαπίστωσε ότι μεγάλοι νανοσωλήνες άνθρακα προκαλούν τις ίδιες τοξικές αντιδράσεις σε ποντίκια, όπως αυτές του αμιάντου. Η ανησυχία είναι ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να μιμούνται τις ίνες αμιάντου, οι οποίες είναι αρκετά λεπτές για να διεισδύσουν στους πνεύμονες και να προκαλούν καρκίνο. Το γραφένιο, από την άλλη πλευρά, το οποίο είναι ένα νανόμετρο μόνο σε πάχος, είναι αρκετά μεγάλο στις δύο άλλες διαστάσεις. και δεν θα είναι σε θέση να περάσει από τα εμπόδια του αίματος στον εγκέφαλο ή στα κύτταρα, αναφέρει ο Lawrence Drzal, διευθυντής του Κέντρου Σύνθετων Υλικών και Δομών στο Πανεπιστήμιο του Μίσιγκαν.

Τα πολυμερή σύνθετα με ενίσχυση γραφενίου είναι ιδανικά για ελαφριές δεξαμενές βενζίνης και πλαστικά δοχεία που διατηρούν τη φρεσκάδα των τροφίμων για εβδομάδες. Θα μπορούσαν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να φτιάξουν ελαφρύτερα και με μικρότερη κατανάλωση καυσίμων αεροσκάφη και εξαρτήματα αυτοκινήτων, καθώς και ισχυρότερες ανεμογεννήτριες, ιατρικά εμφυτεύματα, και αθλητικό εξοπλισμό. Επιπλέον, είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για να φτιαχτούν διαφανείς αγωγίμες επιστρώσεις για ηλιακές κυψελίδες και οθόνες.[16]

Η ανάπτυξη αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης προσπάθειας έρευνας για να δημιουργήσουν πολυμερή ενισχυμένα με νανοσωματίδια. Ίνες άνθρακα και ίνες γυαλιού χρησιμοποιούνται παραδοσιακά για την ενίσχυση πολυμερών. Σε αντίθεση με τις ίνες, όμως, ένα πολύ μικρό ποσό των νανοσωματιδίων (λιγότερο από το 2 τοις εκατό του όγκου του σύνθετου) είναι αρκετό για να κάνει το πολυμερές ισχυρότερο και ανθεκτικότερο στη θερμότητα. Επειδή χρησιμοποιείται λιγότερο υλικό πληρώσεως, το σύνθετο μπορεί να διατηρήσει την ικανότητα τανισμού και τη διαφάνεια το πολυμερούς.

Τα νανοσωματίδια από πηλό και οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι σημαντικά υλικά για χρήση σε πολυμερή σύνθετα. Η Toyota έχει φτιάξει κάποια τμήματα κινητήρα από σύνθετα πηλού-νάιλον, τα οποία είναι ισχυρότερα και μπορεί να αντέξουν πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ό, τι μπορεί το νάιλον. Πολυμερή με έγχυση νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιούνται για να φτιαχτούν ρόπαλα του μπέιζμπολ και μπάστούνια του γκολφ και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μέρη του αυτοκινήτου, όπως λαβές και φτερά. Αλλά λόγω του υψηλού κόστους των νανοσωλήνων άνθρακα έχουν περιορισμένη χρήση.

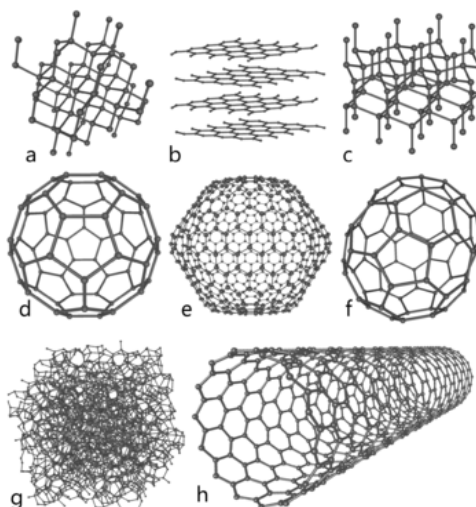
Αναφέρεται ότι για όλες τις ιδιότητες που καταδεικνύονται τα φύλλα γραφενίου είναι ίδιες ή ανώτερες από τους νανοσωλήνες. Χρησιμοποιώντας τα ίδια πολυμερή, δημιουργήθηκαν δύο σύνθετα υλικά, που το πρώτο περιέχει 1 τοις εκατό κατά βάρος των νανοσωλήνων άνθρακα, και το δεύτερο να περιέχει το ίδιο ποσό γραφενίου. Προσθήκη γραφενίου στο πολυμερές το καθιστά το 80 τοις εκατό σκληρότερο, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα, λίγο περισσότερο από το 50 τοις εκατό πιο σκληρό. Το σύνθετο γραφένιο θα μπορούσε να αντέξει 30 βαθμούς Κελσίου περισσότερο, σε σύγκριση με το σκέτο πολυμερές, ενώ οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν αυξάνουν τη σταθερότητα της θερμοκρασίας.

1.6 Πολυμερή σύνθετα με ενίσχυση άνθρακα

Ο άνθρακας συναντάται στη φύση σε δύο αλλοτροπικές κρυσταλλικές μορφές, ως γραφίτης και ως διαμάντι. Ο γραφίτης έχει δισδιάστατη δομή αποτελούμενος από παράλληλα επίπεδα ατόμων άνθρακα τοποθετημένα σε εξαγωνικό πλέγμα ενώ στο διαμάντι κάθε άτομο ενώνεται με τα γειτονικά του μέσω υβριδικών sp^2 δεσμών ισοδύναμα άκαμπτων και με μεγάλη αντοχή, σχηματίζοντας ένα κανονικό τετράεδρο με ίσες μεταξύ τους γωνίες των 109° [17].

Ο γραφίτης και το διαμάντι όμως δεν είναι οι μόνες αλλοτροπικές κρυσταλλικές δομές του άνθρακα, όπως δείχνει το σχήμα 1.11, καθώς το 1985 κατά την εκπομπή μιας ακτίνας laser σε γραφίτη κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες δημιουργήθηκε μια νέα αλλοτροπική μορφή του άνθρακα, το φουλλερένιο. Ενώ το 1991 κατά τη διάρκεια διεξαγωγής ερευνών για το φουλλερένιο ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nano tubes).

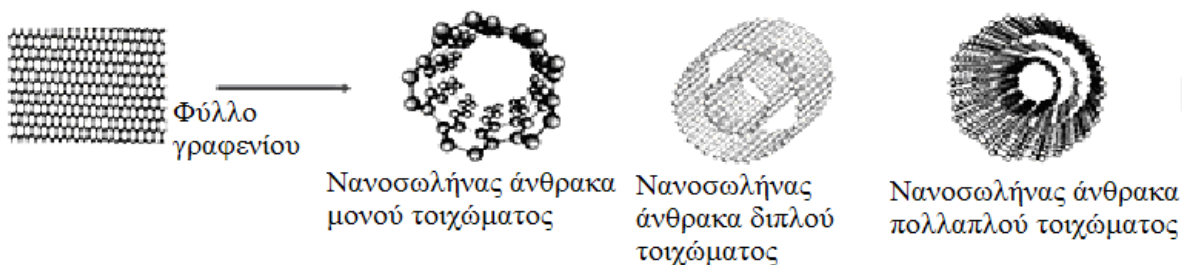
Οι νανοσωλήνες είναι δομές σχετικές με τα φουλλερένια και είναι φτιαγμένοι από γραφίτικα επίπεδα που έχουν περιστραφεί για να δημιουργήσουν κυλίνδρους των οποίων τα άκρα στη συνέχεια κλείνονται από ημισφαιρικά φουλλερένια. Η διάμετρος των νανοσωλήνων καθορίζει ποιο από τα φουλλερένια θα χρησιμοποιηθεί για να κλείσουν τα άκρα αυτών.



Σχήμα 1.11: Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα α) διαμάντι b) γραφίτης c) διαμάντι; d-f) φουλλερένιο (C60, C540, C70); g) άμορφος άνθρακας h) νανοσωλήνας άνθρακα.

Υπάρχουν τρεις βασικές κατηγορίες νανοσωλήνων άνθρακα, σχήμα 1.12:

- ❖ οι νανοσωλήνες μονού τοιχώματος - ΜΤΝΣΑ (SWNCT, singled-walled nano carbon tubes)
- ❖ οι νανοσωλήνες διπλού τοιχώματος - ΔΤΝΣΑ (DWNCT, double-walled nano carbon tubes)
- ❖ οι νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος - ΠΤΝΣΑ (MWNCT, multi-walled nano carbon tubes).



Σχήμα 1.12: Κατηγορίες cnt's.

Ένας νανοσωλήνας άνθρακα μπορεί να περιγραφεί σαν ένα γραφικό φύλλο τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο 1-3 nm και μήκος 3-50μm. Αποτελεί επομένως μονοδιάστατη νανοδομή ενώ ο λόγος μήκους προς διάμετρο μπορεί να ξεπεράσει το 10000. το μήκος δεσμού C-C είναι 5,44 Å, όμοιο με αυτό του φουλλερενίου, ενώ η πυκνότητα ποικίλλει από 0.8-5.2 g/cm³.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων αποτελούνται συνήθως από 3-30 ομόκεντρα γραφικά φύλλα και έχουν εξωτερική διάμετρο 3-50nm, ανάλογα με τον αριθμό των γραφικών φύλλων που διαθέτουν. Η απόσταση μεταξύ των γραφικών φύλλων είναι περίπου 0,34nm. Έχουν ένα ευρύ φάσμα, πολύ καλών, ηλεκτρικών, θερμικών και μηχανικών ιδιοτήτων, συγκριτικά με τα συμβατικά υλικά, που τους δίνει τη δυνατότητα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πολλές τρέχουσες και μελλοντικές εφαρμογές.

1.7 Σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα

Οι τεχνικές σύνθεσης-παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα χρησιμοποιούνται ουσιαστικά για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα. Οι νανοσωλήνες που παράγονται από αυτές τις τεχνικές είναι πολυφλοϊικοί ή μονοφλοϊικοί. Ο διαχωρισμός τους σε αυτές τις κατηγορίες (πολυφλοϊικοί ή μονοφλοϊικοί) καθορίζεται από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την παραγωγής τους.

Οι τεχνικές σύνθεσης-παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα είναι οι εξής:

- ❖ Ηλεκτρική εκκένωση (arc-discharge).
- ❖ Εξάχνωση γραφίτη με τη χρήση δεσμών λέιζερ (Laser Ablation)
- ❖ Χημική εναπόθεση μέσω ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition)
- ❖ Μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) με υψηλή πίεση (HiPCO - high-pressure conversion of carbon monoxide)

Παρακάτω παρουσιάζονται οι τεχνικές σύνθεσης-παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα:

- ❖ Ηλεκτρική εκκένωση (arc-discharge)

Η ηλεκτρική εκκένωση (arc-discharge), [σχήμα 1.13](#) και [σχήμα 1.14 \[18\]](#), είναι η τεχνική η οποία βασίζεται στην δημιουργία ηλεκτρικού τόξου μέσω δύο πόλων καθαρού γραφίτη, οι οποίοι χρησιμοποιούνται ως άνοδος και κάθοδος. Οι δύο πόλοι πλησιάζουν σε ατμόσφαιρα ηλίου και εφαρμόζεται μια τάση μέχρι να επιτευχθεί ένα σταθερό ηλεκτρικό τόξο.

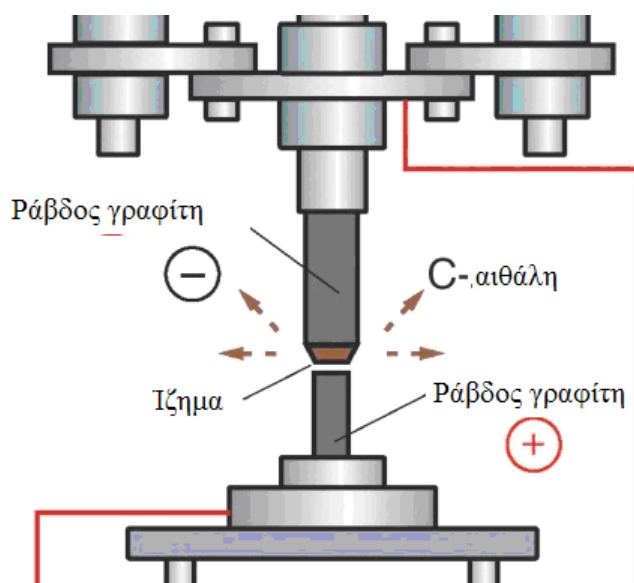
Κατά τη δημιουργία του ηλεκτρικού τόξου παρατηρείται κατανάλωση της ανόδου ενώ το τηγμένο υλικό επικάθεται πάνω στην κάθοδο. Στη συνέχεια παρατηρείται ένα κέλυφος τηγμένου υλικού και ένας μαλακότερος ινώδης πυρήνας, που περιέχει νανοσωλήνες και άλλα σωματίδια άνθρακα. Για την επίτευξη της δημιουργίας νανοσωλήνων άνθρακα, εισάγεται στα ηλεκτρόδια πρόσμειξη από μεταλλικό καταλύτη.

Η τεχνική arc-discharge παρουσιάζει ένα μειονέκτημα, έναντι των άλλων τεχνικών παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με χρήση αερίου, το οποίο είναι ότι: Οι νανοσωλήνες άνθρακα που παράγονται δεν είναι αμιγείς και θα πρέπει να ακολουθηθούν κάποιες επιπλέον διαδικασίες απομόνωσης τους.

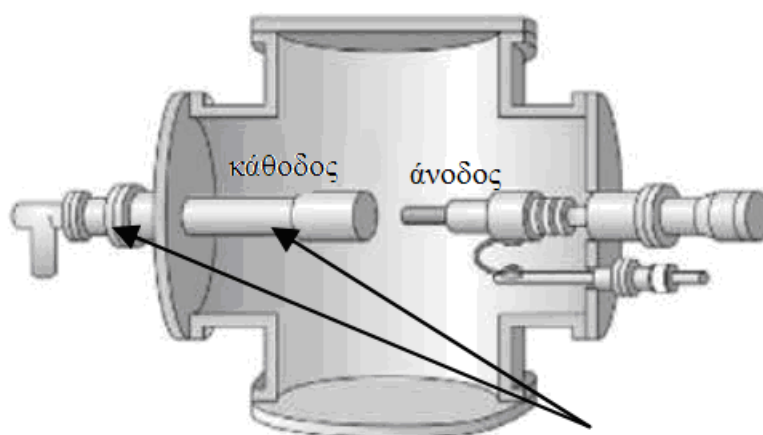
- ❖ Εξάχνωση γραφίτη με τη χρήση δεσμών λέιζερ (Laser Ablation)

Η εξάχνωση γραφίτη με τη χρήση δεσμών λέιζερ (Laser Ablation), [σχήμα 1.15](#), είναι η τεχνική η οποία βασίζεται σε εξάχνωση δείγματος με δέσμη λέιζερ. Η εξάχνωση ενός γραφιτικού δείγματος/στόχου, πραγματοποιείται σε ένα φούρνο ελεγχόμενης ατμόσφαιρας όπου αναπτύσσονται θερμοκρασίες κοντά στους 1200°C. Το γραφιτικό δείγμα περιέχει προσμείξεις από καταλύτες κοβαλτίου και νικελίου. Στη συνέχεια το παραγόμενο υλικό συλλέγεται σε ένα υδρόψυκτο συλλέκτη.

Η τεχνική Laser Ablation, όπως αναφέρθηκε και στην πιο πάνω τεχνική arc-discharge, παρουσιάζει ένα μειονέκτημα έναντι των τεχνικών που χρησιμοποιούν αέριο για την παραγωγή νανοσωλήνων και το οποίο είναι ότι: Οι παραγόμενοι νανοσωλήνες άνθρακα δεν είναι και τόσο αμιγείς, καθώς εμπεριέχουν στη δομή τους διάφορα ξένα σωματίδια και χρειάζονται περαιτέρω διαδικασίες καθαρισμού.



Σχήμα 1.13: Μηχανισμός ηλεκτρικής εκκένωσης.

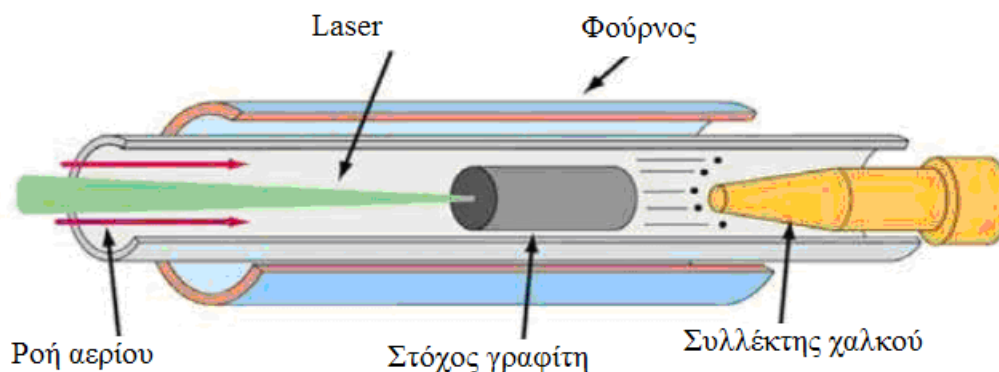


Σχήμα 1.14: Τομή της συσκευής παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα με τη χρήση της τεχνικής ηλεκτρικής εκκένωσης.

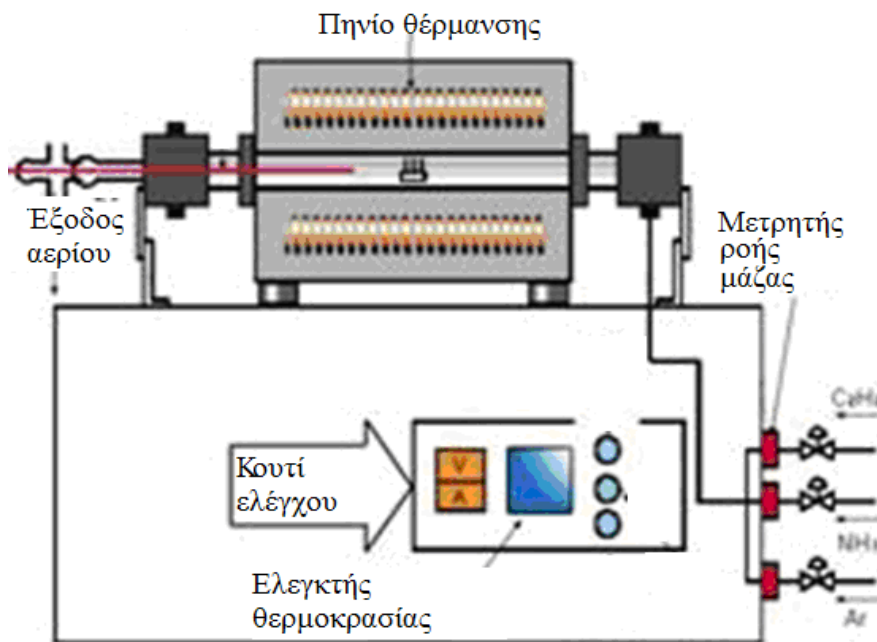
❖ Χημική εναπόθεση μέσω ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition)

Η τεχνική της χημικής εναπόθεσης μέσω ατμών (CVD-Chemical Vapor Deposition), σχήμα 1.16, είναι βασισμένη στην χρησιμοποίηση υδρογονανθράκων για την παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα μονού και διπλού τοιχίου.

Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιούνται, ως πηγή άνθρακα, υδρογονάνθρακες σε αέρια μορφή, οι οποίοι πυρολύονται πάνω στις επιφάνειες διαφόρων υλικών, σε χαμηλές θερμοκρασίες, οδηγώντας έτσι σε επιφανειακή επίστρωση νανοσωλήνων. Ουσιαστικά οι χαμηλές θερμοκρασίες επιδρούν στην καθαρότητα των παραγόμενων νανοσωλήνων, με τους νανοσωλήνες άνθρακα να εναποτίθενται σε μια ποικιλία υπό- στρωμάτων, περιλαμβανομένου και του γυαλιού.



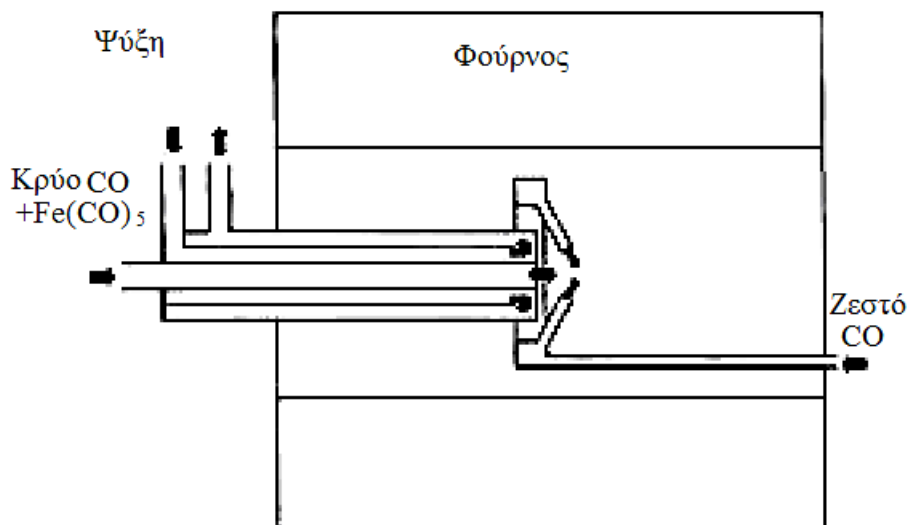
Σχήμα 1.15: Μηχανισμός για την παρασκευή νανοςωλήνων άνθρακα μέσω της τεχνικής Laser Ablation σε τομή.



Σχήμα 1.16: Σχηματική διάταξη της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD)

- ❖ Μετατροπή του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) με υψηλή πίεση (HiPCO- high-pressure conversion of carbon monoxide)

Η τεχνική μετατροπής του CO (μονοξειδίου του άνθρακα) με υψηλή πίεση, σχήμα 1.17, είναι βασισμένη στην παραγωγή νανοςωλήνων άνθρακα μέσω του αερίου CO. Στη μέθοδο αυτή παράγονται νανοςωλήνες μονού τοιχώματος με ροή CO σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις (συγκεκριμένα 1200°C και 10 atm), με μικρές προσμίξεις $\text{Fe}(\text{CO})_5$ μέσα από θερμαινόμενο αντιδραστήρα και είναι ιδανική για μαζική παραγωγή νανοςωλήνων.



Σχήμα 1.17.: Σχηματική αναπαράσταση διαδικασίας μετατροπής CO.

1.8 Ιδιότητες νανοσωλήνων άνθρακα

❖ Μηχανικές ιδιότητες

Στο πλαίσιο των μηχανικών ιδιοτήτων, οι νανοσωλήνες κατατάσσονται ανάμεσα στα πιο ανθεκτικά και τα πιο ελαστικά υλικά που υπάρχουν στη φύση, με μέτρο ελαστικότητας έως 1,2 TPa και αντοχή σε εφελκυσμό περίπου 100 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χάλυβα. Ταυτόχρονα παρουσιάζουν και πολύ μεγάλη παραμόρφωση θραύσης.[20,21].

❖ Ηλεκτρικές ιδιότητες

Όσον αφορά στις ηλεκτρικές τους ιδιότητες παρουσιάζουν μεγάλη εξάρτηση από τη διάταξη (n,m) και ως εκ τούτου από τη διάμετρο και την «ελικοειδή» μορφή του νανο-σωληνίσκου. Όσον αφορά στους ΠΤΝΣΑ η πρόβλεψη των ιδιοτήτων τους είναι πολύ πιο πολύπλοκη και δύσκολη γιατί, στην περίπτωση αυτή συνυπάρχει μια ποικιλία γεωμετριών του ανύσματος τύλιξης. Η υπερβολική εξάρτηση των ηλεκτρονικών ιδιοτήτων από τις παραμέτρους δομής αποτελεί μοναδικότητα των ΝΣΑ και είναι υπεύθυνη για τα πλούσια φυσικά φαινόμενα καθώς επίσης αποτελεί σημαντική πρόκληση για χημική σύνθεση τους υπό τον έλεγχο της διαμέτρου και της «ελικοειδούς» διαμόρφωσης του νανοσωληνίσκου. Η ειδική θερμοχωρητικότητα η οποία τους χαρακτηρίζει, για τους ΠΤΝΣΑ είναι παρόμοια μ' αυτή του γραφίτη ενώ για τους MTNΣΑ είναι μεγαλύτερη. Αυτό είναι αναμενόμενο καθώς τα φωνόνια του κρυστάλλου χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη μέση ελεύθερη διαδρομή αφού δεν υπάρχουν επιπλέον στρώματα γραφίτη για να επηρεάσουν την κίνηση μέσω της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης. Οι εξαιρετικά καλές ενδογενείς ιδιότητες των ΝΣΑ έχουν ως αποτέλεσμα την έξαρση ερευνών, που αποσκοπούν στην καλύτερη κατανόηση τους καθώς και στην εκμετάλλευσή τους σε ενδεχόμενες εφαρμογές σε ολόκληρο τον κόσμο.

❖ Θερμικές ιδιότητες

Όλοι οι ΝΣΑ αναμένονται να είναι πολύ καλοί αγωγοί θερμότητας κατά μήκος του σωλήνα, δείχνοντας μια ιδιότητα γνωστή ως «βαλλιστική αγωγιμότητα», αλλά καλοί μονωτές πλευρικά του άξονα τους. Μετρήσεις έδειξαν ότι οι MTNΣΑ σε θερμοκρασία δωματίου έχουν θερμική αγωγιμότητα

περίπου $3500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, συγκρίνοντας το με το χαλκό, ένα μέταλλο γνωστό για την πολύ καλή θερμική του αγωγιμότητα που είναι $385 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Ενώ ένας MTNΣΑ στην ακτινική του διεύθυνση έχει θερμική αγωγιμότητα περίπου $1.52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, που είναι περίπου η θερμική αγωγιμότητα του εδάφους [22].

1.9 Εφαρμογές νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν συγκεντρώσει το ενδιαφέρον των ερευνητών και των επενδυτών σε παγκόσμιο επίπεδο, λόγω των πολυάριθμων θεωρητικών εφαρμογών τους [23].

Οι νανοσωλήνες άνθρακα υπό τη μορφή συνόλων χρησιμοποιούνται:

- ❖ σε σύνθετα υλικά ως φάση ενίσχυσης με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες
- ❖ σε ήλεκτρο/μηχανολογικούς εκκενωτές.
- ❖ Επίσης έχει προταθεί η χρήση μαζικών ποσοτήτων νανοσωλήνων ως μέσα αποθήκευσης υδρογόνου υψηλής χωρητικότητας.

Όσον αφορά στους μεμονωμένους νανοσωλήνες, βρίσκουν εφαρμογή:

- ❖ ως πηγές πεδίων εκπομπής
- ❖ άκρα σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μετάδοσης
- ❖ ως νανοβαλβίδες και
- ❖ ως χημικοί αισθητήρες.[20]

1. Σύνθετα Υλικά

Λόγω της υψηλής αντοχής και δυσκαμψίας τους οι νανοσωλήνες είναι ιδανικοί για δομικές εφαρμογές. Για παράδειγμα θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για ενίσχυση σε υψηλής αντοχής και χαμηλού βάρους σύνθετα υλικά.

Θεωρητικά οι MTNΣΑ έχουν μέτρο ελαστικότητας 1TPa . Οι ΠTNΣΑ είναι πιο αδύνατοι αφού οι διάφοροι κύλινδροι, από τους οποίους αποτελούνται, ολισθαίνουν ο ένας σε σχέση με τον άλλο. Σχοινιά αποτελούμενα από MTNΣΑ έχουν επίσης μικρή αντοχή γιατί κάθε σωληνίσκος μπορεί να αποτραβηχτεί, λόγω των διατμητικών τάσεων, και τελικά το σχοινί να σπάσει. Οι νανοσωλήνες μπορούν να υπομείνουν μεγάλες παραμορφώσεις λόγω εφελκυσμού χωρίς να δείξουν σημάδια θραύσης. Σε άλλες διευθύνσεις οι νανοσωλήνες είναι εξαιρετικά ευλύγιστοι.

Βασιζόμενοι στις ιδιότητες τους μπορούμε να πούμε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχύσεις στα σύνθετα υλικά. Το κύριο πλεονέκτημα που αναμένεται με τη χρήση νανοσωλήνων σε σύνθετα υλικά πολυμερούς μήτρας είναι η αύξηση της αντοχής της σε κρούση γιατί οι νανοσωλήνες θα απορροφήσουν μεγάλο ποσοστό ενέργειας λόγω της πολύ καλής ελαστικής συμπεριφοράς τους.

Άλλα πλεονεκτήματα στη χρήση νανοσωλήνων σε σύνθετα υλικά είναι η χαμηλή πυκνότητα, η αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και η καλύτερη συμπεριφορά σε θλιπτικά φορτία και στην τριβολογία. Οι τρέχουσες συμβατικές μέθοδοι παρασκευής νανοςύνθετων υλικών που χρησιμοποιούν νανοσωλήνες ως την κύρια ενίσχυση είναι η ανάμειξη τήγματος (melt blending), η ανάμειξη διαλυμάτων (solution mixing) και η απευθείας ανάμειξη (direct mixing).

- ❖ Ανάμειξη τήγματος: Σε αυτή την τεχνική, θερμοπλαστικά πολυμερή και νανοσωλήνες αναμειγνύονται και συμπιέζονται σε υψηλή θερμοκρασία χρησιμοποιώντας μία υδραυλική πρέσα για να παραχθούν έτσι νανοςύνθετα υμένια.
- ❖ Ανάμειξη διαλυμάτων: Αυτή η τεχνική μπορεί να περιλαμβάνει διάφορα στάδια: (α) διάλυση του πολυμερούς μήτρας σε ένα κατάλληλο διαλύτη για να παραχθεί το διάλυμα (β) διασπορά των νανοσωλήνων μέσα στο διάλυμα ώστε να παραχθεί το αιώρημα (γ) ανάμειξη του διαλύματος και του αιωρήματος και (δ) χύτευση του νέου μείγματος ώστε να επιτραπεί στον διαλύτη να εξαερωθεί ώστε να παραχθούν τα τελικά σύνθετα.
- ❖ Απευθείας ανάμειξη: Σε αυτήν την τεχνική, οι νανοσωλήνες προστίθενται στη χαμηλούς ιξώδους προ-πολυμερισμένη μήτρα και ακολουθείται χύτευση σε κατάλληλο καλούπι και *in situ* πολυμερισμός.

Διαπιστώθηκε ότι οι τρέχουσες μέθοδοι παρασκευής πολυμερών σύνθετων υλικών δεν μπορούν να παράγουν ένα ομοιογενές υλικό (βασισμένο στους νανοσωλήνες) που να έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες (κατά βάρος και κατ' όγκο) και να έχει υψηλές μηχανικές ιδιότητες διότι υπάρχουν κάποιες προκλήσεις οι οποίες δεν έχουν ξεπεραστεί ακόμα. Κάποιες από τις πιο σημαντικές προκλήσεις που πρέπει να αναφερθούν είναι οι εξής:

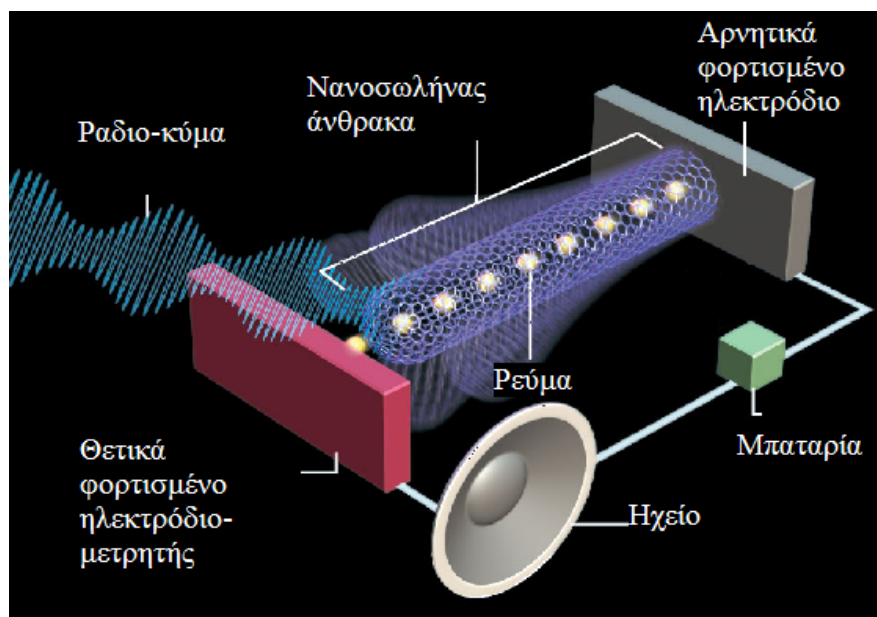
- ❖ Μη-ομοιόμορφη διασπορά νανοσωλήνων: Ομοιόμορφη διασπορά δεν έχει παρατηρηθεί, καθώς το ιξώδες του μίγματος ρητίνης νανοσωλήνων ήταν πολύ υψηλό στην τεχνική ανάμειξης τήγματος καθώς και στην τεχνική απευθείας ανάμειξης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την χαμηλή μεταφορά μηχανικών τάσεων και την ολίσθηση μεταξύ των δεματιών από νανοσωλήνες.
- ❖ Πτωχή διεπιφανειακή πρόσφυση: Η πτωχή διεπιφανειακή πρόσφυση παρατηρήθηκε και στις τρεις τεχνικές, που οφείλεται αρχικά στην χημική σταθερότητα των νανοσωλήνων και στην ανομοιόμορφη διασπορά των νανοσωλήνων στην μήτρα ρητίνης. Οι νανοσωλήνες άνθρακα συγκρατούνται με την μήτρα από δεσμούς *van der Waals* και όχι από χημικούς δεσμούς. Γι' αυτό το λόγο τα σύνθετα που σχηματίζονται δεν έχουν επαρκή διεπιφανειακή πρόσφυση, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν μια ασήμαντη αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας, την αντοχή και στην τάση θραύσης.
- ❖ Χαμηλή περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες: Για να παρασκευάσει κανείς ένα σύνθετο υψηλής αντοχής, θα πρέπει να λάβει υπόψη ότι το ποσοστό ενίσχυσης που είναι παρόν σε ένα σύνθετο παίζει ένα ζωτικό ρόλο. Η κατάλληλη επιλογή του τύπου, της ποσότητας και του προσανατολισμού των νανοσωλήνων είναι πολύ σημαντική καθώς επηρεάζει τα χαρακτηριστικά του πολύστρωτου σύνθετου, όπως το ειδικό βάρος, την αντοχή σε εφελκυσμό, την αντοχή σε συμπίεση και το μέτρο ελαστικότητας, την αντοχή σε κόπωση, καθώς και τους μηχανισμούς αστοχίας από κόπωση, τις ηλεκτρικές και θερμικές αγωγιμότητες. Η μέγιστη περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες που επιτεύχθηκε από αυτές τις μεθόδους ήταν περίπου 8% κατά βάρος με αποτέλεσμα το σύνθετο να δώσει χαμηλότερες μηχανικές ιδιότητες.
- ❖ Μη-ελεγχόμενος προσανατολισμός νανοσωλήνων: Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ανισότροπα μόρια. Για να εκμεταλλευτούμε τις δυνατότητες των νανοσωλήνων (υψηλές μηχανικές και λειτουργικές ιδιότητες) στην αξονική διεύθυνση θα πρέπει να υπάρξει ελεγχόμενος προσανατολισμός των νανοσωλήνων ή κάποιος βαθμός ευθυγράμμισης. Τα περισσότερα πειράματα δεν έχουν δείξει ελεγχόμενο προσανατολισμό των νανοσωλήνων, παρά μόνο με χρήση πολύ υψηλών ομογενών μαγνητικών πεδίων της τάξεως των 25T .

