

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ

Μελέτη Στατικών & Δυναμικών Ιδιοτήτων Σύνθετων Υλικών
Εποξειδικής Ρητίνης και Κόκκων Σιδήρου

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ



Επιβλέποντες Καθηγητές: Κυτόπουλος Βίκτωρ – Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Σιδερίδης Αιμίλιος – Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούλιος 2017

Πίνακας Περιεχομένων

Κεφάλαιο 1^ο: Σύνθετα Υλικά	11
1.1 Ορισμός συνθέτων υλικών-Εισαγωγικά σχόλια	11
Σχήμα (1.1) Κατηγορίες σύνθετων υλικών	12
1.2 Ιστορικό συνθέτων υλικών	12
1.2.1 Πλεονεκτήματα Σύνθετων Υλικών	14
1.3 Ταξινόμηση των σύνθετων υλικών	15
Σχήμα (1.2) Ταξινόμηση των σύνθετων υλικών	15
Σχήμα (1.3) θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών	16
1.4 Κοκκώδη σύνθετα υλικά (particulate composites).....	16
Σχήμα (1.4) Γραφική απεικόνιση ενός συνθέτου κοκκώδους υλικού.....	18
1.5 Οργανικές μήτρες (polymer matrices)	19
Σχήμα (1.5) Απεικόνιση μήτρας από εποξειδική ρητίνη	20
1.6.1 Πολυμερή-Δομή πολυμερών-Ορισμοί.....	21
Σχήμα (1.6) Μορφή πολυμερών.....	22
Σχήμα (1.7) Πολυμερισμός συμπύκνωσης.....	23
Σχήμα (1.8) Τα είδη των πολυμερών	23
Σχήμα (1.9) Κατηγορίες πολυμερών	25
1.6.2 Γενικά στοιχεία δομής πολυμερών	27
Σχήμα (1.10) Κατανομή μοριακού βάρους του πολυμερούς.....	27
1.6.3 Πρόσθετα υλικά στα πολυμερή	28
Σχήμα (1.11) Ενέργεια θραύσης του υλικού.....	30
Πίνακας 1.1 Θερμοκρασία τήξης-υαλώδους μετάπτωσης για τα βασικότερα πολυμερή	31
Σχήμα (1.12) Γραφική αναπαράσταση ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη	32

1.7.1 Ρητίνες - Γενικά	33
Σχήμα (1.13) Διδραστικό μόριο και εκκινητής (διαμίνη).	33
Σχήμα (1.14) Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους μακρομορίων	34
1.7.2 Κατηγορίες ρητινών.....	34
1.7.3 Σκληρυνόμενες τεχνητές ρητίνες.....	35
1.7.4 Εποξειδική ρητίνη-Εισαγωγικά σχόλια	36
Σχήμα (1.15) Δομή Εποξειδικής Ρητίνης.....	36
Σχήμα (1.16) Μορφή μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης.	36
1.7.5 Ιδιότητες υγρών εποξειδικών ρητινών.....	37
1.7.6 Ιδιότητες στερεών εποξειδικών ρητινών.....	38
1.7.7 Εφαρμογές εποξειδικών ρητινών	38
1.8.1 Επίδραση των εγκλεισμάτων στις ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών	40
1.8.2 Ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών	40
Σχήμα (1.17) Διάφορα υλικά με βάση την εποξειδική ρητίνη	42

Κεφάλαιο 2^ο: Μηχανικές Ιδιότητες των Συνθέτων Υλικών.....

2.1 Παράμετροι που χαρακτηρίζουν την μηχανική συμπεριφορά των υλικών	43
2.1.1 Ελαστικές σταθερές (ν, E).....	43
Σχήμα (2.1) Βασικές μηχανικές καταπονήσεις:εφελκυσμός,θλίψη,διάτμηση.	44
Σχήμα (2.2) Σχηματική αναπαράσταση της ελαστικής μηχανικής καταπόνησης σε ατομική κλίμακα.....	44
Σχήμα (2.3) Λόγος Poisson.....	45
2.2 Δυναμικά μέτρα ελαστικότητας.....	46
2.2.1 Δυναμομηχανική φόρτιση.....	46
2.2.2 Δυναμομηχανικές μετρήσεις.....	48
2.2.3 Δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E'	50
2.2.4 Μέτρο Απωλειών E'' (Μέτρο Αποθηκείσεως).....	50
2.2.5 Σύνθετο (ή Μιγαδικό) Μέτρο Ελαστικότητας	50
2.2.6 Άλλα σύνθετα μέτρα ελαστικότητας	51
2.2.7 Δυναμικές μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών	53
2.3.1 Μοντέλα και εκφράσεις για το μέτρο ελαστικότητας (E) των κοκκωδών υλικών	54
Μοντέλο του Counto.....	54

Μοντέλο του Paul.....	54
2.3.2 Εμπειρικές σχέσεις υπολογισμού των μέτρων ελαστικότητας συνθέτου υλικού με σφαιρικά εγκλείσματα.....	55
2.4.1 Περιορισμοί θεωρητικών μοντέλων σχετικά με το μέτρο ελαστικότητας των συνθέτων υλικών.....	59
2.5.1 Θεωρητική μελέτη μοντέλων για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας των συνθέτων υλικών.....	62
2.5.2 Τάση θραύσης.....	62
Μοντέλο του Broutman.....	62
2.5.3 Ο νόμος των δυνάμεων (The power law).....	63
2.6.1 Παραμόρφωση θραύσης.....	64
2.7.1 Περιορισμοί των θεωρητικών μοντέλων σχετικά με την αντοχή των συνθέτων υλικών	65

Κεφάλαιο 3^ο: Θεωρία Ενδιάμεσης Φάσης..... 67

3.1.1 Γενικά – Ορισμός Ενδιάμεσης φάσης (interphase)	67
Σχήμα (3.1) Διφασικό μοντέλο.	69
Σχήμα (3.2) Τριφασικό μοντέλο.....	69
3.2 Προσδιορισμός της ειδικής θερμότητας και της θερμοκρασίας μεταβάσεως στην υαλώδη κατάσταση των συνθέτων υλικών ενισχυμένων με κόκκους μετάλλου και εκτίμηση της ενδιάμεσης φάσης.....	70
3.2.1 Υλικά και πειραματική διαδικασία.....	70
Πίνακας 3.1 Ιδιότητες συνιστωσών των συνθέτων υλικών.....	70
Πίνακας 3.2 Ιδιότητες των υλικών των συνθέτων υλικών.....	71
3.2.2 Προσδιορισμός του πάχους της ενδιάμεσης φάσης.....	72
Σχήμα (3.3) Μεταβολή ειδικής θερμότητας για κόκκους σιδήρου.....	72

Κεφάλαιο 4^ο: Θεωρητική Μελέτη75

4.1 Προσδιορισμός του Μέτρου Ελαστικότητας E_c του σύνθετου υλικού.....	75
4.2 Προσδιορισμός του Λόγου Poisson ν_c του σύνθετου υλικού.....	84
4.3 Διερεύνηση της επίδρασης του βελτιωμένου αντίστροφου νόμου των φάσεων....	85
4.4 Εφελκυσμός σε εποξειδικές ρητίνες ενισχυμένες με εγκλείσματα	89
4.4.1 Παρασκευή δοκιμίων – Πειραματικά αποτελέσματα	89
4.4.2 Παρατηρήσεις – Συμπεράσματα	98

Κεφάλαιο 5^ο: Δυναμικά Μέτρα Ελαστικότητας 101

5.1 Προσεγγιστικός υπολογισμός του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας	101
5.2 Παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων στην ενδιάμεση φάση.....	110
5.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεταβολής των E_i και ν_i συναρτήσει της ακτίνας r	110
5.2.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεταβολής των E'_i και E''_i συναρτήσει της ακτίνας r	112
5.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_c και του μέτρου απωλειών E''_c υπό σταθερή θερμοκρασία T	116
5.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_c και του μέτρου απωλειών E''_c υπό σταθερή συχνότητα f	119
5.5 Διαφορά φάσης μεταξύ τάσης-παραμόρφωσης – Συντελεστής απωλειών $\tan \delta$	125
Γενικές Παρατηρήσεις	126

Κεφάλαιο 6^ο: Διερεύνηση για τη Θερμοκρασία Υαλώδους Μεταβάσεως (Μεταπτώσεως) μέσω της Θεωρίας της Ενδιάμεσης Φάσης127

Σχήμα (6.1) Τυπικές καμπύλες για τους συντελεστές απωλειών μήτρας και συνθέτου στην περιοχή μεταβάσεώς τους συναρτήσει της συχνότητας ω 131

Σχήμα (6.2) Τυπικές καμπύλες για τους συντελεστές απωλειών μήτρας και ενδιάμεσης φάσης στην περιοχή μεταβάσεώς τους 139

Κεφάλαιο 7^ο: Βιβλιογραφία..... 141

Ευχαριστίες

Μετά το πέρας της εκπόνησης αυτής της διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι υποχρεωμένος να ευχαριστήσω θερμά τους επιβλέποντες καθηγητές μου, τους κυρίους Βίκτωρα Κυτόπουλο και Αιμίλιο Σιδερίδη, για την επίβλεψη και καθοδήγησή τους, για τις συμβουλές που μου πρόσφεραν καθ' όλη την διάρκεια αυτού του εγχειρήματος, αλλά και τον σημαντικό προσωπικό χρόνο που, ο καθένας ξεχωριστά, αφιέρωσε για να με βοηθήσει.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Μαρία και Ηλία, για όλη την στήριξη που μου παρείχαν κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, τον αδελφό μου Ανδρέα και τη σύντροφό μου Ασημίνα, που με τον δικό τους τρόπο με εμπύχωσαν και αυτοί, δίνοντάς μου δύναμη να φέρω εις πέρας αυτή την εργασία και να ολοκληρώσω με αυτόν τον τρόπο τις σπουδές μου.

Γιώργος Παπαδόπουλος

Αθήνα, Ιούλιος 2017

Κεφάλαιο 1^ο : Σύνθετα Υλικά

Εισαγωγικά Σχόλια

1.1 Ορισμός Σύνθετων Υλικών

Με τον όρο σύνθετο υλικό εννοούμε ένα υλικό το οποίο αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Γενικά, ωστόσο μπορούμε να πούμε ότι ένα σύνθετο υλικό (composite material), αποτελείται από δύο φάσεις. Το έγκλεισμα (filler or inclusion) και την μήτρα (matrix). Το πρώτο, έχει κυρίως ρόλο ενισχυτικό, ενώ η δεύτερη ρόλο συνδετικό.

Με τον όρο ενίσχυση, εννοούμε την αύξηση της δυσκαμψίας, της αντοχής, κλπ. Επίσης αξίζει να αναφερθεί ότι δύναται να υπάρξει αύξηση στην αντοχή σε θερμοκρασία, υγρασία, διάβρωση, κλπ.

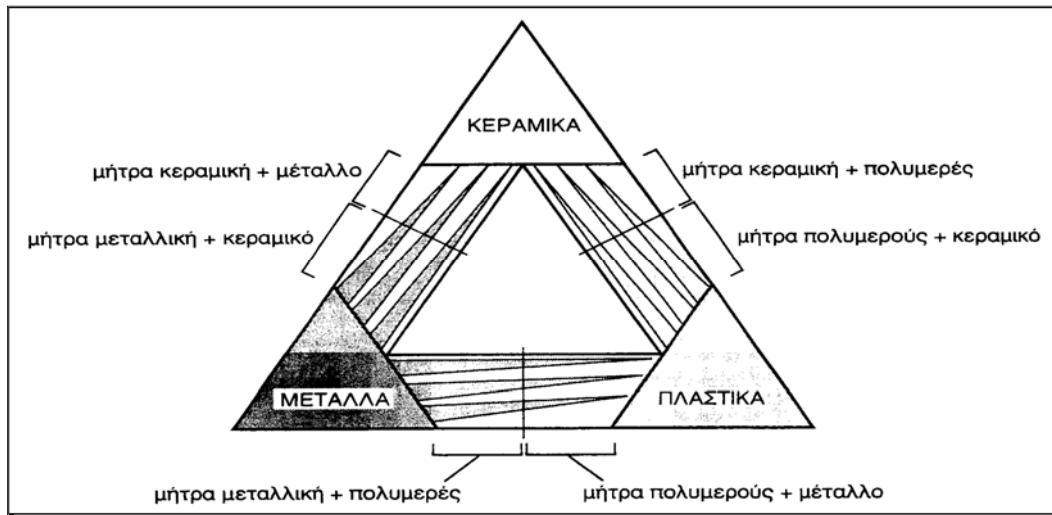
Γενικότερα, σήμερα μπορούμε να αντιληφθούμε ότι τα σύνθετα υλικά, είναι υλικά τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ το ίδιο το σύνθετο υλικό δύναται να παρουσιάσει σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των συστατικών του.

Επιπρόσθετα, για να μπορεί ένα υλικό να ονομασθεί σύνθετο θα πρέπει να υπακούει στον εξής κανόνα: Το υλικό πρέπει να προκύψει ως συνδυασμός συστατικών μερών, στα οποία οι ιδιότητες του ενός από τα μέρη αυτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από του άλλου (τουλάχιστον 5πλάσιες) και η κατ' όγκο περιεκτικότητα του ενός να μην είναι πολύ μικρή ($\geq 10\%$).

Ένας άλλος ορισμός για τα σύνθετα υλικά δόθηκε από τον Agarwal περί το 1990, είναι ο εξής: «Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους».

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ένα σύνθετο υλικό αποτελείται από δύο φάσεις ή απλούστερα από δύο συστατικά μέρη. Το πρώτο εκ των οποίων ονομάζεται συστατικό ενίσχυσης **ή δευτερεύουσα φάση** και είναι υπεύθυνο για την πρόσδοση κυρίως βελτιωμένων ιδιοτήτων στο υλικό μας. Το δεύτερο συστατικό, ωστόσο, καλείται μήτρα ή **κύρια φάση**, η οποία είναι χαμηλής πυκνότητας και ο ρόλος της στο σύνθετο εξασφαλίζει την μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων ενίσχυσης καθώς επίσης και την σύνδεση μεταξύ των επιμέρους συστατικών του υλικού μας.

Στο **Σχ.(1.1)** παρουσιάζεται ο συνδυασμός ανά δύο των βασικών οικογενειών υλικών (μεταλλικά, πολυμερή και κεραμικά υλικά) και οι ομάδες συνθέτων που προκύπτουν.



Σχ.(1.1) Κατηγορίες σύνθετων υλικών

1.2 Ιστορικό Σύνθετων Υλικών

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα από τον άνθρωπο από αρχαιωτάτων χρόνων. Υλικά που εύκολα βρίσκουμε στη φύση (ξύλο, πέτρα, πηλός, κόκκαλα) επεξεργάστηκαν ευρύτατα από τον άνθρωπο, ο οποίος σύντομα έμαθε να βελτιώνει τις ιδιότητες τους ενισχύοντας τα υλικά αυτά με πρόσθετα συστατικά.

Για παράδειγμα, οι Αιγύπτιοι (5000 π.χ.) χρησιμοποιούσαν την τεχνική της ενίσχυσης τούβλων πηλού με πλέγμα άχυρων, με αποτέλεσμα τη μείωση των τάσεων συστολής που αναπτύσσονταν κατά την ξήρανση του πηλού. Επίσης, παρατήρησαν ότι οι πλάκες από πολύστρωτες βέργες ξύλου, παρουσίαζαν πολύ μεγαλύτερη αντοχή από το φυσικό ξύλο έναντι στρέβλωσης που οφειλόταν στην απορρόφηση υγρασίας.

Η χρήση της σιδηρόβεργας για προεντεταμένο σκυρόδεμα, που χρησιμοποιείται στις οικοδομές της σύγχρονης εποχής, δεν είναι παρά η μετεξέλιξη της τεχνικής της ανάμιξης γύψου με ζωικό τρίχωμα, η οποία ήταν μια πρακτική μέθοδος ενίσχυσης εύθραυστων υλικών κατασκευής στους αναπτυσσόμενους πολιτισμούς.

Το πρώτο σύνθετο υλικό βασισμένο σε μήτρα πλαστικού εμφανίστηκε τη δεκαετία του 1920 και επρόκειτο για μίγμα ινιδίων ξύλου με φαινολική φορμαλδεΐδη, γνωστό αργότερα ως βακελίτης προς τιμή του Βέλγου επιστήμονα Leo Baekeland.

Το 1964 διατέθηκαν στην αγορά, αρχικά σε μικρές ποσότητες, οι ίνες άνθρακα (carbon fibers), οι οποίες τελευταία αποτελούν τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες ενισχύσεις στις αεροδιαστημικές κατασκευαστικές εφαρμογές.

Η ειδική αντοχή (λόγος αντοχής προς πυκνότητα) και η ειδική δυσκαμψία (λόγος δυσκαμψίας προς πυκνότητα) των ενισχυτικών ινών βαίνουν συνεχώς αυξανόμενες τα τελευταία 30 χρόνια, π.χ. η ειδική αντοχή και η ειδική δυσκαμψία των ινών γυαλιού, άνθρακα, αραμιδίου και βορίου έχουν φθάσει στο 10-14πλάσιο των αντίστοιχων τιμών του αλουμινίου (ελαφρό μέταλλο).

Τα σύνθετα υλικά καλύπτουν μεγάλο μέρος των εφαρμογών των νέων τεχνολογιών αιχμής στις κατασκευές και έχουν μεταβάλει σημαντικά τις ακολουθούμενες διαδικασίες σχεδίασης, παραγωγής, ελέγχου και συντήρησης.










Το μικρό βάρος, η υψηλή αντοχή, η εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση, η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση, σε κρούση και στη διάδοση ρωγμών, οι σχετικά εύκολες διαδικασίες παραγωγής και το μικρό κόστος συντήρησης είναι μερικοί από τους παράγοντες εκείνους που έχουν οδηγήσει τα σύνθετα υλικά στην πρώτη θέση μεταξύ των κατασκευαστικών υλικών για μεγάλο πλήθος εφαρμογών.

Μερικά μειονεκτήματα των συνθέτων υλικών, όπως: τα υψηλά επίπεδα ερπυσμού, η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά, η ιδιαίτερη και πολλές φορές ευαίσθητη συμπεριφορά σε δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος (θαλάσσιο περιβάλλον, υψηλές θερμοκρασίες, χημικό περιβάλλον, κλπ.) καθώς και το αρκετά υψηλό αρχικό τους κόστος, βαθμιαία αντιμετωπίζονται πιο αποτελεσματικά μέσω της συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης στην παραγωγή νέων και καλύτερων ινών, ρητινών και εξέλξης μεθόδων παραγωγής.

1.2.1 Πλεονεκτήματα Σύνθετων Υλικών

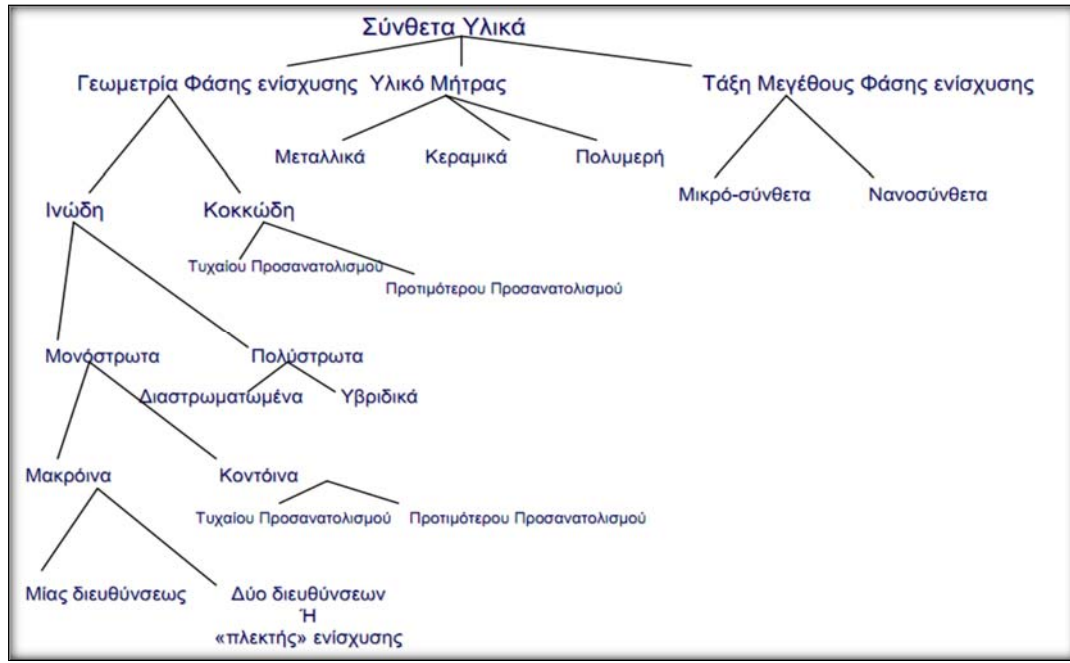
Οι ιδιότητες κάθε υλικού, κοινού ή σύνθετου, μπορούν να διακριθούν σε μηχανικές και μη μηχανικές. Μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού είναι για παράδειγμα η ελαστική δυσκαμψία, η αντοχή σε στατικές καταπονήσεις, η ολκιμότητα, η στερρότητα, η σκληρότητα, το όριο κοπώσεως, το μέτρο ενδόσεως και χαλάρωσης. Στις μη μηχανικές ιδιότητες του υλικού που έχουν άμεση σημασία περιλαμβάνονται κυρίως οι φυσικές ιδιότητες όπως η πυκνότητα, η θερμική διαστολή και αγωγιμότητα, η αντοχή σε υδροθερμική διάβρωση και άλλες.

Έτσι, οι παράγοντες των σύνθετων υλικών ως προς τις οποίες τα καθιστούν ανώτερα από τα κοινά υλικά είναι:

-  Η μηχανική αντοχή
-  Η αντοχή σε διάβρωση
-  Η αντοχή σε χρηστική φθορά
-  Το κόστος
-  Το βάρος
-  Η συμπεριφορά σε κόπωση
-  Η θερμική μόνωση
-  Η θερμική αγωγιμότητα
-  Η ακουστική μόνωση

Φυσικά, ένα σύνθετο υλικό δεν μπορεί να διαθέτει ταυτόχρονα όλες τις παραπάνω ιδιότητες και παράγοντες, αφού στην πράξη δεν υπάρχει ποτέ τέτοια απαίτηση και μάλιστα μερικές ιδιότητες είναι ασυμβίβαστες μεταξύ τους (π.χ. θερμική μόνωση και θερμική αγωγιμότητα). Κάθε σύνθετο υλικό κατασκευάζεται έτσι ώστε να διαθέτει έναν βέλτιστο συνδυασμό αυτών των ιδιοτήτων.

1.3 Ταξινόμηση των Σύνθετων Υλικών



Σχ.(1.2) Ταξινόμηση των σύνθετων υλικών

Τα σύνθετα υλικά ταξινομούνται ανάλογα με το συστατικό ενίσχυσης ή την μορφή του συστατικού της μήτρας. Άρα, ως προς το συστατικό ενίσχυσης, έχουμε:

- ❖ **Ινώδη σύνθετα** (fibrous composites): Με ενίσχυση ινών εμποτισμένες σε υλικό μήτρας.
- ❖ **Πολύστρωτα σύνθετα** (laminated composites): Με επάλληλες στρώσεις υλικών.
- ❖ **Κοκκώδη σύνθετα** (particulate composites): Με ενίσχυση εγκλεισμάτων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας.
- ❖ **Υβρίδια** (fiber-metal laminates) ή fmls: Είναι ο συνδυασμός μεταλλικών πλακών με ενδιάμεσα laminates.

Επίσης, ως προς την μορφή του συστατικού της μήτρας, έχουμε:

- ❖ Μεταλλική μήτρα (metal matrix)
- ❖ Κεραμική μήτρα (ceramic matrix)
- ❖ Πολυμερική ή οργανική μήτρα (polymer matrix)

Εδώ αξίζει να σημειωθεί ότι η επιλογή της κατάλληλης μήτρας είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας καθώς και του περιβάλλοντος του συνθέτου υλικού. Έτσι, το παρακάτω σχήμα μας υποδεικνύει επακριβώς τα θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών της μήτρας.



Σχ.(1.3) Θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, ωστόσο θα ασχοληθούμε αποκλειστικά με τις μηχανικές ιδιότητες των κοκκωδών σύνθετων υλικών με οργανική μήτρα.

1.4. Κοκκώδη Σύνθετα Υλικά (PARTICULATE COMPOSITES)

Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά αποτελούνται από κόκκους ενός υλικού μέσα σε μία άλλη μήτρα. Οι κόκκοι μπορεί να είναι μεταλλικοί, αλουμινίου ή γυαλιού μέσα σε μεταλλική ή μη μεταλλική μήτρα. Από αυτή την σκοπιά έχουμε τέσσερις δυνατούς συνδυασμούς:

- ***Υλικά μη μεταλλικού εγκλείσματος εντός μη μεταλλικής μήτρας:***

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του υλικού είναι το μη οπλισμένο σκυρόδεμα. Το σκυρόδεμα αποτελείται από κόκκους άμμου και πέτρας δεμένους με ένα μίγμα τσιμέντου και νερού, το οποίο έχει αντιδράσει χημικά και έχει υποστεί σκλήρυνση. Η αντοχή του σκυροδέματος αποδίδεται στην ύπαρξη κόκκων πέτρας. Επίσης, φλούδες μη μεταλλικών υλικών, όπως η μίκα ή το γυαλί, μπορούν να αποτελέσουν το κοκκώδες εγκλείσμα μιας γυάλινης ή πλαστικής μήτρας αντίστοιχα και με αυτόν τον τρόπο αυτό να προκύψει, ένα σύνθετο υλικό αυτού του είδους.

- **Υλικά μεταλλικού εγκλείσματος εντός μη μεταλλικής μήτρας:**

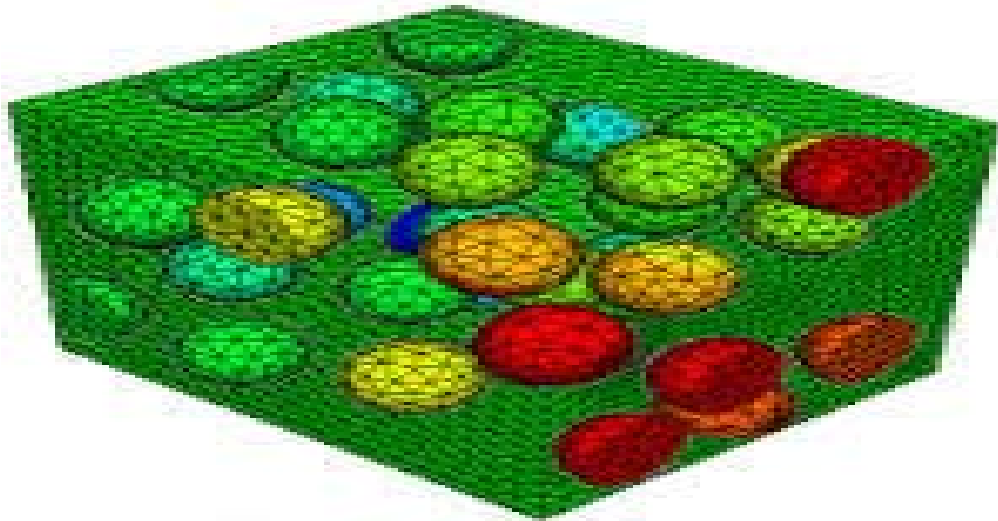
Πολλά υλικά αυτού του είδους έχουν κατασκευαστεί με σκοπό την αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας, την μείωση του συντελεστή θερμικής διαστολής και την μείωση της φθοράς της μήτρας. Παράδειγμα τέτοιου υλικού είναι έγκλεισμα χαλκού μέσα σε εποξειδική ρητίνη, που αυξάνει κατά πολύ την ηλεκτρική αγωγιμότητα αυτής. Επίσης, είναι συνήθη τα σύνθετα υλικά με έγκλεισμα από μέταλλο υπό μορφή φλούδας.

- **Υλικά μεταλλικού εγκλείσματος εντός μεταλλικής μήτρας:**

Τα υλικά αυτού του τύπου δεν είναι κράματα. Το μεταλλικό έγκλεισμα έχει μορφή κόκκων μέσα στην μήτρα και δεν είναι διαλυμένο μέσα σε αυτήν, όπως είναι στα κράματα. Παράδειγμα αυτής της κατηγορίας, είναι οι κόκκοι μόλυβδου εντός κραμάτων χαλκού και χάλυβα, που στόχο έχουν την βελτίωση της κατεργασιμότητας του κράματος στις εργαλειομηχανές.

- **Υλικά μη μεταλλικού εγκλείσματος εντός μεταλλικής μήτρας:**

Μη μεταλλικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μορφή κοκκώδους εγκλείσματος μέσα σε μεταλλική μήτρα. Τα προκύπτοντα υλικά ονομάζονται κεραμομέταλλα. Τα κεραμομέταλλα μπορούν να είναι δύο ειδών ανάλογα με το έγκλεισμα. Το πρώτο είδος είναι κεραμομέταλλα με κόκκους οξειδίου ενός μετάλλου πάνω σε μεταλλική μήτρα, τα οποία χρησιμοποιούνται στην κατασκευή εργαλείων και σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας όπου η αντίσταση στην διάβρωση είναι σημαντική. Το άλλο είδος είναι τα κεραμομέταλλα με κόκκους καρβιδίου ενός μετάλλου μέσα σε μεταλλική μήτρα. Έτσι, το καρβίδιο του βολφραμίου μέσα σε μήτρα κοβαλτίου χρησιμοποιείται σε τμήματα μηχανών, τα οποία απαιτούν μεγάλη αντοχή στην οξειδωση και στην διάβρωση, ενώ έχει συντελεστή θερμικής διαστολής παραπλήσιο με αυτόν του χάλυβα και έτσι είναι κατάλληλο για χρήσεις σε βαλβίδες κλπ. Επίσης το καρβίδιο του τιτανίου μέσα σε μήτρα νικελίου ή κοβαλτίου χρησιμοποιείται συχνά σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, όπως π.χ. σε διάφορα μέρη στροβιλομηχανών. Τέλος, τα κεραμομέταλλα χρησιμοποιούνται στους πυρηνικούς αντιδραστήρες σαν καύσιμη ύλη.



Σχ.(1.4) Γραφική απεικόνιση ενός συνθέτου κοκκώδους υλικού

1.5 Οργανικές μήτρες (polymer matrices)

Οι οργανικές μήτρες διακρίνονται σε:

(α) Θερμοπλαστικές: Πρόκειται για πολυμερή με γραμμικές αλυσίδες. Παρουσιάζουν δομή, όπου οι μοριακές αλυσίδες διασυνδέονται με ασθενείς δυνάμεις Van der Waals, που λύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας με αντιστρεπτή διαδικασία, καθιστώντας το υλικό πιο μαλακό σε υψηλές θερμοκρασίες.

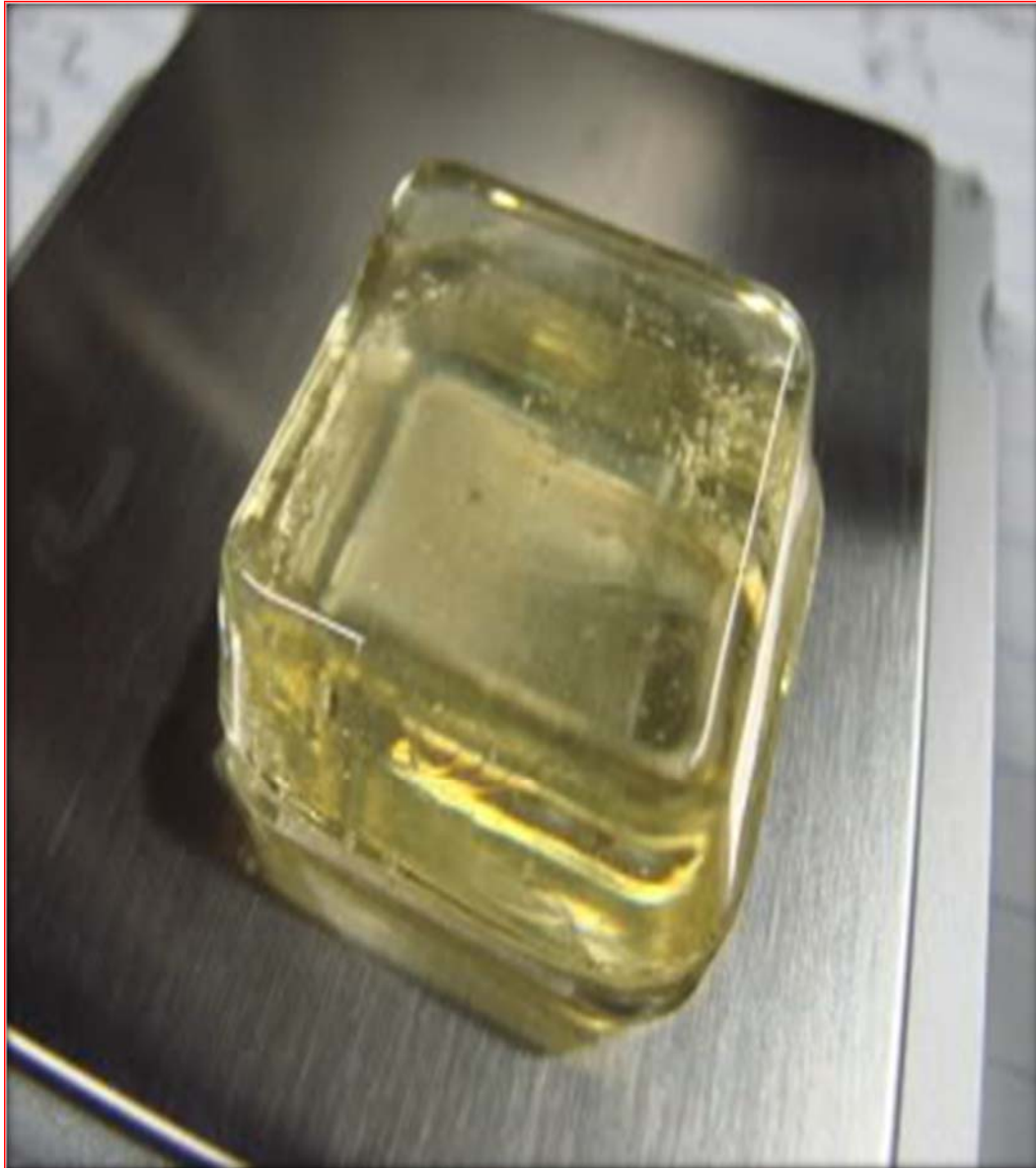
Λόγω του χαμηλού τους κόστους, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ευρείας κατανάλωσης. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αποτελούν οι μήτρες πολυαιθυλενίου (PE) και πολυστυρενίου (PS). Ως ενισχυτικά υλικά θερμοπλαστικών μητρών, χρησιμοποιούνται φθηνά υλικά (αμίαντος, μαρμαρυγίες, κ.α.), ώστε και το τελικό προϊόν να είναι χαμηλής τιμής.

(β) Θερμοσκληρυνόμενες: Χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου απαιτούνται καλύτερες μηχανικές ιδιότητες. Τα θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή παρουσιάζουν τρισδιάστατη δομή πλέγματος από πρωτογενείς ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των μοριακών αλυσίδων. Αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το πλήθος των διαμοριακών δεσμών καθιστώντας τα υλικά αυτά σκληρότερα και ψαθυρότερα. Τέτοιες μήτρες είναι:

(γ) Πολυεστερικές ρητίνες που ενισχύονται με ίνες γυαλιού.

(δ) Εποξειδικές ρητίνες με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 200°C, καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τις προηγούμενες και χρήση στη αεροναυπηγική.

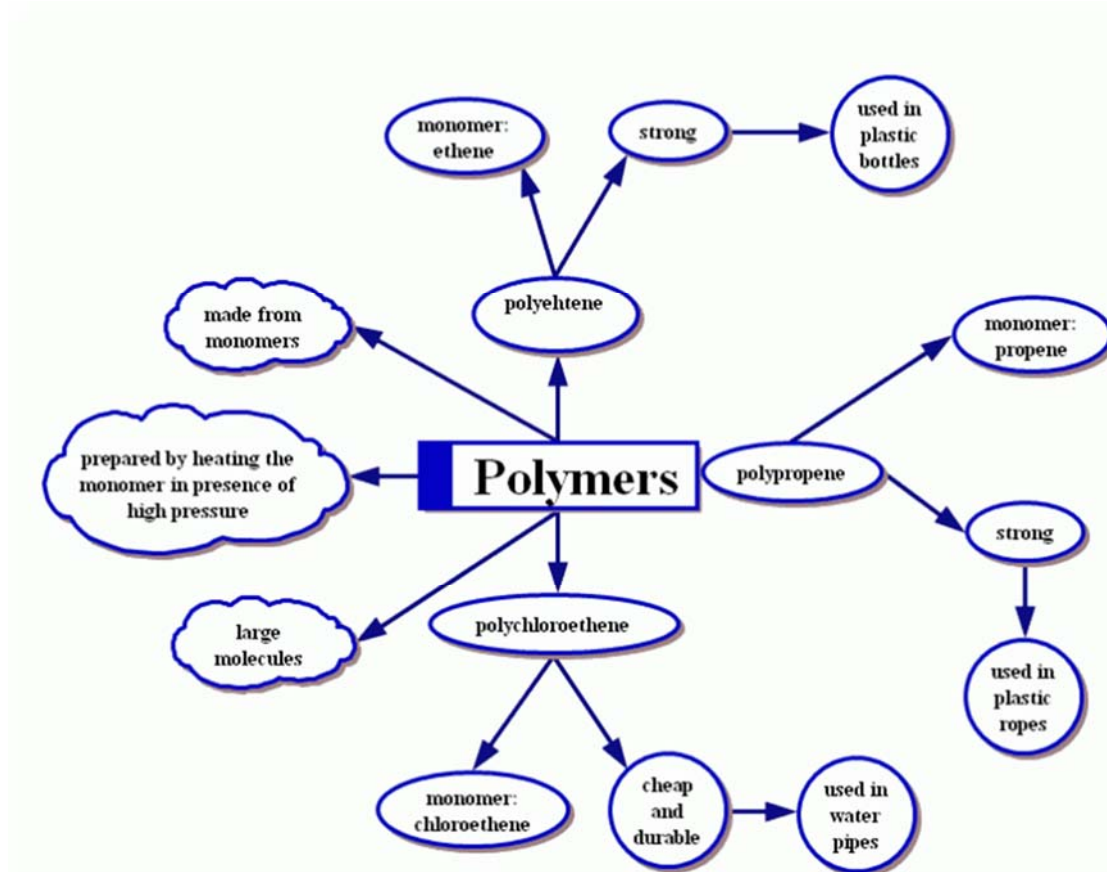
(ε) Φαινολικές ρητίνες, οι οποίες έχουν χαμηλή πλαστικότητα και μέτριες μηχανικές ιδιότητες. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους φτάνει τους 400°C.



Σχ.(1.5) Απεικόνιση μήτρας από εποξειδική ρητίνη

1.6.1 Πολυμερή

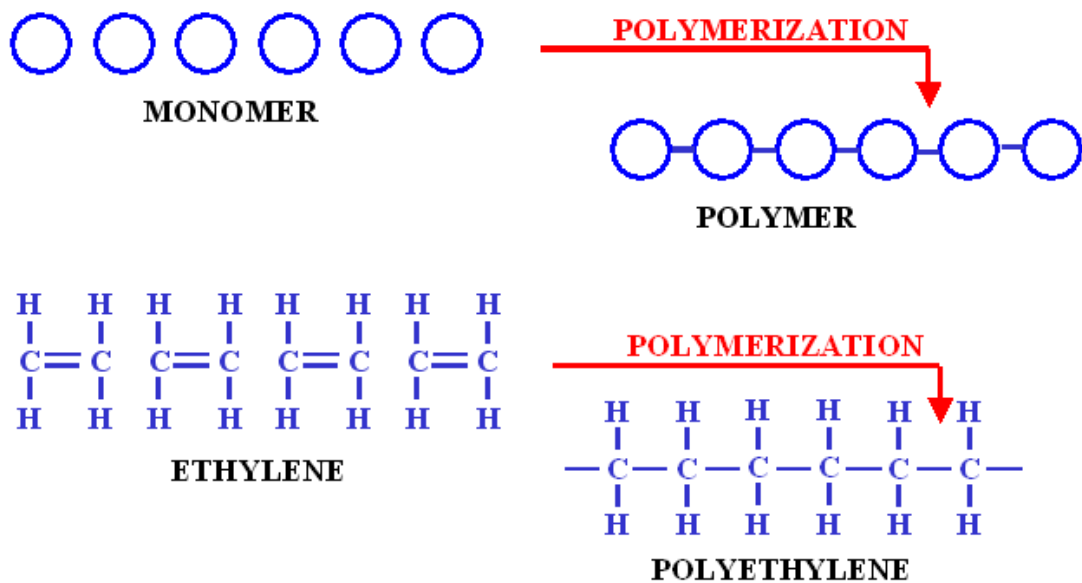
Δομή πολυμερών



ΟΡΙΣΜΟΙ

Μονομερές είναι απλή χημική ένωση από την οποία μπορεί να ληφθεί ένα πολυμερές μέσω μιας επαναλαμβανόμενης αντίδρασης.