- ❖ Πτωχή μεταφορά μηχανικών τάσεων μεταξύ των τοιχίων των MWCNTs: Από την στιγμή που οι MWCNTs είναι παρόντες στη μορφή σχοινιών και συγκρατούνται μεταξύ τους από ασθενείς δυνάμεις van der Waals, οι μηχανικές τάσεις μεταφέρονται από την ρητίνη μόνο στο εξωτερικό τοιχίο των MWCNTs προκαλώντας ολίσθηση των εσωτερικών νανοσωλήνων. Γι' αυτό το λόγο τα περισσότερα πειράματα έδειξαν σχετικά ασθενή πρόσφυση μεταξύ του εξωτερικού τοιχίου και των εσωτερικών τοιχίων των νανοσωλήνων. Αυτό συμβαίνει ιδιαίτερα κατά τον εφελκυσμό όπου οι μηχανικές τάσεις μεταφέρονται από την μήτρα μόνο στο εξωτερικό τοιχίο των νανοσωλήνων, που μόνο αυτό προσδένεται με το πολυμερές για σχηματισμό των σύνθετων.

2. Τρανζίστορ

Ένας διακόπτης τριών θέσεων μπορεί να δημιουργηθεί από ένα και μόνο ημιαγώγιμο ΜΤΝΣΑ. Εφαρμόζοντας τάση σε ένα ηλεκτρόδιο εισόδου ο νανοσωλήνας μπορεί να μετατραπεί από μη αγωγίμος σε αγωγίμος. Τέτοια μικρά τρανζίστορ από ΝΣΑ αν ενωθούν μαζί μπορούν να δουλέψουν ως λογικοί διακόπτες οι οποίοι είναι το βασικό συστατικό των υπολογιστών. Ένας νανοσωλήνας μπορεί να λειτουργήσει ως ραδιοφωνικός δέκτης, αλλά και πομπός, όπως φαίνεται στο σχήμα 1.18.

Το ραδιόφωνο νανοσωλήνα που εφεύραν το 2007 ο φυσικός Άλεξ Ζεττλ και οι συνάδελφοι του στο πανεπιστήμιο Μπέρκλεϋ της Καλιφόρνια, πετυχαίνει κάτι εκπληκτικό και απρόσμενο: ένας και μόνο νανοσωλήνας συντονίζεται στο ηλεκτρομαγνητικό σήμα που εκπέμπει κάποιος ραδιοφωνικός σταθμός, το ενισχύει, το μετατρέπει σε ηχητικό σήμα, και το στέλνει σ' ένα μεγάφωνο όπου μπορεί ν' ακουστεί καθαρά. Σύμφωνα με τους κατασκευαστές του, το νάνο-ραδιόφωνο μπορεί να γίνει βάση για πολλές εφαρμογές στην καθημερινότητα, όπως βοηθήματα βαρηκοΐας, κινητά τηλέφωνα και ραδιόφωνα που να χωράνε ολόκληρα μέσα στον ακουστικό πόρο.



Σχήμα 1.18: Τρανζίστορ νανοσωλήνα άνθρακα.

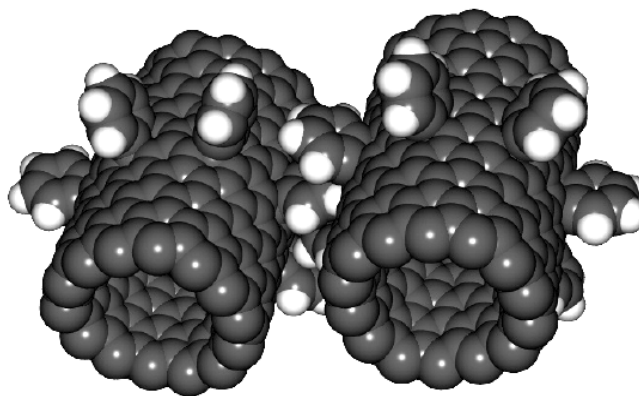
3. Ιατρική και βιολογία.

Από το 2002 κι έπειτα αρκετοί ερευνητές ενασχολήθηκαν με τη συνένωση ΝΣΑ και μορίων DNA και την τροποποίηση των νανοσωλήνων με διάφορους τύπους DNA. Συγκεκριμένα οι MTNΣΑ έχουν μέγεθος παρόμοιο με αυτό του DNA κι έτσι είναι εφικτό στα άκρα των MTNΣΑ να «αγκιστρωθούν» μόρια DNA καθώς και άλλες βιοχημικές ουσίες. Ο παραπάνω τρόπος καθιστά εφικτό οι ΝΣΑ με DNA να σχετιστούν με την αποκωδικοποίηση του DNA χρησιμοποιώντας την αγωγιμότητα των ΝΣΑ. Διαφορετικά είδη DNA έχουν διαφορετική δομή και κατ' επέκταση διαφορετική αγωγιμότητα έτσι οι ΝΣΑ με DNA θα απωθούν ή θα έλκουν μόνο συγκεκριμένα μόρια DNA. Επίσης λόγω της παραπάνω ιδιότητας τους, οι ΝΣΑ με DNA, μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εξελιγμένες θεραπείες με φάρμακα ή αντιβιοτικά όπου οι ΝΣΑ θα είναι οι κομιστές της φαρμακευτικής ουσίας και θα την απελευθερώνουν μόνο όταν έρθουν σ' επαφή με τα ασθενή κύτταρα ή μύες του οργανισμού, αυξάνοντας έτσι την απόδοση των φαρμάκων και μειώνοντας ταυτόχρονα το χρόνο θεραπείας.

4. Πιθανές μελλοντικές εφαρμογές

Ενδεικτικά αναφέρονται οι κυριότερες πιθανές χρήσεις τους στο άμεσο μέλλον (στην προσεχή 20ετία) και κάποιες παρουσιάζονται στα σχήματα 1.19 έως 21:

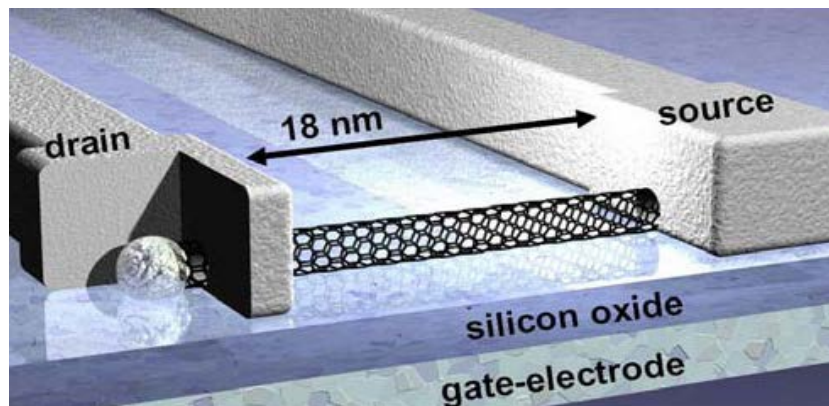
- ❖ Τρανζίστορ, αντικατάσταση του πυριτίου, δίοδοι, νάνο-πυκνωτές.
- ❖ Κβαντικοί υπολογιστές.
- ❖ Επίπεδες οργανικές οθόνες.
- ❖ Βαφή εκτροπής της ακτινοβολίας ραντάρ.
- ❖ Ενίσχυση σήματος σε κινητά τηλέφωνα (και όχι μόνο).
- ❖ Αντικατάσταση οπτικών ινών (αργότερα), ηλεκτρικών καλωδίων.
- ❖ Νάνο-αισθητήρες εξαιρετικής ευαισθησίας.
- ❖ Ενίσχυση υλικών: ισχυρότερα κράματα και πολυμερή, σε οχήματα (διαστημόπλοια, αεροπλάνα, αυτοκίνητα), σε αλεξίσφαιρα, εργαλεία, κ.ά.
- ❖ Διαστημικός ανελκυστήρας.
- ❖ Κυψέλες αποθήκευσης υπερσυμπυκνωμένου υδρογόνου.
- ❖ Τεχνητοί μύες.



Σχήμα 1.19.: Νανοσωλήνες ως νανο-γρανάζια

Οι προοπτικές εφαρμογών αυτού του επιπέδου είναι πολύ σημαντικές. Αυτή τη στιγμή κυριότερα εμπόδια στην προώθησή τους είναι η περιορισμένη στη μονάδα του χρόνου δυνατότητα παραγωγής των νανοσωλήνων, καθώς και η δυσκολία συνένωσής τους σε μακροδομές (νήματα) που θα

διατηρούν τις ιδιότητές τους. Τελευταίες έρευνες και πειράματα δείχνουν πως αυτά τα εμπόδια είναι εφικτό να ξεπεραστούν.



Σχήμα 1.20: Ο νανοσωλήνας ως νανο-καλώδιο σε νανο-κυκλώματα.



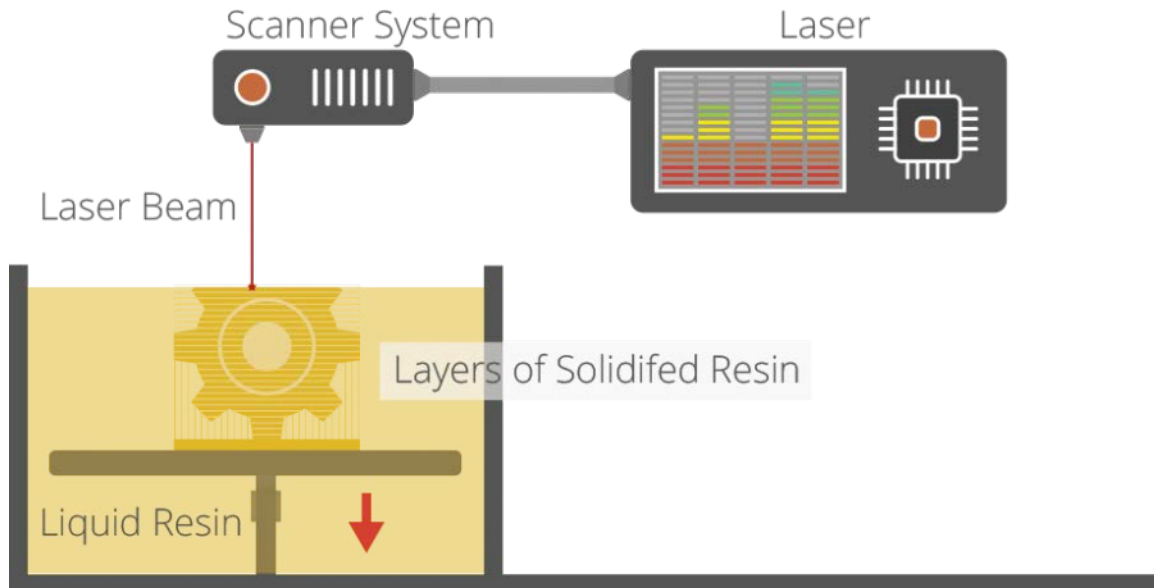
Σχήμα 1.21: Υποθετική σύνδεση γης-δορυφόρου με νανοσωλήνες.

2. ΤΡΙΣΔΙΑΣΤΑΤΗ ΕΚΤΥΠΩΣΗ (3D PRINTING)

2.1 Μέθοδοι Τρισδιάστατης Εκτύπωσης (3D Printing):

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση τρισδιάστατων αντικειμένων ποικίλουν. Στην συνέχεια περιγράφονται κάποιες από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους [24]:

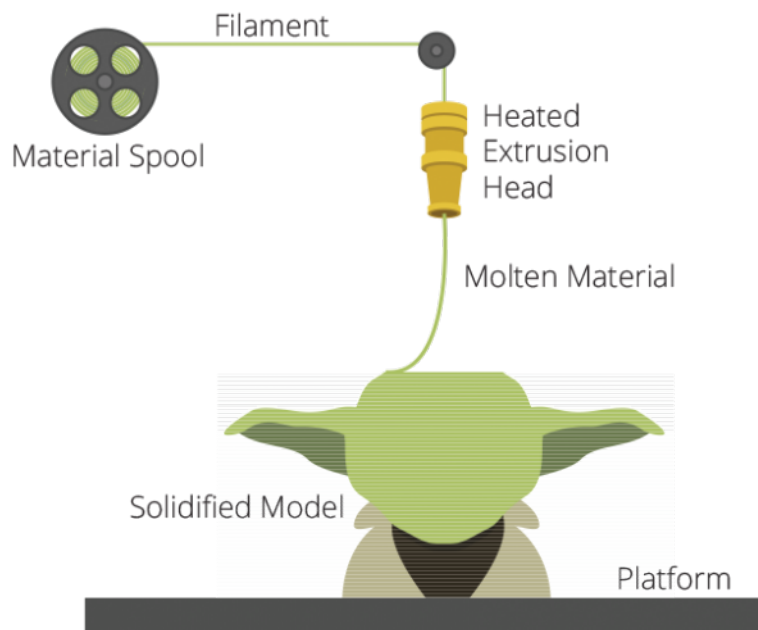
- **Stereolithography(SLA)** (σχήμα 2.1)



Σχήμα 2.1: Stereolithography(SLA)

Στην στερεολιθογραφία χρησιμοποιείται υπεριώδης ακτινοβολία ώστε να στερεοποιήσει το υγρό φωτοπολυμερές υλικό και να κατασκευαστεί το επιθυμητό αντικείμενο. Μία δεξαμενή γεμίζεται με το φωτοπολυμερές υλικό και η βάση τοποθετείται σχεδόν στην επιφάνεια του υγρού, αφήνοντας να καλυφθεί από το υλικό που αντιστοιχεί στο πρώτο επίπεδο. Το σύστημα παράγει μία δέσμη υπεριώδους ακτινοβολίας που μόλις πέσει πάνω στο φωτοπολυμερές υλικό, το στερεοποιεί. Η δέσμη πέφτει στα σημεία που υποδεικνύει ο G-code και έπειτα η βάση κατεβαίνει πιο κάτω, δηλαδή στο επόμενο επίπεδο, και επαναλαμβάνεται η ίδια διαδικασία μέχρι να κατασκευαστούν όλα τα επίπεδα του αντικειμένου. Το υλικό κάθε επιπέδου ενώνεται με το προηγούμενο επίπεδο καθώς στερεοποιείται. Καθώς το αντικείμενο κατασκευάζεται μέσα σε υγρό, χρειάζεται κάποια στήριξη. Αφού ολοκληρωθεί η εκτύπωση, η στήριξη αφαιρείται και το αντικείμενο βυθίζεται σε διαλυτική ουσία ώστε να καθαριστεί από το εναπομείναν υγρό υλικό. Τέλος, μπαίνει σε φούρνο υπεριώδους ακτινοβολίας για να στερεοποιηθεί πλήρως. Η μέθοδος αυτή χαρακτηρίζεται από υψηλή ακρίβεια και ανάλυση. Ενδείκνυται, κυρίως, για κατασκευή μικρών αντικειμένων επειδή χρειάζεται αρκετό χρόνο για να ολοκληρωθεί η διαδικασία, αφού η ακτινοβολία πέφτει σε ένα μικρό τμήμα του αντικειμένου κάθε φορά. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι φωτοπολυμερείς ρητίνες.

➤ **Fused Deposition Modeling(FDM)/ Freeform Fabrication(FFF)** (σχήμα 2.2)



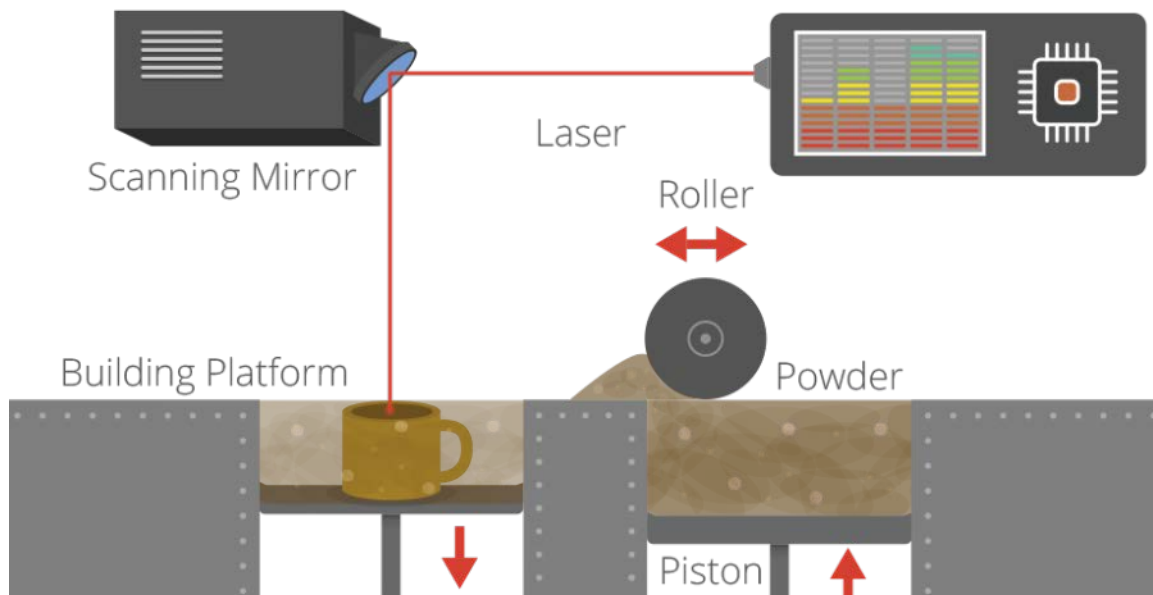
Σχήμα 2.2: Fused Deposition Modeling(FDM)/ Freeform Fabrication(FFF)

Στη μέθοδο αυτή, το υλικό σε μορφή νήματος περνά από έναν εξωθητή (extruder), ο οποίος έχει τέτοια ροπή ώστε να περνάει συγκεκριμένη ποσότητα υλικού. Το νήμα εισέρχεται σε ένα μπλοκ υψηλής θερμοκρασίας όπου το υλικό λιώνει και έπειτα περνά από μία κεφαλή υψηλής θερμοκρασίας και εναποθέτει το λιωμένο υλικό σε στρώσεις. Μόλις εκτυπώνεται ένα επίπεδο, η πλατφόρμα κατεβαίνει προς τα κάτω για να πάει στο επόμενο επίπεδο.

Στο FDM μπορεί να χρειάζεται στήριξη του αντικειμένου εάν υπάρχουν κομμάτια που εξέχουν στον αέρα. Για τον λόγο αυτό, υπάρχουν δύο κεφαλές. Η μία εναποθέτει το υλικό κατασκευής και η άλλη ένα υλικό στήριξης. Μόλις ολοκληρωθεί η κατασκευή το υλικό βυθίζεται σε διαλυτικό ή βρέχεται με νερό υπό πίεση για να φύγει το υλικό στήριξης, αν αυτό είναι υδατοδιαλυτό. Επίσης, μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σταθερά στηρίγματα, τα οποία μετά σπάνε και αφαιρούνται. Η μέθοδος FDM είναι η πιο δημοφιλής και χρησιμοποιείται, μάλιστα, στους εκτυπωτές RepRap. Αυτό οφείλεται στο χαμηλό κόστος κατασκευής εκτυπωτών που υλοποιούν αυτή τη μέθοδο και των υλικών που χρησιμοποιούνται. Τα υλικά αυτά είναι διάφορα θερμοπλαστικά, μέταλλα, χαρτί, κερί, βρώσιμες ουσίες, ανθρώπινος ιστός, τσιμέντο κ.ά.

➤ **Laser Sintering(LS)/ Laser Melting(LM)** (σχήμα 2.3)

Οι μέθοδοι LS και LM αποτελούν ουσιαστικά την ίδια διαδικασία με μία μικρή διαφορά που θα επισημανθεί στη συνέχεια. Αρχικά, έχουμε μία δεξαμενή γεμάτη με το υλικό που επιθυμούμε να χρησιμοποιήσουμε σε μορφή σκόνης (δεξαμενή στα δεξιά του σχήματος). Επίσης, υπάρχει μία πλατφόρμα κατασκευής, η οποία βρίσκεται σχεδόν στην επιφάνεια μίας δεύτερης δεξαμενής, αφήνοντας τόσο πάχος όσο είναι το κάθε επίπεδο εκτύπωσης. Ένας κύλινδρος περιστρέφεται και σπρώχνει μέρος της σκόνης προς την πλατφόρμα κατασκευής. Το υλικό που απομένει πάνω στην πλατφόρμα αφού περάσει ο κύλινδρος αποτελεί την πρώτη στρώση του υπό κατασκευή αντικειμένου. Ένα τυπικό πάχος της στρώσης είναι 100μm.



Σχήμα 2.3: Laser Sintering(LS)/ Laser Melting(LM)

Έπειτα, παράγεται μία δέσμη φωτός, η οποία οδηγείται στα σημεία που πρέπει να εκτυπωθούν με την βοήθεια ενός καθρέφτη. Η δέσμη θερμαίνει το υλικό με αποτέλεσμα να δημιουργείται ένα ενιαίο κομμάτι. Αφού ολοκληρωθεί η μία στρώση, η δεξαμενή με την σκόνη ανεβαίνει προς τα πάνω για να πάρει επιπλέον σκόνη ο κύλινδρος, ενώ η πλατφόρμα κατασκευής κατεβαίνει προς τα κάτω για να εναποτεθεί επάνω της το υλικό για την επόμενη στρώση.

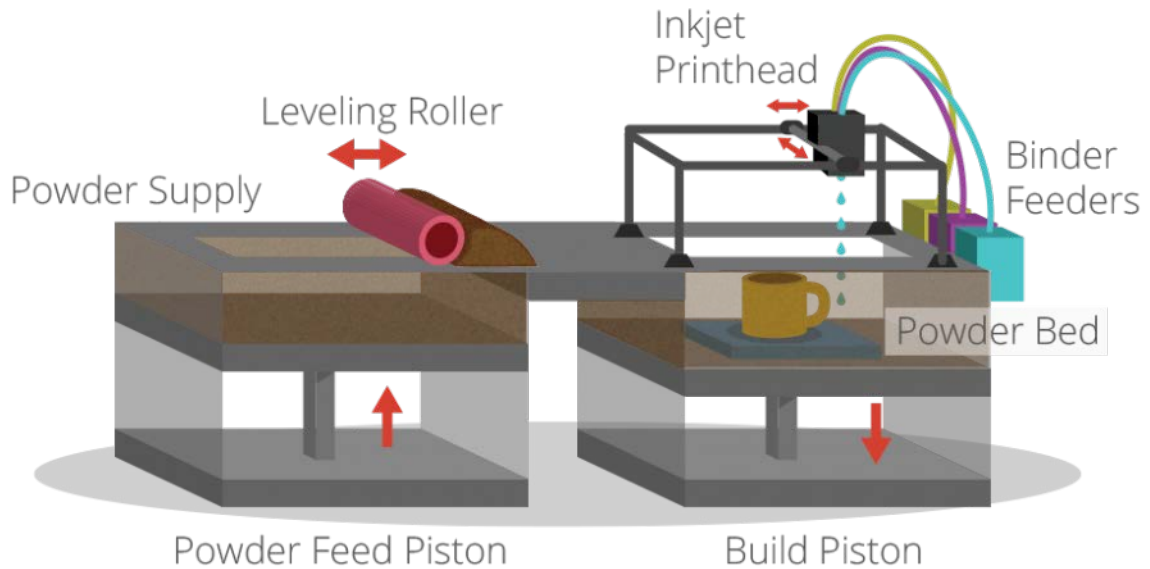
Όταν ολοκληρωθεί η διαδικασία αφαιρείται η περιττή σκόνη από το αντικείμενο, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επόμενη εκτύπωση. Κατά την εκτύπωση, δεν χρειάζονται στηρίγματα αφού η ίδια η σκόνη λειτουργεί σαν στήριγμα. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως διάφορα μέταλλα και μίγματά τους, καθώς και θερμοπλαστικά ή κεραμικά για την LS. Η διαφορά των δύο μεθόδων έγκειται στο γεγονός ότι στην LS, το υλικό θερμαίνεται από την δέσμη τόσο ώστε να ενωθούν μεταξύ τους τα μόρια της σκόνης χωρίς να λιώνει πλήρως, ενώ στη μέθοδο LM το υλικό λιώνει εντελώς, δημιουργώντας ένα ομογενές κομμάτι. Με την LS είναι δυνατό να ελεγχθεί η πυκνότητα του τελικού αντικείμενου πράγμα ιδιαίτερα χρήσιμο όταν χρησιμοποιείται μίγμα διαφορετικών υλικών. Από την άλλη, η LM επιλέγεται όταν χρησιμοποιείται ένα καθαρό μέταλλο, π.χ. καθαρό τιτάνιο.

➤ Inkjet

• Binder Jetting (σχήμα 2.4)

Στους Inkjet 3D εκτυπωτές εφαρμόζονται δύο μέθοδοι. Στην μέθοδο binder jetting, υπάρχει ένας κύλινδρος που μεταφέρει το υλικό σε σκόνη από μία δεξαμενή (Powder Supply) στην πλατφόρμα κατασκευής (Powder Bed). Μία κεφαλή εκτύπωσης (Inkjet Printhead) εναποθέτει ένα είδος υγρής «κόλλας» (Binder) στα σημεία που θέλουμε να εκτυπωθούν. Εν συνεχεία, η δεξαμενή υλικού ανεβαίνει ένα επίπεδο προς τα πάνω και ο κύλινδρος μεταφέρει την νέα στρώση υλικού στην πλατφόρμα κατασκευής, η οποία έχει ήδη κατέβει προς τα κάτω ένα επίπεδο για να εκτυπωθεί η επόμενη στρώση με όμοια διαδικασία. Στα σημεία όπου είχε πέσει η κόλλα, ενώνονται οι στρώσεις υλικού μεταξύ τους και σχηματίζεται το τελικό αντικείμενο.

Inkjet: Binder Jetting

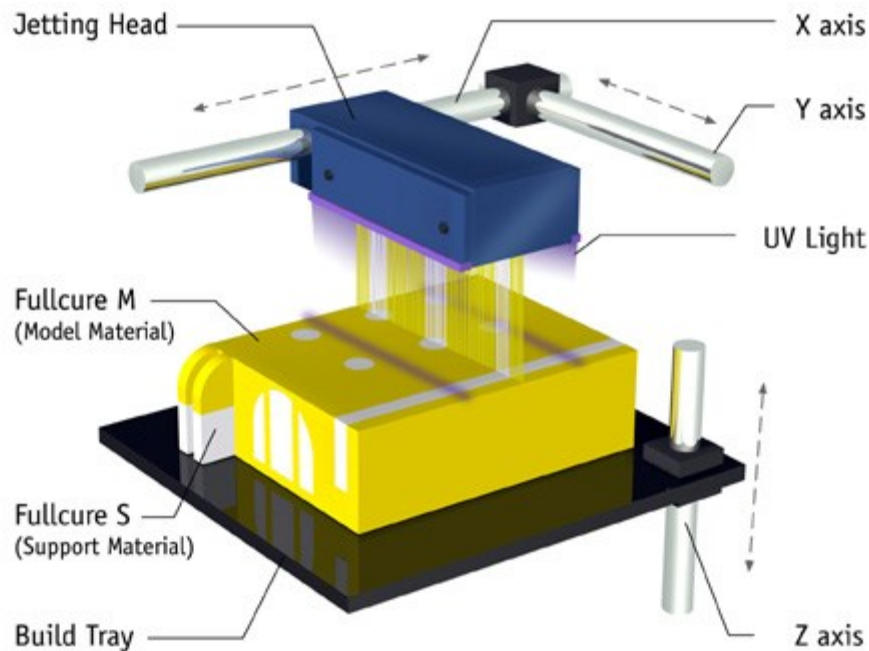


Σχήμα 2.4: Binder Jetting

Στη μέθοδο αυτή δεν χρειάζονται στηρίγματα αφού, όπως και στην LS, το υλικό σε σκόνη παίζει αυτό τον ρόλο. Μετά την εκτύπωση του αντικειμένου, μπορεί να χρειαστεί να μπει σε φούρνο για να στερεοποιηθεί πλήρως. Πρόκειται για μία αρκετά γρήγορη μέθοδο που υποστηρίζει και την χρήση διαφόρων χρωμάτων καθώς αυτά μπορούν να προστεθούν στις διάφορες κόλλες και να παραχθούν πολλά χρώματα με συνδυασμό των κολλών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι μέταλλα, πλαστικά, κερί, άμμος, κεραμικά, ακόμα και φαγητό (κυρίως για γλυκά).

- **Direct Material Jetting** (σχήμα 2.5)

Στη μέθοδο direct material jetting, υπάρχει μία κεφαλή εκτύπωσης με πολλά μικρά στόμια από τα οποία εξέρχεται το υλικό σε υγρή μορφή και σε πολύ μικρές ποσότητες, μη ορατές με γυμνό μάτι. Η κεφαλή σαρώνει στους άξονες x-y την επιφάνεια της πλατφόρμας κατασκευής εναποθέτοντας ταυτόχρονα το επιθυμητό υλικό και το υλικό στήριξης στα σημεία όπου χρειάζεται. Ουσιαστικά, τα στηρίγματα του αντικειμένου εκτυπώνονται μαζί με το ίδιο το αντικείμενο. Γύρω από την κεφαλή εκτύπωσης παράγεται υπεριώδης ακτινοβολία που προσπίπτει πάνω στο εκτυπωμένο υλικό ώστε να το στερεοποιήσει. Αφού εκτυπωθεί η πρώτη στρώση, η πλατφόρμα κατασκευής κατεβαίνει προς τα κάτω για να τυπωθεί η επόμενη. Μόλις ολοκληρωθεί η εκτύπωση, τα στηρίγματα αφαιρούνται είτε με το χέρι είτε με νερό υπό πίεση γιατί το υλικό που χρησιμοποιείται για αυτά είναι υδατοδιαλυτό. Τα υλικά κατασκευής είναι κυρίως φωτοπολυμερή.



Σχήμα 2.5: Direct Material Jetting

Η μέθοδος παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς υπάρχει η δυνατότητα χρήσης πολλών υλικών ταυτόχρονα υλοποιώντας περισσότερες από μία κεφαλές με πολλά στόμια η καθεμία, στους λεγόμενους polyjet εκτυπωτές. Επιπλέον, εφαρμόζεται και η χρήση διαφόρων χρωμάτων για τα μοντέλα.

Στην παρούσα Διατριβή χρησιμοποιήθηκε τρισδιάστατος εκτυπωτής που βασίζεται στην μέθοδο εκτύπωσης Fused Deposition Modeling (FDM).

2.2 Λογισμικά και λειτουργικά των τρισδιάστατων εκτυπωτών

Υπάρχουν δύο είδη λογισμικών και λειτουργικών των τρισδιάστατων εκτυπωτών, το Open Source και Closed Source.

- Open Source σημαίνει ότι πολλές πτυχές της τεχνολογίας διατίθενται ελεύθερα στην Κοινότητα. Οι τρισδιάστατοι εκτυπωτές που είναι Open Source, τείνουν να έχουν μια ισχυρότερη κοινότητα δικτύου και υποστήριξη. Δεν είναι μόνο η τεχνολογία του εκτυπωτή και το Open Source λογισμικό, αλλά επίσης οι Open Source εκτυπωτές χρησιμοποιούν ανοιχτή ουρά νήματος αντί για κασέτες. Η προσέγγιση αυτή καθιστά τον 3D εκτυπωτή πιο ανοικτό στον πειραματισμό με νέες ρυθμίσεις, αναβαθμίσεις και υλικά. Αποτελεί μια καλή επιλογή για πειραματισμό και για περισσότερη ευελιξία στην χρησιμοποίηση ενός ευρύ φάσματος των υλικών.
- Closed Source είναι το λογισμικό το οποίο αναπτύσσεται από τον κατασκευαστή, όπως και η τεχνολογία και τα υλικά που έχουν σχεδιαστεί ειδικά για αυτόν τον εκτυπωτή και δεν μπορούν να υπάρξουν μικροδιορθώσεις ή τροποποιήσεις. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για εκείνους που βρίσκονται σε πρώιμο στάδιο ενασχόλησης με την τρισδιάστατη εκτύπωση, ή εκείνους που απλά θέλουν να εστιάσουν στην εκτύπωση. Ο κατασκευαστής επενδύει ένα τεράστιο ποσοστό χρηματοδότησης και ανάπτυξης στη δημιουργία ενός

εξαιρετικού λογισμικού και υλικών που είναι τελειοποιημένα, έτσι ώστε ο ενδιαφερόμενος να είναι σίγουρος για τη συνέπεια της ποιότητας που θα λάβει. Τέλος, το Open Source αλλά και το Closed Source θα πρέπει να έχουν τακτικές ενημερώσεις του λογισμικού και παράλληλα σημαντικές βελτιώσεις.