Τα **πολυμερή** είναι φυσικά ή τεχνητά υλικά που αποτελούνται από μόρια μεγάλων διαστάσεων, τα μακρομόρια. Δομικά συστατικά των μακρομορίων είναι τα μονομερή, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν τη μακρομοριακή αλυσίδα των πολυμερών. Το επαναλαμβανόμενο μονομερές (A) είναι η δομική μονάδα που επαναλαμβάνεται σε όλη τη δομή του πολυμερούς. Το πολυμερές έχει την μορφή:



Σχ.(1.6) Μορφή πολυμερών

Πολυμερισμός

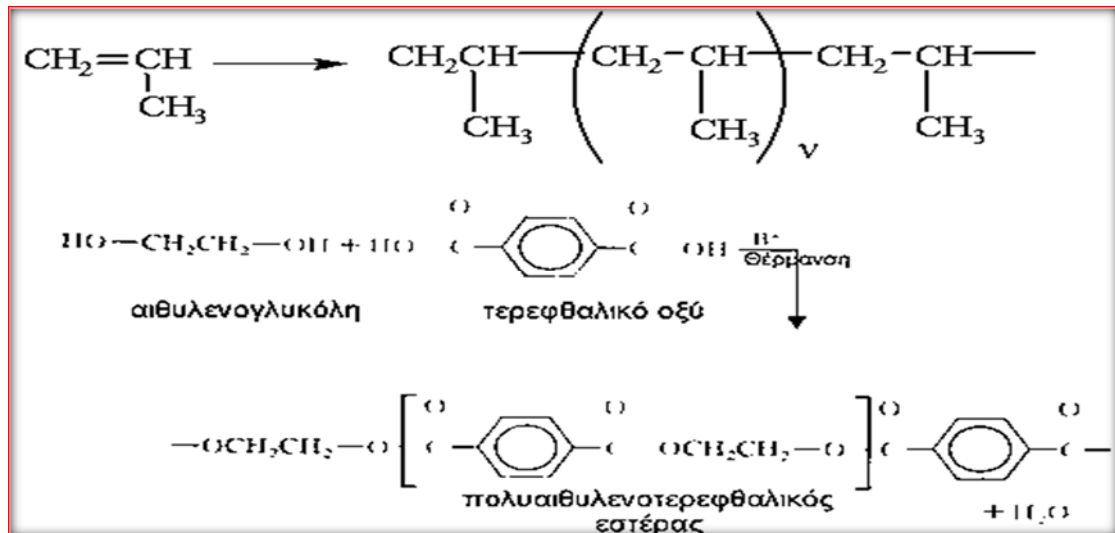
Είναι η επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση με την οποία τα μόρια ενός ή περισσοτέρων μονομερών ενώνονται προς σχηματισμό του μορίου του πολυμερούς.

Βαθμός πολυμερισμού

Είναι ο αριθμός δομικών μονάδων που συμμετέχουν στην δομή του μορίου του πολυμερούς (στην πολυμερική αλυσίδα). Συμβολίζεται με DP (degree of polymerization). Επειδή, ωστόσο σε ένα πολυμερές τα μήκη των αλυσίδων ποικίλουν, χρησιμοποιείται ο μέσος βαθμός πολυμερισμού DP μέσο. Τέλος ενώσεις με βαθμό πολυμερισμού ≤ 10 ονομάζονται ολιγομερή.

Μοριακό βάρος πολυμερούς

Είναι το γινόμενο του βαθμού πολυμερισμού επί το άθροισμα των ατομικών βαρών των στοιχείων της επαναλαμβανόμενης δομικής μονάδας. Το M.B. των περισσοτέρων βιομηχανικών πολυμερών κυμαίνεται από 10.000-1.000.000.

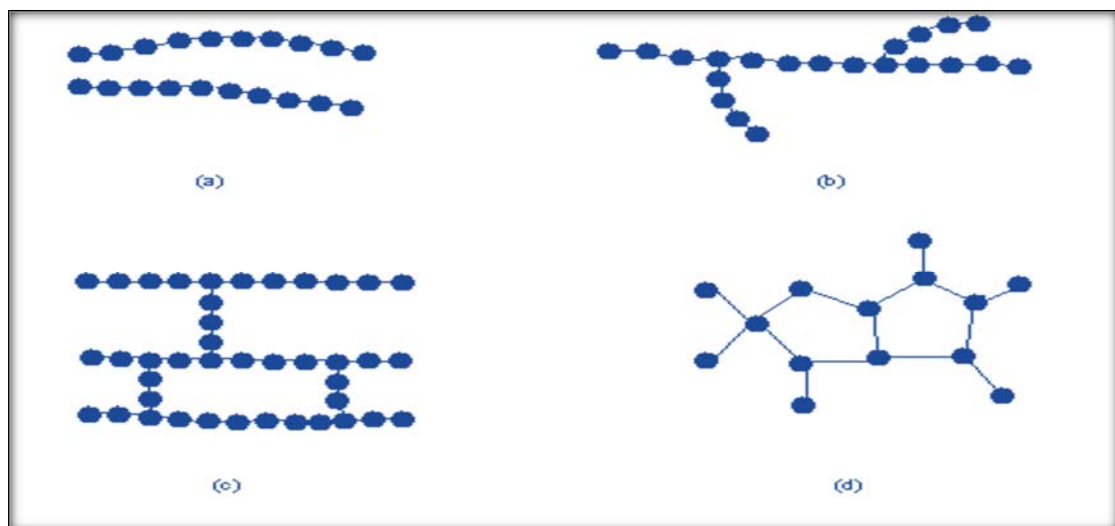


Σχ.(1.7) Πολυμερισμός συμπύκνωσης

Ταξινόμηση πολυμερών

Αρχικά υπάρχουν αρκετοί κριτήρια ταξινόμησης των πολυμερών, κάποια από τα οποία θα αναφέρουμε αμέσως:

- **A. Ανάλογα με την αρχιτεκτονική της πολυμερικής αλυσίδας:**



Σχ.(1.8) Τα είδη των πολυμερών

Όπως παρατηρούμε από την **εικόνα 1** υπάρχουν τέσσερα είδη αρχιτεκτονικής δομής της πολυμερικής αλυσίδας:

- Γραμμικό
- Διακλαδωμένο
- Διασταυρωμένα
- Δικτυωμένο

Γραμμικά (linear): είναι τα πολυμερή που τα μόρια τους έχουν την μορφή απλής αλυσίδας και αναπτύσσονται σε μία διάσταση του χώρου. Μεταξύ των αλυσίδων αναπτύσσονται δυνάμεις Van Der Waals. Τέτοια παραδείγματα γραμμικών πολυμερών είναι το πολυστυρένιο, το nylon, το πολυβινυλοχλωρίδιο και το πολυαιθυλένιο.

Διακλαδωμένα (branched): είναι τα πολυμερή που τα μόρια τους έχουν την μορφή κλάδου δέντρου, αποτελούνται από μία βασική αλυσίδα από την οποία αναπτύσσονται πλευρικές διακλαδώσεις που δεν ανήκουν φυσικά στην δομή του μονομερούς και αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις του χώρου. Η παρουσία πλευρικών αλυσίδων, ωστόσο, μειώνουν την πυκνότητα του πολυμερούς. Παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι το συμπολυμερές αιθυλενίου-εξενίου.

Διασταυρωμένα (crosslinked): είναι τα πολυμερή που τα μόρια τους αποτελούνται από αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους με διασταυρούμενες συνδέσεις σχηματίζοντας πλέγμα. Οι γειτονικές πλευρικές αλυσίδες, ωστόσο, ενώνονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Για παράδειγμα, εδώ θα μπορούσαμε να αναφέρουμε τους πολυεστέρες, τις πολυουρεθάνες κλπ.

Δικτυωμένα (network): ονομάζονται έτσι, διότι είναι τα πολυμερή που τα άτομα άνθρακα των ομάδων των μονομερών με τους τρεις ενεργούς ομοιοπολικούς δεσμούς που διαθέτουν, αναπτύσσονται στο τρισδιάστατο χώρο.

- **Β. Ανάλογα με το είδος των ατόμων που συμμετέχουν στην δομή της κύριας αλυσίδας:**

Ομοαλυσωτά: Η αλυσίδα τους αποτελείται από ένα είδος ατόμων:

π.χ. -A-A-A-A-A-A-A-

Ετεροαλυσωτά: Η αλυσίδα τους αποτελείται από περισσότερα είδη ατόμων:

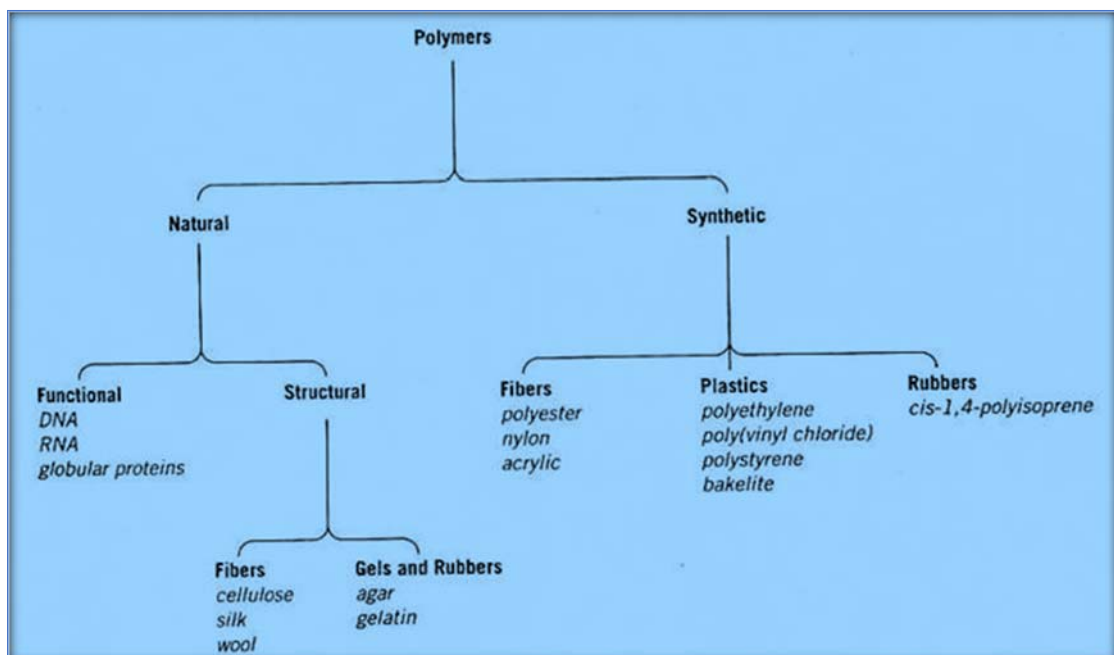
π.χ. -A-A-B-A-A-

- **Γ. Ανάλογα με την οργάνωση της κύριας αλυσίδας:**

Αυτό το κριτήριο σχετίζεται με το αν είναι ομοπολυμερή ή συμπολυμερή. Τα συμπολυμερή μπορεί να είναι τυχαία ή τυπικά, εναλασσόμενα, αδρομερή, και τέλος ενοφθαλμισμένα.

- **Δ. Ανάλογα με την προέλευση και την χημική σύσταση τους:**

Ένα πολυμερές μπορεί να είναι φυσικό, δηλαδή να λαμβάνεται απευθείας από την φύση (μαλλί, μετάξι). Επίσης μπορεί να είναι ημισυνθετικά που προκύπτουν από χημικό μετασχηματισμό φυσικών προϊόντων και τέλος τα συνθετικά που τα μονομερή που τα συνθέτουν δεν προέρχονται από την φύση.



Σχ.(1.9) Κατηγορίες πολυμερών

➤ **Ε. Ανάλογα με την χρήση τους :**

Υπάρχουν τα πολυμερή ευρείας χρήσης, τα οποία παράγονται σε υψηλά ποσοστά και είναι σχετικά φθηνά, έχοντας ωστόσο ευρεία χρήση. Έπειτα, υπάρχουν τα τεχνικά πολυμερή με αξιοσημείωτες μηχανικές ιδιότητες κατάλληλα για τμήματα μηχανών . Τέλος, χρησιμοποιούνται και τα προηγμένα πολυμερή με άριστες μηχανικές ιδιότητες και κατάλληλα για υψηλές θερμοκρασίες, πράγμα που τα καθιστά ακριβά και μόνο για ειδικές εφαρμογές.

➤ **ΣΤ. Ανάλογα με τις μηχανοθερμικές ιδιότητές τους:**

Λαμβάνοντας υπόψιν την μηχανική συμπεριφορά κατά την θέρμανση ,τα πολυμερή κατατάσσονται σε τρεις κατηγορίες [1]:

- ✚ Θερμοπλαστικά (thermoplastics)
- ✚ Ελαστομερή (elastomers)
- ✚ Θερμοσκληρυνόμενα (thermo sets)

Τα **θερμοπλαστικά** πολυμερή μετά την θέρμανση μαλακώνουν και μετατρέπονται σε ρευστά πράγμα που οφείλεται στην χαλάρωση των μοριακών δεσμών. Έτσι, μετά την επίδραση της θερμότητας και με την άσκηση της κατάλληλης υψηλής πίεσης μπορούν και μορφοποιούνται με σχετική ευκολία. Δομικά, τα θερμοπλαστικά πολυμερή αποτελούνται από γραμμικά μακρομόρια.

Τα **θερμοσκληρυνόμενα** πολυμερή κάτω από την επίδραση της θέρμανσης δεν μαλακώνουν αλλά σκληραίνουν μόνιμα όταν ψύχονται. Σε σχέση με τα θερμοπλαστικά θεωρούνται πολύ πιο σκληρά, ισχυρά, ψαθυρά, αλλά διακρίνονται από σταθερότητα διαστάσεων. Τυπικά θερμοσκληρυνόμενα πολυμερή είναι οι αμινοπλάστες, οι πολυεστέρες καθώς και οι εποξειδικές ρητίνες.

Τέλος, τα **ελαστομερή**, έχουν υπερελαστικότητα με αποτέλεσμα να μπορούν να υφίστανται μεγάλες παραμορφώσεις κατά την φόρτισή τους, αλλά εφόσον το φορτίο παύει να υφίσταται επανέρχονται στο αρχικό τους σχήμα. Το μέτρο ελαστικότητας Young (E) είναι αρκετά μικρό και παρατηρώντας την καμπύλη τάσεων – παραμορφώσεων, μπορούμε να διακρίνουμε ότι στην ελαστική περιοχή η σχέση δεν είναι γραμμική.

1.6.2 Γενικά στοιχεία δομής πολυμερών

Η δομή των πολυμερών καθορίζεται από αρκετούς παράγοντες, που καθορίζουν άλλοι την φυσική και άλλοι την χημική δομή των πολυμερών. Αρχικά, οφείλουμε να αναφέρουμε την σύσταση. Τα πολυμερή αποτελούνται κυρίως από άτομα άνθρακα και υδρογόνου και οι παράμετροι της σύστασης έχουν να κάνουν είτε με την σύσταση της πολυμερικής αλυσίδας είτε με των υποκαταστατών της, καθώς και με τον τρόπο σύνδεσης των αλυσίδων μεταξύ τους. Στην συνέχεια, τα πολυμερή χαρακτηρίζονται από χαμηλά σημεία τήξης, αλλά και ότι είναι μονωτές θερμότητας και ηλεκτρισμού πράγμα που τα καθιστά χρήσιμα για εφαρμογές ως θερμομονωτικά υλικά. Αυτό συμβαίνει διότι λόγω των ομοιοπολικών δεσμών των πολυμερών δεν επιτρέπουν ελεύθερο ηλεκτρικό φορτίο, άρα εμφανίζουν μεγάλη ειδική ηλεκτρική αντίσταση. Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο για τα πολυμερή είναι ότι έχουν χαμηλή πυκνότητα διότι τα C,H, εμφανίζουν μικρά ατομικά βάρη και η δομή τους είναι ανοιχτή. Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιων πολυμερών είναι τα θερμοπλαστικά. Όσο αφορά τα συνθετικά πολυμερή, χωρίζονται στα πολυμερή συμπύκνωσης και τα πολυμερή συνθήκης. Τα πρώτα προκύπτουν με αντίδραση δύο μορίων πολυμερών διαφορετικών ομάδων. Εδώ παρατηρούνται στην κύρια αλυσίδα και άλλα άτομα εκτός από αυτά του υδρογόνου και άνθρακα. Τα μεν δεύτερα, προκύπτουν από διαδοχικές αντιδράσεις πολυμερών μέχρι να προκύψει το τελικό πολυμερές. Εδώ, στην κύρια αλυσίδα παρατηρούνται μόνο άτομα άνθρακα. Τέλος τα συνηθέστερα μοριακά βάρη των πολυμερών υπολογίζονται από τον τύπο:

$$M_N = \sum_{i=1}^n f_i * M_i / \sum_{i=1}^n f_i \quad (1)$$



Σχ.(1.10) Κατανομή μοριακού βάρους του πολυμερούς

1.6.3 Πρόσθετα υλικά στα πολυμερή

Ήδη, από τις αρχές ανάπτυξης των πολυμερών στην βιομηχανία ήταν έντονη η επιθυμία των ανθρώπων για πρόσθετα στοιχεία στα πολυμερή με σκοπό την πρόσδοση χρήσιμων ιδιοτήτων και κατασκευή ακόμα καλύτερων σύνθετων υλικών. Ένα καλό παράδειγμα εδώ θα ήταν η τοποθέτηση ινών άνθρακα στους σκελετούς π.χ. ποδηλάτων με σκοπό την μείωση της μάζας. Σε αυτό το σημείο θα ήταν χρήσιμο να αναφέρουμε ότι τα πρόσθετα υλικά στα πολυμερή είναι αυτά που διασκορπίζονται μέσα στο πολυμερές, χωρίς όμως να αλλάζουνε την δομή του. Άρα είναι σωστό να πούμε ότι οι σκληρυντές ή οι καταλύτες εξαιρούνται αυτής της κατηγορίας.

Ταξινόμηση σύνθετων υλικών

Υλικά που τροποποιούν τις μηχανικές ιδιότητες

- Πλαστικοποιητές
- Εγκλείσματα
- Μέσα δυσκαμψίας

Υλικά που μειώνουν το κόστος

- Διαλύτες
- Κοκκώδη εγκλείσματα

Υλικά που βοηθούν την παραγωγή

- Σταθεροποιητές
- Λιπαντικά
- Θιξοτροπικά μέσα

Επίσης υπάρχουν και άλλες κατηγορίες σύνθετων υλικών που βελτιώνουν αρκετά και διάφορες άλλες ιδιότητες, όπως τις ιδιότητες επιφανείας και τις οπτικές ιδιότητες.

Ο μηχανισμός της ενισχυτικής δράσης των εγκλεισμάτων στα πολυμερή

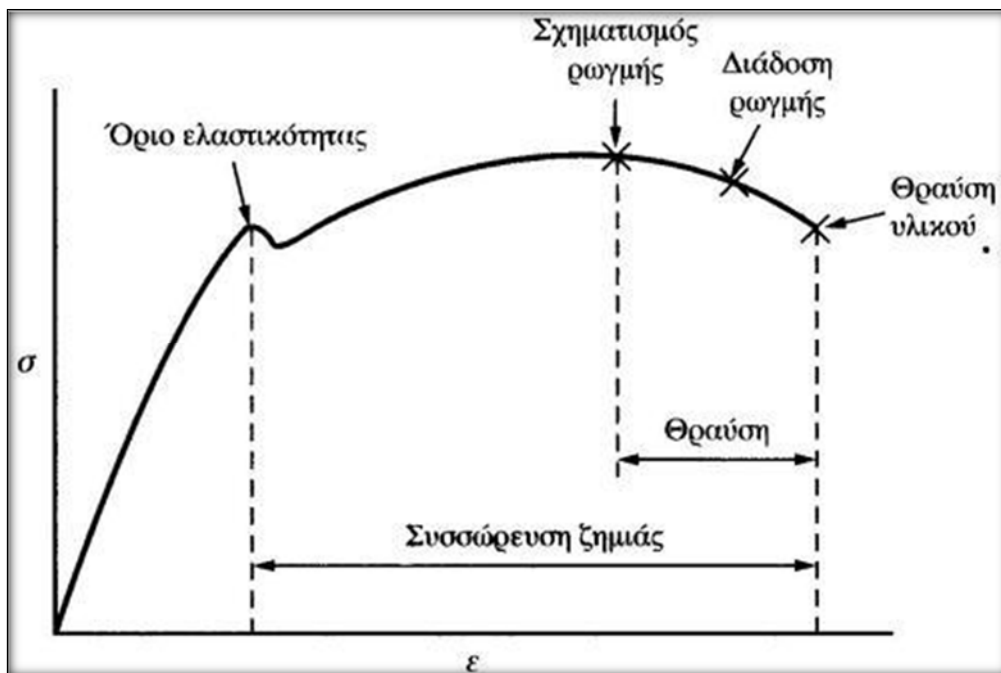
Το γεγονός ότι πολύ λεπτά σωματίδια ή ινώδη υλικά ενσωματώνονται στην μήτρα του πολυμερούς, είτε αυτό συνεπάγεται ανόργανη είτε οργανική φύση, συνδέεται άρρηκτα με κάποιες βασικές ιδιότητες του υλικού όπως: μηχανικές, θερμικές, ηλεκτρικές, αλλά αυτό που έχει την πλειστή σημασία, είναι η βελτίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Έτσι, όπως είναι λογικό τα εγκλείσματα δεν έχουν όλα την ίδια αποτελεσματικότητα, γι' αυτό τον λόγο διακρίνονται σε αδρανή, τα οποία δεν βελτιώνουν καθόλου τις ιδιότητες του υλικού μας, αλλά χρησιμοποιούνται μόνο για μείωση του κόστους ή ακόμα και αλλαγή χρωματισμού και φυσικά τα ενεργά, τα οποία με την σειρά τους είναι υπεύθυνα για ενίσχυση και αντοχή των ιδιοτήτων του εκάστοτε υλικού.

Στην συνέχεια, αν μελετήσουμε τα ενεργά εγκλείσματα, εύκολα διαπιστώνουμε ότι η δραστηριότητά τους έχει δύο σκέλη. Το πρώτο σκέλος έχει να κάνει με την **δομική δραστηριότητα** που εννοεί την ικανότητα του εγκλείσματος να επηρεάζει την δομή του πολυμερούς με τέτοιο τρόπο, ώστε να παρατηρούνται αλλαγές στο μέγεθος, το σχήμα αλλά και στην κατανομή των δομικών μονάδων. Το δεύτερο σκέλος έχει να κάνει με την **κινητική δραστηριότητα**, που εννοεί την ικανότητα του εγκλείσματος να παίζει ενεργό ρόλο στις θερμοδυναμικές παραμέτρους του σύνθετου υλικού.

Εδώ, αξίζει να σημειωθεί ότι η ενίσχυση του υλικού λόγω των ενεργών εγκλεισμάτων μπορεί να συσχετισθεί άμεσα με την **ενέργεια θραύσης w** του πολυμερούς, μετρώντας το εμβαδόν της επιφάνειας κάτω από την καμπύλη τάσεων–παραμορφώσεων και υπακούει στον τύπο:

$$W = \int_{L_0}^{L_b} \sigma dL \text{ από } L_0 \text{ μέχρι } L_b$$

όπου L_0 είναι το αρχικό μήκος του και L_b το μήκος του δοκιμίου στην θραύση, καθώς και σ είναι η επιβαλλόμενη τάση.



Σχ.(1.11) Ενέργεια θραύσης του υλικού

Η παρουσία των εγκλεισμάτων ωστόσο, συνοδευόμενη από την αύξηση της ενέργειας θραύσης ανά μονάδα όγκου, είναι από τα κύρια χαρακτηριστικά της ενισχυτικής δράσης των εγκλεισμάτων στα πολυμερή στην ελαστική κατάσταση. Έτσι, μπορούμε να κατατάξουμε τα εγκλείσματα σε ενεργά, αν και εφόσον, αυξάνουν την ενέργεια θραύσης και αδρανή εκείνα που δεν επιτυγχάνουν αύξηση. Εδώ, αξίζει να σημειωθεί ότι το μέγεθος είτε της αύξησης είτε της ελάττωσης της ενέργειας θραύσης, εξαρτάται αποκλειστικά από την φύση των εγκλεισμάτων.

Άλλος, εξίσου σημαντικός τρόπος ελέγχου της ενισχυτικής δράσης των εγκλεισμάτων, είναι η επίδρασή τους στην αντοχή των συνθέτων υλικών. Όπως είναι αναμενόμενο όμως, η αντοχή ενός σύνθετου υλικού καθορίζεται από πολλούς παράγοντες λόγω αλληλεπίδρασης μήτρας και εγκλεισμάτων. Και αυτό γιατί η διαφορετική δομή της ενδιάμεσης φάσης είναι σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες του συνθέτου υλικού. Η γενική διαπίστωση που προκύπτει ωστόσο, είναι ότι η αντοχή ενός σύνθετου υλικού αυξάνει ραγδαία με την περιεκτικότητα του εγκλείσματος. Υπάρχει ωστόσο, όπως είναι λογικό, κάποιο **όριο για το ποσό των εγκλεισμάτων**, έστω και θεωρητικό, που κάνει πιθανή την ύπαρξη ενδιάμεσης φάσης μεταξύ των σωματιδίων.

Τέλος, η ενίσχυση των πολυμερών με την προσθήκη λεπτών κοκκωδών σωματιδίων οφείλεται στον σχηματισμό ενός συνεχούς ενισχυτικού σκελετού ως αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των σωματιδίων μεταξύ τους. Όπως προαναφέρθηκε, η αντοχή ενός σύνθετου υλικού αυξάνει με την περιεκτικότητα σε έγκλεισμα, με άνω όριο περιεκτικότητας (βέλτιστη) εκείνη που προκαλεί

κορεσμό των κέντρων προσρόφησης μακρομορίων πάνω στην επιφάνεια του εγκλείσματος [2].

Θερμοκρασία τήξης-υαλώδους μετάπτωσης

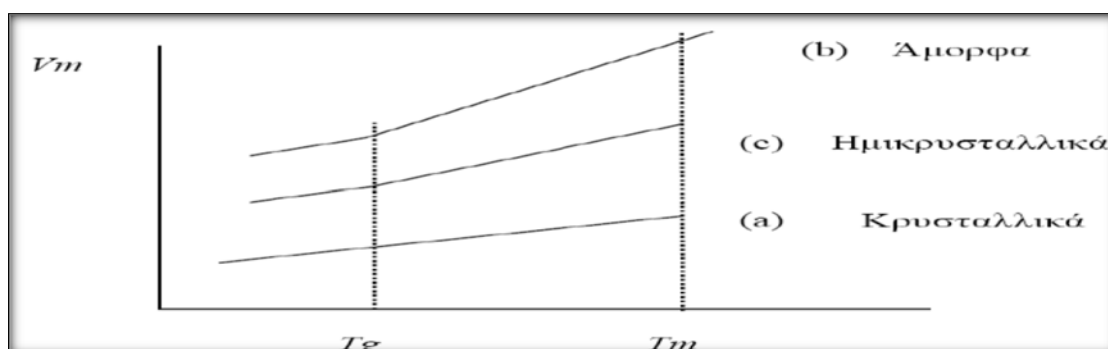
Υπάρχει μία κρίσιμη θερμοκρασία T_g πάνω από την οποία το πολυμερές αρχίζει και συμπεριφέρεται όλκιμα, ενώ κάτω από αυτή συμπεριφέρεται ως φαθυρό και εύθραυστο υλικό. Η θερμοκρασία αυτή ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (glass transition temperature). Κατά την ψύξη η T_g του πολυμερούς αντιστοιχεί στο σταδιακό μετασχηματισμό του από υγρό σε ελαστόμορφο υλικό και τελικά σε άκαμπτο. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης αυξάνει με την παρουσία πλευρικών ομάδων στο μόριο του πολυμερούς και με την ύπαρξη διπλών δεσμών και αρωματικών ομάδων στις αλυσίδες. Ένας ακόμη σημαντικός παράγοντας αύξησης της T_g είναι και η αύξηση του μοριακού βάρους. Επιλογικά, αξίζει να αναφέρουμε ότι οι δεσμοί διασταύρωσης ανεβάζουν το T_g διότι περιορίζουν την μοριακή κίνηση καθιστώντας το υλικό πιο άκαμπτο.

ΥΛΙΚΟ	Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (°C)	Θερμοκρασία τήξης (°C)
LDPE	-110	115
HDPE	-90	137
PP	-18	175
Nylon 6.6	57	165
PET	69	265
PVC	87	212
PS	100	240

Πίνακας 1.1 Θερμοκρασίες υαλώδους μετάπτωσης – τήξης για τα βασικότερα πολυμερή.

Ως θερμοκρασία τήξης T_m , μπορούμε να ορίσουμε την θερμοκρασία κατά την οποία ένα στερεό πολυμερές με τακτική δομή μοριακών αλυσίδων μετατρέπεται σε παχύρρευστο υγρό με τυχαία δομή. Η κρυσταλλικότητα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την θερμοκρασία τήξης. Όσο πιο μεγάλος είναι ο βαθμός κρυστάλλωσης σε ένα πολυμερές, τόσο περισσότερη ενέργεια απαιτείται για τον διαχωρισμό των μορίων, με αποτέλεσμα η T_m να αυξάνεται, γεγονός που μαρτυρά ότι τα άμορφα πολυμερή έχουν χαμηλότερες T_m .

Παρακάτω επισυνάπτεται το διάγραμμα του ειδικού όγκου V_m συναρτήσει της θερμοκρασίας [3].



Σχ.(1.12) Γραφική παράσταση ειδικού όγκου συναρτήσει της θερμοκρασίας κατά την ψύξη.

Από το διάγραμμα παρατηρούμε ότι για τα κρυσταλλικά υλικά υπάρχει συνεχής αλλαγή του ειδικού όγκου στην T_m . Για τα άμορφα υλικά ωστόσο, η καμπύλη είναι συνεχής μεν, με μία μικρή μείωση κλίσης δε στην T_g . Τέλος, για τα ημικρυσταλλικά υλικά η συμπεριφορά της καμπύλης θεωρείται ενδιάμεση.

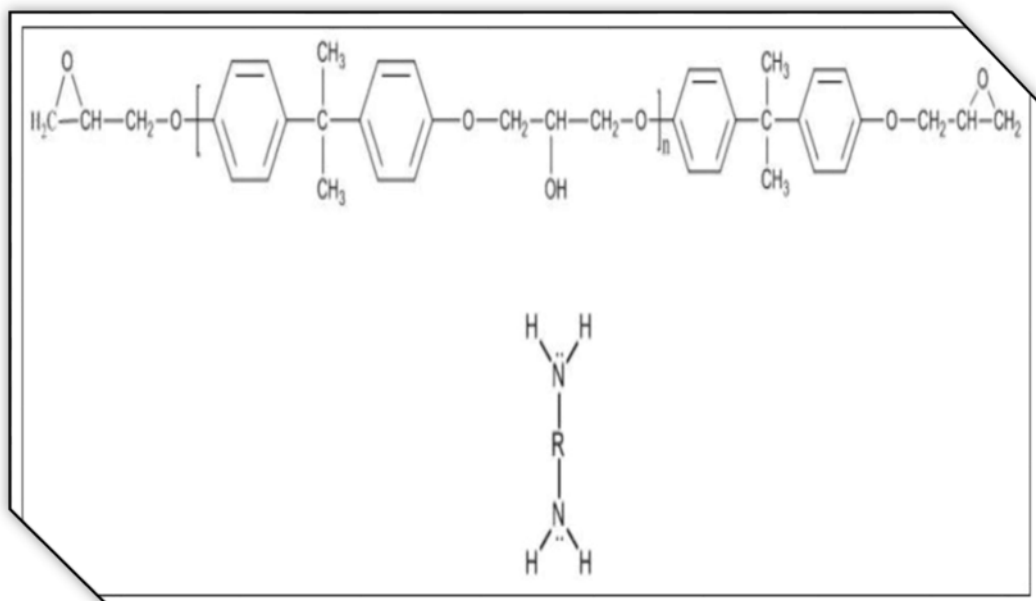
Ο ρυθμός ψύξης καθορίζει και το βαθμό κρυσταλλικότητας του πολυμερούς. Στα κρυσταλλικά πολυμερή, για παράδειγμα στην θερμοκρασία τήξης T_m , παρατηρείται αλλαγή φάσης από άμορφο σε κρυσταλλικό, καθώς το υλικό προλαβαίνει να σχηματίσει περιοδική δομή. Στα ημικρυσταλλικά, παρατηρείται μερική κρυστάλλωση στο σημείο τήξης. Αντιθέτως, στα άμορφα πολυμερή, το υλικό δεν προλαβαίνει να κρυσταλλωθεί κατά την ψύξη και μένει σε άμορφη κατάσταση με αποτέλεσμα την εμφάνιση μεταβολής στο ρυθμό μείωσης του ειδικού όγκου του πολυμερούς. Ωστόσο, σε περιπτώσεις που ενδέχεται να υπάρξει κρυστάλλωση του υλικού, παρατηρείται ασυνέχεια στον μοριακό όγκο κατά την θερμοκρασία τήξης. Αν δεν υπάρξει κρυστάλλωση, ο ρυθμός μεταβολής όγκου-μεταβολής δεν αλλάζει στην θερμοκρασία τήξης και η υγρή δομή παραμένει κάτω από την T_m . Αναφέρεται ότι οι απλές πολυμερικές αλυσίδες κρυσταλλώνονται αρκετά εύκολα [3]. Σε θερμοκρασίες μικρότερες του T_g , ένα πολυμερές μπορεί να βρίσκεται σε ημικρυσταλλική μορφή όπου οι κρυσταλλικές περιοχές βρίσκονται σε ισορροπία με άμορφες περιοχές ή και ακόμα καθαρά άμορφη υαλώδη κατάσταση. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες του T_g , οι άμορφες περιοχές είναι σε ρευστή κατάσταση [4]. Επιλογικά, αναφέρεται ότι η θερμοκρασία τήξης και υαλώδους μετάπτωσης καθορίζουν αντίστοιχα το ανώτερο και κατώτερο θερμοκρασιακό όριο για τις κατεργασίες των πολυμερών.

1.7.1 Ρητίνες

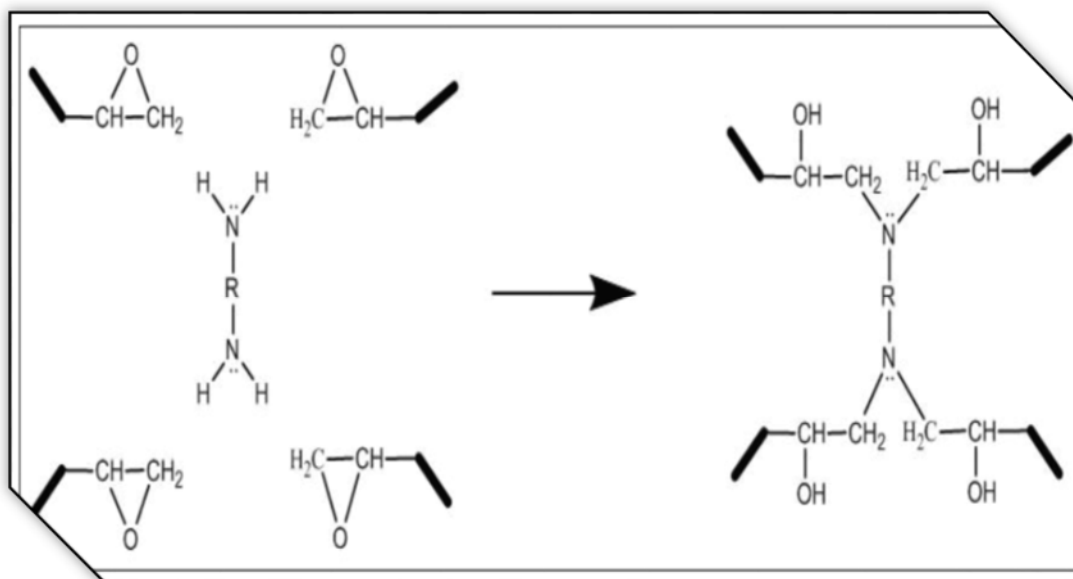
Γενικά: Η ιστορία των ρητινών ξεκινά από τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο, αλλά η εμπορική τους διαθεσιμότητα παίρνει σάρκα και οστά από το 1950 και έπειτα όπου οι εποξειδικές ρητίνες προσφέρουν υψηλή απόδοση σε μεγάλες θερμοκρασίες. Λόγω των ιδιοτήτων τους γίνονται ανάρπαστες στην βιομηχανία με την πλέον διαδεδομένη εφαρμογή τους ως μήτρες στα σύνθετα υλικά [5], πράγμα που θα αποτελέσει και αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Λίγα λόγια για τις εποξειδικές ρητίνες

Οι εποξειδικές ρητίνες ανήκουν στην οικογένεια των θερμοσκληρυνόμενων πολυμερών και χαρακτηρίζονται από την παρουσία του οξιρανικού δακτυλίου. Ανάλογα με τον αριθμό των δακτυλίων στο μόριο, οι εποξειδικές ρητίνες χωρίζονται σε διδραστικές και πολυδραστικές. Οι διδραστικές περιέχουν δύο οξιρανικούς δακτυλίους και οι πολυδραστικές τρεις ή περισσότερους. Ο οξιρανικός δακτύλιος αντιδρά με ένα ευρύ φάσμα άλλων οργανικών ενώσεων. Για την ένωση δύο μορίων στα άκρα των οποίων υπάρχει η συγκεκριμένη ομάδα, απαιτείται ένα τρίτο μόριο που χρησιμοποιείται σαν συνδετικός κρίκος, έτσι ώστε να ξεκινήσει η αντίδραση που οδηγεί στο σχηματισμό ενός τρισδιάστατου δικτύου. Το μόριο αυτό ονομάζεται σκληρυντής και τις περισσότερες φορές είναι κάποιος διδραστικός ανυδρίτης ή αρκετές φορές και αμίνη. Υπάρχουν και κάποιες φορές, ωστόσο, που χρησιμοποιούνται και κάποιες άλλες χημικές ουσίες σαν εκκινητές για την ομαλότερη διαδικασία της αντίδρασης. Στο εμπόριο, το μεγαλύτερο κομμάτι των ρητινών που κυκλοφορεί αποτελείται από μίγματα μακρομορίων που φέρουν στα άκρα τους τον οξιρανικό δακτύλιο [47], περιέχοντας επιπλέον και αρωματικούς δακτυλίους συνοδευόμενα από συστήματα σκληρυντών και εκκινητών. Χαρακτηριστικά παραδείγματα τέτοιων ρητινών ακολουθούν στο παρακάτω σχήμα.



Σχ.(1.13) Διδραστικό μόριο και εκκινητής (διαμίνη).



Σχ.(1.14) Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης διαμίνης με τους οξιρανικούς δακτυλίους μακρομορίων

1.7.2 Κατηγορίες Ρητινών

Τα πολυμερή, ανάλογα με την μορφή στην οποία διατίθενται για περαιτέρω επεξεργασία τους, διακρίνονται σε αρκετές κατηγορίες. Αρχικά, αξίζει να πούμε δύο λόγια για τις συνθετικές ρητίνες [1].

Συνθετικές ρητίνες: Είναι πρώτες ύλες χαμηλού μοριακού βάρους αποτελούμενες από μακρομοριακές ενώσεις σε υγρή κατάσταση. Ενίοτε, μπορεί να είναι και διαλυτά ή τηκόμενα στερεά. Ωστόσο, για να αποκτήσουν την απαιτούμενη αντοχή χρειάζονται την κατάλληλη επεξεργασία. **Οι δύο μεγάλες κατηγορίες που προκύπτουν από τις συνθετικές ρητίνες, είναι:**

- **Βασικές ύλες** για κόλλες, βερνίκια και επιχρίσματα υπό την μορφή διαλυμάτων ή γαλακτωμάτων που χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε πάσης φύσεως οικοδομικές εργασίες.
- **Τεχνικές ρητίνες** που χρησιμοποιούνται ως μέσα σύνδεσης για ξύλινες κατασκευές, δέρματα και ενδιάμεσα προϊόντα για την κυρίως επεξεργασία των πολυμερών, ενώ ταυτόχρονα με τα πρόσθετα διαμορφώνουν την πρώτη ύλη για την παραγωγή των τελικών προϊόντων του εμπορίου για πολυμερή με μορφοποίηση υπό θέρμανση και πίεση [1].

Στη συνέχεια θα αναφέρουμε τις τεχνητές ρητίνες που αποτελούνται από μία ευρεία συλλογή πολυμερών ,χωριζόμενες και αυτές με την σειρά τους σε δύο μεγάλες κατηγορίες.