2.3 Υλικά εκτύπωσης

Για την παρούσα Διατριβή χρησιμοποιήθηκαν 6 υλικά, τα οποία είναι τα εξής:

- ABS (σχήμα 2.6 Α)
- ABS/Carbon

Η θερμοκρασία εκτύπωσης για το ABS και το Carbon/ABS κυμαίνεται από 230-240 °C, και η θερμοκρασία της τράπεζας κυμαίνεται από 80-100 °C.

- PETG (σχήμα 2.6 Β)
- PETG/Carbon

Η θερμοκρασία εκτύπωσης για το PETG και το PETG/Carbon κυμαίνεται από 230-250 °C, και η θερμοκρασία της τράπεζας είναι 60 °C.

- PLA (σχήμα 2.6 Γ)
- PLA/Graphene

Η θερμοκρασία εκτύπωσης για το PLA και το PLA/Graphene κυμαίνεται από 215-235 °C, και η θερμοκρασία της τράπεζας κυμαίνεται από 60-80 °C.



Σχήμα 2.6: Χρησιμοποιούμενα υλικά σε μορφή νήματος

➤ **ABS (Acrylonitrile Butadiene Styrene)**

Το ABS χρησιμοποιείται σε μια μεγάλη ποικιλία από εφαρμογές στη βιομηχανία σήμερα. Τα παραδείγματα περιλαμβάνουν, μεταξύ πολλών άλλων, την κατασκευή σωλήνων (όπως σωλήνες αποστράγγισης, αποβλήτων ή διέξοδου), κατασκευαστικών στοιχείων αυτοκίνησης, ηλεκτρονικές συναρμολογήσεις, προστατευτικά καλύμματα κεφαλής (ABS έχει καλές απορροφητικές ιδιότητες κλονισμού), συσκευές κουζίνας, μουσικά όργανα, προστατευτικές θήκες και παιχνίδια, μεταξύ των οποίων το πιο αξιοσημείωτο είναι τα διάσημα Lego τουβλάκια.

Το ABS είναι γενικά πολύ ανθεκτικό, ελαφρώς ευέλικτο και αρκετά ανθεκτικό στη θερμότητα. Ως εκ τούτου, ένας 3D εκτυπωτής που είναι σε θέση να εκτυπώσει ABS, υποχρεωτικά είναι εξοπλισμένος με μια θερμαινόμενη τράπεζα εκτύπωσης, προκειμένου να αποτρέψει τη στρέβλωση ή το σπάσιμο των υλικών από την εκτύπωση.

Όταν πρόκειται για το κόστος, το ABS αποτελεί το φθηνότερο πλαστικό μεταξύ των τρεις τύπους αναλύονται και μέχρι πρόσφατα ήταν το αγαπημένο υλικό της Κοινότητας τρισδιάστατων εκτυπωτών. Το υλικό είναι κατάλληλο για ένα πολύ μεγάλο εύρος εφαρμογών. Τυπωμένα ή σπασμένα μέρη μπορούν να κολληθούν απλά με ABS κόλλα και να είναι εύκολα διαλυτά σε ακετόνη. Το ABS είναι γενικά διαθέσιμο σε λευκό, μαύρο, κόκκινο, μπλε, κίτρινο και πράσινο χρώμα ή διαφανές με μια ματ εμφάνιση.

Το ABS παρουσιάζει ορισμένα μειονεκτήματα. Πρώτα από όλα, είναι ένα πλαστικό με πετρελαιοχημική βάση, μη-βιοδιασπώμενο, που μπορεί όμως να ανακυκλωθεί. Ένα άλλο πρόβλημα είναι ότι το κατά την διάρκεια εκτύπωσης του ABS δημιουργούνται καπνοί ήπιας μορφής που μπορεί να ερεθίσουν περισσότερο ευαίσθητα άτομα και γι'αυτόν τον λόγο μια εγκατάσταση του εκτυπωτή σε καλά αεριζόμενο χώρο ή ακόμα και ένα συγκεκριμένο απαγωγό κρίνεται απαραίτητο. Τον τελευταίο καιρό, 3D εκτυπωτές με ενσωματωμένα φίλτρα HEPA έχουν τρομερή ζήτηση στην αγορά.

➤ **PLA (Polylactic Acid)**

Το PLA είναι ένα βιοδιασπώμενο θερμοπλαστικό που προέρχεται από ανανεώσιμες πηγές, όπως καλαμποκάλευρο, ζαχαροκάλαμο, ρίζες ταπιόκα ή ακόμα και άμυλο πατάτας. Αυτό καθιστά το PLA την πιο φιλική λύση στον τομέα της τρισδιάστατης εκτύπωσης, έναντι όλων των άλλων πλαστικών με πετρελαιοχημική βάση, όπως το ABS ή το PVA. Το PLA για παράδειγμα χρησιμοποιείται στην ιατρική (π.χ. συρραφές, χειρουργικά εμφυτεύματα). Επιπροσθέτως, το PLA χρησιμοποιείται σε συσκευασίες τροφίμων, τσάντες, σκεύη μίας χρήσεως, ταπετσαρίες, μίας χρήσεως ενδύματα, προϊόντα υγιεινής και ακόμη στις πάνες. Το PLA επομένως θεωρείται αρκετά ασφαλές πλαστικό.

Το PLA έχει γίνει μια πολύ δημοφιλής επιλογή στην κοινότητα της τρισδιάστατης εκτύπωσης, λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή τοξικότητα και την φιλικότητα προς το περιβάλλον, σε σύγκριση με όλα τα πλαστικά με πετρελαιοχημική βάση. Ένα μειονέκτημα είναι ότι δεν μπορεί να αντέξει πάρα πολύ στην θερμότητα. Από την άλλη πλευρά, αυτή η μη αντοχή στην θερμότητα ίσως θεωρηθεί ως ένα πλεονέκτημα, διότι το πρώτο λιώσιμο από την θερμότητα προκειμένου να επισκευάσει εύκολα, να λυγίσει ή να συγκόλλησης τυπωμένα μέρη.

Επιπλέον, το PLA θεωρείται το πιο εύκολο υλικό για να δουλέψει κανείς, όταν βρίσκεται στο ξεκίνημα και συγκεκριμένα στην πρώτη εκτύπωση. Έχει γίνει όλο και πιο εύκολα-διαθέσιμο και κατά πάσα πιθανότητα θα προσπεράσει το ABS και θα αποτελέσει την πιο ιδανική επιλογή υλικού εκτύπωσης. Το PLA είναι διαθέσιμο σε πολλά χρώματα και μπορεί να είναι ημιδιαφανές ή στερεό. Πιο αξιοσημείωτα χρώματα είναι το ημιδιαφανές, καθώς και το «glow in the dark» PLA. Επίσης, το μαλακό PLA είναι διαθέσιμο και συγκεκριμένα αυτή η πολύ ενδιαφέρουσα παραλλαγή επιτρέπει την εκτύπωση εύκαμπτων υλικών, αλλά είναι πιο περίπλοκη στη χρήση. Τέλος, η προμήθεια μαλακού PLA μπορεί επίσης να αποδειχθεί δύσκολη.

➤ **PETG (Polyethylene terephthalate with 'glycol')**

Το PET αποτελεί το πιο συνηθισμένο πλαστικό, το οποίο χρησιμοποιείται σε ολόκληρο τον κόσμο. Το PETG αποτελεί μια τροποποιημένη έκδοση του PET. Το γράμμα 'G' προέρχεται από την γλυκόλη (glycol-modified), η οποία προστέθηκε στην σύνθεση του υλικού κατά την διαδικασία του πολυμερισμού. Το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός νήματος, το οποίο είναι καθαρότερο, λιγότερο εύθραυστο και ευκολότερο στη χρήση από το PET.

Τα μοναδικά οφέλη του νήματος PETG για την μέθοδο FDM στην τρισδιάστατη εκτύπωση, παρουσιάζονται παρακάτω:

- Το νήμα PETG έχει την φήμη του συνδυασμού της λειτουργικότητας του ABS (σκληρό, θερμοκρασιακή ανθεκτικότητα, πιο ανθεκτικό) και της αξιοπιστίας του PLA (εύκολο να εκτυπωθεί), σε ένα υλικό.
- Η προσκόλληση των στρώσεων είναι συνήθως εξαιρετική.
- Μειωμένο ενδεχόμενο τυλίγματος ή συρρίκνωσης της εκτύπωσης.
- Επίσης, το υλικό μπορεί να ανακυκλωθεί. Όμως, αυτό δεν σημαίνει ότι μπορούμε να εκτυπώνουμε ανεύθυνα, αντιθέτως το PETG είναι ακόμη ένα πλαστικό το οποίο θα πρέπει να χρησιμοποιείται και να ανακυκλώνεται σωστά.

➤ **PVA (Polyvinyl Alcohol)**

Το PVA είναι ένα ειδικό υδατοδιαλυτό πλαστικό. Χρησιμοποιείται ως κόλλα χαρτιού, ως πυκνωτικό μέσο, ως ταινία συσκευασίας. Στην τρισδιάστατη εκτύπωση, το PVA χρησιμοποιείται μερικές φορές σε εκτυπωτές με διπλή ή πολλαπλή-εξώθηση, προκειμένου να παρέχει δομική υποστήριξη σε ένα αντικείμενο με γεωμετρικές προεξοχές. Κάποιες περίπλοκες εκτυπώσεις που περιλαμβάνουν πολλές γεωμετρικές προεξοχές (περιοχές όπου δεν υπάρχει καμία υποστήριξη κάτω από τα ανώτερα στρώματα) μπορούν να πραγματοποιηθούν μόνο με μια τέτοια δομή υποστήριξης. Διαφορετικά, η εκτυπωμένη δομή θα αναδιπλωθεί ή απλά θα καταρρεύσει. Το τελικό αντικείμενο μπορεί να τοποθετηθεί στο νερό, μέχρι το PVA να διαλυθεί τελείως, ελευθερώνοντας το αντικείμενο από την δομική υποστήριξη, χωρίς να χρειάζεται οποιοδήποτε εγχειρίδιο μετεκτυπωτικής ωρίμανσης.

Το PVA εξωθείται κανονικά σε θερμοκρασία 190° C, αλλά δεν είναι πολύ εύκολο στη χρήση, καθώς προσελκύει μεγάλη ποσότητα νερού. Η υγρασία του αέρα του περιβάλλοντος αλλοιώνει το νήμα πολύ γρήγορα. Επιπλέον, το PVA πρέπει να αποθηκεύεται σε σφραγισμένο κουτί ή δοχείο μαζί με ένα αποξηραντικό και ίσως χρειαστεί να ξηρανθεί πριν από τη χρήση. Ένα άλλο σημαντικό μειονέκτημα του PVA αποτελεί η υψηλή τιμή του και η δυσκολία στην προμήθεια.

2.4 Κλειστός θάλαμος και θερμαινόμενη τράπεζα

➤ **Κλειστός θάλαμος**

Οι λόγοι να περικλείσουμε έναν τρισδιάστατο εκτυπωτή είναι πολλοί. Αρχικά, λόγω των έντονων αναθυμιάσεων, την μείωση του θορύβου που παράγει και επιπλέον για τη μείωση των θερμοκρασιακών διακυμάνσεων γύρω από το τμήμα που εκτυπώνεται. Ένας κλειστός θάλαμος μπορεί να βοηθήσει στο να μην υπάρξει στρέβλωση και αναδίπλωση του υλικού, καθώς έτσι διατηρείται μια πιο σταθερή θερμοκρασία καθ' όλη τη διάρκεια της εκτύπωσης. Αν ο θάλαμος ελέγχεται, αυτό έχει τη μεγαλύτερη επίδραση, καθώς η εσωτερική θερμοκρασία είναι σταθερή και παρέχει ένα σταθερό περιβάλλον. Οι κλειστοί θάλαμοι, επίσης, βοηθούν στην αύξηση της ασφάλειας την ώρα της εκτύπωσης. Γενικά, τα οφέλη του κλειστού θαλάμου περιγράφονται παρακάτω:

- Βοηθά στο να κρατηθεί η θερμοκρασία της συνολικής εκτύπωσης σε ελεγχόμενα επίπεδα. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την προσκόλληση των στρώσεων και επιπλέον βοηθά στα προβλήματα αποκόλλησης.
- Συγκράτηση των επικίνδυνων αναθυμιάσεων.
- Κρατάει την υγρασία μακριά από τον εκτυπωτή. Αυτό είναι αρκετά χρήσιμο για νήματα που έλκουν νερό. Αυτό πρέπει να πραγματοποιηθεί χωριστά για το αποθηκευμένο νήμα, προσθέτοντας κάποιο τζέλ σίλικα για ρύθμιση της υγρασίας.
- Ελαχιστοποιεί τις απώλειες θερμότητας από την θερμαινόμενη τράπεζα. Η θερμαινόμενη τράπεζα θα θερμάνει επίσης ένα περιβάλλον που είναι το εσωτερικό του περιβλήματος. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, η διαφορά θερμοκρασίας και ως εκ τούτου η απώλεια θερμότητας ελαχιστοποιούνται. Επίσης, σκόνη και σωματίδια που θα μπορούσαν να ενοχλήσουν την διαδικασία της εκτύπωσης παραμένουν εκτός του τρισδιάστατου εκτυπωτή.
- Μείωση της δυσοσμίας και του θορύβου.

➤ **Θερμαινόμενη τράπεζα και προσκολλητική εκτύπωση: Ποιότητα της 3D εκτύπωσης**

Για την επίτευξη υψηλής ποιότητας τρισδιάστατων εκτυπώσεων πρέπει να τηρούνται οι ακόλουθες προϋποθέσεις:

- Ο εκτυπωτής να δουλεύει και να εκτυπώνει με ικανοποιητικά αποτελέσματα.
- Δεν υπάρχουν σημαντικά ποιοτικά θέματα με τις εκτυπώσεις, από την άποψη της πάνω/κάτω διέλασης, μέγιστου γεμίσματος, κλπ.
- Τόσο ο εκτυπωτής όσο και η τράπεζα εκτύπωσης να είναι ισοσταθμισμένα σωστά.
- Να χρησιμοποιείται ποιοτικό νήμα.
- Η σωστή ρύθμιση της θερμαινόμενης τράπεζας αποτελεί σημαντικό παράγοντα για καλές και ποιοτικές τρισδιάστατες εκτυπώσεις. Εκτός από την θερμαινόμενη τράπεζα, η μέθοδος για την αύξηση της κόλλησης στην επιφάνεια είναι εξίσου πολύ σημαντικός παράγοντας.

2.5 Τρισδιάστατος εκτυπωτής (3D Printer) ZMorph 2.0 SX

Ο τρισδιάστατος εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα Διατριβή είναι τύπου ZMorph 2.0 SX (σχήμα 2.7) [25] και τα βασικά χαρακτηριστικά του είναι τα εξής:

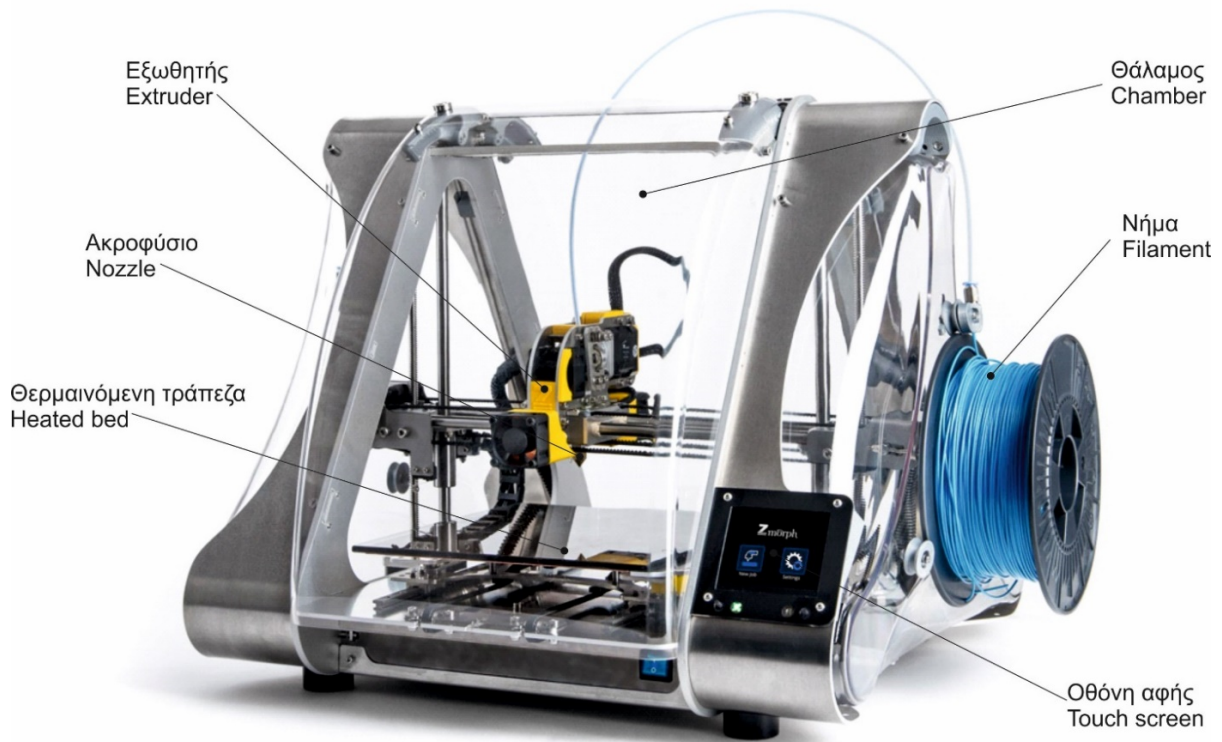
Κατασκευή:

- Αλουμίνιο 6 και 3 mm (ακριβής και αρκετά δύσκαμπτο), ανοξείδωτος χάλυβας 2 mm και 3mm, PET 3 mm και ABS.
- Ανταλλάξιμα ακροφύσια (nozzles): 0.2 mm, 0.3 mm, 0.4 mm.
- Ανταλλάξιμες κεφαλές (toolheads).
- Ανταλλάξιμες τράπεζες (worktables).
- Πρόσθετη υποδοχή.
- Θερμαινόμενη τράπεζα: σκληρυμένο γυαλί 5 mm, θερμαντικό σώμα σιλικόνης 140 W, θερμοκρασία μέχρι 120°C.

Διαστάσεις:

- Περιοχή εργασίας: 250 x 235 x 165 mm (με την κεφαλή).
- Διαστάσεις: 530 x 555 x 480 mm.

- Βάρος: 20 Kg με την συσκευασία (βασική έκδοση)



Σχήμα 2.7: Τρισδιάστατος εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα Διατριβή

Ακρίβεια θέσης: 14 μm για X και Y άξονες, 0.6 μm για Z άξονα.

Ανάλυση: 50 – 400 μm .

Ηλεκτρονικά: Sunbeam 2.0 με επεξεργαστή ARM LPC1769, εξοπλισμένος με 5 βηματικούς οδηγούς, 3 για XYZ άξονες και 2 περισσότερους για διπλό υλικό εξώθησης. Η εσωτερική μονάδα δίσκου είναι προσβάσιμη μέσω USB.

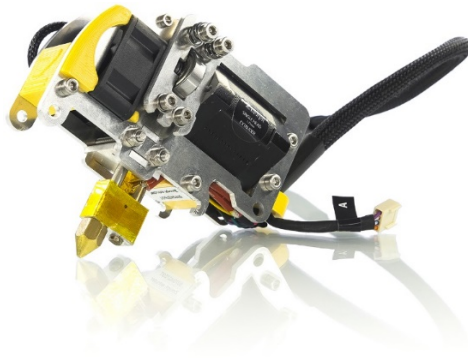
Οθόνη: LCD έγχρωμη οθόνη αφής.

Επικοινωνία: USB και LAN (Αυτόνομη εκτύπωση υποστηριζόμενη μέσω πάνελ + εσωτερική SD κάρτα).

Κεφαλές (toolheads): Οι κεφαλές περιλαμβάνουν πλαστικούς εξωθητές 1.75 και 3.00 mm, οι οποίοι παρουσιάζονται παρακάτω:

- πλαστικός εξωθητής 1.75 mm (plastic extruder)

Δίνει τη δυνατότητα τρισδιάστατης εκτύπωσης, χρησιμοποιώντας υλικά όπως ABS, PLA, PVA, HIPS, Nylon, Rubber, Timberfill, Woodlay, Flex, M-ABS, PETG και πολλών άλλων. Ειδικά για νήματα 1.75 mm (σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Κεφαλή

➤ **πλαστικός εξωθητής 3.00 mm (plastic extruder)**

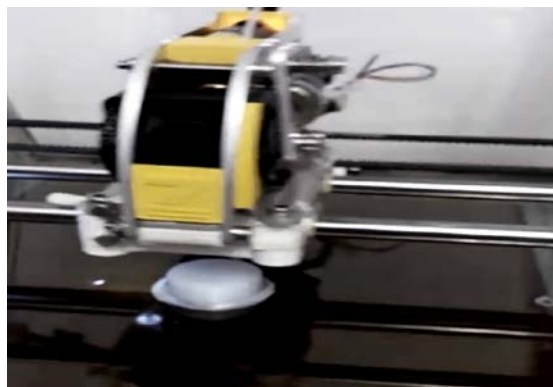
Δίνει τη δυνατότητα τρισδιάστατης εκτύπωσης, χρησιμοποιώντας υλικά όπως ABS, PLA, PVA, HIPS, Nylon, Rubber, Timberfill, Woodlay, Flex, M-ABS, PETG και πολλών άλλων. Ειδικά για νήματα 3 mm. Εκτός των πλαστικών εξωθητών (plastic extruders), η κεφαλή περιλαμβάνει και ακροφύσια (nozzles) 0.2, 0.3 και 0.4 mm.

Λογισμικό Voxelizer: Στην παρούσα Διατριβή χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Voxelizer. Αποτελεί το μόνο πολυλειτουργικό λογισμικό ψηφιακής κατασκευής αυτήν την στιγμή στην αγορά. Διαθέτει ροές εργασίας πολλαπλών υλικών, λειτουργεί με τις περισσότερες μορφές αρχείων και επιτρέπει την προηγμένη επεξεργασία των μοντέλων, καθώς και πολλά άλλα.

2.6 Παράμετροι εκτύπωσης:

Στο σχήμα 2.9 παρουσιάζεται μία διαδικασία εκτύπωσης δοκιμίου PETG. Οι παράμετροι εκτύπωσης που χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα υλικά στην παρούσα διατριβή, είναι οι εξής:

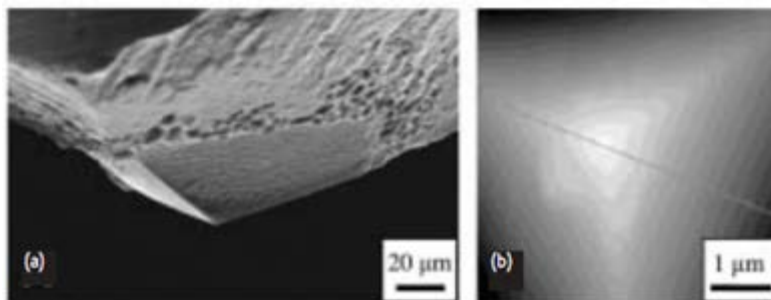
- Ταχύτητα εκτύπωσης: $v=40\text{mm/s}$
- 3 περιγράμματα (outlines)
- Πάχος στρώσης (layer thickness): 0.2mm
- Ποσοστό γεμίσματος (infill ratio): 100%
- Διάμετρος κάθε δοκιμίου: $\Phi 29\text{mm}$
- Πάχος κάθε δοκιμίου: 12.5mm



Σχήμα 2.9: Διαδικασία εκτύπωσης δοκιμίου PETG

3. ΔΟΚΙΜΗ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ

Η νανοδιείσδυση είναι μια τεχνική μέτρησης σκληρότητας με διείσδυση που εφαρμόζεται σε μικρούς όγκους δειγμάτων. Η νανοδιείσδυση αναπτύχθηκε από την επιθυμία να μετρηθούν οι μηχανικές ιδιότητες σκληρών λεπτών υμενίων και άλλων επιφανειακών εφαρμογών στις αρχές του 1980. Τα εργαλεία μέτρησης μικροσκληρότητας που ήταν διαθέσιμα εκείνη την εποχή δεν μπορούσαν να εφαρμόσουν τις μικρές δυνάμεις που χρειαζόταν για να επιτευχθεί το απαιτούμενο βάθος διείσδυσης, δηλαδή το περίπου 10% του πάχους των υμενίων, για να αποφευχθεί η επίδραση του υποστρώματος στη μέτρηση σκληρότητας. Ακόμη και να μπορούσαν, το προκύπτον μέγεθος αποτυπώματος δεν μπορούσε να μετρηθεί με αρκετή ακρίβεια για να είναι χρήσιμο. Για παράδειγμα, η αβεβαιότητα σε μια μέτρηση διαγώνιου 5μm ενός αποτυπώματος παραγόμενο από τη μέθοδο Vickers είναι της τάξης του 20%, χρησιμοποιώντας οπτική μέθοδο, αυξάνεται καθώς μειώνεται η διείσδυση και μπορεί να φτάσει το 100% για ένα αποτύπωμα του 1μm [26]. Η ακίδα νανοδιείσδυσης είναι συνήθως φτιαγμένη από διαμάντι, μορφοποιημένο στο σχήμα μιας πυραμίδας τριών πλευρών τύπου Berkovich, (σχήμα 3.1) [27].



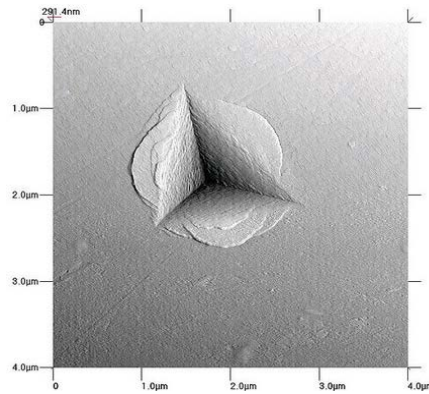
Σχήμα 3.1: Ακίδα νανοδιείσδυσης από μικροσκόπιο.

Σε μια τυπική δοκιμή νανοδιείσδυσης καταγράφεται η φόρτιση και το βάθος διείσδυσης καθώς η ακίδα εισέρχεται πιέζοντας στην επιφάνεια του δοκιμίου με προκαθορισμένο προφίλ φόρτισης και αποφόρτισης.

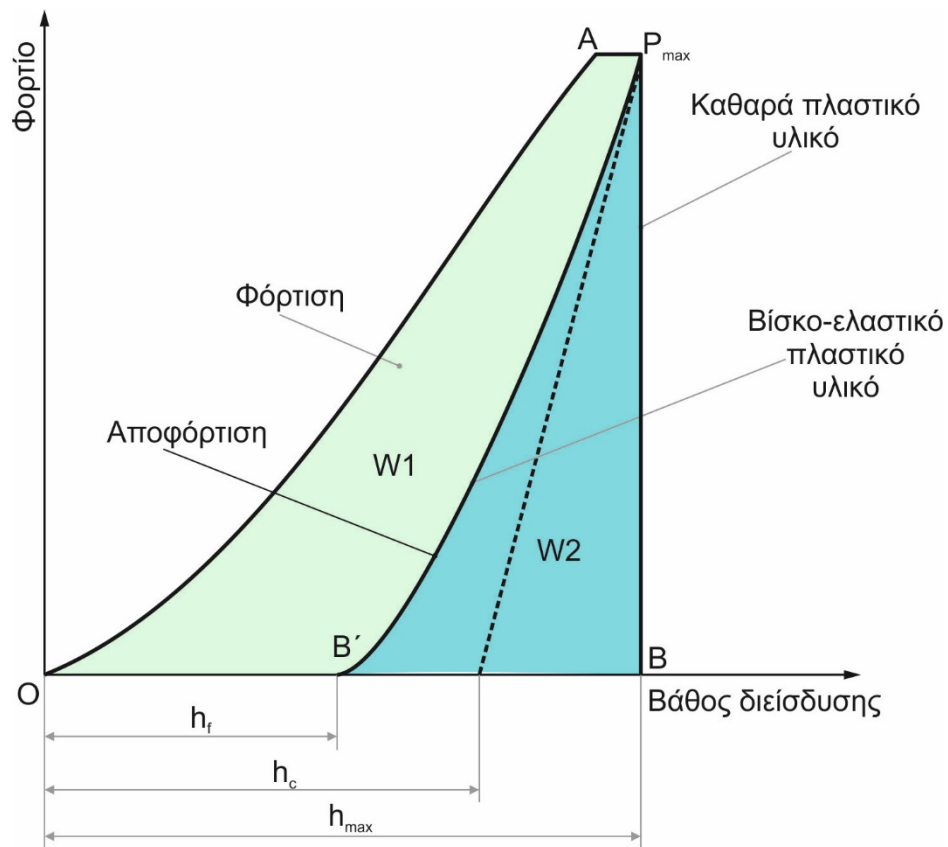
Η σκληρότητα μετράται διαιρώντας τη επιβαλλόμενη φόρτιση με την επιφάνεια της προβολής του αποτυπώματος. Ένα αποτύπωμα ακίδας νανοδιείσδυσης παρουσιάζεται στο [σχήμα 3.2](#). Πέρα από τη σκληρότητα το μέτρο ελαστικότητας μπορεί να ληφθεί από την κλίση της αποφόρτισης. Μια τυπική καμπύλη φόρτισης/αποφόρτισης-βάθος διείσδυσης σ' έναν κύκλο νανοδιείσδυσης φαίνεται στο παρακάτω [σχήμα 3.3](#). Η υστέρηση δείχνει ότι η παραμόρφωση δεν είναι πλήρως ελαστική αλλά μερικώς πλαστική [28].

Τα τελευταία 10 χρόνια η νανοδιείσδυση θεωρείται ένα πανίσχυρο εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των μηχανικών ιδιοτήτων από μικρές ποσότητες διαθέσιμων υλικών αλλά και της ποικιλίας στις ιδιότητες λόγω των παραμέτρων της επεξεργασίας. Μία απλή σχέση φορτίου – παραμόρφωσης της διείσδυσης σε μικρο και νάνο-κλίμακα χωρίς να χρειάζεται η απεικόνιση δίνει πληροφορίες για την ελαστικότητα, τη σκληρότητα, τη θραύση, τη μεταβολή φάσης, τον ερπυσμό και την απορρόφηση ενέργειας. Επίσης μπορούν να καθορισθούν οι ιδιότητες αντοχής σε χάραξη σε συνδυασμό με τη μέτρηση της πλευρικής δύναμης. Το μέγεθος του δοκιμίου είναι πολύ μικρό και η δοκιμή σε πολλές περιπτώσεις θεωρείται μη καταστροφική. Η προετοιμασία του δοκιμίου είναι απλή. Επειδή η κλίμακα παραμόρφωσης είναι πάρα πολύ μικρή, η τεχνική αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε λεπτές επιφανειακές επιστρώσεις, σε επιφανειακά διαμορφωμένα στρώματα, στην μικρο-ηλεκτρονική (αξιοπιστία

μεταλλικών δεσμών), την τεχνολογία λεπτών υμενίων (αποτυχία κόλλησης), και τα πολυμερή [26,28,29].



Σχήμα 3.2: Αποτύπωμα ακίδας νανοδείσδυσης.



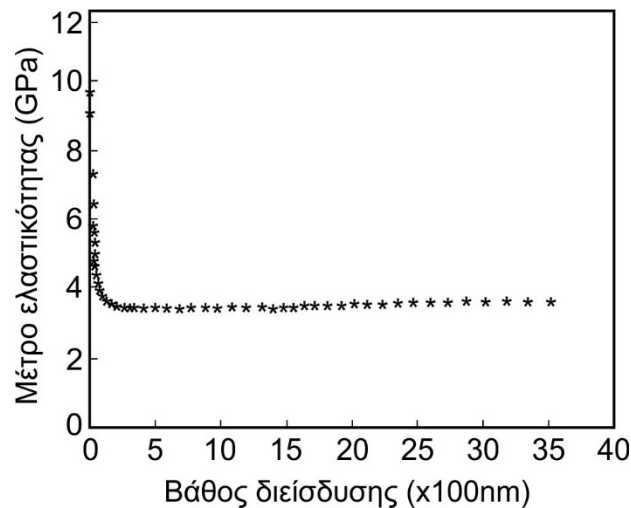
Σχήμα 3.3: Τυπική καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης νανοδείσδυσης.

3.1. Νανοδείσδυση στα πολυμερή

Τα περισσότερα πολυμερή είναι μαλακά, κάτι που στην εφαρμογή της νανοδείσδυσης μπορεί να οδηγήσει σε ανακριβή υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας εξαιτίας της χαμηλής συνάφειας του συστήματος. Επίσης οι βίσκο-ελαστικές ιδιότητες των πολυμερών μπορούν να οδηγήσουν σε αβεβαιότητες σε πολλές μεθόδους μηχανικών δοκιμών. Η νανοδείσδυση δεν αποτελεί εξαίρεση καθώς η ανάλυση της βασίζεται στη γραμμική ελαστικότητα. Γι' αυτό το λόγο, το μέτρο ελαστικότητας

που μετριέται μέσω της νανοδιείσδυσης μπορεί να είναι διαφορετικό από αυτό του συμβατικού μονοαξονικού εφελκυσμού αλλά και άλλων μεθόδων δυναμικής μηχανικής ανάλυσης [29].

Επίσης παρατηρήθηκε στη νανοδιείσδυση πως η τιμή του μέτρου ελαστικότητας παρουσιάζει μια εξάρτηση από το βάθος διείσδυσης (σχήμα 3.4). Έτσι η τιμή του σε μικρά βάθη διείσδυσης είναι πολύ μεγάλη και μειώνεται δραματικά μέχρι μια τιμή του βάθους όπου και αρχίζει να σταθεροποιείται. Οπότε, για την επίτευξη σωστών μετρήσεων, πρέπει να επιδιώκεται βάθος διείσδυσης μεγαλύτερο της κρίσιμης τιμής.