1.7.3 Σκληρυνόμενες τεχνητές ρητίνες

- **Θερμοσκληρυνόμενες ρητίνες:** Είναι η κατηγορία ρητινών που σκληραίνουν μόνιμα κατά την διάρκεια του πολυμερισμού και της σκληρυνσής τους (curing). Παραδείγματα τέτοιων ρητινών είναι οι εποξειδικές (epoxy), οι φαινολικές (phenolic), οι βινυλεστερικές (vinylester) και τέλος οι πιο διάσημες οι πολυεστερικές ρητίνες που χρησιμοποιούνται ευρύτατα. Αυτών των ειδών οι ρητίνες αναμιγνύονται με φυσικές ρητίνες, όπως το κολοφώνιο ή λινέλαιο δίνουν πλείστα υλικά που διαλύονται μόνο στα έλαια. Χρησιμοποιούνται στην παρασκευή βερνικιών και χρωμάτων, κυρίως για εξωτερικές επιφάνειες και επιδεικνύουν εξαιρετική αντοχή στις καιρικές συνθήκες και την ταχεία ξήρανση [1].
- **Μονομερείς ρητίνες χυτεύσεως:** Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι το πολυμεθακρυλικό μεθύλιο.

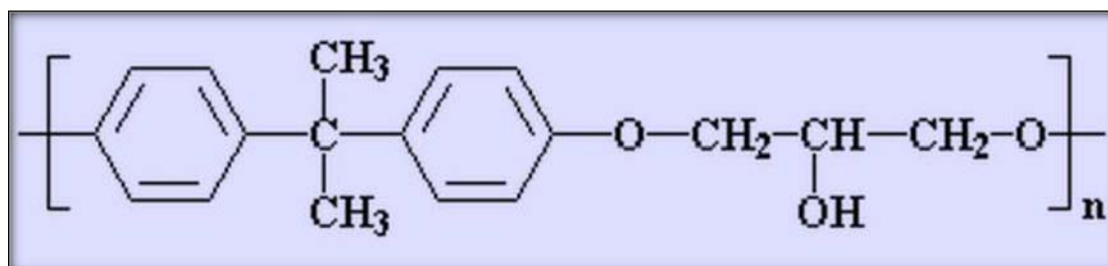
Ρητίνες για βερνίκια, μέσα διαποτίσεως και κόλλες

- **Θερμοπλαστικές ρητίνες:** Είναι διαλύματα που περιέχουν πηητικούς διαλύτες σε ποσοστό από 20-60% καθώς επίσης και αραιές υδατικές διασπορές. Τέτοιες ρητίνες είναι το πολυχλωριούχο βινύλιο, το πολυοξικό βινύλιο καθώς και η πολυβινυλική αλκοόλη.
- **Ρητίνες σκληρυνόμενες ως πλέγμα:** Ρητίνες αυτής της κατηγορίας είναι οι ρητίνες φορμόλης-ουρίας, οι οποίες διαλύονται σε οινόπνευμα και στους υδρογονάνθρακες, οι ακόρεστες πολυεστερικές ρητίνες, οι εποξειδικές ρητίνες, η πολυουρεθάνη. Τα βερνίκια προερχόμενα από αυτή την κατηγορία είναι άχρωμα και ανθεκτικά στο φως, έχουν υψηλή αντοχή στις καιρικές συνθήκες και ξηραίνονται ταχύτατα. Τέλος, η μεμβράνη που σχηματίζεται πάνω στην χρωματιζόμενη επιφάνεια, έχει υψηλή αντοχή [1] αλλά και αξιοσημείωτη σκληρότητα.

1.7.4 Εποξειδική ρητίνη

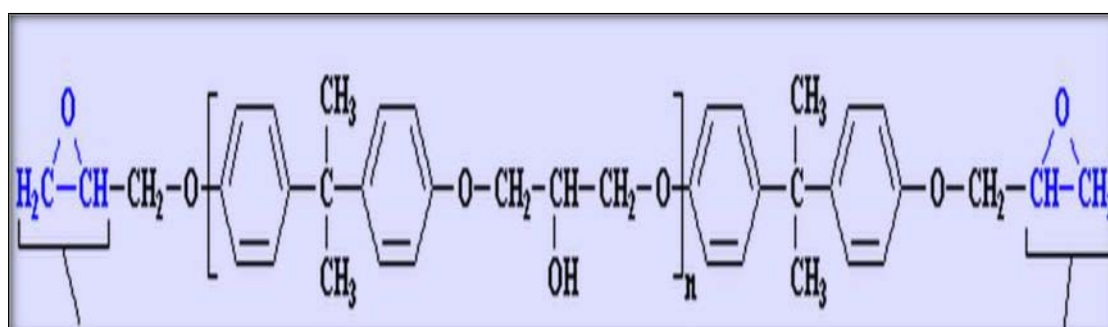
Εισαγωγικά σχόλια

Εποξειδικό ή πολυεποξειδικό είναι ένα θερμοσκληρυνόμενο πολυμερές. Οι εποξειδικές ρητίνες αποτελούνται από αλυσίδες που έχουν τουλάχιστον δύο επόξυ-ομάδες.



Σχ.(1.15) Δομή Εποξειδικής Ρητίνης.

Οι εποξειδικές ρητίνες μπορεί να βρίσκονται είτε σε ρευστή είτε σε στερεή κατάσταση από πλευράς σύστασης. Οι στερεές εποξειδικές ρητίνες είναι άκαμπτα άμορφα στερεά που μοιάζουν με γυαλί. Για να μελετήσουμε την δομή των εποξειδικών ρητινών αν και εφόσον εμπεριέχουν κάποιο πρόσθετο, όπως σκληρυντής ή πλαστικοποιητής, χρησιμοποιούμε την βοήθεια ηλεκτρονικών μικροσκοπίων και έτσι μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι οι ρητίνες αποτελούνται από μικρού μεγέθους μακρομόρια, τρισδιάστατα διακλαδωμένα δίκτυα ή συσσωματώματα, μέτριου μοριακού βάρους, τοποθετημένα σε ένα πλαίσιο από μόρια μικρού μοριακού βάρους [6,7].



Σχ.(1.16) Μορφή μη τροποποιημένης εποξειδικής ρητίνης.

1.7.5 Ιδιότητες υγρών εποξειδικών ρητινών

- Υπόκεινται σε μικρή συστολή κατά τον πολυμερισμό κατά την διάρκεια της επεξεργασίας τους, πράγμα που αποτελεί και ένα από τα μεγαλύτερα πλεονεκτήματα των εποξειδικών ρητινών [2,50] όπως θα δούμε και στην συνέχεια.
- Εξασφαλίζουν πρόσφυση σε υγρές και ξηρές επιφάνειες, ενώ στερεοποιούνται και κάτω από την επιφάνεια ύδατος. Η πρόσφυση επιτυγχάνεται πάνω σε δομικά υλικά, όπως στο σκυρόδεμα, το μάρμαρο την πέτρα και το ξύλο.
- Ανάλογα με την πολυπλοκότητα της εκάστοτε εφαρμογής, οι βασικές ιδιότητες των συγκεκριμένων ρητινών μπορούν να τροποποιούνται κατά βούληση, όπως η χρήση κάποιων πρόσθετων υλικών, κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την ποικιλία εφαρμογών τους.
- Εξαιρετική χημική σύσταση, άμεσα εξαρτώμενη του προσθέτου που χρησιμοποιείται, καθώς και αρκετά υψηλή αντίσταση στα καυστικά και στα οξέα.
- Διακρίνονται για την υψηλή αντοχή τους, την δυσθραυστότητά τους και το γεγονός ότι δεν έχουν όγκο κατά σκλήρυνση. Είναι μη διαβρωτικές και κατάλληλες για χρήση σε κατασκευές από οπλισμένο σκυρόδεμα ή ακόμα και δομικό χάλυβα.
- Μία από τις μεγαλύτερες δυνάμεις συγκόλλησης που έχουν διαπιστωθεί στην σύγχρονη τεχνολογία πλαστικών. Έχουν επίσης, άριστη ηλεκτρική μόνωση και γενικά υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Η επεξεργασία τους γίνεται εύκολα σε θερμοκρασιακά όρια από 5-150 βαθμούς κελσίου, εξαρτώμενο ωστόσο και από το πρόσθετο.
- Έχουν χαμηλή υγροσκοπικότητα και ικανοποιητική αντοχή στην επίδραση διαλύματος οξέων, βάσεων και πολλών οργανικών διαλυτών. Το ιξώδες τους, είναι χαμηλό με αποτέλεσμα να μπορούν να κατεργαστούν εύκολα.

1.7.6 Ιδιότητες στερεών εποξειδικών ρητινών

Σε σύγκριση με τις υγρές εποξειδικές ρητίνες, οι στερεές έχουν το πλεονέκτημα ότι η επεξεργασία τους καθίσταται πιο εύκολη, έχουν αρκετά ψηλότερη μηχανική αντοχή, υψηλότερη χημική αντίσταση και άριστο κολλώδες [6,7]. Επίσης, αυτό που χαρακτηρίζει τις στερεές εποξειδικές ρητίνες είναι η ισχυρότατη αντίσταση τριβής.

Εδώ, αξίζει να αναφέρουμε ότι λόγω των ιδιοτήτων των εποξειδικών ρητινών αναπτύχθηκαν ταχύτατα και η χρήση τους, έγινε ευρεία, σε σημείο που σχεδόν πάντοτε το ένα από τα προϊόντα που διαμορφώνουν ένα σύνθετο υλικό να είναι εποξειδική ρητίνη και σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται και μόνες τους.

1.7.7 Εφαρμογές εποξειδικών ρητινών

Με την εξέλιξη των εποξειδικών ρητινών, σε σημείο που η χρήση τους έγινε ευρεία, οι εποξειδικές ρητίνες βρήκαν εφαρμογές σε πολλούς τομείς:

- Στην βιομηχανία κατασκευής αεροσκαφών, πλοίων και αυτοκινήτων, όπου οι εποξειδικές ρητίνες χρησιμοποιούνται ως βασικό συγκολλητικό σε δόκιμα μέρη της ατράκτου αεροσκαφών, σε μεταλλικά και πλαστικά τμήματα σε βάρκες και αυτοκίνητα, επειδή έχουν τέλεια στεγανότητα υψηλή κλάσεως.
- Στις κατασκευές κτιρίων και αυτοκινητόδρομων, γενικότερα δηλαδή, ως βασικό συγκολλητικό σκυροδέματος και σε κατασκευές που έχουν απαιτήσεις για υψηλή χημική αντίσταση.
- Στην κατασκευή τριχών για πινέλα.
- Ως φυλλώδεις ρητίνες (laminated resins), για την κατασκευή πλαισίων και τελειωμάτων αεροσκαφών και πυραύλων.
- Συστήματα εποξυ-ρητινών που χρησιμοποιούνται σαν συγκολλητικά, επικαλυπτικά και σαν μέσα ενσωμάτωσης ηλεκτρικών εξαρτημάτων.
- Σαν διαλύματα επίστρωσης, που έχουν βασικό συστατικό την ρητίνη, που χρησιμεύουν για την συντήρηση και την κατασκευή τελειωμάτων, όπως τελειώματα αεροσκαφών, λιθοδομής. Επίσης, χρησιμοποιούνται για επαλείψεις κατασκευαστικού χάλυβα, πτυσσόμενων αγωγών και πλακών σκυροδέματος.

- Ως τυπικές εφαρμογές χυτών εποξυ-ρητινών αποτελούν οι κατασκευές ανθεκτικών σε χημικά αντλιών και σωλήνων, εργαλείων και μητρών, καθώς και ηλεκτρομαγνητικών μονωτικών ειδών.

Υπάρχουν επίσης, ρητίνες δύο συστατικών για επαλείψεις επιφανειών (wetcome). Οι επιφάνειες μπορεί να είναι υγρές ή στερεές. Η ξηρή επιφάνεια που σχηματίζουν έχει πυρανασχετικές ιδιότητες και έτσι εμποδίζουν την εξάπλωση της φωτιάς.

- Ο προορισμός αυτών των ρητινών είναι η υγρομόνωση, η προστασία και η διακόσμηση δαπέδων, τοίχων και ορόφων σε οικοδομικούς χώρους.
- Έχουν πλείστες εφαρμογές σε επιφάνειες σκυροδέματος, τσιμεντοκονιάματος, σοβάδων, τούβλων και ασφάλτου.
- Για την σύνδεση παλιού και νέου σκυροδέματος, κυρίως σε υγρές επιφάνειες.
- Για την προστασία κτιρίων από την διάβρωση και την διείσδυση της υγρασίας.
- Για την υγρομόνωση πισινών και δεξαμενών, υπόγειων χώρων και δαπέδων.

Σε αυτό το σημείο οφείλουμε να αναφέρουμε ότι το μεγαλύτερο μειονέκτημα των εποξυ-ρητινών είναι το υψηλότερο κόστος, το οποίο εξισορροπείται από την μεγάλη χρησιμότητά τους και τις πλείστες εφαρμογές που έχουν.

1.8 Επίδραση των εγκλεισμάτων στις ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών

1.8.1 Εισαγωγικά σχόλια

Τα εγκλείσματα είναι υλικά ανόργανης φύσης που χρησιμοποιούνται εντός της μήτρας των εποξειδικών ρητινών, έχουν πολύ μικρές διαστάσεις και μορφή πούδρας σκόνης με μέση διάμετρο 0,015μ. Όσο αυξάνει η κατ' όγκο περιεκτικότητα σε ένα έγκλεισμα, τόσο αυξάνει το ιξώδες και η ρητίνη μετατρέπεται από υγρό σε μια πιο στερεή μορφή. Τα εγκλείσματα είναι επίσης υπεύθυνα για το ιξώδες των ρητινών, ελαττώνουν το ποσοστό συστολής και το συντελεστή θερμικής διαστολής, ενώ ταυτόχρονα χρωματίζουν το σύνθετο. Επιπρόσθετα, τα εγκλείσματα πρέπει να είναι από χημικής άποψης ουδέτερα για να μην αντιδρούν με το μέσο σκλήρυνσης ή την ίδια την ρητίνη. Το βασικό πλεονέκτημα των εγκλεισμάτων είναι η μείωση του κόστους του συνθέτου με παράλληλο συνδυασμό καλύτερων ποιοτικών ιδιοτήτων. Ωστόσο, για βέλτιστα αποτελέσματα αξιοποίησης των εγκλεισμάτων, πρέπει να θερμαίνονται για την απομάκρυνση του αέρα και της υγρασίας, αν τυχόν υπάρχει, και έπειτα να τοποθετούνται σωστά μέσα στην ρητίνη, έπειτα από μία πλήρη ανάμιξη με το κατάλληλο μηχανήμα.

1.8.2 Ιδιότητες των εποξειδικών ρητινών

Η παρουσία των εγκλεισμάτων στις ρητίνες είναι πολύ σημαντική, διότι αυξάνει το μέτρο ελαστικότητας, ενώ αντίθετα η παραμόρφωση θραύσης ελαττώνεται και η μεταβολή αυτή είναι ανάλογη με την περιεκτικότητα της σε έγκλεισμα, αναλογικά πάντα με μετρήσεις σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος.

Ιξώδες: Τα εγκλείσματα αυξάνουν το ιξώδες των εποξειδικών ρητινών. Η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη με τα ινώδη και μικρότερη με τα κοκκώδη εγκλείσματα που θα αποτελέσουν και το αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Πρόσφυση: Τα εγκλείσματα ελαττώνουν το βαθμό συστολής και έτσι αυξάνουν την ικανότητα πρόσφυσης των εποξειδικών ρητινών με μεγάλη αποτελεσματικότητα.

Συστολή: Η συστολή κατά την διάρκεια της σκλήρυνσης της ρητίνης ελαττώνεται ανάλογα με την αύξηση της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα του συνθέτου υλικού. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η ρητίνη αντικαθίσταται τοπικά από υλικό που δεν εμφανίζει μεταβολή στις διαστάσεις του, σε αντίθεση με την καθαρή ρητίνη.

Αντοχή στην συμπίεση: Τα κοκκώδη εγκλείσματα αυξάνουν την αντοχή σε συμπίεση λόγω της δυσκαμψίας που προκαλούν.

Κάμψη: Τα κοκκώδη εγκλείσματα γενικά ελαττώνουν την αντοχή σε κάμψη και αυξάνουν το μέτρο ελαστικότητας σε κάμψη.

Θερμική αγωγιμότητα: Τα εγκλείσματα αυξάνουν την θερμική αγωγιμότητα των ρητινών, αν και μεγάλες περιεκτικότητες σε έγκλεισμα αυξάνουν την παρουσία φυσαλίδων αέρα μέσα στο σύνθετο υλικό. Με τα ινώδη μεταλλικά εγκλείσματα ωστόσο, αυξάνεται περισσότερο η θερμική αγωγιμότητα από ότι με τα κοκκώδη μεταλλικά εγκλείσματα.

Σκληρότητα επιφάνειας - Αντίσταση στην τριβή: Τα εγκλείσματα αυξάνουν την σκληρότητα της επιφάνειας του συνθέτου υλικού και την αντίσταση της τριβής.

Συμπεριφορά στην κρούση: Τα κοκκώδη εγκλείσματα επηρεάζουν την αντοχή σε κρούση των σκληρυνόμενων εποξειδικών ρητινών σε βαθμό που ποικίλει ανάλογα με τον τύπο του εγκλείσματος, τον τύπο της ρητίνης και το είδος της δοκιμής κρούσης. Γενικά τόσο τα κοκκώδη όσο και τα ινώδη εγκλείσματα ενισχύουν την αντοχή των ρητινών σε κρούση.

Θερμική σταθερότητα: Ενισχύεται με την παρουσία εγκλεισμάτων. Με τον όρο θερμική σταθερότητα, εννοούμε την κατάσταση του σύνθετου όταν δεν παρατηρούνται αλλοιώσεις στην δομή του συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Ειδική πυκνότητα: Τα εγκλείσματα που στην πλειοψηφία τους έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από την ρητίνη, αυξάνουν την πυκνότητα των σύνθετων υλικών ανάλογα με την κατ' όγκο περιεκτικότητά τους. Έτσι Παρουσία των εγκλεισμάτων μειώνει αισθητά το κόστος σύνθετου υλικού.

Αντοχή σε χημικά αντιδραστήρια και σε διάβρωση: Μερικά εγκλείσματα όπως π.χ. το ανθρακικό ασβέστιο μειώνουν την αντοχή των ρητινών σε οξέα, ενώ άλλα, όπως το αλουμίνιο μειώνουν την αντοχή αυτή σε υγρασία. Τα εγκλείσματα γενικά μειώνουν την ταχύτητα διάχυσης του νερού στα σύνθετα υλικά. Τα εγκλείσματα επίσης συμμετέχουν στην διάβρωση των πολυμερών στην επαφή τους με τα μέταλλα. Ιόντα που υπάρχουν στη στερεοποιημένη μήτρα μπορούν να μεταφέρουν γαλβανικά ρεύματα και να ενισχύουν τη διάβρωση. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της αγωγιμότητας του σύνθετου, λόγω της ικανότητας των εγκλεισμάτων να απελευθερώνουν ιόντα.



Σχ.(1.17) Διάφορα υλικά με βάση την εποξειδική ρητίνη.

Κεφάλαιο 2^ο : Μηχανικές Ιδιότητες των Σύνθετων Υλικών

2.1 Παράμετροι που χαρακτηρίζουν την μηχανική συμπεριφορά των υλικών

2.1.1 Ελαστικές σταθερές (ν,Ε)

Από την Αντοχή των Υλικών γνωρίζουμε ότι ένα σύνθετο υλικό μπορεί συνήθως να καταπονηθεί με τρεις διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με την παραμόρφωση που τείνει να επιφέρει η επιβαλλόμενη τάση (Σχ.2.1). Έτσι αναφέρεται ενδεικτικά η εφελκυστική καταπόνηση (**εφελκυσμός**), η θλιπτική καταπόνηση (**θλίψη**) και η διατμητική καταπόνηση (**διάτμηση** ή **στρέψη**).