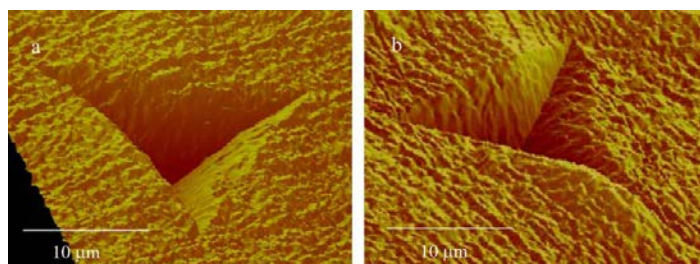


Σχήμα 3.4: Το μέτρο ελαστικότητας συναρτήσει του βάθους διείσδυσης.

Επιπρόσθετα μπορεί να υπάρχει αβεβαιότητα στη βαθμονόμηση του αποτυπώματος της ακίδας, καθώς, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.5, υπάρχει συσσώρευση υλικού (pile-up) στις ακμές του αποτυπώματος. Οι τρέχουσες διαδικασίες βαθμονόμησης που χρησιμοποιούνται στη νανοδιείσδυση, βασίζονται στην διείσδυση ενός υλικού αναφοράς του οποίου το μέτρο ελαστικότητας είναι γνωστό. Έτσι απαιτούνται απαραίτητα μέτρα κατά την εφαρμογή της τεχνικής της νανοδιείσδυσης στα πολυμερή υλικά. Ένα τέτοιο πολύ γνωστό μοντέλο βαθμονόμησης της διαδικασίας νανοδιείσδυσης στα πολυμερή είναι το μοντέλο των W.C. Oliver και G.M. Pharr.

3.2. Πείραμα Νανοδιείσδυσης.

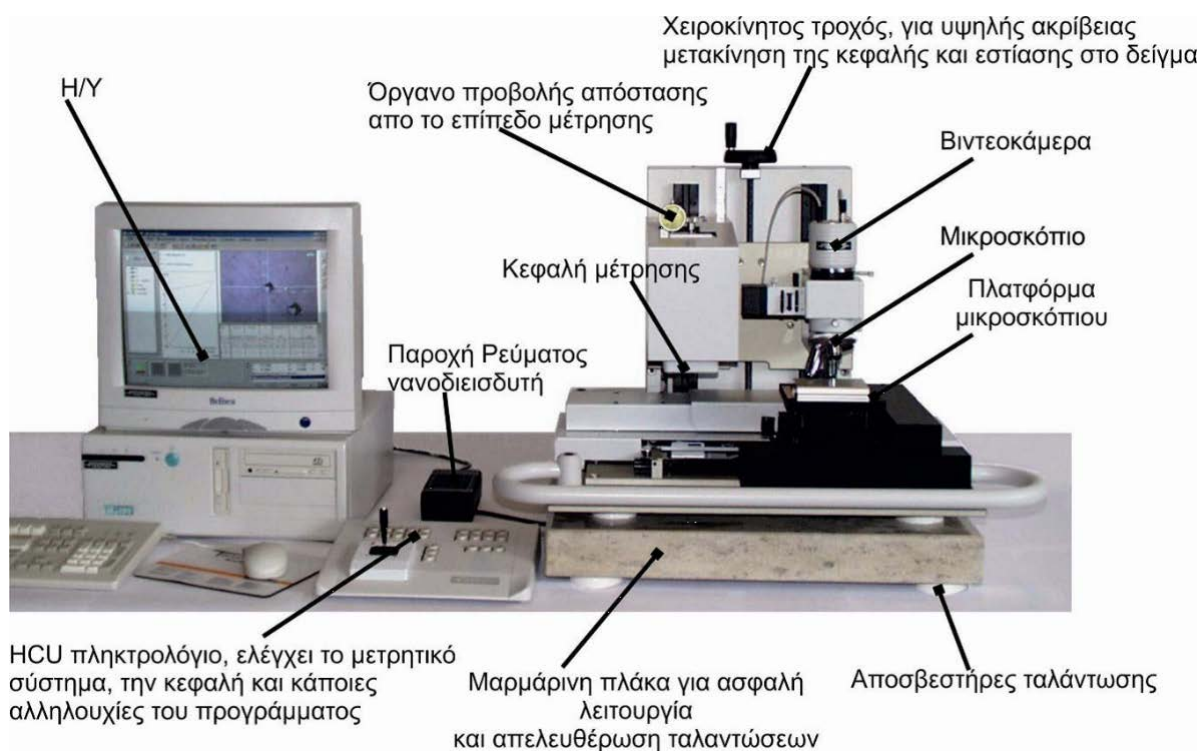
Η δοκιμή νανοδιείσδυσης έγινε στην μηχανή FISCHERSCOPE® H100C με συσκευή τοποθέτησης (σχήμα 3.6), σε συνδυασμό με το λογισμικό WIN-HCU® καθώς και το Microsoft Office Excel για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των μετρήσεων.



Σχήμα 3.5: Αποτυπώματα νανοδιείσδυσης σε πολυμερή.

Η συσκευή δέχεται αδαμάντινους εισβολείς τύπου Berkovich, Vickers, Knoop ή μεταλλική σφαίρα διαμέτρου 0,5-2mm. Η συγκεκριμένη συσκευή είναι πλήρως αυτοματοποιημένη μέσω του ειδικού λογισμικού WIN-HCU. Η τράπεζα εργασίας μπορεί να μετακινηθεί σε περιοχή 50*50mm, ενώ η καθοδήγηση της μπορεί να γίνει είτε μέσω υπολογιστή είτε με ειδικό χειριστήριο. Η ακρίβεια της συσκευής στην κατεύθυνση ΧΥ είναι της τάξης των 10 μm . Το εφαρμοζόμενο φορτίο μπορεί να ποικίλλει από 1 μέχρι 1000 mN με διακριτοποίηση 0.1 mN. Ορισμένες από τις δυνατότητες της συσκευής είναι η εύρεση της Γενικευμένης Σκληρότητας (Universal Hardness, HU), η οποία δύναται να μετατραπεί σε σκληρότητα Vickers σύμφωνα με τη διαδικασία που προδιαγράφεται από το DIN 50359, και η απευθείας μέτρηση της σκληρότητας Vickers με βάση το DIN 50153.[51]

Κατά τη νανοδιείσδυση χρησιμοποιήθηκε ένα κυλινδρικό δοκίμιο από κάθε υλικό, στο οποίο έγιναν σαράντα μετρήσεις σκληρότητας με φορτίο 5mN σε χρόνο 40 sec. Για την τελική αξιολόγηση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή των σαράντα μετρήσεων.



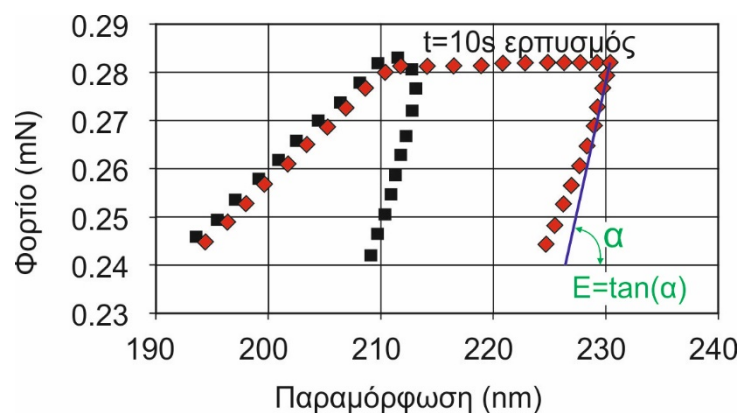
Σχήμα 3.6: FISCHERSCOPE® H100C

Η μέτρηση αποτελείται από δύο στάδια, το στάδιο της φόρτισης και της αποφόρτισης. Κατά τη διάρκεια της φόρτισης εφαρμόζεται σταδιακά δύναμη στον αδαμάντινο εισβολέα και καθώς αυτός διεισδύει στο εξεταζόμενο δοκίμιο γίνεται καταγραφή της μέτρησης του βάθους.

Στα πολυμερή, προτείνεται η διατήρηση του φορτίου στη μέγιστη παραμόρφωση για χρόνο ίσο με 10 δευτερόλεπτα ώστε να αποφεύγεται το φαινόμενο του ερπυσμού, που αναμένεται από τον έντονα χρονικά εξαρτώμενο τρόπο παραμόρφωσης των πολυμερών. Ο χρόνος αυτός παραμονής στο μέγιστο φορτίο επιτρέπει στο υλικό να έρθει σε μηχανική ισορροπία και εξαφανίζει το φαινόμενο του ερπυσμού από την καμπύλη αποφόρτισης όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.7. [30]

Στο παρών πείραμα έγινε διατήρηση του μέγιστου φορτίου για 10 δευτερόλεπτα με αποτέλεσμα ο ερπυσμός στο υλικό να παραμορφώσει την ακμή του διαγράμματος φόρτισης- αποφόρτισης της νανοδιείσδυσης, προκαλώντας μια καμπύλωση της ακμής και μια κοιλιά στο αρχικό στάδιο της αποφόρτισης. Όμως επιτεύχθηκε η δημιουργία ενός μικρού ευθύγραμμου τμήματος που δείχνει τη διατήρηση του φορτίου και βοήθησε στη χάραξη της εφαπτόμενης ευθείας στην καμπύλη αποφόρτισης για την διαδικασία βαθμονόμησης, όπως φαίνεται στη λεπτομέρεια του σχήματος 3.7, σύμφωνα με το μοντέλο Oliver- Pharr που χρησιμοποιήθηκε και αναφέρεται παρακάτω.

Κατά την αποφόρτιση, παραμένει ένα εναπομένον βάθος h_e , λόγω πλαστικής παραμόρφωσης, που εξαρτάται από τις ιδιότητες του υλικού, το μέγεθος του εφαρμοζόμενου φορτίου και τη γεωμετρία του εισβολέα. Κατά τις νανοδιεισδύσεις χρησιμοποιούνται μικρά φορτία, προκειμένου η περιοχή διείσδυσης που χρησιμοποιείται να είναι μόνον λίγα τετραγωνικά μικρόμετρα ή ακόμη καλύτερα νανόμετρα.



Σχήμα 3.7: Πείραμα νανοδιείσδυσης με και χωρίς παραμονή στο σημείο μέγιστης φόρτισης

Αρχικά η βαθμονόμηση της διαδικασίας νανοδιείσδυσης για τα πολυμερή υλικά στην παρούσα διατριβή έγινε με το υλικό Si(100), με γνωστές ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας 185 GPa, όριο διαρροής 55 MPa, λόγος Poisson 0.2, σκληρότητα Martens 7.07 GPa), το οποίο χρησιμοποιείται για βαθμονόμηση σκληρών υλικών όπως μέταλλα κ.α. Όμως σε μεγάλα βάθη διείσδυσης που απαιτούνται κατά τη βαθμονόμηση, το Si(100) προκαλεί ένα φαινόμενο «άμβλυνσης» της ακίδας διείσδυσης που δεν ανταποκρίνεται στην συμπεριφορά της ακίδας σε μικρότερα βάθη. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οδηγήσει σε ανακριβή υπολογισμό της σχέσης βάθους διείσδυσης–επιφάνειας επαφής και ιδιαίτερα στα μαλακότερα υλικά όπως οι ρητίνες. Συνεπώς για την βαθμονόμηση της διαδικασίας νανοδιείσδυσης του παρόντος πειράματος χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια το μοντέλο Oliver- Pharr που αναλύεται παρακάτω.

3.3 Το μοντέλο των W.C. Oliver και G.M. Pharr

Η μέθοδος Oliver-Pharr στηρίζεται στην μελέτη της καμπύλης αποφόρτισης της νανοδιείσδυσης του πολυμερούς, όπως αυτή φαίνεται στο σχήμα 3.7. Η χρήση της καμπύλης αυτής γίνεται με την παραδοχή ότι είναι πλήρως ελαστική, ενώ στην πραγματικότητα περιλαμβάνει ελαστική και πλαστική μετατόπιση. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της μετατόπισης h_s και κατ' επέκταση του βάθους επαφής h_c και της επιφάνειας επαφής επαφέα- δείγματος $A(h_c)$.

Αρχικά, για την αναλυτική προσέγγιση των δεδομένων της καμπύλης αποφόρτισης, είχε χρησιμοποιηθεί από διάφορους μελετητές μόνο το αρχικό τμήμα το οποίο θεωρείται γραμμικό. Στην

συγκεκριμένη περίπτωση όμως η αναλυτική προσέγγιση γίνεται με την παραδοχή ότι ο κλάδος της αποφόρτισης ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

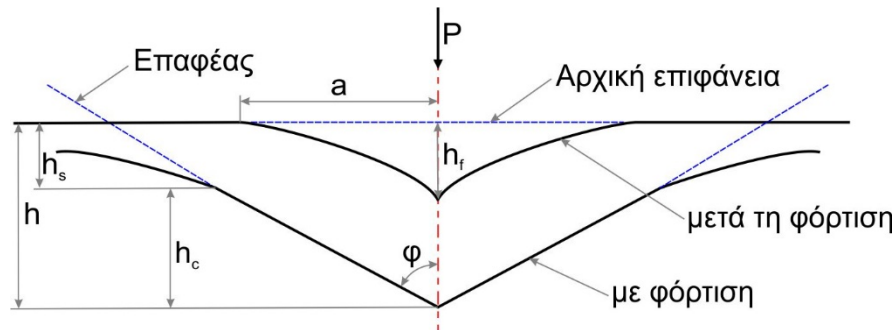
$$P = a(h - h_f)^m \quad 3.1$$

όπου το a και το m είναι παράμετροι προσαρμογής.

Η ακριβής διαδικασία που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των H (σκληρότητα) και E (μέτρο ελαστικότητας) βασίζεται στην αποφόρτιση που παριστάνεται στο σχήμα 3.8, στο οποίο γίνεται η υπόθεση πως η συμπεριφορά του εισβολέα Berkovich μπορεί να προσομοιωθεί με έναν κωνικό εισβολέα που περιλαμβάνει μισή γωνία φ , που δίνει την ίδια σχέση βάθους –επιφάνειας, $\varphi=70,3^\circ$ [31].

Βασική υπόθεση σ' αυτήν την μέθοδο είναι να θεωρηθεί ότι η συσσώρευση υλικού είναι αμελητέα. Η βύθιση h_s στα ελαστικά μοντέλα, δίνεται από την εξίσωση:

$$h_s = \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad 3.2$$



Σχήμα 3.8: Παράμετροι της διαδικασίας αποφόρτισης

όπου το ϵ είναι ένας συντελεστής διόρθωσης ($\epsilon \approx 0,75$), που εξαρτάται από τη γεωμετρία του διεισδυτή και S η ελαστικότητα του πλαισίου της συσκευής.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω εξίσωση για να προσεγγίζεται η κάθετη μετατόπιση της περιφέρειας επαφής, το βάθος κατά μήκος του οποίου γίνεται επαφή μεταξύ του επαφείας και του υλικού, είναι:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S} \quad 3.3$$

Αν θεωρηθεί $F(h_c)$, η εξίσωση εμβαδού που περιγράφει την προβαλλόμενη περιοχή του διεισδυτή σε απόσταση d από την κορυφή του, η επιφάνεια επαφής είναι τότε:

$$A = F(h_c) \quad 3.4$$

Μόλις προσδιοριστεί η επιφάνεια επαφής, μπορεί να υπολογιστεί η σκληρότητα:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad 3.5$$

Ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας E , προκύπτει από τη σχέση του με την επιφάνεια επαφής και την μετρούμενη ελαστικότητα του πλαισίου της συσκευής από την εξίσωση:

$$S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A} \quad 3.6$$

όπου το ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας E_{eff} προκύπτει από τη σχέση:

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad 3.7$$

Το ανηγμένο μέτρο ελαστικότητας λαμβάνει υπόψη ότι η ελαστική μετατόπιση εκφράζεται στο δοκίμιο με E μέτρο ελαστικότητας Young και ν αναλογία Poisson, αλλά και στο διεισδυτή με E_i και ν_i . Συνεπώς για να βαθμονομηθεί η διαδικασία νανοδιείσδυσης στα πολυμερή υλικά χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (3.7) για να υπολογιστεί το E_{eff} .

Η επιφάνεια επαφής A , χρησιμοποιείται στη συνέχεια για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας όλων των δειγμάτων των νανοσύνθετων υλικών, υπολογίζοντας κάθε φορά από το αντίστοιχο διάγραμμα φόρτισης – αποφόρτισης, την ελαστικότητα S .

Τέλος, μέσω των χαρακτηριστικών διαγραμμάτων φόρτισης-αποφόρτισης της νανοδιείσδυσης, της τιμής του μέτρου ελαστικότητας όπως και της σκληρότητας, έγινε η σύγκριση για τη συμπεριφορά των δοκιμών υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες νανοδιείσδυσης.

3.4 Αποτελέσματα πειραμάτων Νανοδιείσδυσης

Η νανοδιείσδυση των υλικών τρισδιάστατου εκτυπωτή (ABS, ABS/Carbon, PETG, PETG/Carbon, PLA, PLA/Graphene). Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζεται ένα πείραμα νανοδιείσδυσης. Το μέγιστο φορτίο 14 mN σε χρόνο 40sec. Για κάθε δοκίμιο έγιναν 40 μετρήσεις των οποίων η μέση τιμή φαίνεται στα διαγράμματα των σχημάτων 3.10 έως 3.15, όπου φαίνονται το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα του κάθε υλικού.

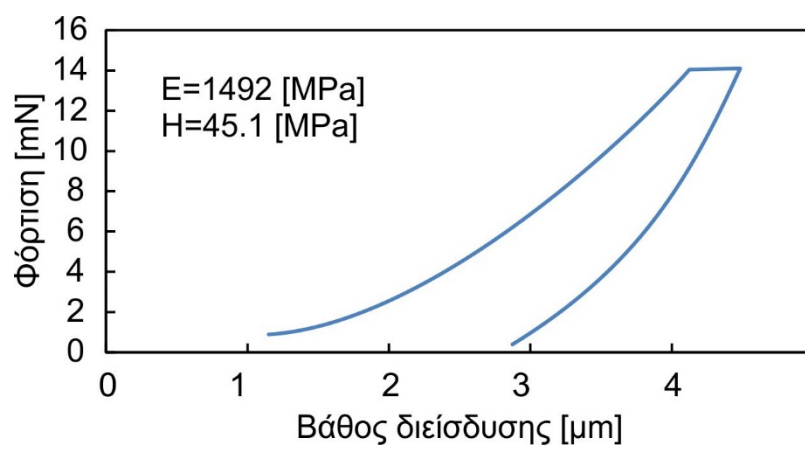
3.5 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων Νανοδιείσδυσης

Στο παρακάτω διάγραμμα του σχήματος 3.16 γίνεται η σύγκριση της νανοδιείσδυσης του ABS με το ABS με προσθήκη Carbon (Άνθρακα). Είναι ξεκάθαρο πως το διάγραμμα φόρτιση-βάθος διείσδυσης του ABS/Carbon έχει μετακίνηση προς τα αριστερά σε σχέση με το διάγραμμα φόρτιση-βάθος διείσδυσης του ABS σκέτο. Αυτό δείχνει με προσθήκη Carbon στο ABS υπάρχει αύξηση του Μέτρου Ελαστικότητας κατά 39,41% και της σκληρότητας κατά 129,9%, όπως παρουσιάζονται στον πίνακα 3.1.

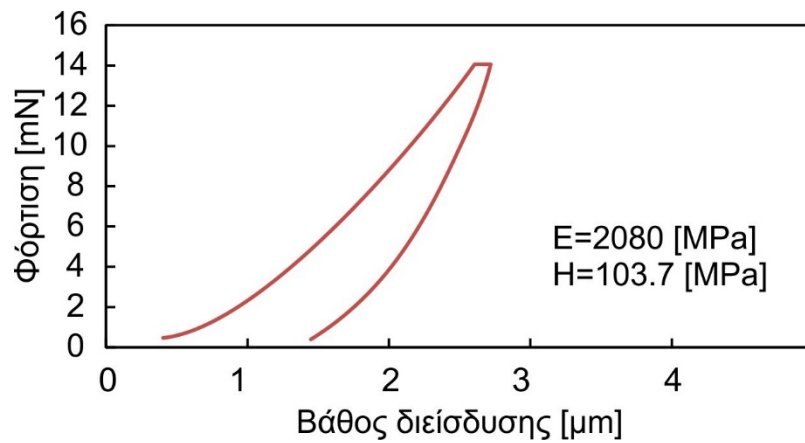
Στο διάγραμμα του σχήματος 3.17 παρουσιάζεται η σύγκριση της νανοδιείσδυσης του PETG με το PETG με πρόσμιξη Carbon. Όπως στην προηγούμενη περίπτωση, με την προσθήκη Carbon στο PETG παρατηρείται αύξηση του Μέτρου Ελαστικότητας κατά 30,34% και αύξηση της σκληρότητας κατά 27,02% (πίνακας 3.1).



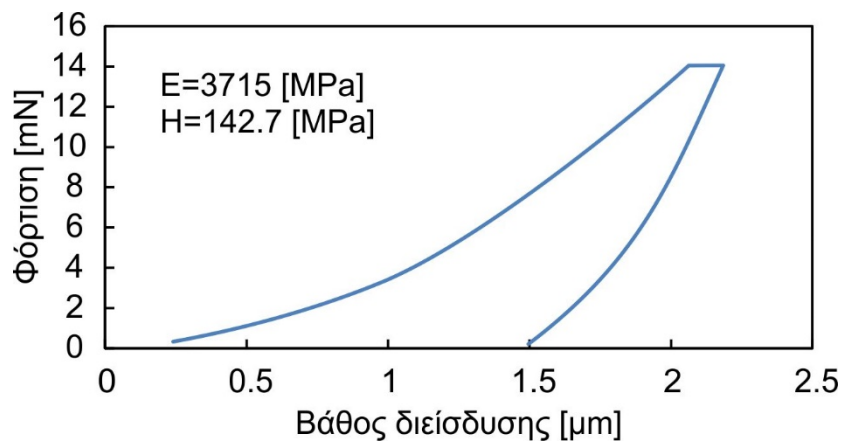
Σχήμα 3.9: Πείραμα νανοδιείσδυσης ABS/Carbon



Σχήμα 3.10: Διάγραμμα νανοδιείσδυσης του ABS

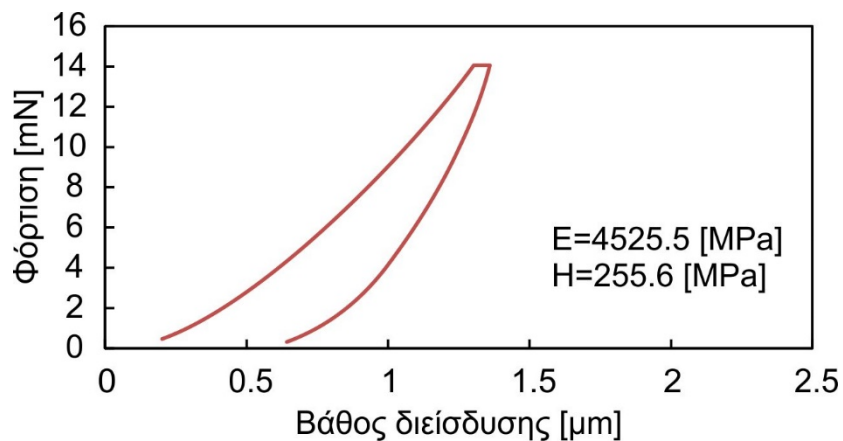


Σχήμα 3.11: Διάγραμμα νανοδιείσδυσης του ABS/Carbon



Σχήμα 3.12: Διάγραμμα νανοδιείσδυσης του PETG

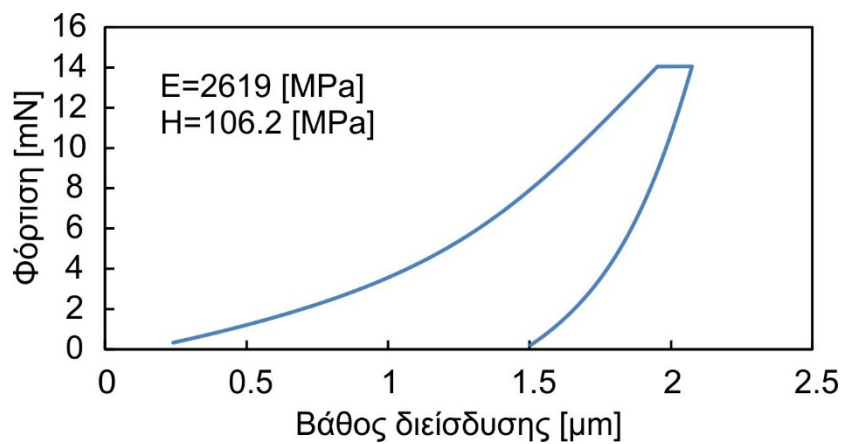
Στο διάγραμμα του σχήματος 3.18 παρουσιάζεται η σύγκριση της νανοδιείσδυσης του PLA με το PLA με πρόσμιξη Γραφένιο (Graphene). Όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, με την προσθήκη γραφένιο στο PLA παρατηρείται αύξηση του Μέτρου Ελαστικότητας κατά 21,73% και αύξηση της σκληρότητας κατά 79,11% (πίνακας 3.1).



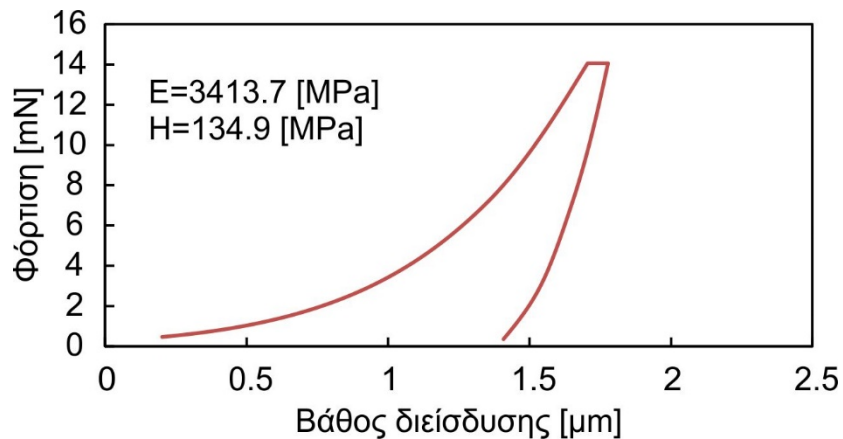
Σχήμα 3.13: Διάγραμμα νανοδιείσδυσης του PETG/Carbon

Υλικό	Hardness [MPa]	E-modulus [MPa]
ABS	45.1	1492
ABS/Carbon	103.7	2080
PETG	106.2	2619.1
PETG/Carbon	133.9	3413.7
PLA	142.7	3715
PLA/Graphene	255.6	4522.5

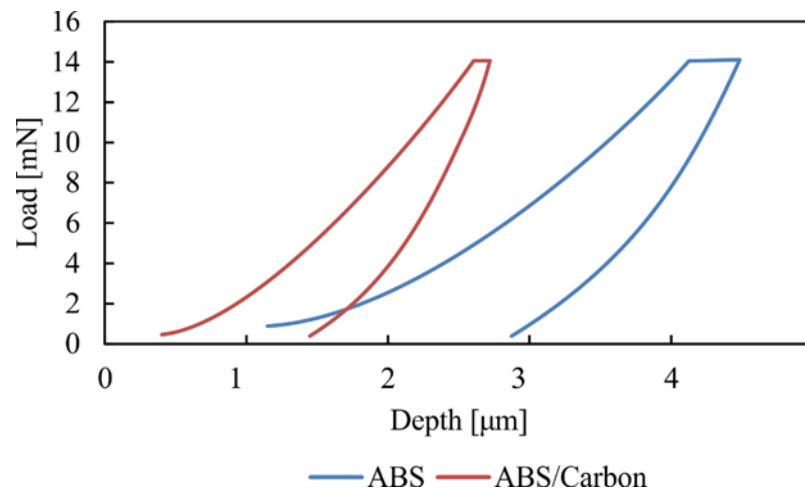
Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα πειραμάτων Νανοδιείσδυσης



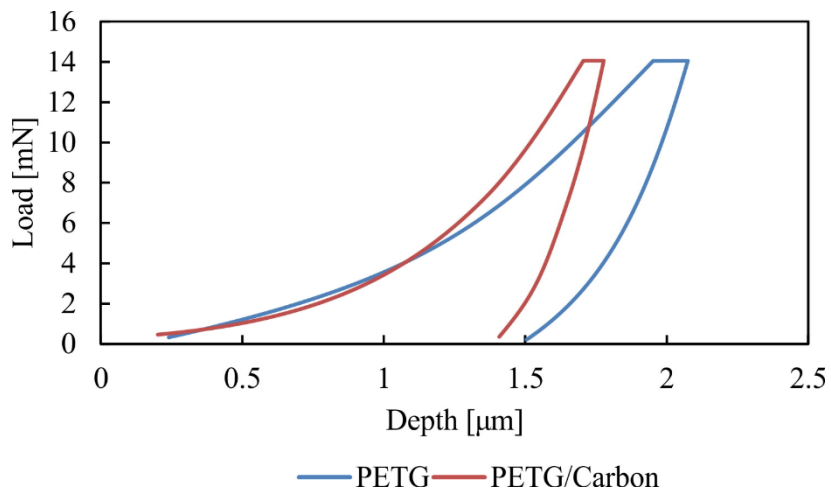
Σχήμα 3.14: Διάγραμμα νανοδιείσδυσης του PLA.



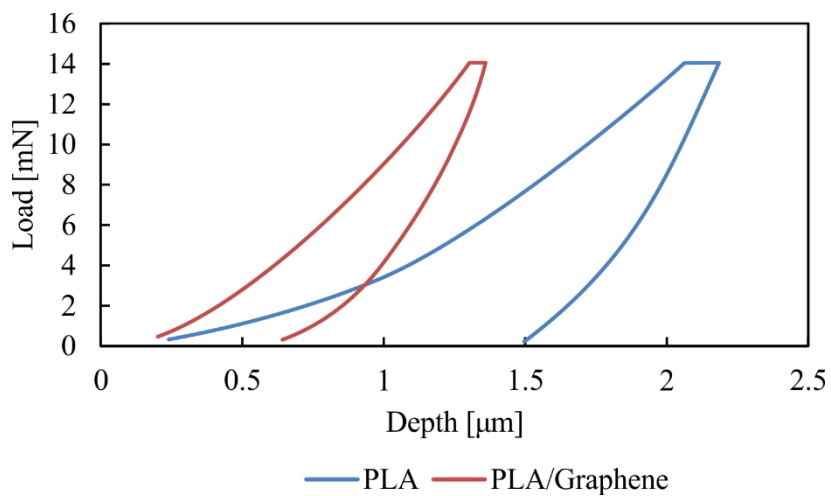
Σχήμα 3.15: Διάγραμμα νανοδιείσδυσης του PLA/Graphene



Σχήμα 3.16: Διαγράμματα νανοδιείσδυσης ABS και ABS/Carbon



Σχήμα 3.17: Διαγράμματα νανοδιείσδυσης PETG και PETG/Carbon



Σχήμα 3.18: Διαγράμματα νανοδιείσδυσης PLA και PLA/Graphene

4. ΔΟΚΙΜΕΣ ΘΛΙΨΗΣ ΚΑΙ ΦΟΡΤΙΣΗΣ-ΑΠΟΦΟΡΤΙΣΗΣ

4.1 Πειράματα θλίψης

Για τη μελέτη της επίδρασης της προσθήκης νανοσωματιδίων στις μηχανικές ιδιότητες των διαφόρων υλικών της τρισδιάστατης εκτύπωσης, έγιναν πειράματα θλίψης. Στην συνέχεια, έγινε σύγκριση των αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα της νανοδιείσδυσης.

Θλίψη ονομάζεται η αντίθετη του εφελκυσμού καταπόνηση, δηλαδή όταν οι ίσες και αντίθετες δυνάμεις F τείνουν να ελαττώσουν το μήκος του δοκιμίου. Στη δοκιμή της θλίψης εξετάζεται η αντοχή ενός υλικού στην εκτεταμένη συμπίεση του. Από τα αποτελέσματα θα προκύψουν σημαντικά δεδομένα όπως το μέτρο και το όριο της ελαστικότητας, το όριο θραύσης, και τα όρια διαρροής.

Τα δεδομένα που εξήχθησαν από τη μηχανή θλίψης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν δύναμη σε Newton (N), παραμόρφωση σε ποσοστό επί τοις εκατό (%) και το μήκος της συμπίεσης του δοκιμίου ανά μισό δευτερόλεπτο σε μικρόμετρα (μm). Κάνοντας χρήση του τύπου:

$$\varepsilon_T = \ln\left(\frac{L_i}{L_t}\right) \quad 4.1$$

όπου L_i : το αρχικό μήκος του δοκιμίου = 12.5 mm και
 L_t : το μήκος του δοκιμίου κάθε στιγμή.

Επειδή, η συνεχής παρακολούθηση της πλευρικής επέκτασης τόσο μικρών δοκιμίων δεν ήταν πρακτική, η στιγμιαία διάμετρος των δοκιμίων αποκτήθηκε χρησιμοποιώντας την πραγματική διαμήκη παραμόρφωση $\varepsilon_T = \varepsilon_{yy}$ και το λόγο Poisson (ν). Ο λόγος Poisson σε μονοαξονική θλίψη μπορεί να οριστεί ως εξής:

$$\nu = \frac{-\varepsilon_{xx}}{\varepsilon_{yy}} = \frac{-\varepsilon_{zz}}{\varepsilon_{yy}} \quad 4.2$$

Όπου $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{zz}$: οι εγκάρσιες παραμορφώσεις για τις οποίες μπορεί να θεωρηθεί ότι ισχύει:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{zz} = \ln\left(\frac{D_i}{D_t}\right) \quad 4.3$$

όπου D_i : η αρχική διάμετρος = 29 mm και

D_t : η διάμετρος του δοκιμίου κάθε στιγμή, η οποία μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη σχέση:

$$D_t = \frac{D_i}{e^{-\nu \varepsilon_{yy}}} \quad 4.4$$

Η πραγματική τάση σ υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\sigma = \frac{F}{A} \text{ όπου } A = \pi D_t^2 \quad 4.5$$

Αν και ένα από τα χαρακτηριστικά των σύνθετων υλικών, όπως έχει αναφερθεί είναι η ανισοτροπική τους συμπεριφορά, οι ιδιότητες τους δηλαδή είναι διαφορετικές σε κάθε διεύθυνση, στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε μόνο η διεύθυνση της παραμόρφωσης.