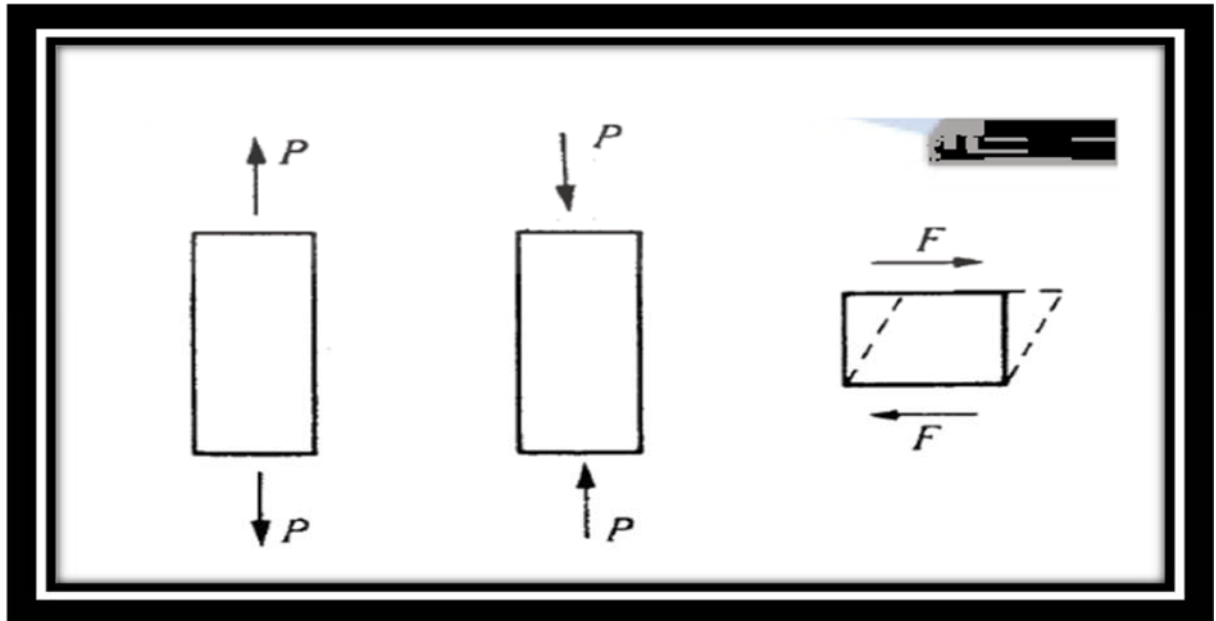
Τα περισσότερα εξαρτήματα ή στοιχεία μηχανών καταπονούνται σε πιο σύνθετες καταπονήσεις που αναλύονται σε απλούστερες. Όταν η τάση διατηρηθεί κάτω από μία κρίσιμη τιμή (όριο ελαστικότητας) επιφέρει ελαστικές παραμορφώσεις, που εξαλείφονται με την απομάκρυνση της δύναμης. Σε ατομικό επίπεδο οι εν λόγω τάσεις προκαλούν επιμήκυνση ή συμπίεση των ατομικών δεσμών, οι οποίες αντιστοιχούν στις παραμορφώσεις ελατηρίου (Σχ.2.2).

Η τάση που προκαλεί μία τέτοια αντιστρεπτή (ελαστική) παραμόρφωση ακολουθεί το Νόμο του Hooke:

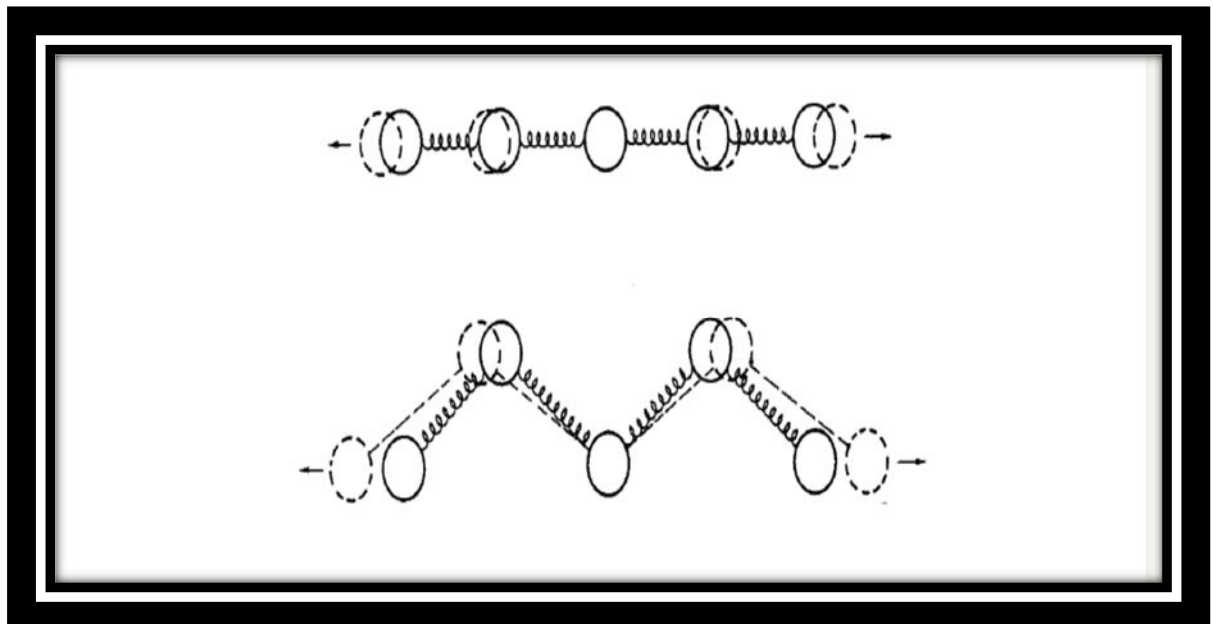
$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

όπου **E** το μέτρο ελαστικότητας (Young) του υλικού.

Η σχέση αυτή είναι γραμμική και γι' αυτό τα υλικά για τα οποία ισχύει ονομάζονται και γραμμικά.



Σχ.(2.1) Βασικές μηχανικές καταπονήσεις: εφελκυσμός, θλίψη, διάτμηση.

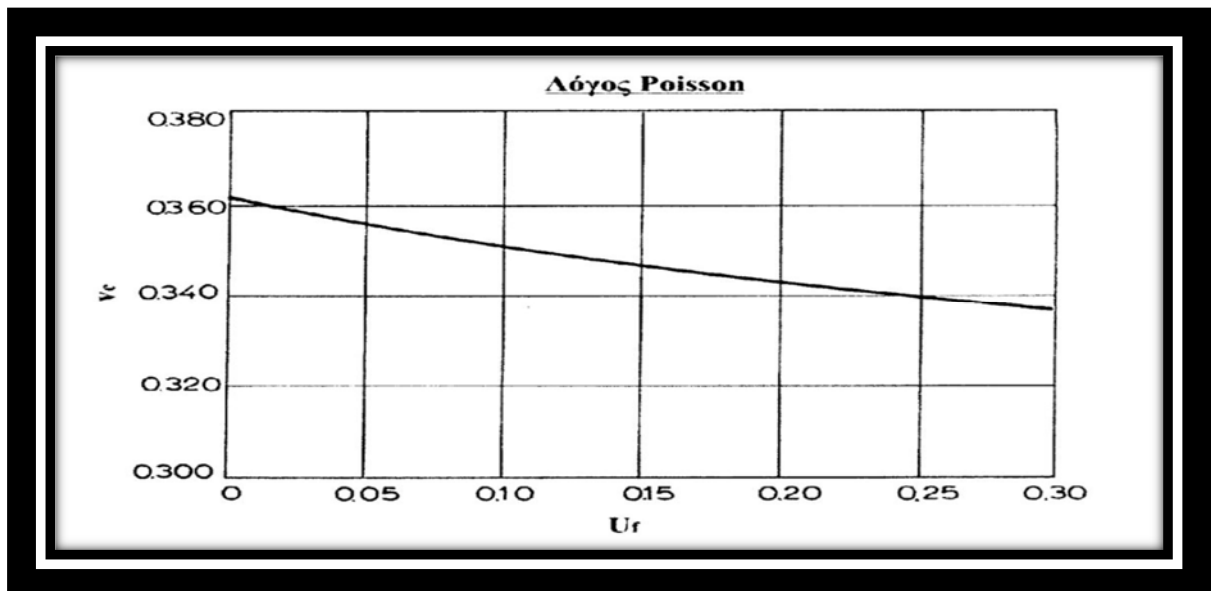


Σχ.(2.2) Σχηματική αναπαράσταση της ελαστικής μηχανικής καταπόνησης σε ατομική κλίμακα.

Σε ένα μακροσκοπικό στερεό η επιβολή εφελκυστικής καταπόνησης δεν οδηγεί μόνο σε παραμορφώσεις κατά τη διεύθυνση της τάσης, αλλά και κάθετα προς αυτήν. Όταν η επιβαλλόμενη τάση τείνει να επιμηκύνει το υλικό (κατά τη διεύθυνση x), είναι λογικό να μεταβάλλεται το πλάτος (y) και το πάχος (z) του υλικού. Ο λόγος της επιμέρους παραμόρφωσης ως προς αυτή κατά τη διεύθυνση της τάσης λέγεται λόγος Poisson (ν):

$$\nu = -\varepsilon_y / \varepsilon_x = -\varepsilon_z / \varepsilon_x$$

Το (-) πρόσημο τίθεται για να εξασφαλίσει τις θετικές τιμές του λόγου Poisson, ο οποίος έχει συνήθως τιμή ίση προς $1/3$ για τα μεταλλικά υλικά. Η γραφική παράσταση του λόγου Poisson για τα σύνθετα υλικά συναρτήσει της περιεκτικότητας των εγκλεισμάτων φαίνεται στο σχήμα 2.3 που ακολουθεί:



Σχ. (2.3) Λόγος Poisson.

Ο λόγος του Poisson εκφράζεται με ένα θετικό αριθμό, ο οποίος πάντοτε είναι μικρότερος από $1/2$. Ο λόγος αυτός για όλα τα υλικά παίρνει οριακά την τιμή $1/2$ όταν αυτά δεν καταπονούνται με φορτία μέσα στην ελαστική, στην περιοχή δηλαδή όπου ισχύει ο νόμος του Hooke, αλλά με φορτία μεγαλύτερα, που βρίσκονται δηλαδή στην πλαστική περιοχή.

Η παράμετρος $\Delta V/V$ (ανηγμένη μεταβολή του όγκου ή μέτρο διογκώσεως) σχετίζεται με το λόγο του Poisson [8], με βάση τη σχέση:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{1-2\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)$$

όπου $P=(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)/3$ είναι η υδροστατική συνιστώσα των τάσεων.

2.2 Δυναμικά μέτρα ελαστικότητας

Τα ιξωδοελαστικά, καθώς γενικότερα τα σύνθετα υλικά, χρησιμοποιούνται ευρέως σαν κατασκευαστικά υλικά. Έτσι, όπως είναι κατανοητό κρίνεται απαραίτητος ο έλεγχος των υλικών αυτών πριν την σχεδίαση του τελικού προϊόντος. Οι συνηθέστεροι εξ' αυτών των ελέγχων, είναι:

- ✚ Μετρήσεις ερπυσμού
- ✚ Μετρήσεις χαλάρωσης τάσεων
- ✚ Μετρήσεις δυναμομηχανικής φόρτισης

Με την βοήθεια αυτών των μετρήσεων συλλέγουμε όλα τα δεδομένα που χρειαζόμαστε για να συσχετίσουμε την τάση, την ανηγμένη παραμόρφωση, την θερμοκρασία και τον χρόνο με σκοπό την χάραξη των διαγραμμάτων και την περαιτέρω μελέτη των εκάστοτε υλικών. Ας δούμε παρακάτω μία από τις σημαντικότερες μετρήσεις ελέγχου των υλικών που δεν είναι άλλη από την δυναμομηχανική φόρτιση.

2.2.1 Δυναμομηχανική φόρτιση

Η δυναμομηχανική φόρτιση μας βοηθάει να αναλύσουμε την απόκριση των υλικών, παρέχοντας μας όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για να μπορέσουμε να διαχωρίσουμε την ιξώδη από την ελαστική απόκριση των σύνθετων υλικών. Εδώ, αξίζει να σημειώσουμε ότι τα διαγράμματα που κατασκευάζουμε από τις μετρήσεις της δυναμομηχανικής φόρτισης, χρησιμοποιούμε την τάση ή την παραμόρφωση στον ένα άξονα και είναι αρμονικές συναρτήσεις της γωνιακής

ταχύτητας ω και όχι συναρτήσεις βήματος. Έτσι, όπως γίνεται αντιληπτό, μετά από ένα τέτοιο πείραμα και τα δυναμικά μέτρα ελαστικότητας των υλικών θα προκύψουν και αυτά συναρτήσει του ω .

Η μελέτη των δυναμικών πειραμάτων, όπως είναι προφανές είναι πολύ σημαντική για να κατανοήσουμε την συμπεριφορά των υλικών όταν καταπονούνται από περιοδικά μεταβαλλόμενες δυνάμεις και γενικά όταν η προκύπτουσα παραμόρφωση είναι ημιτονοειδείς συναρτήσεις του χρόνου από την επιβαλλόμενη δύναμη. Έτσι από τα δυναμικά πειράματα μπορούμε να υπολογίσουμε **το ελαστικό μέτρο** καθώς επίσης και την μηχανική απόσβεση (mechanical damping).

Το ελαστικό μέτρο θα μπορούσε να είναι μέτρο διατμήσεως, μέτρο διογκώσεως ακόμα και μέτρο εφελκυσμού, ανάλογα με το πείραμα. Όσο για την μηχανική απόσβεση, μας παρέχει πληροφορίες για το μέτρο της ενέργειας που δαπανάται υπό την μορφή θερμότητας κατά την παραμόρφωση του υλικού.

Έτσι, μετά την διεξαγωγή των πειραμάτων μπορούμε να κατατάξουμε τα υλικά σε τρεις μεγάλες κατηγορίες, ανάλογα πάντοτε με την φύση της απόκρισης τους:

- ❖ **Τέλεια ελαστικά σώματα:** Τα υλικά αυτά δεν παρουσιάζουν καθόλου μηχανική απόσβεση. Ωστόσο, υπάρχουν και τα σχεδόν τέλεια ελαστικά σώματα τα οποία αποθηκεύουν δυναμική ενέργεια καθώς παραμορφώνονται. Η ενέργεια αυτή μετατρέπεται σε κινητική μετά την απομάκρυνση του εξωτερικού φορτίου και το σώμα επανέρχεται πλήρως στις αρχικές του διαστάσεις.
- ❖ **Ιξώδη ρευστά σώματα:** Σε αυτή την κατηγορία, τα ιξώδη ρευστά σώματα (viscous liquids), αποθηκεύουν όλη την ενέργεια που χρησιμοποιήθηκε για την παραμόρφωσή τους, η οποία μετατρέπεται σε θερμότητα. Το αποτέλεσμα είναι η μεγάλη δυναμική απόσβεση που παρουσιάζουν αυτά τα ρευστά εφόσον δεν έχουν την ικανότητα αποθήκευσης δυναμικής ενέργειας.
- ❖ **Βισκοελαστικά σώματα:** Αυτή η κατηγορία παρουσιάζει την ενδιάμεση συμπεριφορά των δύο παραπάνω κατηγοριών, με μέρος της ενέργειας να αποθηκεύεται υπό μορφή δυναμικής ενέργειας και η υπόλοιπη να μετατρέπεται σε θερμότητα. Έτσι, τα βισκοελαστικά σώματα, παρουσιάζουν μηχανική απόσβεση λόγω της ενέργειας που χάνεται υπό μορφή θερμότητας. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτής της κατηγορίας είναι τα υψηλά πολυμερή.

Το πεδίο των δυναμικών μετρήσεων είναι σχετικά νέο, αλλά ήδη έχει καταστεί μία από τις πλέον σημαντικές τεχνικές τόσο από πρακτική, όσο και από επιστημονική άποψη. Με τη βοήθεια των δυναμικών πειραμάτων, μπορούμε να μετρήσουμε τη μεταβολή των δυναμικών ιδιοτήτων των υλικών, τόσο με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, όσο και με τη μεταβολή της συχνότητας της φορτίσεως. Άλλωστε το μέτρο ελαστικότητας ή η ακαμψία (stiffness) ενός υλικού κάτω από συνθήκες λειτουργίας, είναι τα απαραίτητα στοιχεία για οποιαδήποτε κατασκευαστική εφαρμογή.

Τα δυναμικά πειράματα πλεονεκτούν έναντι των υπολοίπων μηχανικών πειραμάτων, καθώς καλύπτουν ευρύ φάσμα θερμοκρασιών σε μικρό χρονικό διάστημα και από τα αποτελέσματα τους μπορούμε να προβλέψουμε τη συμπεριφορά του υλικού, ενώ ταυτόχρονα, μπορούμε να υπολογίσουμε και άλλες μηχανικές ιδιότητες εκτός των δυναμικών.

Επιπλέον, τα δυναμικά πειράματα χρησιμεύουν στη μελέτη της μοριακής δομής των πολυμερών. Οι δυναμικές ιδιότητες είναι πολύ ευαίσθητες στις μεταβατικές θερμοκρασίες (glass transitions), την κρυσταλλικότητα, το είδος των χημικών δεσμών, τη συσσωμάτωση των μακρομορίων (molecular aggregation) και τα άλλα χαρακτηριστικά της μοριακής δομής των πολυμερικών αλυσίδων (polymer chains), καθώς και στη μορφολογία των πολυμερών. Τέλος τα δυναμικά πειράματα χρησιμεύουν στην ανάλυση της χημικής σύνθεσης των πολυμερών.

Τα δυναμικά πειράματα πρέπει να εκτελούνται σε ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και συχνοτήτων. Βέβαια, χρήσιμες πληροφορίες μπορούμε να λάβουμε ακόμα και στην περίπτωση όπου μετρούμε τα δυναμικά μέτρα και τη μηχανική απόσβεση διατηρώντας τη συχνότητα σταθερή και μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία. Στην περίπτωση που διατηρούμε τη συχνότητα σταθερή, είναι προτιμότερο η συχνότητα αυτή να είναι χαμηλή, της τάξης του 1 Hz, δεδομένου ότι τα δυναμικά μεγέθη που μετρώνται σε αυτές τις συχνότητες, μπορούν να συγκριθούν με τα αντίστοιχα στατικά μεγέθη.

2.2.2 Δυναμομηχανικές μετρήσεις

Είναι γνωστό ότι τα περισσότερα στερεά όταν υπόκεινται σε παραμόρφωση υπακούουν στο νόμο του Hooke:

$$\sigma = E * \varepsilon$$

Υποθέτοντας ότι υποβάλουμε το υλικό σε ημιτονοειδή φόρτιση, τότε και η προκύπτουσα ανηγμένη παραμόρφωση θα είναι ημιτονοειδούς μορφής, της ίδιας μάλιστα συχνότητας με διαφορά φάσης δ . Οπότε αν:

$$\sigma = \sigma_0 * \eta \mu(\omega t), \text{ τότε και}$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 * \eta \mu(\omega t - \delta), \text{ όπου}$$

- ❖ σ_0 = το πλάτος της τάσης
- ❖ $\omega = 2\pi f$, το πλάτος ταλάντωσης
- ❖ f = η συχνότητα ταλαντώσεων
- ❖ t = χρόνος

Στην περίπτωση των δυναμικών πειραμάτων, τόσο η τάση όσο και η παραμόρφωση περιγράφονται από τα αντίστοιχα μιγαδικά μεγέθη, ως εξής:

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{j\omega t}$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{j(\omega t - \delta)}$$

οπότε μπορούμε να ορίσουμε το μιγαδικό μέτρο **ελαστικότητας E^*** ως εξής:

$$E^* = E' + iE'' = \sigma^* / \varepsilon^*$$

και αντικαθιστώντας τα σ^* και ε^* από τους παραπάνω τύπους θα πάρουμε τελικά:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta$$

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta$$

Στις παραπάνω σχέσεις, το E' που είναι το πραγματικό μέρος του μιγαδικού μέτρου ελαστικότητας ονομάζεται δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, ενώ το E'' που είναι το φανταστικό μέρος του μιγαδικού μέτρου ελαστικότητας, ονομάζεται μέτρο απωλειών. Η τάση που δεν βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, αναλύεται σε δύο συνιστώσες, η μία βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση και η άλλη διαφέρει από αυτήν κατά φάση $\pi/2$. Έτσι μπορούμε να έχουμε έναν ποιοτικό προσδιορισμό των E' και E'' .

2.2.3 Δυναμικό μέτρο Ελαστικότητας E' (Μέτρο Αποθηκεύσεως)

Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E' είναι το πραγματικό μέρος του μιγαδικού μέτρου ελαστικότητας. Ισούται δε, με το λόγο μεταξύ του μέρους της τάσης που βρίσκεται σε φάση με την παραμόρφωση, προς την τιμή αυτής της παραμόρφωσης.

Το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας εκφράζει την ποσότητα της ενέργειας που λαμβάνεται και που εκλύεται από μία μονάδα κάποιου όγκου ενός σώματος σε διάρκεια μιας περιόδου. Για ταλαντώσεις σταθερού πλάτους η τιμή του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E' αυξάνει (ή μένει σταθερή) με κάθε αντίστοιχη αύξηση της συχνότητας.

2.2.4 Μέτρο Απωλειών E''

Το μέτρο απωλειών E'' είναι ο λόγος μεταξύ του μέρους της τάσης που βρίσκεται σε διαφορά φάσης $\pi/2$ με την παραμόρφωση, προς την τιμή της παραμόρφωσης. Το μέτρο απωλειών E' εκφράζει το μέρος εκείνο της ενέργειας της ελαστικής ταλάντωσης που χάνεται υπό τη μορφή θερμότητας κατά τη διάρκεια μίας περιόδου ταλάντωσης. Όταν η διαφορά φάσης ανάμεσα στην τάση και την παραμόρφωση γίνεται μέγιστη, τότε το μέτρο απωλειών E' λαμβάνει την μέγιστη τιμή. Κατά τον τρόπο αυτό, το μέτρο απωλειών E' εκφράζει τη διασπορά της ενέργειας της ταλάντωσης σε ένα βισκοελαστικό (ή σε ένα σύνθετο) υλικό.

2.2.5 Σύνθετο (ή Μιγαδικό) Μέτρο Ελαστικότητας

Ως σύνθετο (ή αλλιώς μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας) ορίζεται ο μιγαδικός αριθμός:

$$E^* = E' + iE''$$

Με μέτρο: $[E] = \{(E')^2 + (E'')^2\}^{1/2}$

Από την άλλη μεριά, η σχέση μεταξύ του πλάτους των τιμών της τάσης και της παραμόρφωσης μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$\sigma_0/\epsilon_0 = \{(E')^2 + (E'')^2\}^{1/2}$$

Η διαφορά φάσης μεταξύ τάσης-παραμόρφωσης είναι καθορισμένη συνήθως από την κλίση των μηχανικών απωλειών.

$$\epsilon\phi\delta = \frac{E''}{E'}$$

Οι σχέσεις μεταξύ του μιγαδικού μέτρου ελαστικότητας E^* και της διαφοράς φάσης (τάσης – παραμόρφωσης) δ , μπορούν εύκολα να αποδοθούν από την ανάλυση του διανυσματικού διαγράμματος ως εξής:

$$\begin{aligned} E' &= [E] \cos\delta \\ E'' &= [E] \eta \mu\delta \end{aligned}$$

Παρατηρούμε ότι, όπως προκύπτει και από τις παραπάνω σχέσεις, **αν ένα σώμα είναι ιδανικά ελαστικό**, τότε έχουμε διαφορά φάσης (τάσης – παραμόρφωσης) $\delta=0$ και $E^*=E'$. Απλούστερα δηλαδή, το μέτρο ελαστικότητας ενός σώματος είναι πραγματικός αριθμός μόνον εφόσον το σώμα είναι ιδανικά ελαστικό. Στην πραγματικότητα, κανένα σώμα δεν είναι ιδανικά ελαστικό. Όλα τα στέρεα σώματα έχουν μαζί και ελαστικές και ιξώδεις ιδιότητες μέχρι ένα ορισμένο μέγεθος. Βέβαια, η ιξώδης συμπεριφορά σε πολλά από αυτά εκδηλώνεται τόσο αδύναμα, ώστε πρακτικά τα υλικά αυτά να θεωρούνται ιδανικά ελαστικά.

2.2.6 Άλλα σύνθετα μέτρα ελαστικότητας

Μερικές φορές εισάγεται η έννοια του μιγαδικού μέτρου ενδόσεως:

$$D^* = 1/E^* = D' - iD''$$

όπου το D' ονομάζεται δυναμικό μέτρο ενδόσεως και το D'' ονομάζεται απώλεια ενδόσεως.

Ακολουθούν οι σχέσεις που συνδέουν τις συνιστώσες του σύνθετου μέτρου ενδόσεως με αυτές του σύνθετου μέτρου ελαστικότητας:

$$\mathbf{D}^* = \frac{\frac{1}{E'} - i \frac{1}{E''} \varepsilon \varphi \delta}{1 + \varepsilon \varphi^2 \delta}$$

$$\mathbf{D}' = \frac{\frac{1}{E'}}{1 + \varepsilon \varphi^2 \delta}$$

$$\mathbf{D}'' = \frac{\frac{\varepsilon \varphi \delta}{E'}}{1 + \varepsilon \varphi^2 \delta} = \frac{\frac{1}{E''}}{(1 + \varepsilon \varphi^2 \delta) - 1}$$

Για να περιγράψει η βισκοελαστική συμπεριφορά ενός ισότροπου σώματος, χρειάζονται δύο ανεξάρτητες μιγαδικές σταθερές ελαστικότητας: το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας E^* και το μιγαδικό μέτρο διάτμησης G^* .

Δύο ακόμα σημαντικά μεγέθη είναι ο μιγαδικός λόγος του Poisson ν^* και το μιγαδικό μέτρο διόγκωσης K^* . Τα δύο αυτά μεγέθη δίδονται από τις σχέσεις:

$$\mathbf{V}^* = \nu' - i\nu'' = \frac{E^*}{2G^*} - 1$$

$$\mathbf{K}^* = K' + iK'' = \frac{E^*}{3(1 - 2\nu)}$$

2.2.7 Δυναμικές μηχανικές ιδιότητες των συνθέτων υλικών

Οι χρονικά εξαρτημένες μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών με ενίσχυση εγκλεισμάτων είναι διαφορετικές από εκείνες των μη ενισχυμένων. Τρεις είναι οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν κυρίως αυτές τις ιδιότητες:

- ❖ Οι ιδιότητες του επιφανειακού στρώματος του πολυμερούς
- ❖ Ο σχηματισμός πρόσθετων δεσμών πολυμερούς-επιφάνειας
- ❖ Η παρουσία εγκλεισμάτων

Ειδικά για τις εποξειδικές ρητίνες οι οποίες χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για μήτρα σύνθετων υλικών, έχει γίνει αρκετή έρευνα πάνω στη δυναμική μηχανική συμπεριφορά τους, όταν είναι ενισχυμένες με εγκλείσματα ή ίνες. Οι Dally και Broutman έκαναν έρευνα για την κόπωση αυτών των υλικών για συχνότητα μέχρι 40Hz. Ο Plunket διερεύνησε τις πειραματικές μεθόδους για την μέτρηση του συντελεστή απόσβεσης και υπέδειξε κάποιες προφυλάξεις οι οποίες πρέπει να λαμβάνονται όταν γίνονται μετρήσεις.

Ο Murayama ανέπτυξε μια νέα μέθοδο για την μέτρηση των δυναμικών μηχανικών ιδιοτήτων σε κάμψη των συνθέτων υλικών για διάφορες θερμοκρασίες. Επίσης, διάφοροι ερευνητές αναφέρουν αποτελέσματα για τα δυναμικά μέτρα ελαστικότητας και τον συντελεστή απόσβεσης ύστερα από πειράματα ταλαντώσεων που έγιναν σε δοκούς και ράβδους. Οι Schultz και Tsai αναφέρουν καλά αποτελέσματα για τα δυναμικά μέτρα ελαστικότητας, αλλά μόνο ποιοτική συμφωνία για τον συντελεστή απόσβεσης και μια ανώμαλη εξάρτηση από την συχνότητα.

2.3.1 Μοντέλα και εκφράσεις για το Μέτρο Ελαστικότητας (E) κοκκωδών σύνθετων υλικών

Από πολλούς ερευνητές αναπτύχθηκαν διάφορα θεωρητικά μοντέλα για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας. Τα μοντέλα αυτά και οι εξισώσεις που προέκυψαν, είναι άλλοτε απλά και άλλοτε πολύπλοκα ανάλογα με τις παραδοχές που ο καθένας από τους ερευνητές χρησιμοποίησε.

Μοντέλο του Counto

Το μοντέλο για τα σύνθετα υλικά δύο φάσεων το οποίο προτάθηκε από τον Counto προϋποθέτει τέλεια πρόσφυση ανάμεσα στον κόκκο και τη μήτρα. Το μέτρο του σύνθετου υλικού, δίνεται από τη σχέση:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1-U_f^{1/2}}{E_m} + \frac{1}{\left(1-U_f^2\right)(U_f E_m + E_f)}$$

Αυτό το μοντέλο προβλέπει τα μέτρα ελαστικότητας και συμφωνεί με μία ευρεία σειρά από πειραματικά δεδομένα, κυρίως για υλικά από σκυρόδεμα.

Όπου U_f η κατ' όγκο περιεκτικότητα του εγκλείσματος και E_f, E_m, E_c , τα μέτρα ελαστικότητας των εγκλεισμάτων, της μήτρας και του συνθέτου υλικού αντιστοίχως.

Μοντέλο του Paul

Στην προσεγγιστική λύση του Paul τα συστατικά (οι φάσεις) του σύνθετου υλικού υποτίθεται ότι είναι στην κατάσταση μακροσκοπικώς ομοιογενούς τάσης. Η πρόσφυση υποτίθεται ότι υπάρχει στην ενδιάμεση επιφάνεια ενός κυβικού εγκλείσματος, το οποίο είναι μέσα σε κυβική μήτρα. Όταν μία ομοιόμορφη τάση εφαρμοστεί στο σύνορο, το μέτρο ελαστικότητας είναι:

$$E_c = E_m \frac{1 + (m-1)U_f^{2/3}}{1 + (m-1)(U_f^{2/3} - U_f)}$$

2.3.2 Εμπειρικές σχέσεις υπολογισμού των μέτρων ελαστικότητας σύνθετου υλικού με σφαιρικά εγκλείσματα

Τα σφαιρικά εγκλείσματα που συνήθως παρατηρούμε είναι αρκετά μεγάλα, έτσι ώστε αν συγκρίνουμε την μεταξύ τους απόσταση με τις τιμές της τετραγωνικής ρίζας μεταξύ των άκρων των μακρομορίων του πολυμερούς, να είναι αρκετά μεγαλύτερη. Επιπρόσθετα, σημειώνεται ότι τα σωματίδια είναι τόσο απομακρυσμένα μεταξύ τους, ώστε δεν μπορούν να συνδέονται μαζί μέσω μιας απλής πολυμερικής αλυσίδας.

Στα σύνθετα υλικά ωστόσο όπου το πάχος του στρώματος του πολυμερούς μεταξύ των σωματιδίων είναι πολύ μεγαλύτερο από το αντίστοιχο πάχος του οριακού στρώματος και γι' αυτό το λόγο η επίδραση του οριακού στρώματος τείνει να αμελείται χωρίς βλάβη της γενικότητας. Έτσι, με αυτή την υπόθεση, πολλοί ερευνητές ασχολήθηκαν και πρότειναν κάποιες εμπειρικές σχέσεις που μπορούν και περιγράφουν σε ικανοποιητικό σημείο την μηχανική συμπεριφορά συνθέτων υλικών με σφαιρικά εγκλείσματα.

Ο πρώτος που ασχολήθηκε με το θέμα ήταν ο Einstein [9], όταν το 1906 έκανε παρατηρήσεις στο ιξώδες αιωρήματος στερεών σφαιρών διασπαρμένων σε κάποιο Νευτώνειο υγρό και κατέληξε στην εξίσωση:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5U_f$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει για μικρές περιεκτικότητες σε έγκλεισμα και για περιπτώσεις πλήρους συνοχής μεταξύ εγκλείσματος και μήτρας. Με τον όρο τέλεια συνοχή εννοούμε ότι δεν υπάρχει σχετική κίνηση μήτρας – σωματιδίων, κατά τη διάρκεια της φόρτισης μέχρι κάποιου ορίου πάνω από το οποίο σπάει ο δεσμός μήτρας – σωματιδίου.

Προϋπόθεση για την παραπάνω εξίσωση είναι ότι το έγκλεισμα είναι σκληρότερο υλικό από τη μήτρα. Ο όγκος του εγκλείσματος είναι η σημαντική παράμετρος για την εξίσωση και όχι το βάρος του. Τέλος, το μέγεθος των σωματιδίων δεν επηρεάζει την ενισχυτική τους δράση.

Η έρευνα συνεχίστηκε από τους Guth και Smallwood [10,11], οι οποίοι πρότειναν την εξίσωση:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + 2.5U_f + 14.1U_f^2$$

Αργότερα συνέχισε ο Kerner [12] με την παρακάτω πολύπλοκη σχέση:

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{\frac{UfGf}{(7-5Vm)Gm+(8-10Vm)Gf} + \frac{Um}{15(1-Vm)}}{\frac{UfGm}{(7-5Vm)Gm+(8-10Vm)Gf} + \frac{Um}{15(1-Vm)}}$$

όπου G το μέτρο διάτμησης και ν ο λόγος Poisson.

Για εγκλείσματα πιο σκληρά από τη μήτρα η εξίσωση του Kerner [12] απλοποιείται ως εξής:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + \frac{Uf(1-Vm)15}{Um(8-10Vm)}$$

Στην πραγματικότητα δεν ισχύει η προϋπόθεση συνοχής μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος όπως έχει ήδη προαναφερθεί σε παραπάνω παράγραφο. Τότε η πραγματική ενισχυτική δράση του εγκλείσματος είναι μικρότερη από αυτή που υπολογίζεται θεωρητικά και σε ακραίες περιπτώσεις μπορεί να ελαττώσει, παρά να αυξήσει το μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου.

Ο Einstein [9] κατά τις παρατηρήσεις που έκανε το 1906 και αναφέρονται παραπάνω, κατέληξε πως, όταν μεταξύ του αιωρήματος στερεών σφαιρών και του Νευτώνιου υγρού δεν υπάρχει τέλεια συνοχή ισχύει η εξίσωση:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + Uf$$

Εάν τα σωματίδια είναι φυσαλίδες αέρα ή βρίσκονται μέσα σε κενά, τότε η εξίσωση Kerner [12] γράφεται:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{1}{E_m} + \frac{U_f(1-V_m)15}{U_m(7-5V_m)}$$

Στην περίπτωση που ο δεσμός που αναπτύσσεται μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος είναι ασθενής, τότε σπάει όταν εφαρμόσουμε κάποιο φορτίο. Τότε η μήτρα παραμορφώνεται περισσότερο από το εγκλείσμα. Οι Sato και Furukawa [13], διατύπωσαν την ακόλουθη σχέση:

$$\frac{E_c}{E_m} = \left\{ 1 + \frac{Y^2}{2(1-Y)} \right\} \left\{ 1 - \frac{Y^3 T}{3} \left(\frac{1+Y-Y^2}{1+Y^2} \right) - \frac{Y^2 T}{3(1-Y)} \left(\frac{1+Y-Y^2}{1-Y+Y^2} \right) \right\}$$

Όπου $Y=U_f^{\frac{1}{3}}$ και k είναι ο παράγοντας προσκόλλησης μήτρας – εγκλείσματος παίρνοντας την τιμή $T=0$ για τέλεια προσκόλληση και $T=1$ για μηδενική προσκόλληση.

Αργότερα, ο Takahashi [14] συνέχισε με την παρακάτω σύνθετη σχέση:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + (1-\nu_m)U_f \frac{E_f(1-2\nu_m) - E_m(1-\nu_f) + 10(1+\nu_m)E_f(1+\nu_m) - E_m(1+\nu_f)}{E_f(1+\nu_m) + 2E_m(1-2\nu_f) + 2E_f(4-5\nu_m)(1+\nu_m) + E_m(7-5\nu_m)(1+\nu_f)}$$

Εδώ οφείλουμε να σημειώσουμε ότι βασική παραδοχή για τις παραπάνω σχέσεις είναι ότι τα εγκλείσματα δεν σχηματίζουν συσσωματώματα και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δημιουργούν κοιλότητες αέρα και έτσι ο φαινόμενος όγκος του εγκλείσματος είναι μεγαλύτερος του πραγματικού.

Για την περίπτωση που τα εγκλείσματα σχηματίζουν συσσωματώματα ο Mooney [15] διατύπωσε την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{E_c}{E_m} = \exp \left(\frac{2,5U_f}{1-S*U_f} \right)$$

Όπου το $S = \frac{\text{Φαινομενικός όγκος εγκλείσματος}}{\text{Πραγματικός όγκος εγκλείσματος}}$

$1,2 < s < 2$ σύμφωνα με πειραματικές τιμές

Μία άλλη πρόταση από τους Eilers και Van Dyck [16] είναι η εξής:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + \frac{K \cdot U_f}{1 - S \cdot U_f}$$

Όπου το $K=1,25$ και το $S=1,20$

Η επίδραση τώρα της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα στο μέτρο ελαστικότητας εκφράζεται από μία εμπειρική σχέση που προτάθηκε από τον Bills [17]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \exp\left(\frac{A \cdot U_f}{(1 - B \cdot U_f)}\right)$$

Όπου τα A,B υπολογίζονται πειραματικά με το $A=2,5$ και το

$$B = -6,4 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,51$$

Όπου T η θερμοκρασία του πειράματος

Ο Takahashi διατύπωσε μία σειρά θεωριών για τα σύνθετα υλικά με σφαιρικά εγκλείσματα. Έτσι, για την περίπτωση της τέλει πρόσφυσης έδωσε την εξίσωση που είδαμε παραπάνω, ενώ για την περίπτωση της ολίσθησης:

$$\frac{E_c}{E_m} = 1 + (1 - \nu_m) U_f \left\{ \frac{E_f(1 - 2\nu_m) - E_m(1 - \nu_f) + 10(1 + \nu_m)E_f(1 + \nu_m)(7 + 5\nu_m) -}{E_f(1 + \nu_m) + 2E_m(1 - 2\nu_f) + E_f(1 + \nu_m)(17 - 19\nu_m)(7 - 5\nu_m) +} \right. \\ \left. \frac{-4E_m(1 + \nu_f)(7 - 4\nu_f)U_f}{+4E_m(7 - 5\nu_m)(1 + \nu_f)(7 - 4\nu_f)} \right\}$$

Τέλος, σοβαρή μελέτη έχει γίνει στο εργαστήριο αντοχής υλικών, πάνω στον βαθμό πρόσφυσης μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος. Με βάση τον ορισμό της ενδιάμεσης φάσης που έχει μελετηθεί προτείνεται το ακόλουθο μοντέλο για την περίπτωση των κοκκωδών εγκλεισμάτων. Ο δείκτης i αναφέρεται στην ενδιάμεση φάση και ο κ είναι η παράμετρος που περιγράφει το βαθμό σύνδεσης μεταξύ εγκλείσματος και ενδιάμεσης φάσης:

$$E_c = E_f U_f \kappa + E_m U_m + E_i U_i$$

2.4.1 Περιορισμοί θεωρητικών μοντέλων σχετικά με το μέτρο ελαστικότητας των σύνθετων υλικών

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι στην ανασκόπηση δεν έγινε καμία προσπάθεια για να συζητηθούν οι προσεγγίσεις, αλλά να δειχθεί ένας αριθμός σε χρήσιμες θεωρητικές υποθέσεις που περιγράφουν τα μέτρα ελαστικότητας ενός συστήματος εγκλεισμάτων. Για τη λεπτομερή συζήτηση των θεωριών γίνεται αναφορά στους Hashin και Hill [18,19].

Στην πράξη τα εγκλείσματα κόκκων δεν μπορούν τελείως να αποχωριστούν το ένα από το άλλο και η ενίσχυση του στοιχείου μπορεί να είναι σε μικρή κλίμακα, στην πραγματικότητα είναι ένα συσσωμάτωμα από μικρούς κόκκους. Έτσι λοιπόν, ως απάντηση στο εφαρμοζόμενο φορτίο, η τάση θα κατανομηθεί ομοιόμορφα ανάμεσα στους κόκκους και τα συσσωματώματα και η παραδοχή, τάση ή ομοιόμορφη επιμήκυνση (παραμόρφωση) είναι καθαρά υπεραπλούστευση.

Οι θεωρίες που ασχολούνται με συστήματα εγκλεισμάτων δέχονται ότι τα μέτρα ελαστικότητας για δεδομένο εγκλείσμα και μήτρα εξαρτώνται μόνο από την περιεκτικότητα σε όγκο του εγκλείσματος και όχι από το μέγεθος των κόκκων.

Όμως γενικά το μέτρο αυξάνει όσο το μέγεθος των κόκκων μειώνεται. Οι Lewis και Nielsen [20] παραδέχονται ότι όσο το μέγεθος του κόκκου μειώνεται η επιφάνεια των κόκκων αυξάνεται παρέχοντας ένα πιο ενεργό επιφανειακό δεσμό μεταξύ των δύο φάσεων. Αυτό θα μπορούσε να συνοδευτεί από μια κλίση για την αύξηση συσσώρευσης των κόκκων (συσσωματώματα). Οι ιδιότητες των σύνθετων υλικών μπορούν επίσης να μεταβάλλονται, όταν αλλάζει το σχήμα (μορφή) κόκκου.