4.1.1 Πειραματική διάταξη θλίψης

Η μηχανή θλίψης είναι κατασκευασμένη έτσι ώστε, να προκαλεί τη συμπίεση του υλικού με έναν σταθερό ρυθμό, να μετράει το φορτίο που εφαρμόζεται στο υλικό, καθώς επίσης και τις προκαλούμενες επιμηκύνσεις (με τη βοήθεια του επιμηκυνσιόμετρου). Η δοκιμασία θλίψης διαρκεί μικρό χρόνο και είναι καταστρεπτική, εφόσον το υλικό παραμορφώνεται μόνιμα και σπάει.

Τα πειράματα θλίψης έγιναν στη μηχανή Testometric M500-50 AT (σχήμα 4.1).



Σχήμα 4.1: Μηχανή εφελκυσμού-θλίψης Testometric M500-50 AT

Η μηχανή Testometric M500-50 AT, είναι σχεδιασμένη για στατική φόρτιση με αυξανόμενες παλμικές επαναλήψεις μέσω ενός ηλεκτρομηχανικού συστήματος οδήγησης. Είναι κατασκευασμένη σύμφωνα με όλες τις προδιαγραφές ασφαλείας για εφαρμογή εφελκυστικών, θλιπτικών και καμπτικών φορτίων. Τα χαρακτηριστικά και οι τεχνικές προδιαγραφές της μηχανής παρατίθενται στον πίνακα 4.1.

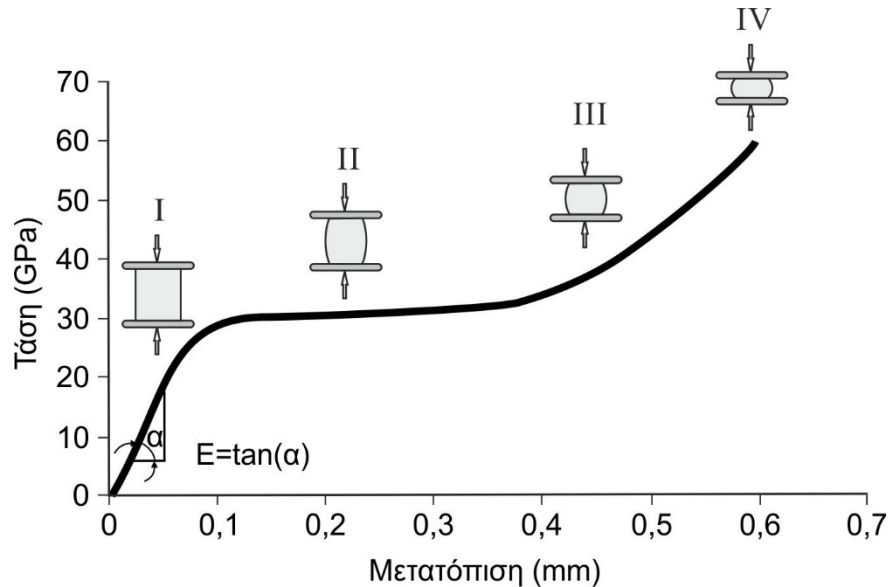
Για να υπάρχει μια ικανοποιητική προσέγγιση πραγματοποιήθηκαν πέντε σειρές δοκιμών θλίψης για κάθε έναν δοκίμιο. Ο ρυθμός παραμόρφωσης 5mm/min.

Από τις δοκιμές εξήχθησαν διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης μέσω των λογισμικών, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των: μέτρο ελαστικότητας, μέγιστη τάση, μέγιστη παραμόρφωση. Επίσης δημιουργήθηκαν διαγράμματα σύγκρισης της συμπεριφοράς, των δοκιμών με και χωρίς νανοσωματίδια, κάτω από τις συγκεκριμένες συνθήκες θλίψης.

Τεχνικές προδιαγραφές	Τιμές
Μέγιστο φορτίο	50 kN
Ταχύτητα οδήγησης κεφαλής	0.001-1000 mm/min
Βήμα μεταβολής ταχύτητας	0.001 mm/min
Μέγιστο μήκος διαδρομής (εκτός λαβών)	980 mm

Πίνακας 4.1: Τεχνικές προδιαγραφές μηχανής εφελκυσμού Testometric M500-50 AT

Ένα τυπικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης, το οποίο δείχνει τη συμπεριφορά του νανοσύνθετου υλικού κατά την διάρκεια του πειράματος θλίψης, παρουσιάζεται στο σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Τυπική συμπεριφορά νανοσύνθετου υλικού κατά την δοκιμή θλίψης

Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται και η συμπεριφορά του δοκιμίου κατά το πείραμα θλίψης. Ξεκινάει απαραμόρφωτο και όσο αυξάνεται η δύναμη φόρτισης, αρχίζει και παραμορφώνεται. Αρχικά ελαστικά (I) και μόλις περάσει την ελαστική περιοχή, παραμορφώνεται ελαστοπλαστικά (II), η τάση παραμένει σχεδόν σταθερή, στην συνέχεια συνεχίζει η παραμόρφωση και η τάση αυξάνεται (III) και τέλος μόνιμη πλαστική παραμόρφωση με μέγιστη τάση (IV). Το μέτρο ελαστικότητας είναι η κλίση της καμπύλης τάσης-μετατόπισης στην ελαστική περιοχή και υπολογίζεται από την σχέση:

$$E = \tan(\alpha)$$

4.6

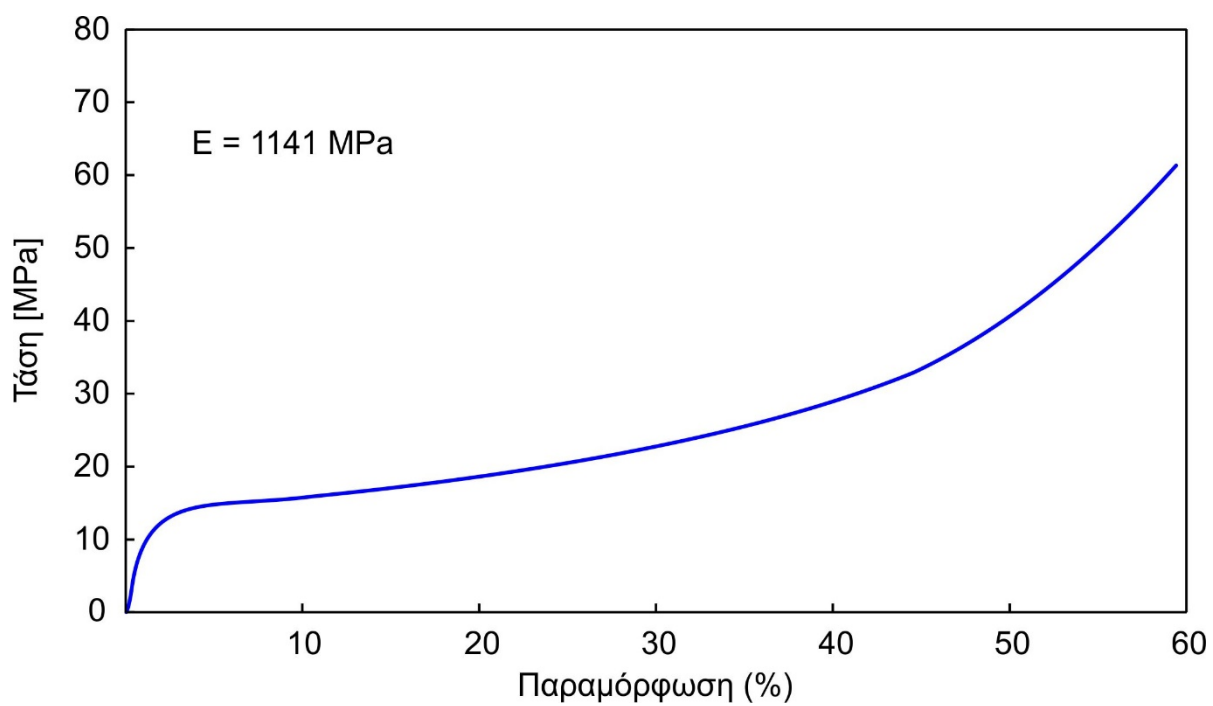
4.1.2 Αποτελέσματα πειραμάτων θλίψης

Τα πειράματα θλίψης έγιναν στη μηχανή Testometric M500-50 AT, και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με το λογισμικό test-Xpert και Microsoft Office Excel, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Για κάθε δοκίμιο έγιναν πέντε πειράματα για περισσότερη αξιοπιστία των μετρήσεων. Στο σχήμα 4.3 παρουσιάζεται ένα πείραμα θλίψης.

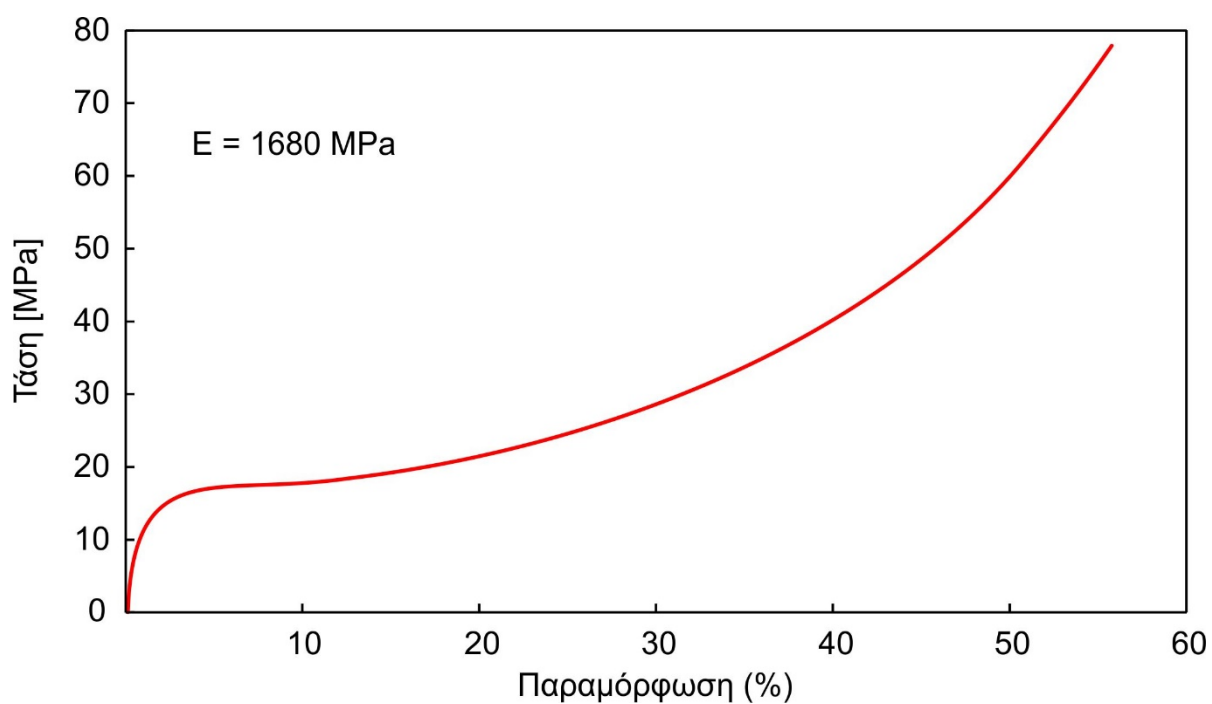
Στα σχήματα 4.4 έως 4.9 παρουσιάζεται η μέση τιμή των πέντε μετρήσεων κάθε δοκιμίου, όπου φαίνεται επίσης και το μέτρο ελαστικότητας κάθε υλικού..



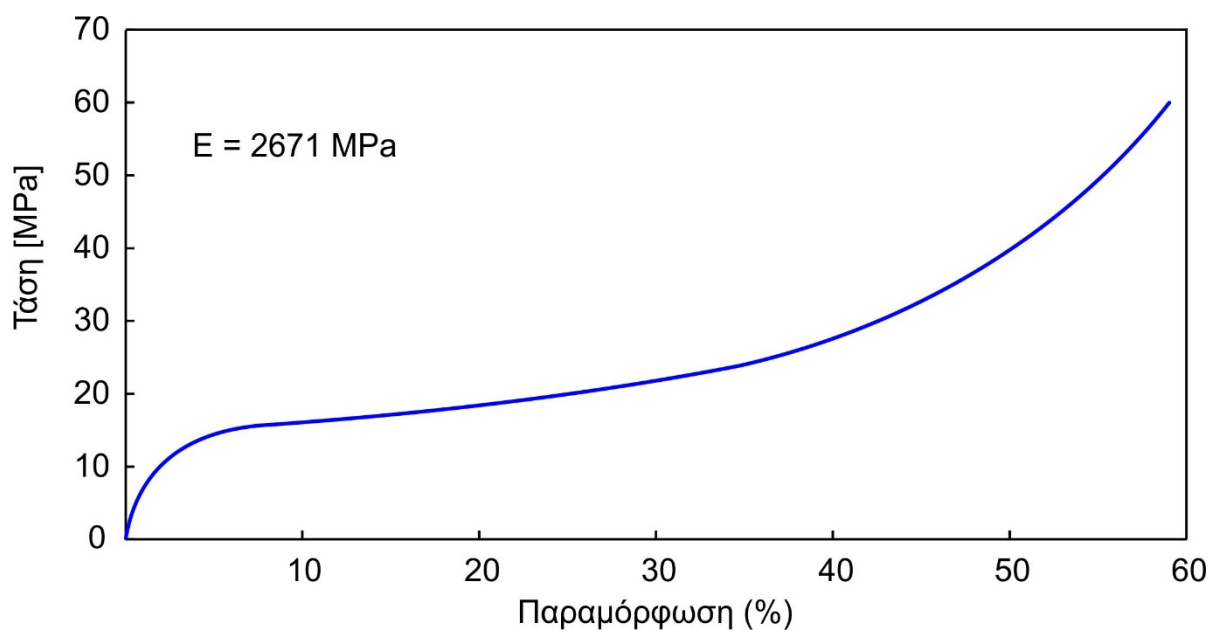
Εικόνα 4.3: Πείραμα θλίψης PLA.



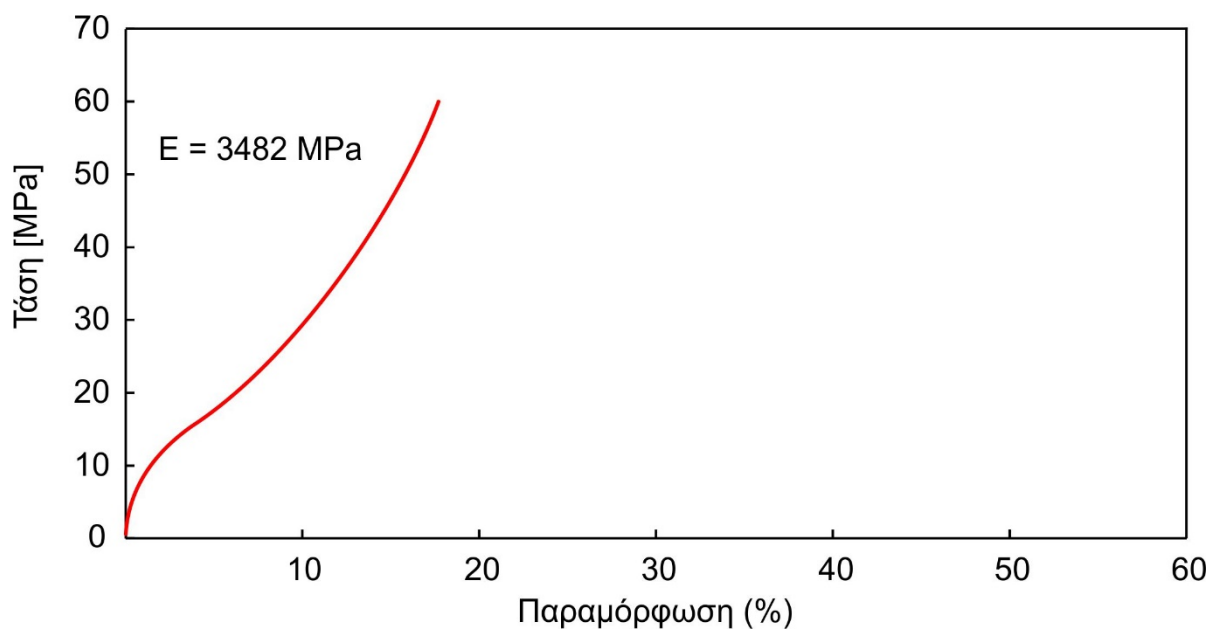
Σχήμα 4.4: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης του ABS από πείραμα θλίψης.



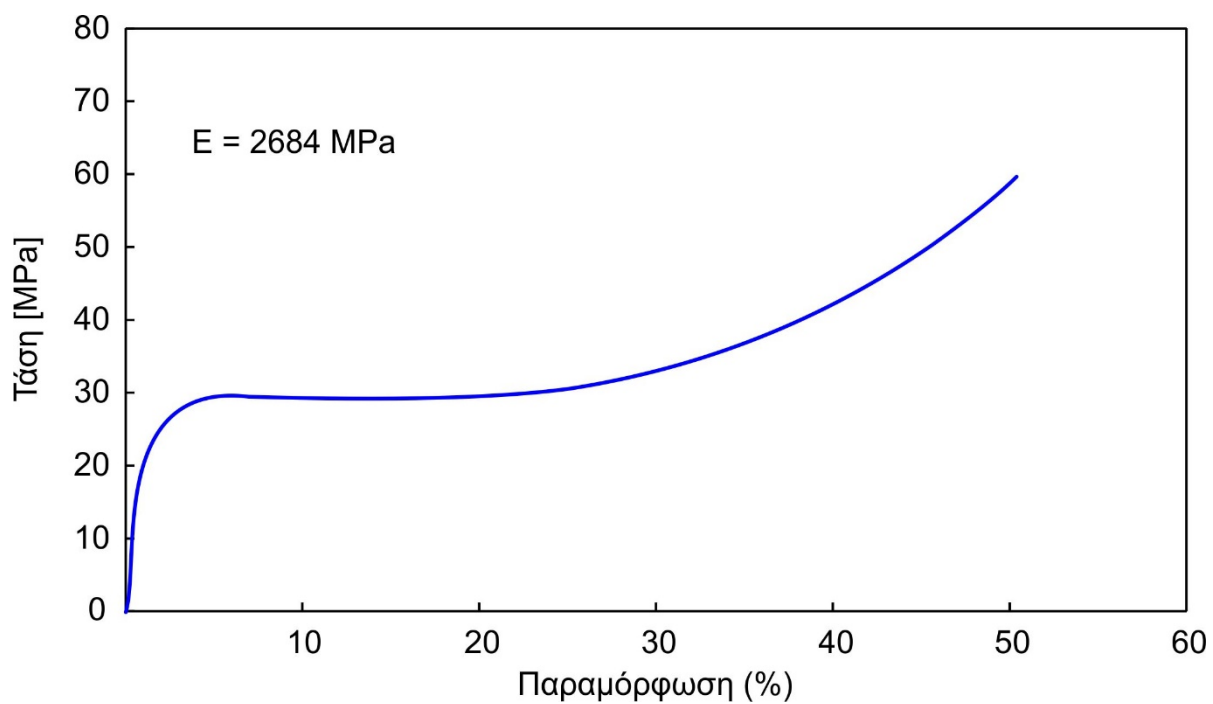
Σχήμα 4.5: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης του ABS/Carbon από πείραμα θλίψης.



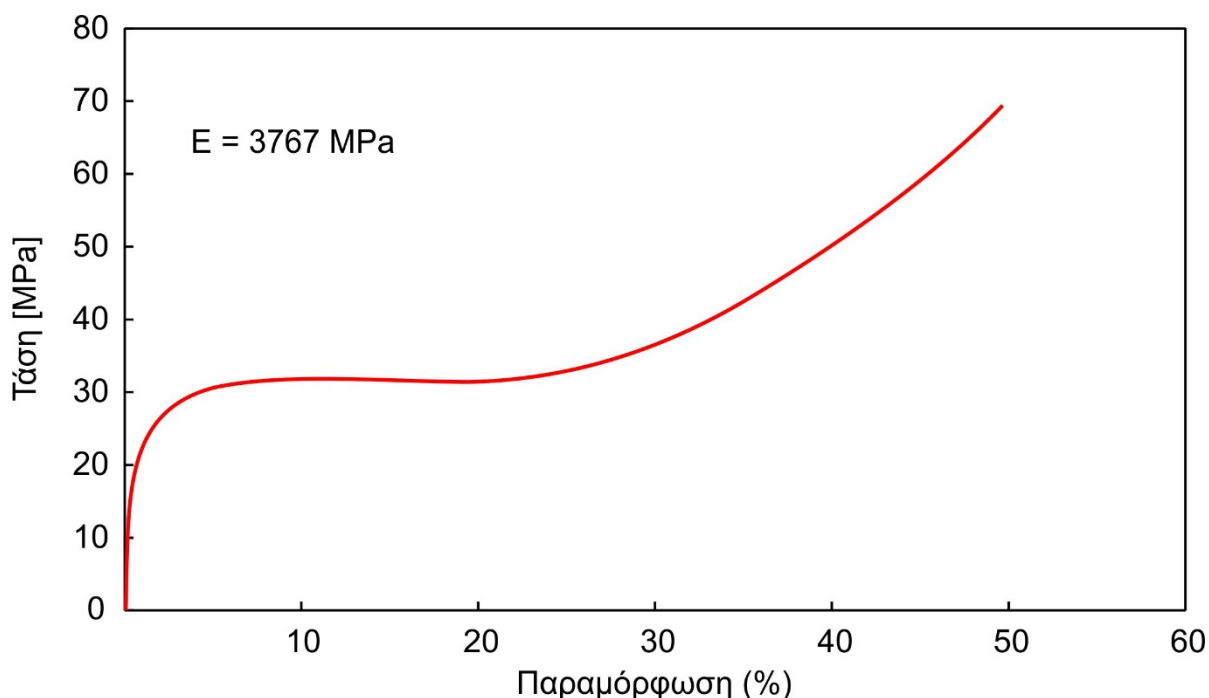
Σχήμα 4.6: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης του PETG από πείραμα θλίψης.



Σχήμα 4.7: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης του PETG/Carbon από πείραμα θλίψης.



Σχήμα 4.8: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης του PLA από πείραμα θλίψης.



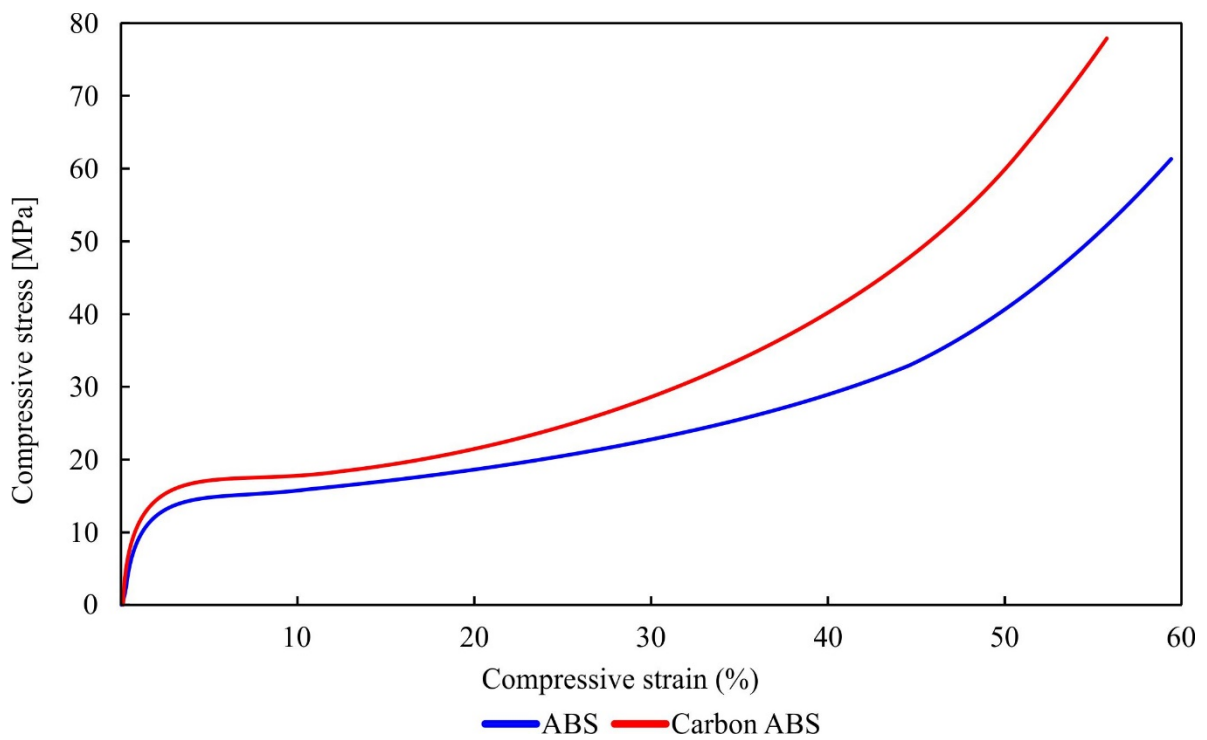
Σχήμα 4.9: Διάγραμμα Τάσης – Παραμόρφωσης του PLA/Graphene από πείραμα θλίψης.

4.1.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων πειραμάτων θλίψης

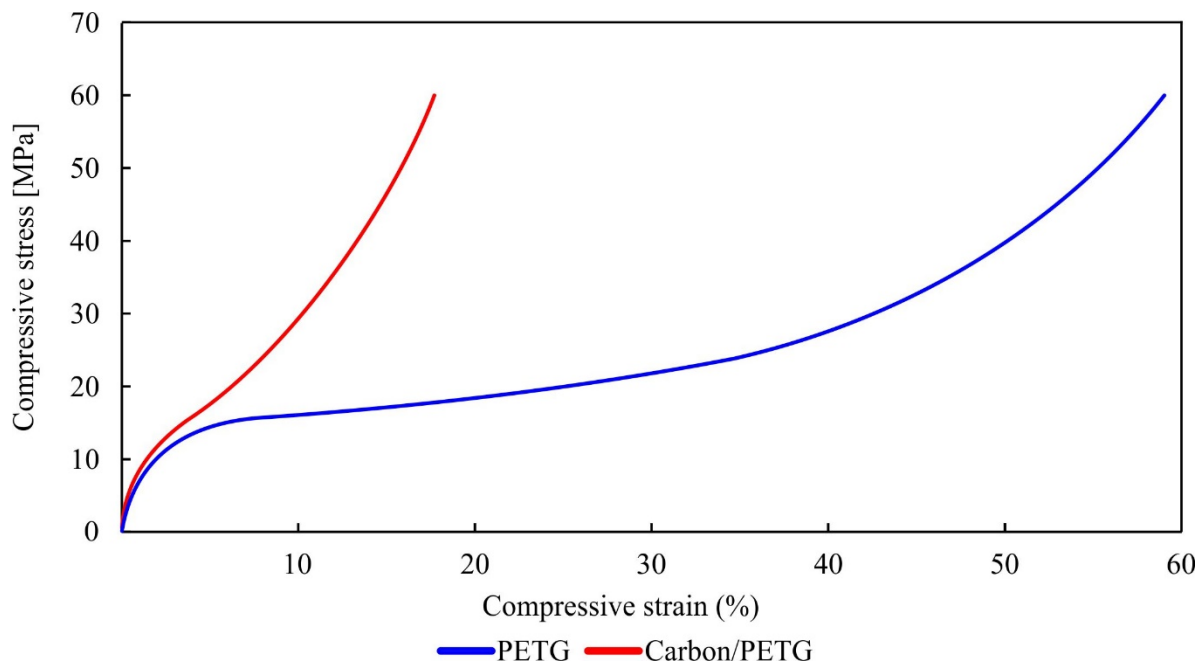
Στο διάγραμμα του σχήματος 4.10 γίνεται η σύγκριση του πειράματος θλίψης του ABS με το ABS με προσθήκη Carbon (Άνθρακα). Είναι ξεκάθαρο πως το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του ABS/Carbon έχει μετακίνηση προς τα αριστερά σε σχέση με το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του ABS σκέτο. Αυτό δείχνει με προσθήκη Carbon στο ABS υπάρχει αύξηση του Μέρους Ελαστικότητας κατά 47,24%.

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.11 παρουσιάζεται η σύγκριση του πειράματος θλίψης του PETG με το PETG με πρόσμιξη Carbon. Όπως στην προηγούμενη περίπτωση, με την προσθήκη Carbon στο PETG παρατηρείται αύξηση του Μέρους Ελαστικότητας κατά 30,36%.

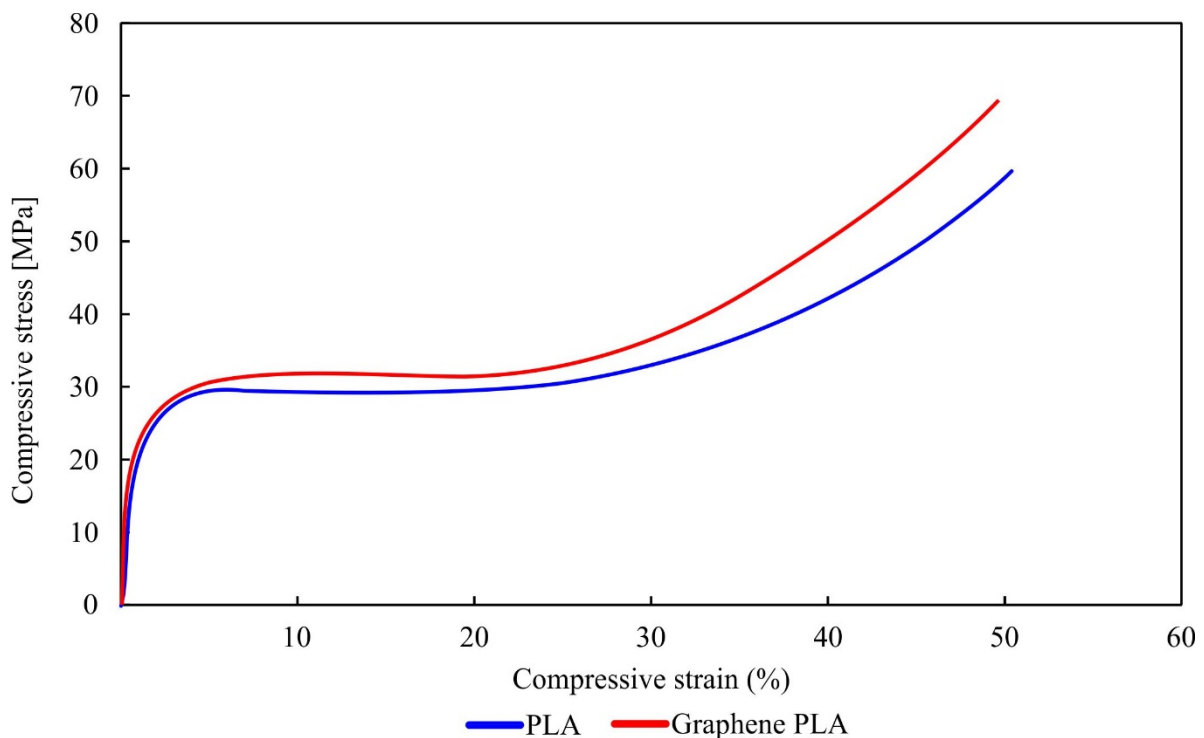
Στο διάγραμμα του σχήματος 4.12 παρουσιάζεται η σύγκριση του πειράματος θλίψης του PLA με το PLA με πρόσμιξη Γραφένιο (Graphene). Όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, με την προσθήκη γραφένιο στο PLA παρατηρείται αύξηση του Μέρους Ελαστικότητας κατά 40,35%.



Σχήμα 4.10: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης ABS και ABS/Carbon



Σχήμα 4.11: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης PETG και PETG/Carbon

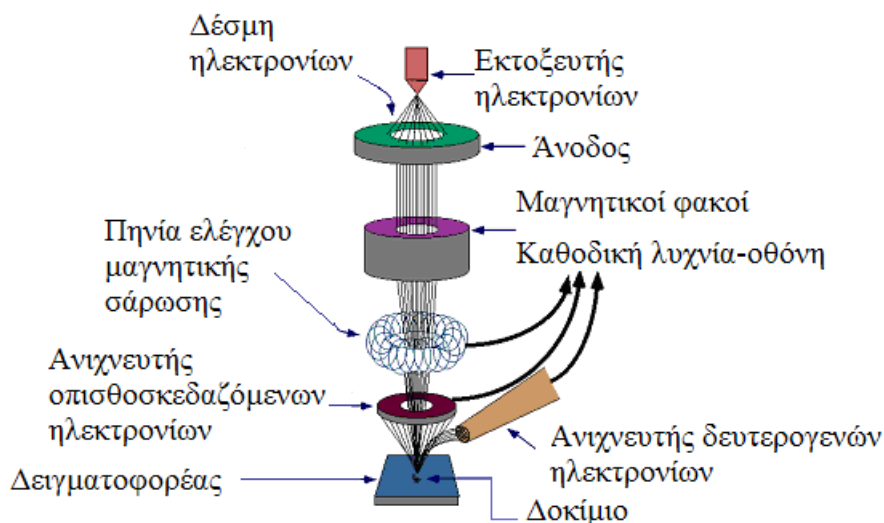


Σχήμα 4.12: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης PLA και PLA/Graphene

4.2 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM, Scanning Electron Microscopy)

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας δέσμης ηλεκτρονίων με άτομα στην επιφάνεια ενός στερεού, συνήθως σε περιβάλλον κενού, σχήμα 4.13. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται με δυναμικά από 5 έως και δεκάδες keV και η δέσμη τους σαρώνει την επιφάνεια του υπό εξέταση δοκιμίου μέσω συστημάτων ηλεκτροστατικής εκτροπής. Οι πληροφορίες για το δείγμα λαμβάνονται ανιχνεύοντας ηλεκτρόνια ή ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες που εκπέμπονται δευτερογενώς από την επιφάνειά του. Τα ηλεκτρονικά ή φωτονικά αυτά σήματα συλλέγονται και οδηγούνται σε οθόνη καθοδικού σωλήνα μετά από κατάλληλη ενίσχυση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία λειτουργεί με διαφορετική μεθοδολογία, ανάλογα με τον τύπο του δευτερογενούς σήματος που χρησιμοποιεί στην απεικόνιση πληροφοριών [32].

Η τεχνική SEM χρησιμοποιείται για τοπογραφικές μελέτες επιφανειών στο σύνολο σχεδόν των στερεών (μέταλλα, ημιαγωγοί, μονωτές, πολυμερή, βιολογικά υλικά κ.α.) με την προϋπόθεση ότι αυτά είναι σταθερά στο περιβάλλον κενού της μέτρησης και η επιφάνεια τους δεν τροποποιείται φυσικοχημικά από τη δέσμη ηλεκτρονίων. Είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τη μελέτη της μορφολογίας λεπτών φιλμ, την αναγνώριση των επιφανειακών γεωμετρικών και φυσικοχημικών ατελειών τους και για την εξαγωγή με τον τρόπο αυτό συμπερασμάτων για την καταλληλότητα των συνθηκών παρασκευής ή των επιφανειακών κατεργασιών που ενδεχομένως εφαρμόζονται. Η επιφανειακή ανάλυση που επιτυγχάνεται σε αναλύσεις ρουτίνας SEM μπορεί να φθάσει τα 250 Å (25 nm). Βασικά στάδια λειτουργίας.



Σχήμα 4.13: Διάγραμμα λειτουργίας ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

4.2.1 Περιγραφή του SEM

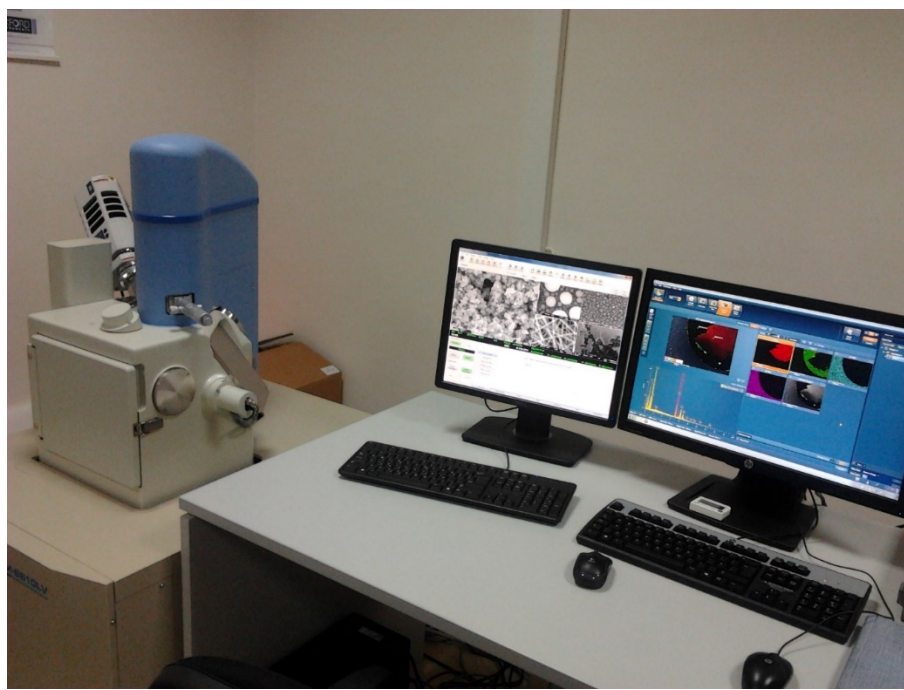
Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Οι βασικές διατάξεις που υπάρχουν στο μικροσκόπιο είναι το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων, το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης, το σύστημα πληροφοριών και τέλος το σύστημα κενού.

Τα βασικά στάδια λειτουργίας ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

1. Σχηματίζεται μία δέσμη ηλεκτρονίων από την πηγή η οποία επιταχύνεται προς το δείγμα μέσω ενός θετικού ηλεκτρικού δυναμικού
2. Χρησιμοποιώντας μεταλλικά ανοίγματα, ηλεκτρομαγνητικούς φακούς και πηνία σάρωσης, επιτυγχάνεται μία λεπτή εστιασμένη μονοχρωματική δέσμη η οποία σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος.
3. Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος καταγράφονται από τους ανιχνευτές και μετατρέπονται σε εικόνα.[58]

Στο μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σάρωσης JEOL 6610 LV του ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας του Τμήματος Βιομηχανικού Σχεδιασμού (σχήμα 4.14), μελετήθηκαν οι επιφανειακές παραμορφώσεις από τη δοκιμή θλίψης, χαρακτηριστικών δειγμάτων της κάθε ομάδας δοκιμών. Τα δείγματα προσκολλήθηκαν σε ειδική βάση και επανθρακώθηκαν ώστε να είναι πιο αγώγιμα, κάτι που είναι απαραίτητο σε αυτού του είδους τη μικροσκοπία εξαιτίας της κατάστασης υψηλού κενού κατά τη διαδικασία.

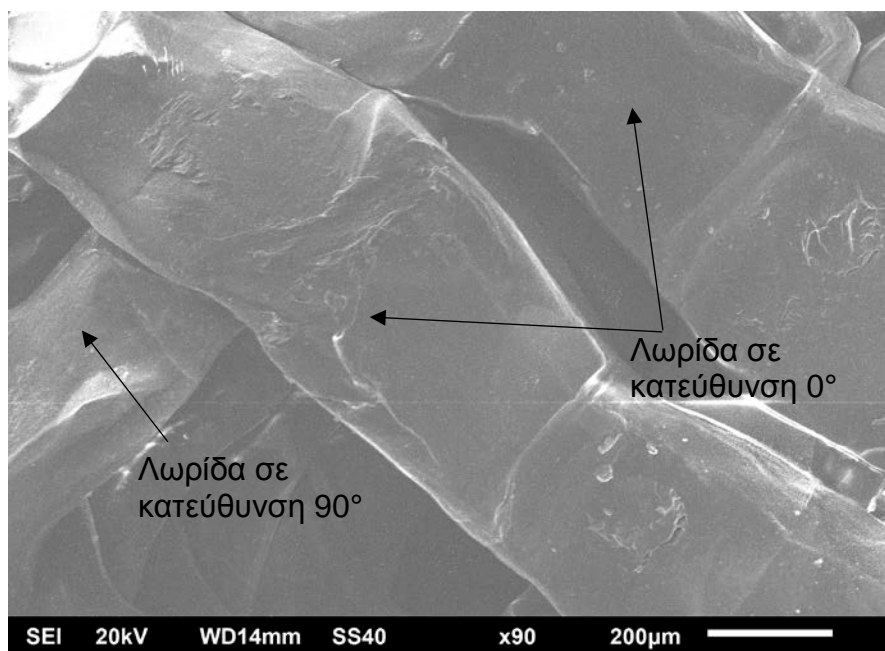
Η μελέτη αυτή έγινε για να διερευνηθεί η συμπεριφορά των υλικών τρισδιάστατων εκτυπωτών καθώς και να εξετασθεί η επιρροή των νανοσωματιδίων μέσα στα πολυμερή υλικά μετά τη δοκιμή θλίψης (συσσωματώματα, φυσαλίδες, ανομοιόμορφη διασπορά νανοσωματιδίων).



Σχήμα 4.14: SEM JEOL 6610 LV.

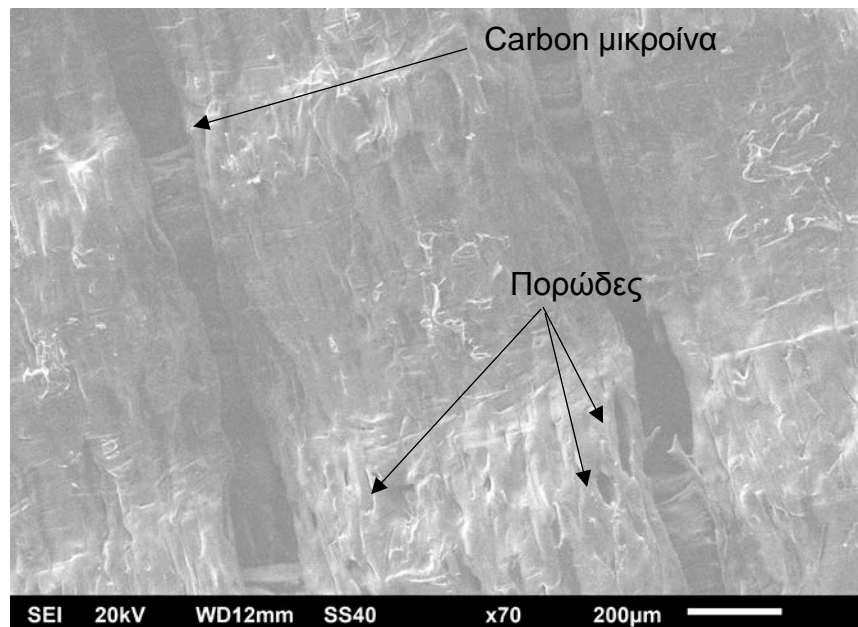
4.2.2 Αποτελέσματα σάρωσης δοκιμίων μετά το πείραμα θλίψης

Η 3D εκτύπωση του υλικού PETG (σχήμα 4.15) δείχνει παράλληλες λωρίδες κατά την εναπόθεση του υλικού από τον extruder. Η τοπική πάχυνση των στρώσεων σε κατεύθυνση 0° οφείλεται στην εναπόθεση υλικού από την υψηλή θερμοκρασία τήξεως του υλικού στον extruder σε περιοχές με διάκενο (λέπτυνση λωρίδας) και σε ήδη εκτυπωμένες (από προηγούμενη στρώση) στερεοποιημένες λωρίδες υλικού σε κατεύθυνση 90° (πάχυνση λωρίδας).



Σχήμα 4.15: Απεικόνιση από SEM δοκιμίου PETG

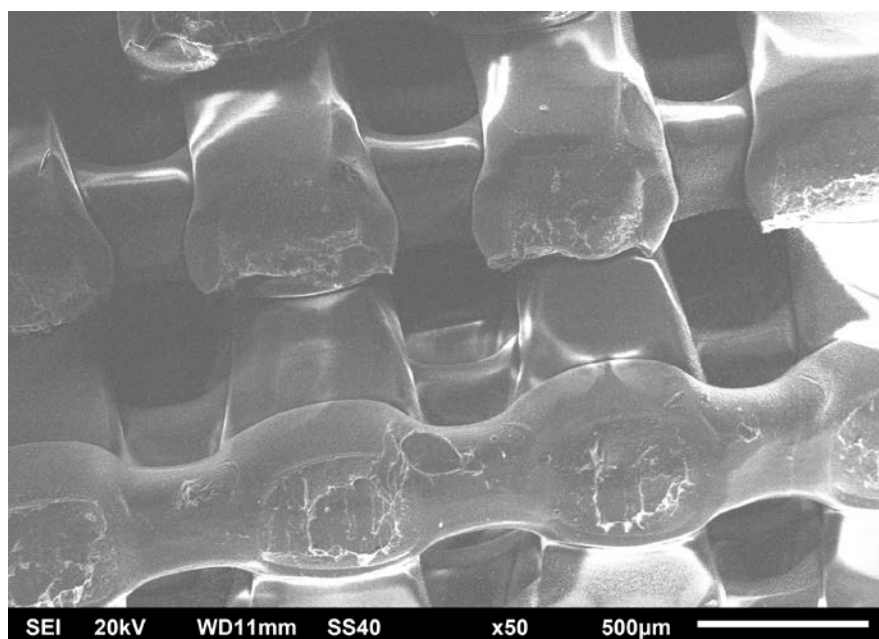
Η 3D εκτύπωση του υλικού PETG με μικροίνες carbon (σχήμα 4.16) δείχνει παράλληλες λωρίδες με μικρότερη απόκλιση πάχους από ότι παρατηρήθηκε για το σκέτο PETG. Εμφανής είναι η τραχύτητα των λωρίδων η οποία οφείλεται στις επικαλυμμένες με PETG μικροίνες που συνήθως διαβρώνουν και το ακροφύσιο εκτύπωσης (nozzles). Λίγες μόνο μικροίνες είναι εμφανείς και προεξέχουν, γεγονός που δείχνει τη καλή ανάμιξη των μικροινών με τη μήτρα PETG. Επίσης, περιοχές με πορώδες είναι εμφανείς οι οποίες μπορεί να προέρχονται από εγκλωβισμένη υγρασία που κατά την υψηλή θερμοκρασία εκτύπωσης εξατμίστηκε ή από την αποκόλληση δυο συγγενών παράλληλων μικροινών κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης και τη δημιουργία κενών καθώς το πορώδες έχει ελλειψοειδές σχήμα με τη μεγάλη διάμετρο κατά τη διεύθυνση του μήκους της λωρίδας δηλ. τη διεύθυνση της εκτύπωσης.



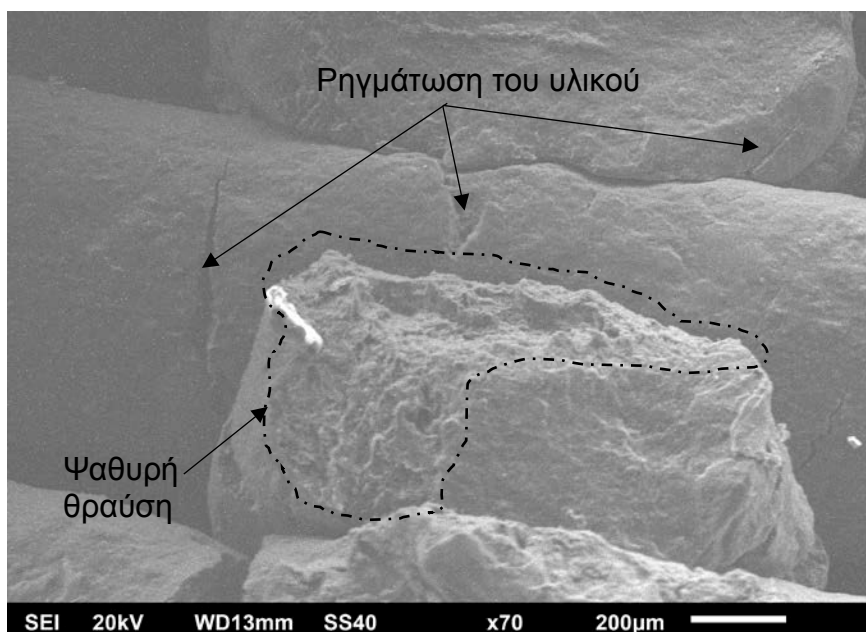
Σχήμα 4.16: Απεικόνιση από SEM δοκιμίου PETG/Carbon

Η 3D εκτύπωση του υλικού PLA (σχήμα 4.17) δείχνει τα ίδια στοιχεία με το PETG που αναφέρθηκε παραπάνω καθώς και τα δύο είναι πολυμερή χωρίς ενίσχυση ινών ή άλλου πρόσμικτου.

Η 3D εκτύπωση του υλικού PLA με γραφένιο (σχήμα 4.18) ψαθυροποιεί έντονα το μητρικό υλικό PLA όπως φαίνεται και από τις 'κοφτερές' ρηγματώσεις του υλικού. Οι ρηγματώσεις αυτές προέρχονται μάλλον από τη κοπή του υλικού κατά τη προετοιμασία των δειγμάτων για μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM). Επίσης, η επιφάνεια της κομμένης κεντρικής λωρίδας της φωτογραφίας δεν παρουσιάζει στοιχεία όλκιμης θραύσης πολυμερούς όπως φαίνεται από την έντονη παρατηρούμενη τραχύτητα. Το γραφένιο δεν ήταν δυνατό να παρατηρηθεί στη συγκεκριμένη μεγέθυνση.



Σχήμα 4.17: Απεικόνιση PLA από SEM

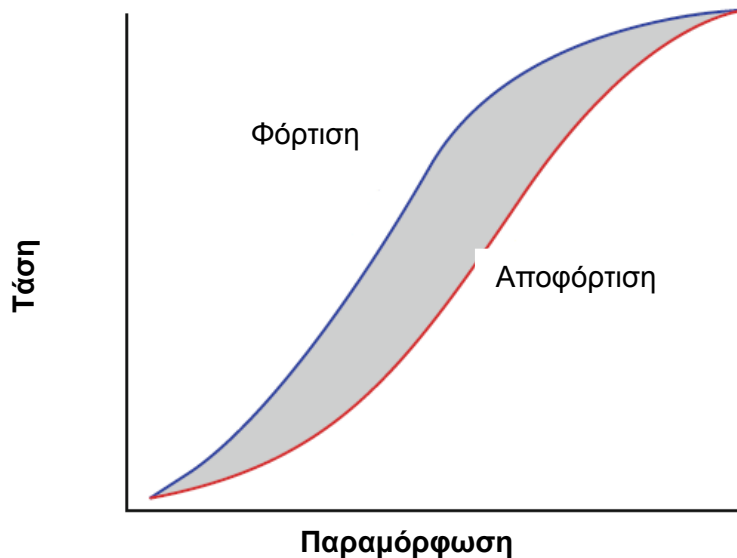


Σχήμα 4.18: Απεικόνιση PLA/Graphene από SEM

4.3 Πειράματα φόρτισης-αποφόρτισης

Ανεξαρτήτως του μαθηματικού μοντέλου που χρησιμοποιείται, η μηχανική συμπεριφορά των βισκοελαστικών υλικών παρουσιάζει κάποια χαρακτηριστικά που είναι κοινά για όλα τα υλικά αυτής της κατηγορίας. Το σημαντικότερο από αυτά είναι η απόσβεση, δηλαδή η ιδιότητα που καθορίζει ποιο μέρος της μηχανικής ενέργειας που προσφέρεται στο υλικό θα μετατραπεί σε θερμότητα. Κατά τη μηχανική φόρτιση ενός βισκοελαστικού υλικού πάντα υπάρχει ένα ποσοστό ενέργειας που χάνεται και δεν μπορεί να ανακτηθεί. Σε αντίθεση, όμως, με τα ιξώδη υλικά που σκεδάζουν όλη τη μηχανική ενέργεια που τους προσφέρεται, τα βισκοελαστικά υλικά αποθηκεύουν ένα μέρος αυτής της

ενέργειας, το οποίο ανακτάται κατά την αποφόρτιση. Επομένως, οι καμπύλες φόρτισης και αποφόρτισης σε ένα διάγραμμα τάσης – παραμόρφωσης δεν ταυτίζονται και δημιουργείται έτσι ένας βρόχος υστέρησης, όπως φαίνεται και στο [σχήμα 4.19](#) [33], το εμβαδό του οποίου αντιπροσωπεύει τις απώλειες μηχανικής ενέργειας ανά μονάδα όγκου [36]. Όσο μεγαλύτερο είναι το εμβαδό τόσο μεγαλύτερη ικανότητα απόσβεσης έχει ένα υλικό, δηλαδή τόσο περισσότερη μηχανική ενέργεια μπορεί να απορροφήσει με τη μορφή θερμότητας [37].



Σχήμα 4.19: Βρόχος υστέρησης

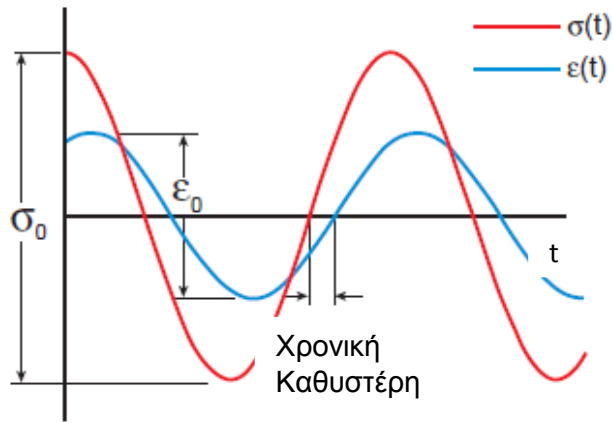
Επίσης, κατά τη δυναμική διέγερση ενός βισκοελαστικού υλικού παρατηρείται ότι οι τάσεις με τις παραμορφώσεις παρουσιάζουν μια διαφορά φάσης μεταξύ τους. Αυτή η διαφορά φάσης οφείλεται στην απόσβεση, η οποία προκαλεί μια χρονική καθυστέρηση στην απόκριση του υλικού, όπως φαίνεται και στο [σχήμα 4.20](#). Η διαφορά φάσης συνδέεται άμεσα με την αποσβεστική ικανότητα ενός υλικού, καθώς όσο μεγαλώνει η απόσβεση τόσο μεγαλώνει και η χρονική καθυστέρηση της απόκρισης [38].

Αν θεωρηθεί ότι ασκείται μια περιοδική τάση που προκαλεί μια περιοδική παραμόρφωση του υλικού, τότε τα μέτρα τους πρέπει να δίνονται από σχέσεις της μορφής:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad 4.6$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin \omega t \quad 4.7$$

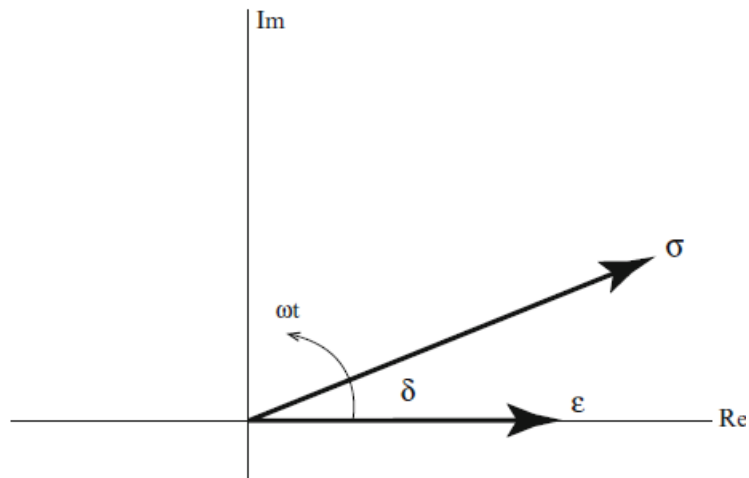
Σε αυτήν την περίπτωση θεωρήθηκε πως υπάρχει διαφορά φάσης δ ($0^\circ < \delta < 90^\circ$) ανάμεσα στην τάση και την παραμόρφωση, με την τάση να προπορεύεται χρονικά της παραμόρφωσης. Τα μεγέθη αυτά μπορούν να εκφραστούν με περιστρεφόμενα διανύσματα στο μιγαδικό επίπεδο, όπως φαίνεται στο [σχήμα 4.21](#).



Σχήμα 4.20: Δυναμική διέγερση και απόκριση ενός βισκοελαστικού υλικού

Χρησιμοποιώντας την τριγωνομετρική ταυτότητα $\sin(a + b) = \sin a \cdot \cos b + \sin b \cdot \cos a$, η περιοδική τάση μπορεί να εκφραστεί με την μορφή:

$$\sigma(t) = (\sigma_0 \cdot \cos \delta) \cdot \sin \omega t + (\sigma_0 \cdot \sin \delta) \cdot \cos \omega t \quad 4.8$$



Σχήμα 4.21: Περιστρεφόμενα διανύσματα στο μιγαδικό επίπεδο.

Από την παραπάνω σχέση γίνεται αντιληπτό πως η περιοδική διέγερση αποτελείται από δύο συνιστώσες. Η πρώτη συνιστώσα ($\sigma' = \sigma_0 \cdot \cos \delta$) βρίσκεται σε φάση με την απόκριση, καθώς περιλαμβάνουν τον ίδιο τριγωνομετρικό όρο. Αντίθετα, η δεύτερη συνιστώσα ($\sigma'' = \sigma_0 \cdot \sin \delta$) παρουσιάζει διαφορά φάσης 90° με την απόκριση, διότι οι τριγωνομετρικοί τους όροι συνδέονται μέσω της σχέσης $\cos \omega t = \sin(\omega t + \pi/2)$. Η κάθε συνιστώσα της διέγερσης μπορεί να συνδεθεί με την απόκριση μέσω κάποιων σταθερών, έτσι ώστε να προκύψουν δύο σχέσεις που είναι ανάλογες με τον νόμο του Hooke:

$$E' = \frac{\sigma'}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \cos \delta \quad 4.9$$

$$E'' = \frac{\sigma''}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot \sin \delta \quad 4.10$$

Είναι εμφανές ότι από τις δύο συνιστώσες της διέγερσης μόνο αυτή που είναι σε φάση με την απόκριση προσφέρει στο υλικό μηχανική ενέργεια που αποθηκεύεται και μπορεί αργότερα να ανακτηθεί. Η συνιστώσα που είναι εκτός φάσης ουσιαστικά αντιπροσωπεύει την μηχανική ενέργεια που απορροφά το υλικό με την μορφή θερμότητας και δεν μπορεί να ανακτηθεί κατά την αποφόρτιση. Αυτή η φυσική τους σημασία εξηγεί τη δυναμική συμπεριφορά των βισκοελαστικών υλικών και οδηγεί στον ορισμό του μέτρου αποθήκευσης E' (storage modulus), το οποίο εκφράζει το μέρος της μηχανικής ενέργειας που αποθηκεύεται στο υλικό με την μορφή δυναμικής ενέργειας και του μέτρου απωλειών E'' (loss modulus), το οποίο εκφράζει το ποσό της μηχανικής ενέργειας που χάνεται λόγω της μετατροπής της σε θερμότητα [39].

Για διευκόλυνση των υπολογισμών οι μεταβαλλόμενες τάσεις και παραμορφώσεις βολεύει να αναπαρασταθούν σε μιγαδική μορφή με την βοήθεια της ταυτότητας του Euler:

$$\cos \theta + i \sin \theta = e^{i\theta} \quad 4.11$$

$$\sigma^*(t) = \sigma_0 \cdot [\cos(\omega t + \delta) + i \cdot \sin(\omega t + \delta)] = \sigma_0 \cdot e^{i \cdot (\omega t + \delta)} \quad 4.12$$

$$\varepsilon^*(t) = \varepsilon_0 \cdot [\cos(\omega t) + i \cdot \sin(\omega t)] = \varepsilon_0 \cdot e^{i \cdot \omega t} \quad 4.13$$

Τα περιστρεφόμενα διανύσματα της τάσης και της παραμόρφωσης, μαζί με τις αντίστοιχες συνιστώσες τους, φαίνονται στο σχήμα 4.22 για κάποια τυχαία στιγμή t .

Αν συνδυαστούν μεταξύ τους η διέγερση και η απόκριση στην μιγαδική τους μορφή, τότε προκύπτει:

$$E^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot e^{i \cdot \delta} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cdot (\cos \delta + i \cdot \sin \delta) = E' + i \cdot E'' \quad 4.14$$

Η μιγαδική ποσότητα E^* ονομάζεται δυναμικό μέτρο ελαστικότητας (dynamic modulus) και περιγράφει την συνολική συμπεριφορά ενός βισκοελαστικού υλικού. Σε πλήρη αναλογία με τον νόμο του Hooke που εφαρμόζεται στα ελαστικά σώματα, το δυναμικό μέτρο συνδέει τις χρονικά μεταβαλλόμενες τάσεις και παραμορφώσεις στην μιγαδική τους μορφή μέσω της σχέσης:

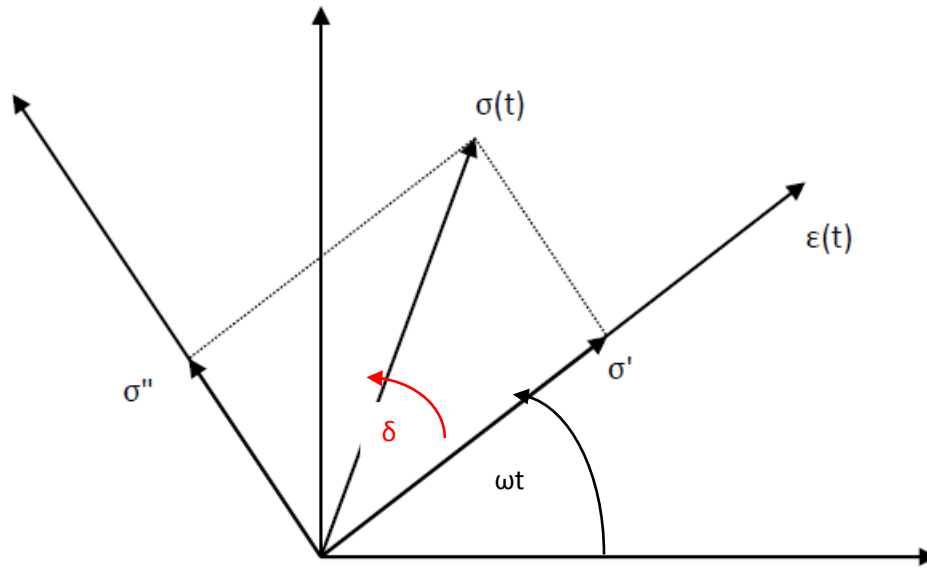
$$\sigma^*(t) = E^* \cdot \varepsilon^*(t) \quad 4.15$$

Επομένως, προκύπτει το συμπέρασμα ότι για την ανάλυση της δυναμικής συμπεριφοράς ενός βισκοελαστικού υλικού πρέπει να είναι γνωστά και τα τρία δυναμικά μέτρα, τα οποία εξαρτώνται από την συχνότητα της διέγερσης και συνδέονται μεταξύ τους μέσω των σχέσεων:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + i \cdot E''(\omega) \quad 4.16$$

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad 4.17$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad 4.18$$



Σχήμα 4.22: Χρονικά μεταβαλλόμενες τάσεις και παραμορφώσεις

Η τελευταία σχέση, η οποία συνδέει το μέτρο απωλειών με το μέτρο αποθήκευσης, ορίζει ένα νέο μέγεθος το οποίο ονομάζεται συντελεστής απωλειών (loss factor) και εκφράζει τον λόγο της ενέργειας που χάνεται προς την ενέργεια που αποθηκεύεται. Χρησιμοποιώντας τον συντελεστή απωλειών μπορεί να ποσοτικοποιηθεί η ικανότητα απόσβεσης ενός υλικού, η οποία είναι επίσης συνάρτηση της συχνότητας διέγερσης και επομένως συνδέεται με το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας μέσω της σχέσης:

$$\eta(\omega) = \tan \delta = \frac{E''}{E'} \Rightarrow E^*(\omega) = E'(\omega) \cdot (1 + i \cdot \eta(\omega)) \quad 4.19$$

Χρησιμοποιώντας αυτό το βρόχο υστέρησης του σχήμα 4.23 μπορούν να προσδιοριστούν διάφορα μεγέθη τα οποία σχετίζονται με την απόσβεση ενός υλικού.

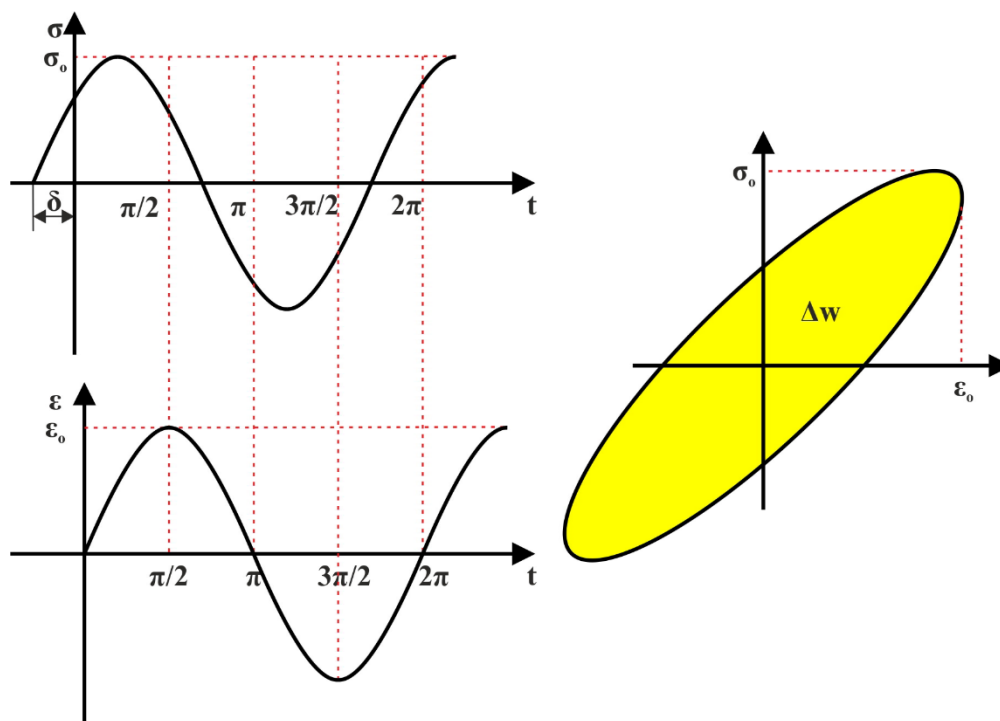
Ο συντελεστής απωλειών που προηγουμένως εκφράστηκε συναρτήσει των μέτρων αποθήκευσης και απωλειών, ορίζεται ως ο λόγος της μηχανικής ενέργειας που χάνεται ανά μονάδα όγκου για έναν κύκλο φόρτισης προς την συνολική μηχανική ενέργεια ανά μονάδα όγκου που προσφέρεται στο υλικό σε έναν κύκλο φόρτισης. Επομένως, δεδομένου ότι η ενέργεια που προσφέρεται και η ενέργεια που χάνεται ανά μονάδα όγκου δίνονται από τις σχέσεις:

$$\Delta w = \oint \sigma \cdot d\varepsilon = \pi \cdot \sigma_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \sin \delta = \pi \cdot E'' \cdot (\varepsilon_0)^2 \quad 4.20$$

$$w = \int_0^{\pi/2} \sigma \cdot d\varepsilon = \frac{1}{2} \cdot \sigma_0 \cdot \varepsilon_0 \cdot \cos \delta = \frac{1}{2} \cdot E' \cdot (\varepsilon_0)^2 \quad 4.21$$

προκύπτει ότι ο συντελεστής απωλειών δίνεται από τις παρακάτω ισοδύναμες σχέσεις:

$$\eta = \tan \delta = \frac{E''}{E'} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{\Delta w}{w} \quad 4.22$$



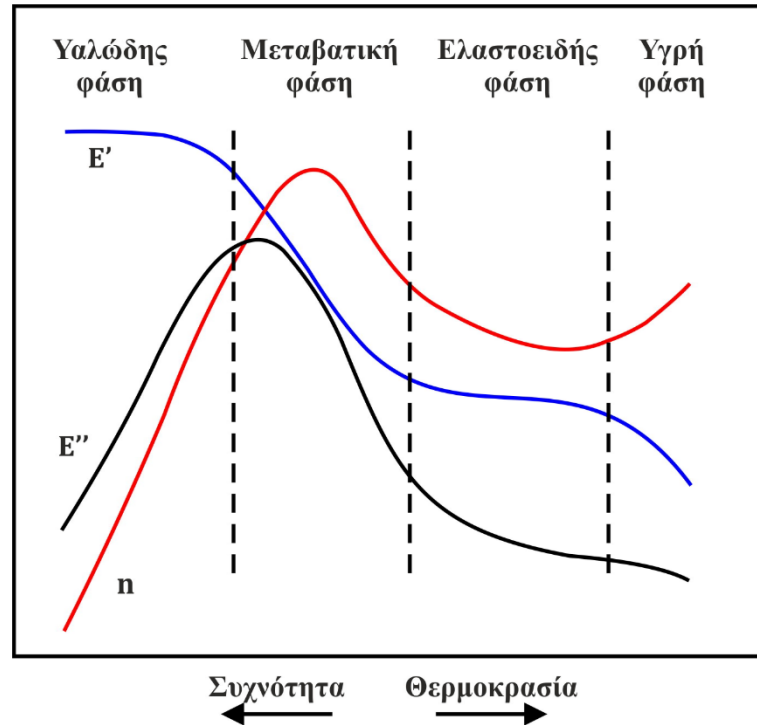
Σχήμα 4.23: Βρόχος υστέρησης για περιοδικές τάσεις και παραμορφώσεις

Η εξάρτηση των δυναμικών μηχανικών ιδιοτήτων από τη θερμοκρασία ή τη συχνότητα διέγερσης παρουσιάζεται στο σχήμα 4.24. Για σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες ένα πολυμερές βρίσκεται σε μια υαλώδη κατάσταση όπου το μέτρο αποθήκευσης είναι αρκετά υψηλό και τα επίπεδα της απόσβεσης σχετικά χαμηλά. Το υλικό είναι δύσκαμπτο και ψαθυρό γιατί οι διαμοριακοί δεσμοί μεταξύ των αλυσίδων δεν επιτρέπουν μεγάλες σχετικές κινήσεις των μορίων, ενώ η μηχανική του συμπεριφορά προσεγγίζει αυτή ενός απόλυτα ελαστικού στερεού. Όσο η θερμοκρασία αυξάνεται τόσο οι διαμοριακοί δεσμοί αρχίζουν να χαλαρώνουν και περιστασιακά σπάνε. Οι αποστάσεις μεταξύ των μοριακών αλυσίδων αρχίζουν επίσης να αυξάνονται και η κινητικότητα των ατόμων ενισχύεται.

Η θερμοκρασία κατά την οποία τα φαινόμενα αυτά γίνονται εμφανή ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και σηματοδοτεί τη μετάβαση του υλικού σε μια κατάσταση όπου το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται συνεχώς, ενώ παράλληλα το μέτρο των απωλειών μεγιστοποιείται. Σε αυτήν τη μεταβατική φάση το υλικό αρχίζει να εκδηλώνει βισκοελαστική συμπεριφορά και συνεπώς αρχίζει να εμφανίζεται μια χρονική εξάρτηση των παραμορφώσεων. Στη συνέχεια, όσο η θερμοκρασία συνεχίζει να αυξάνεται, το πολυμερές λαμβάνει μια ελαστοειδή μορφή και στην συνέχεια ρευστοποιείται τελείως. Σε αυτές τις φάσεις η κινητικότητα των μορίων είναι πολύ μεγάλη και οι μοριακές αλυσίδες κινούνται πλέον ανεξάρτητα μεταξύ τους γιατί οι διαμοριακές δυνάμεις έχουν σχεδόν εξαφανιστεί. Το μέτρο αποθήκευσης μειώνεται συνεχώς και το πολυμερές καταλήγει να συμπεριφέρεται σαν ιξώδες ρευστό όπου οι παραμορφώσεις είναι μη-ανακτήσιμες.

Από το σχήμα 4.24 γίνεται φανερό πως τα πολυμερή στην υαλώδη φάση τους έχουν χαμηλή απόσβεση, κάτι που φανερώνεται και από το χαμηλό συντελεστή απωλειών τους. Σε αυτή τη φάση τα πολυμερή είναι δύσκαμπτα και μεταδίδουν όλες τις μηχανικές ταλαντώσεις χωρίς να τις αποσβένουν. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται και οι διαμοριακές δυνάμεις ελαττώνονται, οι αποσβεστικές ικανότητες των πολυμερών αυξάνονται. Ο συντελεστής απωλειών λαμβάνει την

μέγιστη τιμή του στην μεταβατική φάση του υλικού και στην συνέχεια μειώνεται καθώς το υλικό ρευστοποιείται.

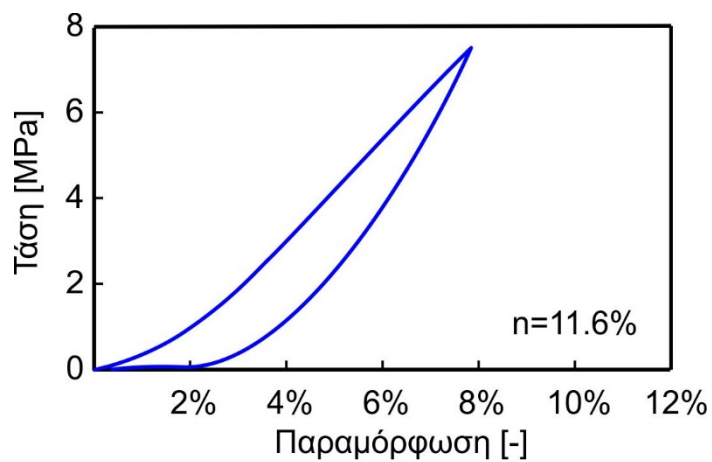


Σχήμα 4.24: Μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων βισκοελαστικού υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας

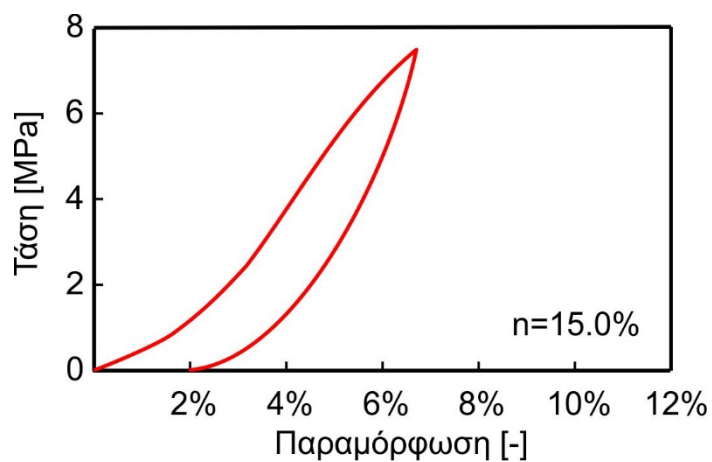
Ένας επιπρόσθετος παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά την απόσβεση των πολυμερών είναι η συχνότητα της διέγερσης. Έχει παρατηρηθεί πως τα περισσότερα πολυμερή εμφανίζουν ισχυρή απόσβεση για μια ορισμένη κρίσιμη συχνότητα όταν βρίσκονται στη μεταβατική φάση τους. Το φαινόμενο αυτό συνδέεται με τις κινήσεις των αλυσίδων τους. Για πολύ υψηλές συχνότητες διέγερσης οι μακρομοριακές αλυσίδες δεν προλαβαίνουν να ανταποκριθούν στις υφιστάμενες δυνάμεις και το υλικό παραμένει δύσκαμπτο με χαμηλή απόσβεση. Για χαμηλότερες συχνότητες τα μακρομόρια έχουν πολύ χρόνο για να μετατοπιστούν, γεγονός που καθιστά το υλικό όλκιμο και επίσης με χαμηλή απόσβεση.

4.3.1 Αποτελέσματα πειραμάτων φόρτισης αποφόρτισης

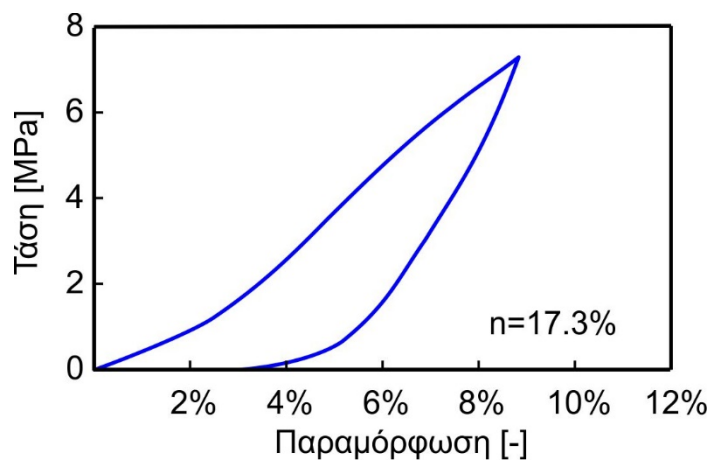
Στα σχήματα 4.25 έως 4.30 παρουσιάζονται τα πειράματα φόρτισης αποφόρτισης των δοκιμών ABS, ABS/Carbon, PETG, PETG/Carbon, PLA, PLA/Graphene, όπου αναφέρεται ο συντελεστής απωλειών του καθενός.



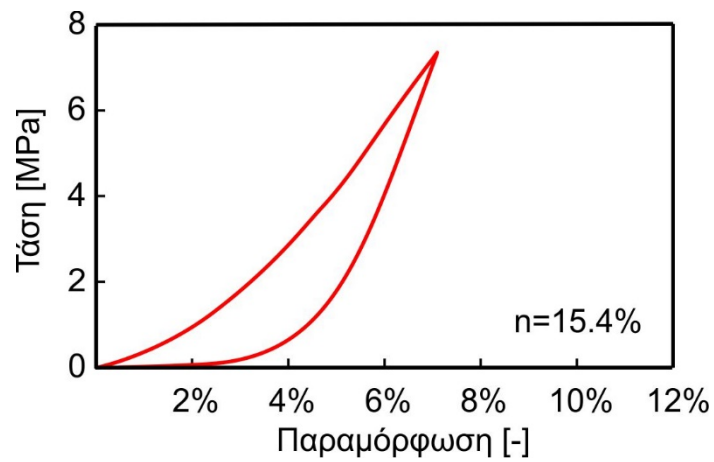
Σχήμα 4.25: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του ABS



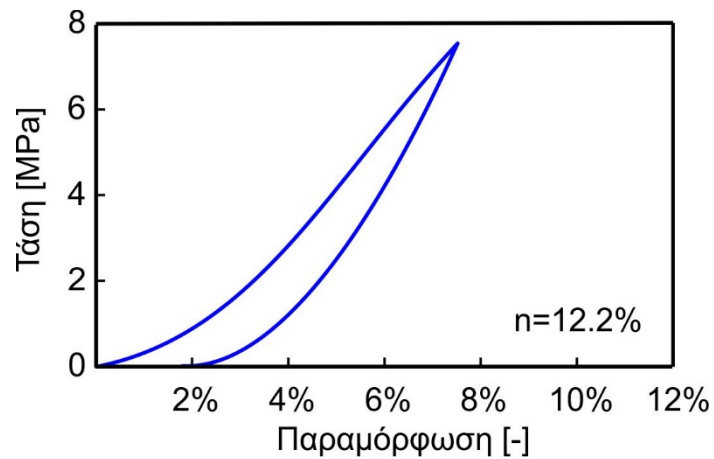
Σχήμα 4.26: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του ABS/Carbon



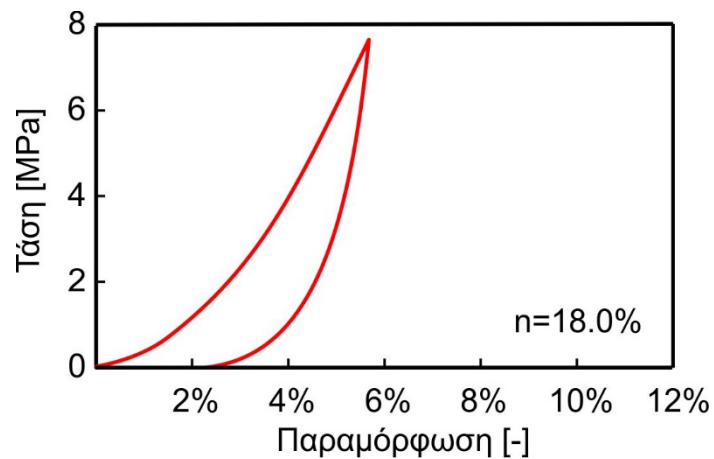
Σχήμα 4.27: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του PETG



Σχήμα 4.28: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του PETG/Carbon



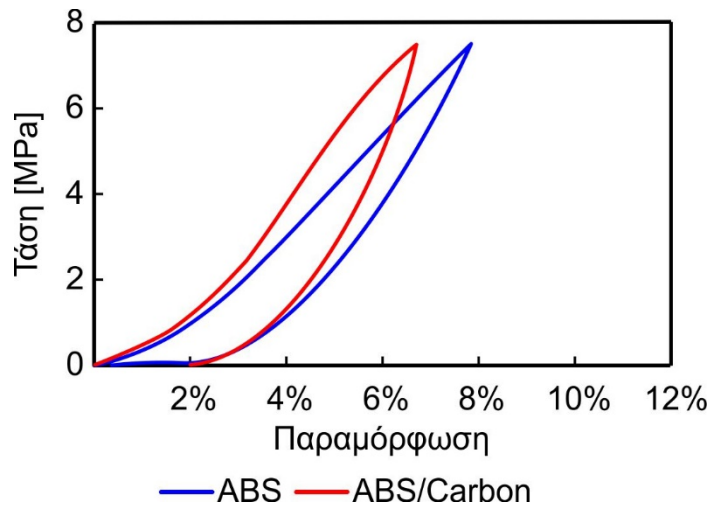
Σχήμα 4.29: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του PLA



Σχήμα 4.30: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του PLA/Graphene

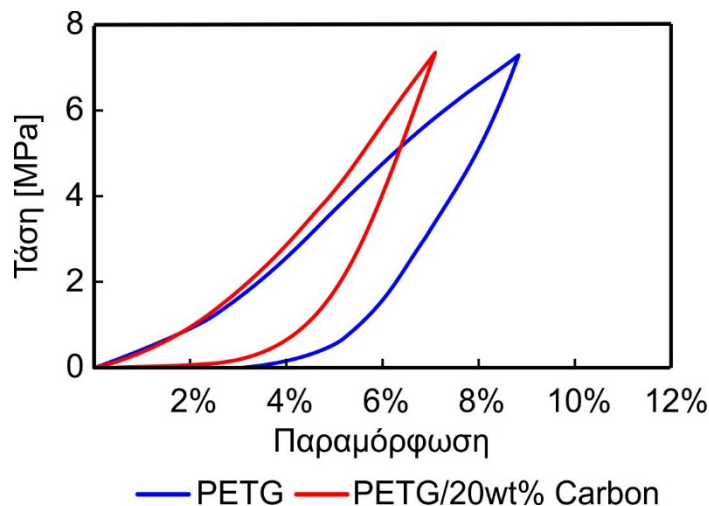
4.3.2 Σύγκριση αποτελεσμάτων πειραμάτων φόρτισης-αποφόρτισης

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.31 γίνεται η σύγκριση του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του ABS με το ABS με προσθήκη Carbon (Άνθρακα). Είναι ξεκάθαρο πως το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του ABS/Carbon έχει μετακίνηση προς τα αριστερά σε σχέση με το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του ABS σκέτο. Αυτό δείχνει με προσθήκη Carbon στο ABS υπάρχει αύξηση του συντελεστή απωλειών κατά 29,31%.



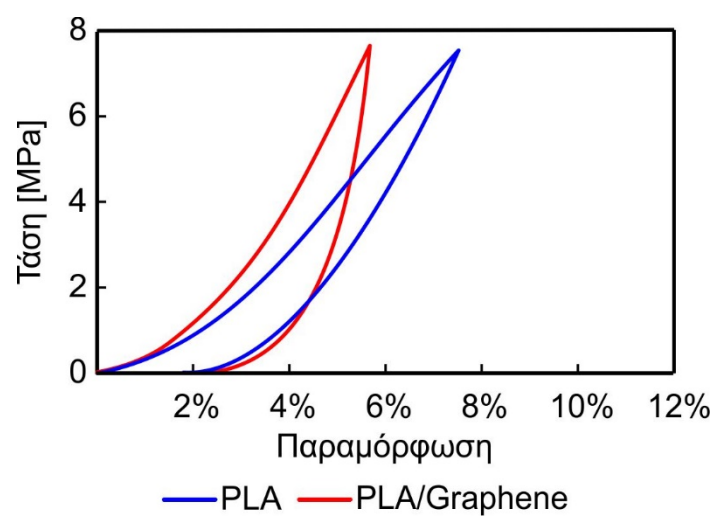
Σχήμα 4.31: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης ABS και ABS/Carbon

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.32 παρουσιάζεται η σύγκριση του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του PETG με το PETG με πρόσμιξη Carbon. Σε αυτήν την περίπτωση, με την προσθήκη Carbon στο PETG παρατηρείται μείωση του συντελεστή απωλειών κατά 12,33%. Αυτό σημαίνει ότι με την προσθήκη Carbon στο PETG η απόσβεση μειώνεται.



Σχήμα 4.32: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης PETG και PETG/Carbon

Στο διάγραμμα του σχήματος 4.33 παρουσιάζεται η σύγκριση του πειράματος φόρτισης-αποφόρτισης του PLA με το PLA με πρόσμιξη Γραφένιο (Graphene). Παρατηρείται ότι με την προσθήκη γραφένιο στο PLA ο συντελεστής απωλειών αυξάνεται κατά 47,54%.



Σχήμα 4.33: Διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης PLA και PLA/Graphene

5. Προσδιορισμός Ταλαντωτικών Χαρακτηριστικών

5.1 Προσδιορισμός συναρτήσεων μετάδοσης

Με τη βοήθεια ενός κρουστικού διεγέρτη, διεγείρεται το δοκίμιο σε κάθετη κατεύθυνση και μετρίεται η απόκριση στην ίδια κατεύθυνση με τη βοήθεια ενός λήπτη π.χ. ενός επιταχυνσιόμετρου (σχήμα 5.1). Τα δυο σήματα της δύναμης εισάγονται σ' έναν αναλυτή σήματος και στη συνέχεια οδηγούνται σ' έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή για τη μαθηματική επεξεργασία τους. Οι μαθηματικές διαδικασίες για την επεξεργασία των σημάτων, έγιναν με την βοήθεια λογισμικού που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Εργαλειομηχανών και Διαμορφωτικής Μηχανολογίας του ΑΠΘ, στα πλαίσια Διδακτορικής Διατριβής [33]. Το λογικό διάγραμμα του λογισμικού παρουσιάζεται στο σχήμα 5.2.

Τα δυο βήματα της επιτάχυνσης και της δύναμης περιέχουν θορύβους υψηλών και χαμηλών συχνοτήτων που οφείλονται στα όργανα μετρήσεων και πιθανώς σε διακυμάνσεις της τάσης του ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτοί οι θόρυβοι περιορίζονται, με τη βοήθεια προγραμματισμένων φίλτρων και μετασχηματίζονται κατά Fourier. Η αξιοπιστία των μετρήσεων εκτιμάται μέσω της υπολογισμένης συνάρτησης ομοιότητας $\gamma^2(\omega)$ (σχήμα 5.3). Η αξιοπιστία αυξάνει με διεξαγωγή επαναλήψεων των μετρήσεων. Στη συνέχεια υπολογίζεται η συνάρτηση μετάδοσης.

Η συνάρτηση μετάδοσης μαθηματικά μπορεί να περιγραφεί με τη βοήθεια της παρακάτω σχέσης:

$$G_{ij}(j\omega) = \sum_{k=1}^n \left[\frac{U_{ijk} + jV_{ijk}}{\delta_k + j(\omega - \omega_{dk})} + \frac{U_{ijk} - jV_{ijk}}{\delta_k + j(\omega + \omega_{dk})} \right] \quad 5.1$$

όπου n είναι ο αριθμός των ιδιοσυχνοτήτων του συστήματος
 δ_k ο εκθέτης αποσβέσεως της ιδιοσυχνότητας k
 ω_{dk} ιδιοσυχνότητα k (με απόσβεση)
 U_{ijk}, V_{ijk} μεγέθη αναφερόμενα στην ιδιοσυχνότητα k .

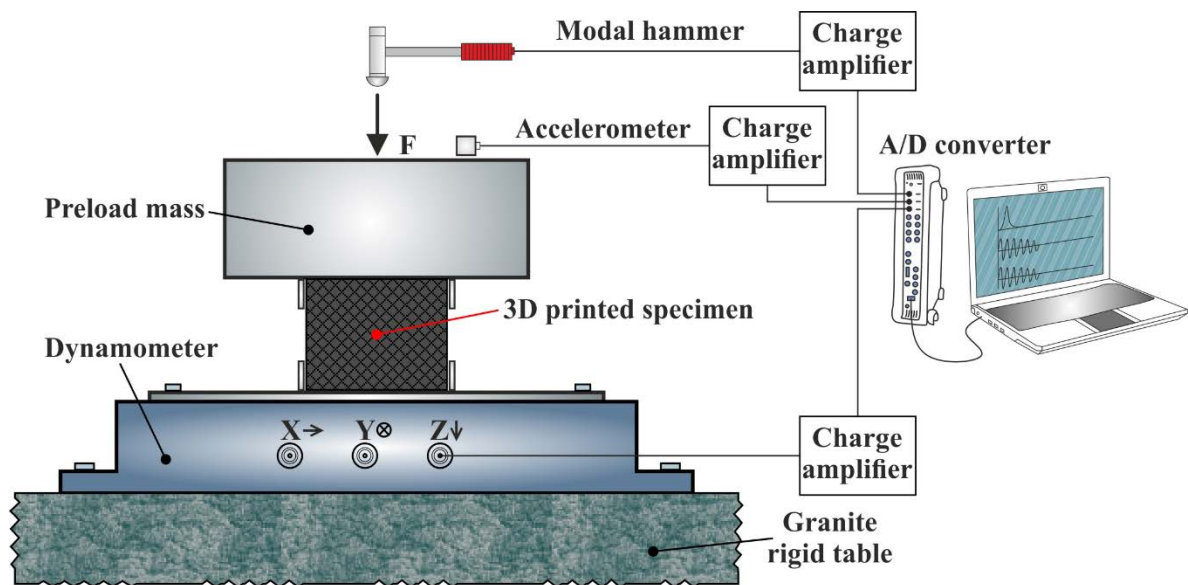
Η μορφή της εξίσωσης (5.1) προκύπτει από την επίλυση της σχέσης :

$$M\ddot{x} + C\dot{x} + Kx = F \quad 5.2$$

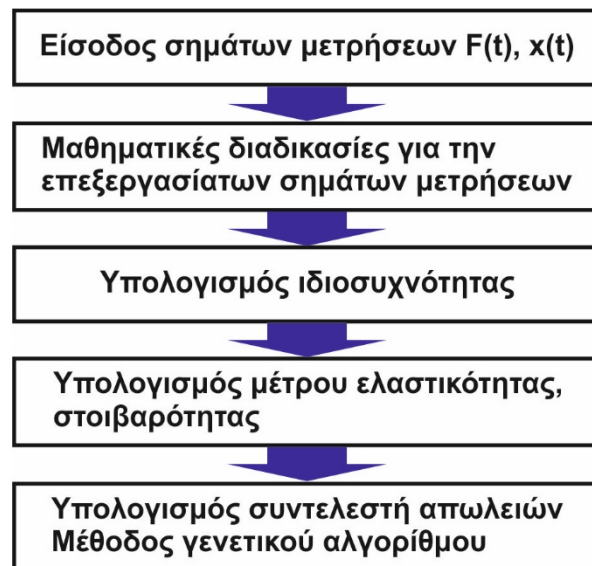
Οι λύσεις της σχέσης αυτής αφού αυτή μετασχηματισθεί κατά Duncan και εφαρμοσθεί η μέθοδος της ανάλυσης των ιδιομορφών χρησιμοποιούνται για την έκφραση των συναρτήσεων μετάδοσης, δημιουργούμενης τοιουτοτρόπως της εξίσωσης (5.1). Ο προσδιορισμός των διαφόρων παραμέτρων της παραπάνω εξίσωσης δηλ. των δ , ω_d , U και V βασίζεται στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων μετρήσεως των συναρτήσεων μετάδοσης.

5.2 Προσδιορισμός των ταλαντωτικών χαρακτηριστικών

Η μιγαδική γραφική παράσταση της συνάρτησης μετάδοσης ενός συστήματος με ένα βαθμό ελευθερίας με παράμετρο τη συχνότητα διέγερσης φαίνεται στο σχήμα 5.4. Η μορφή αυτή ονομάζεται $\Delta\omega$ τοπική καμπύλη. Οι σταυροί οριοθετούν μετρημένα ίσα διαστήματα της συχνότητας. Το εύρος της G αναπαρίσταται με το διάνυσμα X_i υπό γωνία θ_i με τον οριζόντιο άξονα, όπου θ_i είναι η διαφορά φάσης ανάμεσα στη διεγείρουσα δύναμη και την απόκριση για συχνότητα ω_i . Τα σημεία ω_{n-1} και ω_{n+1} αντιστοιχούν στο μέγιστο μήκος τόξου επί της καμπύλης για σταθερό βήμα συχνότητας. Η συχνότητα συντονισμού ω_n βρίσκεται στο μέσο των ω_{n-1} and ω_{n+1}



Σχήμα 5.1: Μετροτεχνική διάταξη για τον προσδιορισμό συναρτήσεων μεγέθυνσης.



Σχήμα 5.2: Μαθηματικές διαδικασίες κατά την επεξεργασία των σημάτων μετρήσεων.

Το διάστημα OP ορίζει τη στατική απόκριση $G(0)$, στην περίπτωση αυτή είναι όμοια με την ευκαμψία $1/K$, που είναι η ανάστροφη τιμή της στιβαρότητας του ελατηρίου K του συστήματος. Το μέτρο ελαστικότητας δίνεται από την σχέση:

$$E = KL^3/3I$$

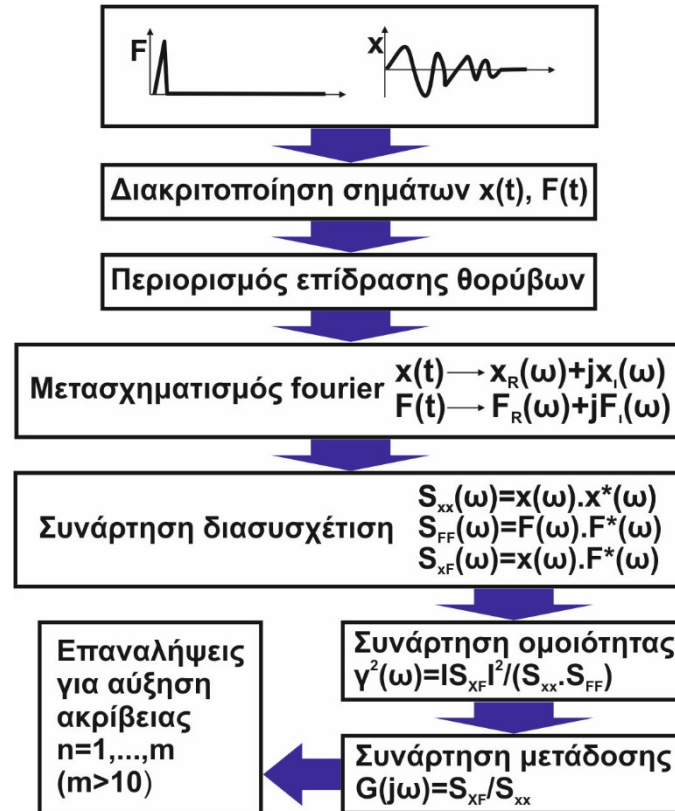
5.3

Ο συντελεστής απωλειών (n) υπολογίζεται προσαρμόζοντας ένα βέλτιστο κύκλο που να διέρχεται από τα σημεία της περιοχής του συντονισμού, χρησιμοποιώντας την ακτίνα και το κέντρο του. Ο συντελεστής απωλειών υπολογίζεται από την σχέση:

$$n = \frac{2\Delta\omega}{\omega_n \tan(a/2)} = \frac{2(\omega_{n+1} - \omega_{n-1})}{\omega_n \tan(a/2)}$$

5.4

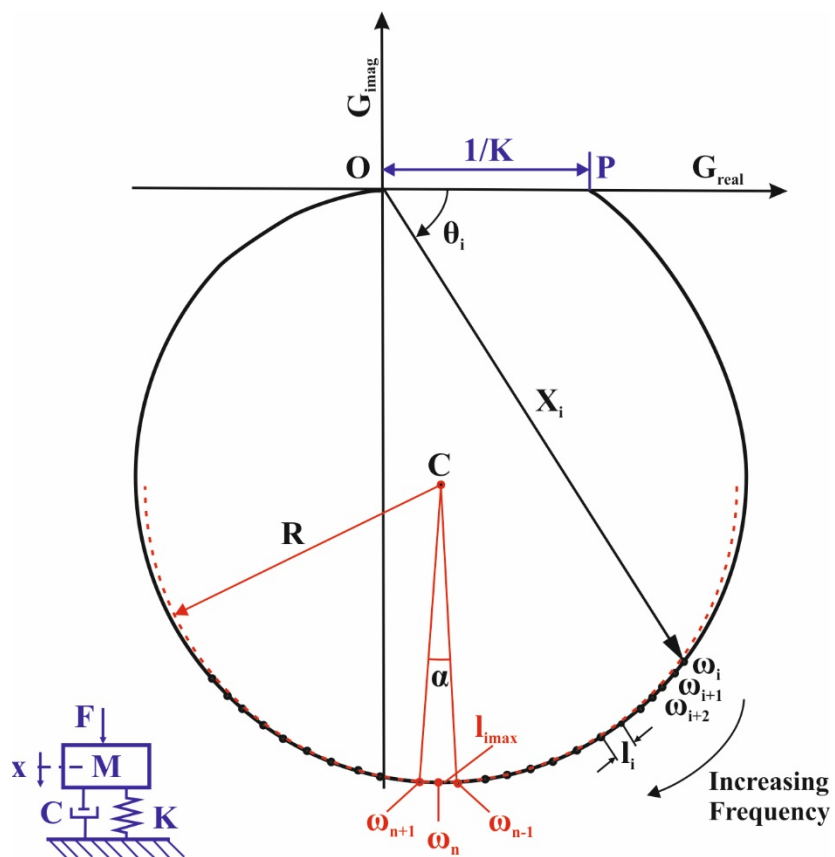
Ο προσδιορισμός του συντελεστή απωλειών γίνεται με την βοήθεια ενός γενικού αλγορίθμου που αναπτύχθηκε στο Εργαστήριο Εργαλειομηχανών και Διαμορφωτικής Μηχανολογίας του ΑΠΘ, στα πλαίσια μιας διδακτορικής διατριβής [33].



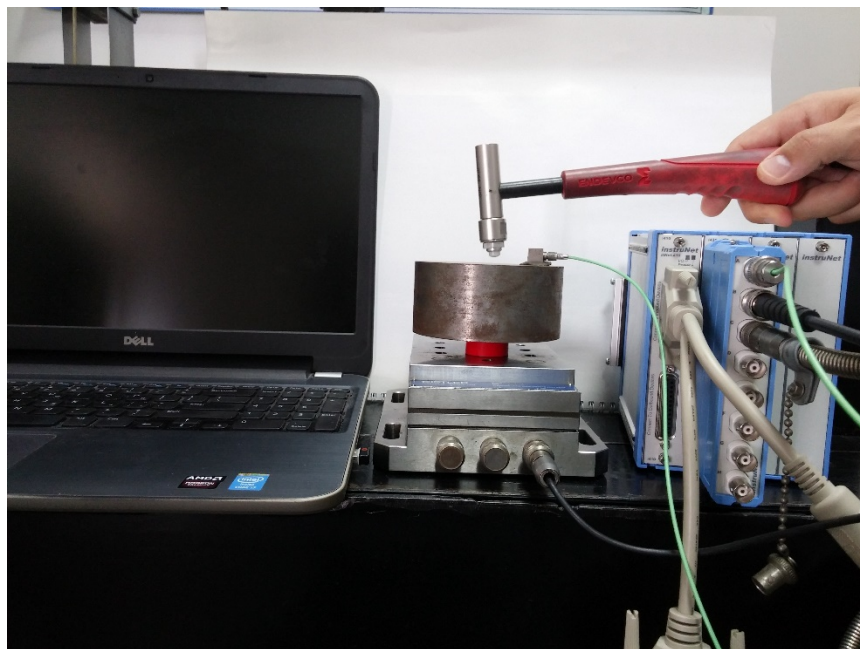
Σχήμα 5.3: Μαθηματικές διαδικασίες κατά την επεξεργασία των σημάτων μετρήσεων.

5.3 Πειράματα προσδιορισμού ταλαντωτικών χαρακτηριστικών

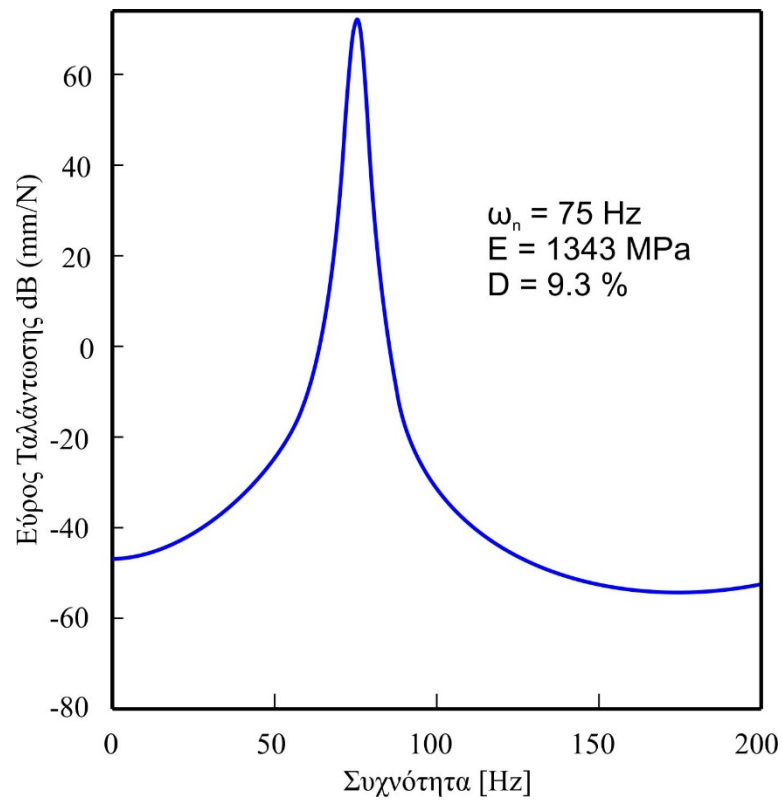
Η πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό των ταλαντωτικών χαρακτηριστικών παρουσιάζεται στο σχήμα 5.5. Στα σχήματα 5.6 έως 5.11 παρουσιάζονται τα πειραματικά διαγράμματα της συνάρτησης μετάδοσης των υλικών τρισδιάστατης εκτύπωσης, όπου φαίνονται επίσης και τα ταλαντωτικά χαρακτηριστικά τους, δηλαδή η ιδιοσυχνότητα, μέτρο ελαστικότητας και μέτρο απόσβεσης τα οποία προσδιορίστηκαν με τη βοήθεια του αλγορίθμου που περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο.



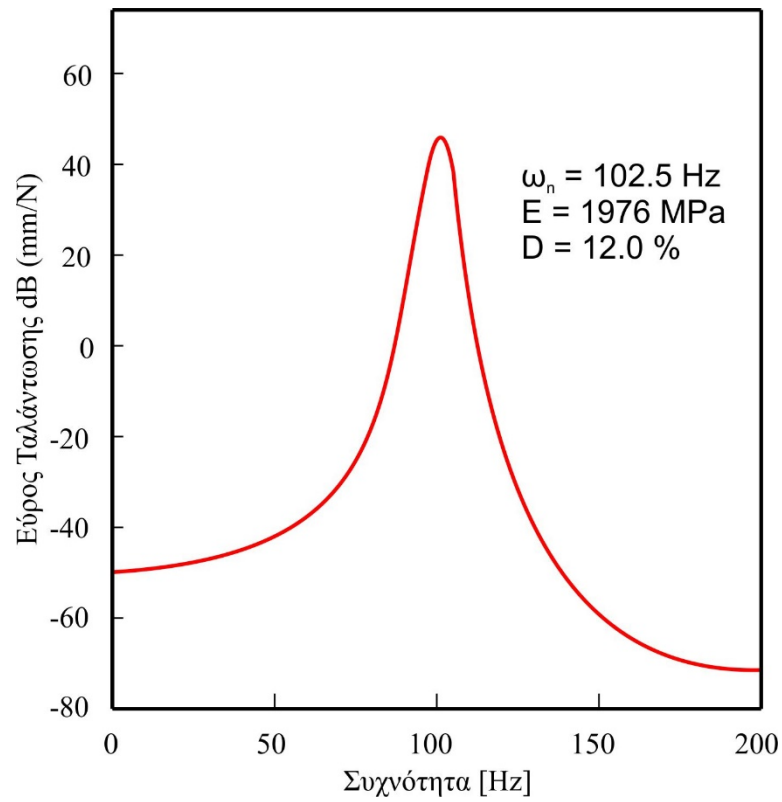
Σχήμα 5.4: Συνάρτηση μετάδοσης ενός βαθμού ελευθερίας.



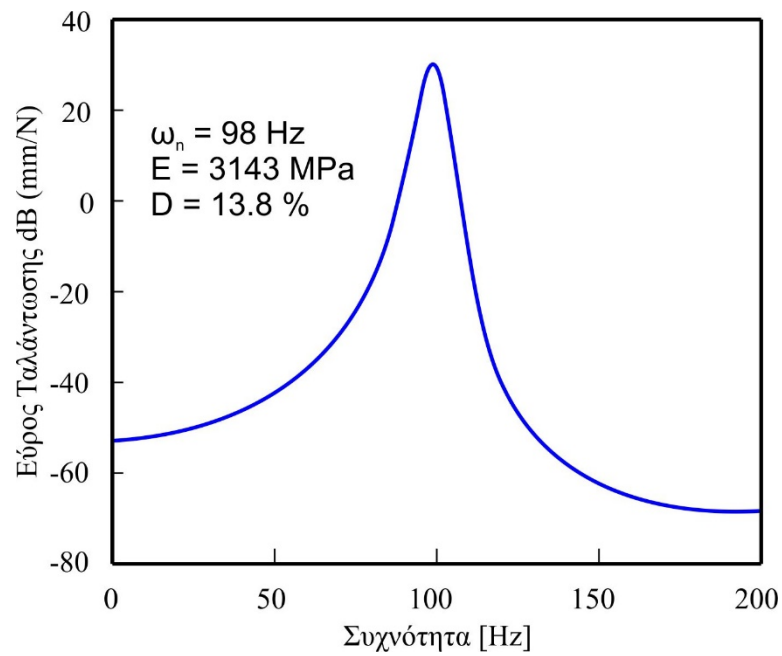
Σχήμα 5.5: Πειραματική διάταξη προσδιορισμού ταλαντωτικών χαρακτηριστικών



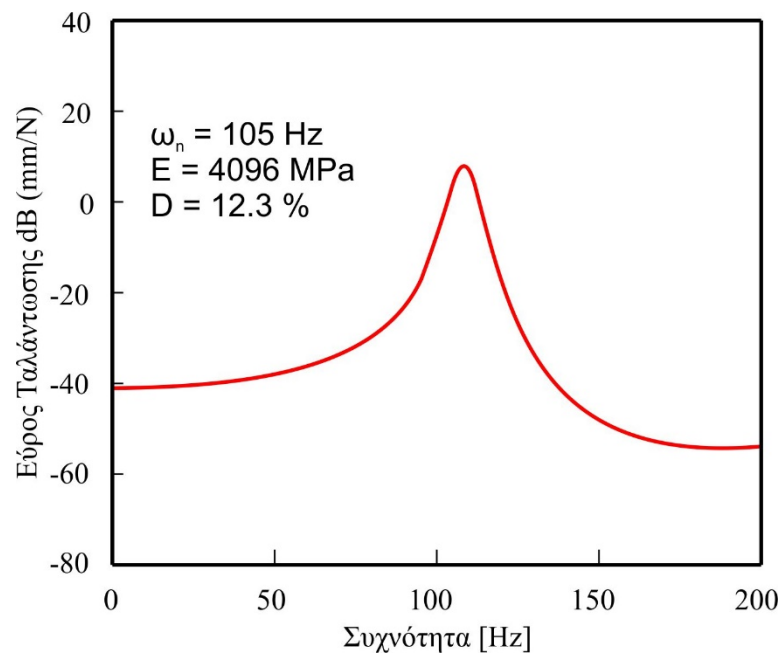
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα εύρους-συχνότητας του ABS.



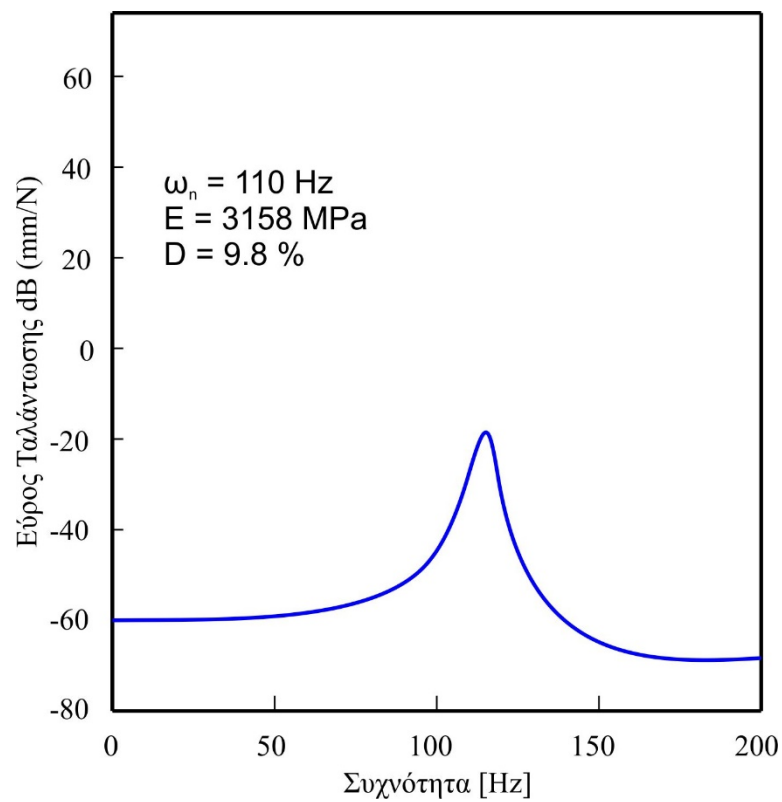
Σχήμα 5.7: Διάγραμμα εύρους-συχνότητας του ABS/Carbon.



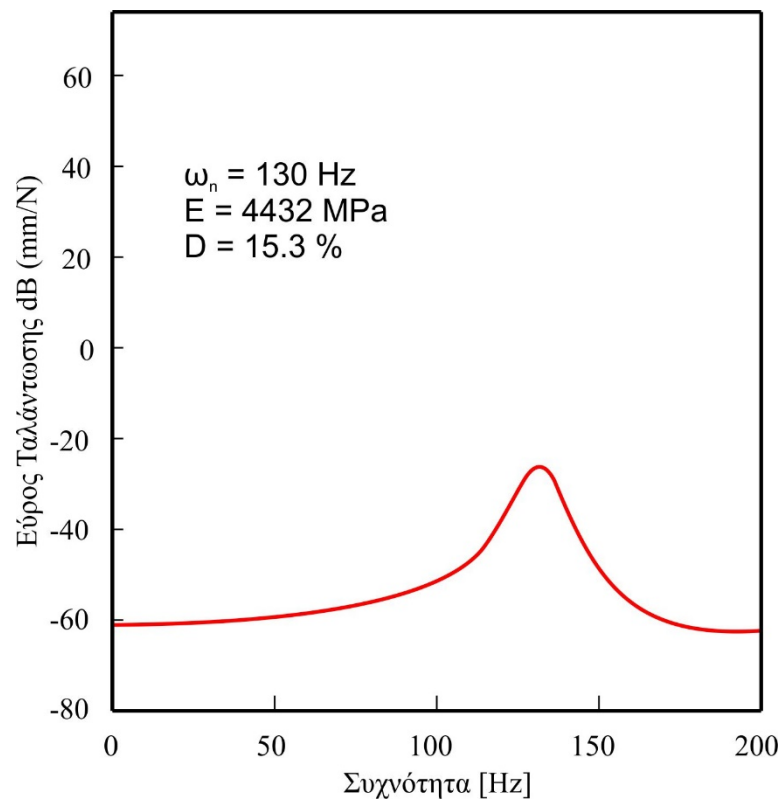
Σχήμα 5.8: Διάγραμμα εύρους-συχνότητας του PETG.



Σχήμα 5.9: Διάγραμμα εύρους-συχνότητας του PETG/Carbon.



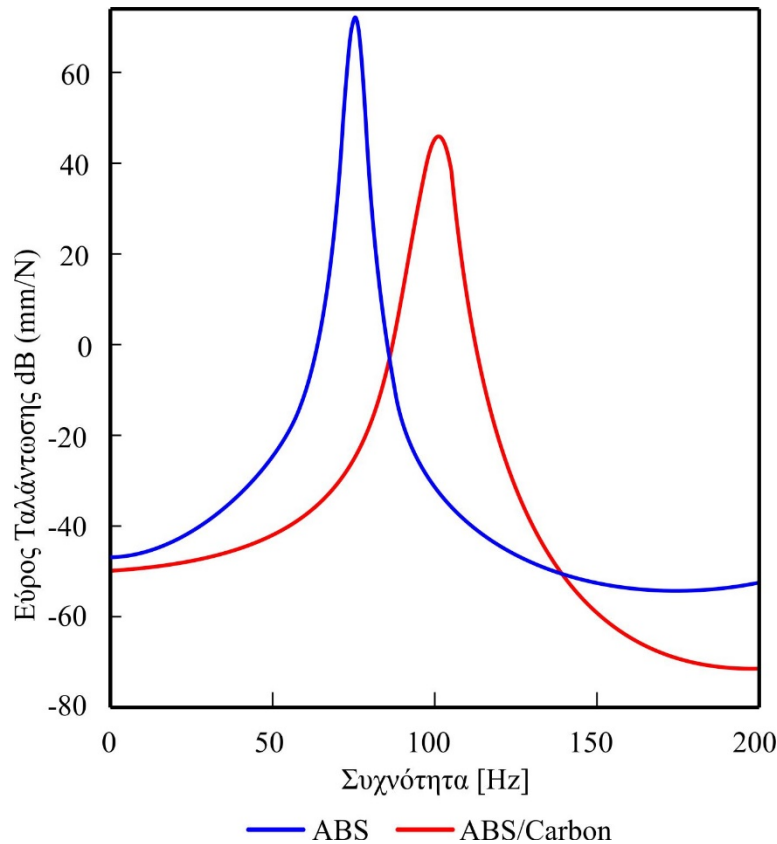
Σχήμα 5.10: Διάγραμμα εύρους-συχνότητας του PLA.



Σχήμα 5.11: Διάγραμμα εύρους-συχνότητας του PLA/Graphene.

5.4 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων Ταλαντωτικής συμπεριφοράς

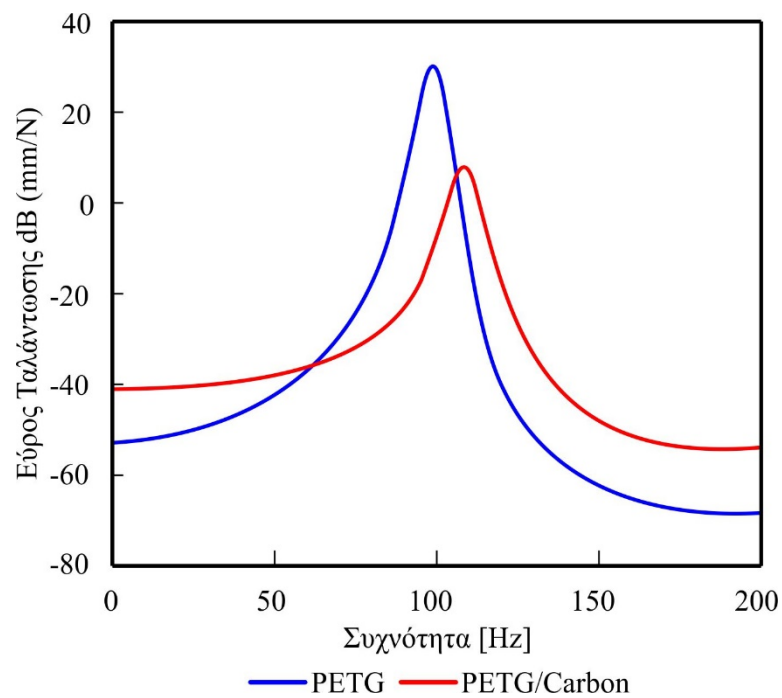
Στο διάγραμμα του σχήματος 5.12 γίνεται η σύγκριση της ταλαντωτικής συμπεριφοράς του ABS με το ABS με προσθήκη Carbon (Άνθρακα). Με την προσθήκη Carbon στο ABS υπάρχει μετακίνηση του διαγράμματος προς τα δεξιά, αυτό σημαίνει αύξηση της ιδιοσυχνότητας κατά 35,67%. Επίσης αύξηση του Μέτρου Ελαστικότητας κατά 47,13% και παρατηρείται άνοιγμα του διαγράμματος εύρους-συχνότητας που συνεπάγεται αύξηση του μέτρου απόσβεσης κατά 29,03%.



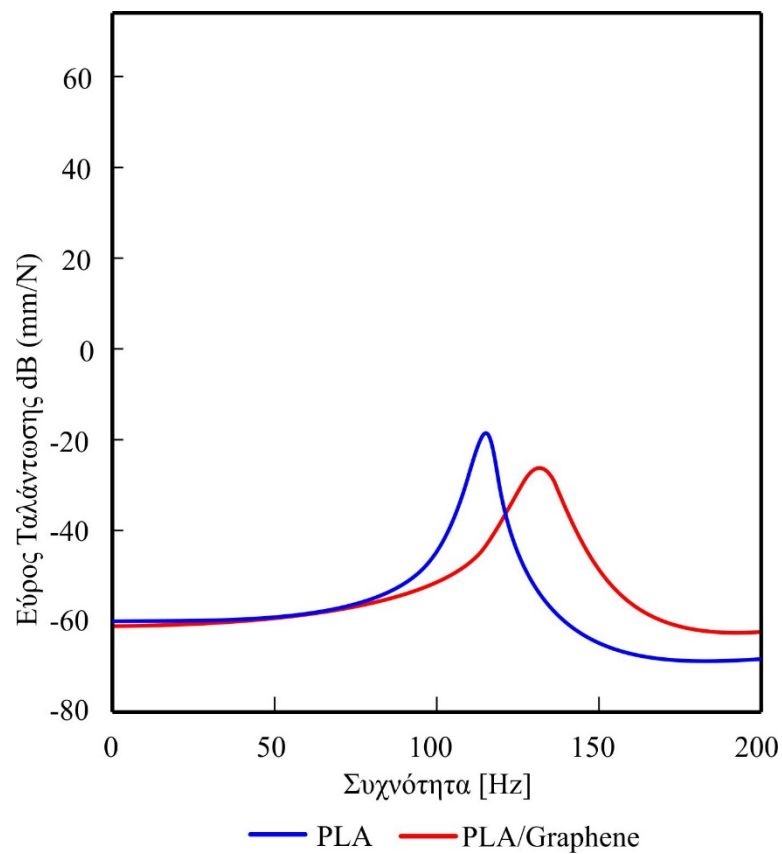
Σχήμα 5.12: Σύγκριση διαγραμμάτων ταλαντωτικής συμπεριφοράς ABS με ABS/Carbon

Στο διάγραμμα του σχήματος 5.13 γίνεται η σύγκριση της ταλαντωτικής συμπεριφοράς του PETG με το PETG με προσθήκη Carbon. Με την προσθήκη Carbon στο PETG η ιδιοσυχνότητα αυξήθηκε κατά 7,14%. Επίσης το Μέτρο Ελαστικότητας αυξήθηκε κατά 30,32%. Όμως παρατηρείται μείωση του μέτρου απόσβεσης κατά 12,19%, πράγμα που επιβεβαιώνεται και στο πείραμα φόρτισης-αποφόρτισης.

Στο διάγραμμα του σχήματος 5.14 γίνεται η σύγκριση της ταλαντωτικής συμπεριφοράς του PLA με το PLA με προσθήκη Graphene. Με την προσθήκη γραφένιο στο PLA η ιδιοσυχνότητα αυξήθηκε κατά 18,18%, το Μέτρο Ελαστικότητας αυξήθηκε κατά 40,34%, το μέτρο απόσβεσης αυξήθηκε σημαντικά κατά 56,12%.



Σχήμα 5.13: Σύγκριση διαγραμμάτων ταλαντωτικής συμπεριφοράς ABS με ABS/Carbon



Σχήμα 5.14: Σύγκριση διαγραμμάτων ταλαντωτικής συμπεριφοράς ABS με ABS/Carbon

6. ΣΥΝΟΨΗ

Ο σκοπός της παρούσας διατριβής είναι ο προσδιορισμός των μηχανικών ιδιοτήτων και ταλαντωτικής συμπεριφοράς δοκιμίων από προηγμένα υλικά τα οποία έχουν κατασκευαστεί μέσω τρισδιάστατου εκτυπωτή. Τα στάδια αποπεράτωσης της διατριβής είναι τα εξής:

- Δημιουργία δοκιμίων από έξι προηγμένα υλικά, συγκεκριμένα ABS, ABS/Carbon, PETG, PETG/Carbon, PLA και PLA/Graphene.
- Δοκιμές σε θλιπτική καταπόνηση (Compression) για την εύρεση του μέτρου ελαστικότητας και της στιβαρότητας των υλικών.
- Δοκιμές θλιπτικής φόρτισης αποφόρτισης (Cyclic Compression) για την εύρεση της απόσβεσης των προηγμένων υλικών.
- Δοκιμές νανοδιείσδυσης (nanoindentation), με σκοπό την εύρεση του μέτρου ελαστικότητας, καθώς και της σκληρότητας κάθε υλικού.
- Πειράματα ταλαντωτικής συμπεριφοράς (modal analysis) από τα οποία προέκυψαν οι ιδιοσυχνότητες, τα μέτρα ελαστικότητας, οι στιβαρότητες και τα μέτρα απόσβεσης κάθε δοκιμίου.
- Σύγκριση των αποτελεσμάτων από όλες τις πειραματικές διαδικασίες μεταξύ 3 ζευγαριών δοκιμίων, του ABS με ABS/Carbon, PETG με PETG/Carbon και PLA με PLA/Graphene.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι με την προσθήκη άνθρακα στο ABS και στο PETG και με την προσθήκη γραφενίου στο PLA αυξάνεται το μέτρο ελαστικότητας και συνεπώς η στιβαρότητα, η σκληρότητα και η ιδιοσυχνότητα. Στην περίπτωση της απόσβεσης, αυξάνεται με την προσθήκη άνθρακα στο ABS και γραφενίου στο PLA, όμως μειώνεται με την προσθήκη άνθρακα στο PETG.

Συγκρίνοντας τις διαφορές μεταξύ των πειραματικών μεθόδων, διαπιστώνει κανείς ότι όλα τα αποτελέσματα συγκλίνουν μεταξύ τους σε ένα μεγάλο βαθμό. Στο πίνακα 6.1 παρουσιάζεται η σύγκριση της μεταβολής της απόσβεσης με την προσθήκη άνθρακα στο ABS και στο PETG και με την προσθήκη γραφενίου στο PLA, όπου τα αποτελέσματα συγκλίνουν ικανοποιητικά.

Υλικό	Ιξώδης απόσβεση	Υστερική απόσβεση
ABS	29.03%	29.31%
PETG	-12.9%	-12.33%
PLA	56.12%	46.54%

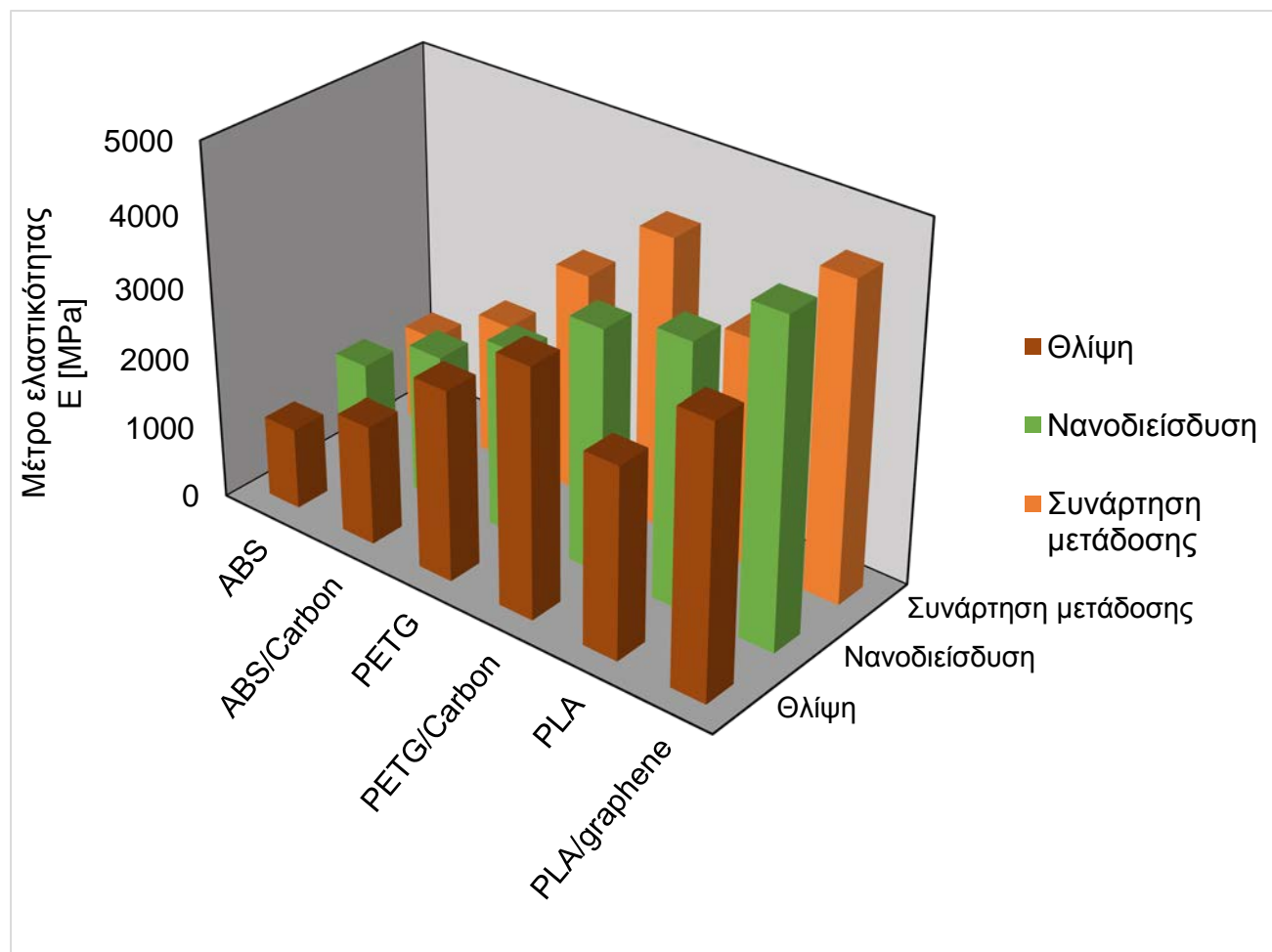
Πίνακας 6.1: Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταβολής της απόσβεσης μεταξύ της μεθόδου modal analysis (ιξώδες απόσβεση) και της δοκιμής φόρτισης αποφόρτισης (υστερική απόσβεση).

Στον πίνακα 6.2 παρουσιάζεται η σύγκριση των αποτελεσμάτων της μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας με την προσθήκη Carbon στο ABS και στο PETG και Graphene στο PLA, μεταξύ των τριών μεθόδων, δοκιμή θλίψης, νανοδιείσδυσης και modal analysis, όπου φαίνεται καθαρά η ταύτιση των αποτελεσμάτων εκτός από την περίπτωση της νανοδιείσδυσης του PLA, όπου υπάρχει απόκλιση λόγω του ερπυσμού.

Στο σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η σύγκλιση των μέτρων ελαστικότητας των υλικών τρισδιάστατου εκτυπωτή που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή, όπου φαίνεται η ικανοποιητική σύγκλιση των αποτελεσμάτων των διαφόρων μεθόδων.

Υλικό	Θλίψη	Νανοδιείδυση	Modal analysis
ABS	46.24%	39.41%	46.13%
PETG	30.35%	30.34%	30.32%
PLA	40.35%	21.73%	40.34%

Πίνακας 6.2: Σύγκριση αποτελεσμάτων μεταβολής μέτρου ελαστικότητας μεταξύ των τριών μεθόδων



Σχήμα 6.1: Σύγκλιση ιδιοτήτων

7. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Ζουρίδη Ε., Προσδιορισμός Μηχανικών Ιδιοτήτων Νανοσύνθετων Υλικών, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ΑΠΘ, 9/2012
- [2] Introduction to polymer science and technology, www.metal.ntua.gr/uploads/3456/390/Chap1gr.pdf
- [3] Μαυρομάτη Α., Προσδιορισμός των Ιδιοτήτων Εποξικής Ρητίνης Ενισχυμένης με Νανοσωλήνες Άνθρακα και Μίκρο/νανοσωματίδια Διοξειδίου του Πυριτίου, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ΑΠΘ, 4/2012.
- [4] www.materials.uoi.gr/polymers/assets/lectures%20pdfs/Technologia_Part2.pdf
- [5] Battistella M., Cascione M., Fiedler B., Wichmann M.H.G., Quaresimin M., Schulte K., Fracture Behaviour of Fumed Silica/Epoxy Nanocomposites, 2008.
- [6] Τριακίδου Θ., Επιρροή του Ρυθμού Παραμόρφωσης στις Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ΑΠΘ, 2014.
- [7] Σταματόπουλος Χ., Σταματόπουλος Ν., Εποξειδικές Ρητίνες και Χρήσεις τους στις Επισκευές Κτηρίων Οπλισμένου Σκυροδέματος, Πανεπιστήμιο Πατρών.
- [8] Μίαρης Α., Μελέτη Ιδιοτήτων Εκπομπής Πεδίου Τρισδιάστατων Καθόδων Οξειδίου του Γραφενίου, Μεταπτυχιακή Διατριβή, ΕΜΠ, 2014.
- [9] Biological Abundance of Elements". The Internet Encyclopedia of Science. Retrieved 2008-10-09.
- [10] "World of Carbon – Interactive Nano-visulisation in Science & Engineering Education (IN-VSEE)". Retrieved 2008-10-09.
- [11] Chemistry Operations (December 15, 2003). "Carbon". Los Alamos National Laboratory. Archived from the original on 2008-09-13. Retrieved 2008-10-09.
- [12] Malhotra SK, Goda K, Sreekala MS. Part One Introduction to Polymer Composites. Polymer Composites. 1st ed.1. Wiley-VCH; 2012.
- [13] Ahn S-H, Montero M, Odell D, Roundy S, Wright PK. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS. Rapid Prototyp J 8(4):248e57, 2002.
- [14] Perez ART, Roberson DA, Wicker RB. Fracture surface analysis of 3D-printed tensile specimens of novel ABS-based materials. J Fail Analysis Prev 14(3):343e53, 2014.
- [15] Shofner M, Lozano K, Rodríguez-Macías F, Barrera E. Nanofiber-reinforced polymers prepared by fused deposition modeling. J Appl Polym Sci 89(11):3081e90, 2003.
- [16] <http://www.technologyreview.com/computing>
- [17] Τρακάκης Γ., Μορφοποίηση και Χαρακτηρισμός Νανοσύνθετων Υλικών Πολυμερικής Μήτρας, Διδακτορική διατριβή Πανεπιστήμιο Πάτρας 2014
- [18] Καστάνης Δ., Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Ενισχυτικών Νανοδομών και Πολυμερών Νανοσύνθετων Υλικών Βασισμένων στους Νανοσωλήνες Άνθρακα, Πανεπιστήμιο Πατρών
- [19] Βικεντίου Μ., Βελτιστοποίηση Μηχανικών Ιδιοτήτων Επιφανειών με Σύγχρονες Νανοτεχνολογικές Προσεγγίσεις, ΤΕΙ Κρήτης, Μάιος 2010.
- [20] Σοφός Α., Ηλεκτρική Απόκριση Ελαστομερικών (HNBR) και Σύνθετων Ελαστομερικών Μειγμάτων (HNBR/FKM) που Ενσωματώνουν Νανοσωλήνες Άνθρακα (MWCNT).
- [21] Βαβουλιώτης Α., Νέα Προσέγγιση στη Παρακολούθηση της Αναπτυσσομένης Βλάβης υπό Μηχανική Φόρτιση σε Ινώδη Σύνθετα Υλικά με Μήτρα Ενισχυμένη με Νανο- σωληνίσκους Άνθρακα, Πάτρα, 2009.
- [22] Saito R., Dresselhaus G., and Dresselhaus S.M., Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London, 1998.
- [23] Μπάστας Ν., Καραμανίδης Σ., Μηχανική των Νανοσωλήνων Άνθρακα, Απρίλιος 2010.

- [24] Μανσούρ Γκ. Addressing Underachievement in STEAM Education Through Real Product Design and Making Practices, ERASMUS+, 2017-2018, Report March 2017.
- [25] zmorph3d.com
- [26] Anthony C, NANOINDENTATION, Fischer-Cripps.
- [27] Christopher A. Schuh, NANOINDENTATION STUDIES OF MATERIALS, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology.
- [28] www.nanowerk.com
- [29] Hyukjae L., Shankar M., Peng H., Donglu S., Suhasini N., Yun Yeo-Heung, Vesselin S., Mark J. S., A Characterization of Carbon Nanotube/Nanofiber-Reinforced Polymer Composites Using an Instrumented Indentation Technique.
- [30] Briscoey B J, Fiori L and Pelillo E, Nano-Indentation of Polymeric Surfaces, 1998
- [31] Oliver W.C., Pharr G.M., Measurement of Hardness and Elastic Modulus by Instrumented Indentation, Advances in Understanding and Refinements to Methodology, Journal of Materials Research, 2003.
- [32] Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ. Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (SEM-EDAX).
- [33] Τσογγάς Κ., Βελτιστοποίηση Συνθηκών Έδρασης Μηχανικών Διατάξεων με την Χρήση Προηγμένων Υλικών, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών ΑΠΘ, 2017.
- [34] Callister Jr W. D., Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών, 5η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2004.
- [35] Brinson H. G., Brinson L. C., Polymer Engineering Science and Viscoelasticity, Springer, New York, 2008.
- [36] Gould P. L., Introduction to Linear Elasticity, 3rd Edition, Springer, New York, 2013.
- [37] Black J. T., Kohse R. A. r, DeGarmo's Materials and Processes in Manufacturing, 11th edition, John Wiley and Sons Inc., Singapore, 2013.
- [38] Macioce P.J., Viscoelastic Damping 101, Roush Industries Inc., Michigan, 2002.
- [39] Gu W., Interfacial Adhesion Evaluation of Uniaxial Fiber-Reinforced-Polymer Composites by Vibration Damping of Cantilever Beam, PhD Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1997.