Ο Bièche [21,22] παρατήρησε ότι διαφορετικές μορφές εγκλεισμάτων καταλήγουν σε διαφορετικές μηχανικές ιδιότητες. Το αποτέλεσμα ήταν ιδιαίτερα έντονο με μεγαλύτερους ή μη σφαιρικούς (μη σφαιροειδείς) κόκκους όπου ένας προτιμώμενος προσανατολισμός θα μπορούσε να τροποποιήσει την συμπεριφορά παραμόρφωσης.

Ο Wu [23] απέδειξε Θεωρητικά ότι κόκκοι σε μορφή δίσκου έδωσαν καλύτερη ενίσχυση από βελονοειδούς ή σφαιρικής μορφής κόκκους, αλλά αγνόησε την ανισοτροπία η οποία συνδέεται με τη χρήση μη σφαιρικών κόκκων σε σύνθετα υλικά.

Ο Chow [24] έχει ασχοληθεί με πρόβλημα για ευθυγραμμισμένους ελλειψοειδείς κόκκους και προέβλεψε το διάμηκες και εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας. Οι επιδράσεις από το μέγεθος του εγκλείσματος και από την επιφάνεια του εγκλείσματος αγνοήθηκαν. Όμως είναι απίθανο στην πράξη ότι τα εγκλείσματα μπορούν να διαταχθούν ομοιόμορφα με τρόπο που παραδέχεται ο Chow, έτσι ώστε, η πειραματική επιβεβαίωση των δύο θεωριών να είναι απαραίτητη.

Η κατανομή του μεγέθους των κόκκων επηρεάζει την περιεκτικότητα του εγκλείσματος στη μήτρα. Μίγματα από κόκκους με διαφορετικό μέγεθος εγκλεισμάτων μπορούν να διαταχθούν πιο πυκνά από εγκλείσματα ενός μεγέθους διότι τα μικρά εγκλείσματα μπορούν να γεμίσουν το χώρο μεταξύ των στενά διατεταγμένων μεγάλων εγκλεισμάτων και να σχηματίσουν συσσωματώματα. Αυτοί οι κόκκοι που συσσωματώνονται είναι ικανοί να μεταφέρουν ένα μεγαλύτερο μέτρο ελαστικότητας για την ίδια περιεκτικότητα που προβλέπεται από τις περισσότερες θεωρίες.

Αυτή η επίδραση δημιουργείται όπου υπάρχει μια διαφορετική ενισχυτική ικανότητα άμμου, όπως έχει παρατηρηθεί από τους Ahmed και Jones [8]. Μία εμπειρική τροποποίηση στην εξίσωση Kerner η οποία περιλαμβάνει ένα συντελεστή αλληλεπίδρασης εγκλείσματος προτάθηκε από τον Dickie [25]. Κάθε μια από τις εξισώσεις εμφανίζεται ικανοποιητική στο να περιγράφει τα δεδομένα των διάφορων ερευνητών.

Πρέπει να σημειωθεί το σχόλιο από τον Christensen [26] πάνω στην εξίσωση του Kerner, ότι το σαφές σφάλμα σε αυτήν την εξίσωση δεν μπορεί να δειχθεί λόγω της συντομίας της παραγωγίσεως. Αυτό δημιουργεί αμφιβολίες στην εξίσωση του Kerner και στις επακόλουθες τροποποιήσεις.

Οι περισσότερες από τις θεωρίες οι οποίες εξηγούν την ενισχυτική δράση των εγκλεισμάτων παραδέχονται τέλεια πρόσφυση ανάμεσα στα εγκλείσματα και την πολυμερική μήτρα. Η περίπτωση της ελλιπούς προσφύσεως ήταν στην ελαστική περιοχή, όπως συζητήθηκε από τους Sato και Fujiwara [27]. Αυτοί παραδέχονται ότι οι συνδεδεμένοι κόκκοι λειτουργούν ως οπές και προβλέπουν μείωση στα μέτρα ελαστικότητας με την αύξηση της περιεκτικότητας σε έγκλεισμα.

Μπορεί να υποστηριχθεί ότι οι μη συνδεδεμένοι κόκκοι δεν λειτουργούν εντελώς ως οπές, επειδή αυτοί συγκρατούν τη μήτρα από την κατάρρευση. Σε αυτή την περίπτωση το μέτρο ελαστικότητας συστήματος εγκλεισμάτων πρέπει να αυξάνει με την αύξηση περιεκτικότητας του εγκλείσματος, η οποία είναι η γενικώς αναμενόμενη συμπεριφορά.

Μια μεταβολή στην πρόσφυση μήτρας - εγκλεισμάτων έχει μικρότερη επίδραση στα μέτρα ελαστικότητας από ότι στην αντοχή. Το τελευταίο είναι περισσότερο εξαρτώμενο από την κατεργασία της επιφάνειας [27]. Στην πραγματικότητα ο βαθμός πρόσφυσης δεν φαίνεται να είναι σημαντικός παράγοντας όσο οι δυνάμεις τριβής ανάμεσα στις φάσεις δεν υπερβαίνονται από την εφαρμοζόμενη τάση.

Οι Spanoudakis και Young εξέτασαν εγκλείσματα γυαλιού σε εποξειδική ρητίνη και βρήκαν ότι οι καλύτερες συνολικές μηχανικές ιδιότητες αποκτήθηκαν από σύνθετα υλικά που περιείχαν κόκκους οι οποίοι είχαν εμβαπτιστεί σε ουσία (coupling agent) προς αύξηση της προσφύσεως μήτρας – εγκλείσματος.

Είναι ξεκάθαρο από τις προηγούμενες αναφορές ότι τα μέτρα ελαστικότητας ενός συστήματος εγκλεισμάτων είναι μια λεπτομερειακή συνάρτηση της μικροδομής, όπως επίσης και της ποιότητας πρόσφυσης μεταξύ των δύο φάσεων.

2.5.1 Θεωρητική μελέτη μοντέλων για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας του κοκκώδους υλικού

Η θεωρητική μελέτη που ακολουθεί βασίζεται στις ακόλουθες παραδοχές:

- ❖ Οι φάσεις του σύνθετου υλικού (έγκλεισμα και μήτρα) είναι ελαστικά ισότροπα και ομογενή υλικά.

- ❖ Ο αριθμός των εγκλεισμάτων είναι μεγάλος και η κατανομή τους ομοιόμορφη, έτσι ώστε το σύνθετο υλικό να μπορεί να θεωρηθεί ομοιογενές και ισότροπο (μακροσκοπικώς ισότροπο υλικό).
- ❖ Το έγκλεισμα αποτελείται από κόκκους οι οποίοι έχουν τέλειο σφαιρικό σχήμα.
- ❖ Οι παραμορφώσεις που αναπτύσσονται στο σύνθετο υλικό είναι αρκετά μικρές έτσι ώστε να μπορεί να θεωρηθεί ότι ισχύουν οι γραμμικές σχέσεις παραμορφώσεων. Η κατ' όγκο περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων είναι αρκετά μικρή, ούτως ώστε η αλληλεπίδραση μεταξύ αυτών να μπορεί να αμεληθεί.

Για τον προσδιορισμό των σχέσεων οι οποίες θα δώσουν τη θεωρητική έκφραση για το μέτρο ελαστικότητας (E_c) του σύνθετου υλικού, θα εφαρμόσουμε τη θεωρία της ελαστικότητας στον στοιχειώδη αντιπροσωπευτικό όγκο του συνθέτου, όπου θεωρείται ότι έχει κατά μέσο όρο τις ιδιότητες του κοκκώδους συνθέτου υλικού.

2.5.2 Παράμετροι που καθορίζουν την αντοχή των συνθέτων κοκκωδών υλικών

Τάση θραύσης

Μοντέλο του Broutman

Στην προσέγγιση του Broutman, υποτίθεται ότι το σύνθετο υλικό αστοχεί όταν ένα στοιχείο υποστεί θραύση ως αποτέλεσμα μιας συγκεντρώσεως τάσης γύρω από το έγκλεισμα. Έπεται, ότι η αντοχή πύπτει ταχέως με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων εγκλεισμάτων και παραμένει βασικά σε αυτό το επίπεδο με περαιτέρω προσθήκες εγκλεισμάτων.

Με αυτήν την υπόθεση αυτοί χρησιμοποίησαν την ανάλυση για πεπερασμένα στοιχεία για να μοντελοποιήσουν το σύνθετο υλικό και συσχέτισαν τα αποτελέσματα με τις πειραματικές αντοχές υλικού με εγκλείσματα από σφαίρα γυαλιού μέσα σε θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη.

Οι θεωρητικές προβλέψεις δεν έχουν καλή σύμπτωση με τα πειραματικά δεδομένα διότι το μοντέλο αγνοεί αλληλεπίδραση κόκκων. Επιπλέον τα σύνθετα υλικά είναι πιθανόν να μην έχουν αστοχήσει ως αποτέλεσμα της αστοχίας του πρώτου στοιχείου.

2.5.3 Ο νόμος των δυνάμεων (The power law)

Η δεύτερη προσέγγιση υποθέτει ότι η αντοχή συνθέτου υλικού προσδιορίζεται από την (υπάρχουσα) έκταση της φέρουσας φορτίου μήτρας λόγω της παρουσίας του εγκλείσματος.

Στην περίπτωση μιας πτωχής προσφύσεως ανάμεσα στη μήτρα και το εγκλείσμα και της απουσίας συγκέντρωσης τάσεως στην ενδιάμεση επιφάνεια κόκκου - μήτρας, η αντοχή περιγράφεται από το νόμο δυνάμεως:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{mu}(1 - aUf^n)$$

όπου σ_{cu} και σ_{mu} οι αντοχές (τάσεις θραύσεως) του συνθέτου και της μήτρας αντιστοίχως, a και n είναι σταθερές εξαρτώμενες από το υποτιθέμενο σχήμα κόκκου και την ταξινόμηση στο μοντέλο του συνθέτου.

Ο Nielsen [20] έχει εισηγηθεί έναν παράγοντα συγκεντρώσεως τάσεως, K με προτεινόμενη τιμή το 0,5. Για κυβικούς κόκκους μέσα σε κυβική μήτρα η προηγούμενη εξίσωση μπορεί να γραφεί ως:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{mu}(1 - Uf^{2/3})K$$

Οι Nicolais και Mashelkar [28] θεώρησαν μια κυβική μήτρα ενισχυμένη με ομοιομόρφως διασκορπισμένους κόκκους, όπου υποτίθεται ότι η θραύση γίνεται στην ελάχιστη εγκάρσια διατομή συνεχούς φάσεως. Η σχέση για την αντοχή δίνεται ως:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{mu}(1 - 1.21Uf^{2/3})$$

Ο Pigot και Leidner [29] υποστήριξαν ότι η υποτιθέμενη ομοιόμορφη κατανομή των εγκλεισμάτων σε πάρα πολλά μοντέλα είχε μικρή πιθανότητα επιτεύξεως στην πράξη και προτείνουν μια εμπειρική σχέση:

$$\sigma_{cu} = K\sigma_{mu} - bUf$$

όπου K: συντελεστής συγκέντρωσης τάσεων και b μια σταθερά εξαρτώμενη από την πρόσφυση κόκκου - μήτρας.

Ο Landon πρότεινε μια εξίσωση όμοια:

$$\sigma_{cu} = \sigma_{mu}(1 - Uf)KUfd$$

όπου d είναι η μέση διάμετρος κόκκου και K είναι η κλίση στο διάγραμμα εφελκυσμένης αντοχής μέσης διαμέτρου κόκκου.

Ο Schrageer πρότεινε κάποιο μοντέλο που περιγράφεται από εξίσωση διαφορετικής μορφής από τις προηγούμενες:

$$\sigma_{f,c} = \sigma_{f,m}e^{-rUf}$$

με $r = 2.66$ που βρέθηκε πειραματικά.

Το μειονέκτημα αυτού του μοντέλου είναι ότι είναι ακριβώς για περιορισμένη περιοχή εγκλεισμάτων. Η Εξ.(3.46) είναι αντίστοιχη με εκείνη που προτάθηκε από τον Passmore [30] για την περίπτωση των πορωδών συστημάτων:

$$\sigma_{f,c} = \sigma_{f,o}e^{-\alpha P}$$

όπου $\sigma_{f,o}$ είναι η αντοχή της μήτρας χωρίς πόρους, α μια σταθερά και P η κατ' όγκο περιεκτικότητα σε πόρους.

2.6.1 Παραμόρφωση θραύσης

Παρακάτω αναφέρονται τα διάφορα θεωρητικά μοντέλα που έχουν προβλεφθεί από τους διάφορους ερευνητές για την Παραμόρφωση θραύσης.

Ο Smith [31] πρότεινε τον παρακάτω τύπο με ϵ_c και ϵ_m την παραμόρφωση θραύσης του σύνθετου και της μήτρας αντίστοιχα:

$$\epsilon_c = \epsilon_m(1 - 1.106U_f^{1/3})$$

Ο Bueche [32] πρότεινε μια αντίστοιχη εξίσωση χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο από κυβικά σωματίδια σε κυβική διάταξη:

$$\epsilon_c = \epsilon_m(1 - U_f^{1/3})$$

Ο Nielsen [3,29] πρότεινε την εξίσωση που έχει την ίδια μορφή με την παραπάνω εξίσωση:

$$\epsilon_c = \epsilon_m(1 - U_f^{1/3})$$

Οι παραπάνω εξισώσεις στηρίζονται περισσότερο στο πείραμα και λιγότερο στη θεωρία και συνοψίζουν τη συμπεριφορά τάσεων - παραμορφώσεων στα σύνθετα υλικά με κοκκώδες έγκλεισμα. Περιγράφουν την επίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως της κατ' όγκο περιεκτικότητας του εγκλείσματος, των συσσωματωμάτων του μεγέθους των σωματιδίων, του μέτρου πρόσφυσης μεταξύ μήτρας και εγκλείσματος στην μηχανική συμπεριφορά των σύνθετων υλικών.

2.7.1 Περιορισμοί των θεωρητικών μοντέλων σχετικά με την αντοχή των σύνθετων υλικών

Όπως προαναφέρθηκε, το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει πολύ την αντοχή σε εφελκυσμό των συστημάτων. Γενικά η αντοχή σε εφελκυσμό αυξάνει με την ελάττωση του μεγέθους. Η αύξηση της ενδιάμεσης επιφάνειας μεταξύ δύο φάσεων παρέχει έναν πολύ αποτελεσματικό δεσμό στην επιφάνεια μεταξύ των δύο φάσεων και θεωρείται ότι είναι πολύ σημαντικός παράγοντας. Το μέγεθος κόκκου είναι επίσης σχετικό με την εξάρτηση από το μέγεθος της ατέλειας του υλικού.

Ο Godier [33] έχει αποδείξει ότι το τασικό πεδίο κοντά σ' έναν κόκκο, είναι ανεξάρτητο από το μέγεθος του κόκκου. Όμως, ο όγκος του πολυμερούς που υφίσταται συγκέντρωση τάσεων, αυξήθηκε με την αύξηση στο μέγεθος του κόκκου, άρα η πιθανότητα εύρεσης μιας μεγάλης ατέλειας αυξάνει με την αύξηση του μεγέθους του κόκκου.

Η επίδραση από την διεπιφανειακή (λεπτή επιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων) πρόσφυση επί της αντοχής μπορεί να δικαιολογηθεί με όμοιο τρόπο εφόσον ένας αδύναμος δεσμός μεταξύ εγκλεισμάτων και μήτρας θα δράσει ως μια υπάρχουσα ατέλεια που θα παράγει μια κοιλότητα ίση με το μέγεθος της.

Η μορφή (σχήμα) εγκλείσματος αναμένεται να παίζει σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της αντοχής του συστήματος εγκλεισμάτων. Όταν έχουμε εγκλείσματα τα οποία δεν έχουν κανονική μορφή, η εξασθένηση της αντοχής του συστήματος εγκλεισμάτων οφείλεται σε μεγάλη συγκέντρωση τάσεων που συζευγνύεται με επίδραση μεγέθους. Σε στρογγυλεμένες ρωγμές και εγκλείσματα, η συγκέντρωση τάσης είναι λιγότερο σημαντική παρά σε εγκλείσματα με οξείες (κοπτερές) γωνίες.

Η προαναφερθείσα αναφορά αποδεικνύει καθαρά ότι αυτά τα υπάρχοντα μοντέλα για την πρόβλεψη της αντοχής θέτουν ένα άνω όριο στην αντοχή ενός συστήματος εγκλεισμάτων. Όταν γίνεται πρόβλεψη της αντοχής ενός υλικού με έγκλεισμα με την χρησιμοποίηση του νόμου των δυνάμεων (power law), η εκλογή των κατάλληλων σταθερών επηρεάζεται από το σχήμα των κόκκων και την διάταξη τους μέσα στο γεωμετρικό μοντέλο. Επιπλέον η συγκέντρωση τάσεων θα χαμηλώσει αυτές τις τιμές κατά ακαθόριστη ποσότητα.

Από την άλλη, στις αναλύσεις των **Leidner και Wodhams** [34], οι θερμικές τάσεις (σ_{th}) της αντοχής του δεσμού μήτρας – κόκκου, είναι δύσκολο να μετρηθούν για πραγματικά σύνθετα υλικά. Στις πολύ χαμηλές περιεκτικότητες κατ' όγκο U_f μπορούν να γίνουν εκτιμήσεις για τις θερμικές τάσεις, αλλά σε μεγαλύτερες περιεκτικότητες κατ' όγκο U_f οι υπολογισμοί περιπλέκονται από την παρουσία γειτονικών κόκκων.

Κεφάλαιο 3^ο : Θεωρία Ενδιάμεσης Φάσης

3.1.1 Γενικά – Ορισμός Ενδιάμεσης Φάσης (interphase)

Μεταξύ των σπουδαιότερων παραγόντων οι οποίοι προσδιορίζουν την βισκοελαστική συμπεριφορά των συνθέτων υλικών από πολυμερή είναι η προσρόφηση πολυμερικών μακρομορίων εντός των κόκκων των εγκλεισμάτων, όπως επίσης και η πρόσφυση μεταξύ μήτρας και εγκλεισμάτων. Η προσρόφηση των πολυμερικών μορίων εντός των κόκκων, είναι η κυρία αιτία για την δημιουργία διαφορετικών διαμορφώσεων των μακρομορίων στα περίχωρα των κόκκων. Η αλλαγή της μορφής των μακρομορίων προσδιορίζει την περιοχή της ενδιάμεσης φάσης, η οποία έχει δομή και ιδιότητες από την μήτρα. Έτσι, η παρουσία εγκλεισμάτων μέσα στην πολυμερική μήτρα καταλήγει σε μια ατέλεια του πολυμερικού δικτύου.

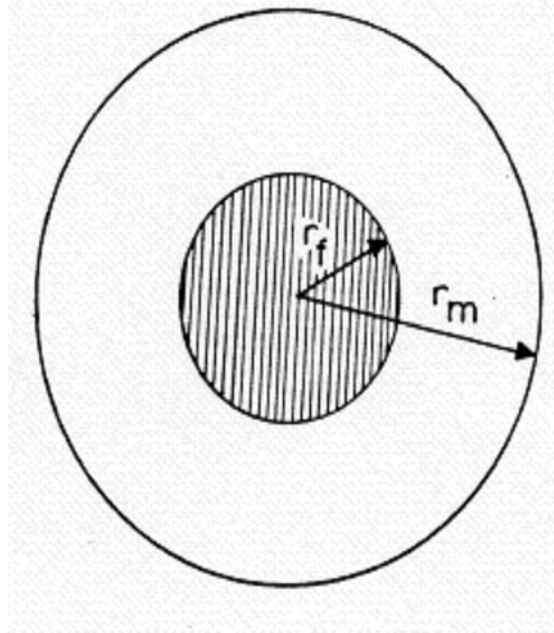
Είναι γνωστό ότι οι ιδιότητες κατά τη χαλάρωση των πολυμερικών συνθέτων υλικών επηρεάζονται πολύ από την ύπαρξη ενδιάμεσης φάσης. Από αυτή την άποψη είναι πολύ σημαντική η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς αυτών των συνθέτων και η διαλογή πληροφοριών οι οποίες αφορούν την δομή και τις ιδιότητες της ενδιάμεσης φάσης καθώς επίσης και την επίδρασή της στην βισκοελαστική συμπεριφορά του συνθέτου συστήματος. Όμως, η συμπεριφορά και οι ιδιότητες της ενδιάμεσης φάσης εξαρτώνται μεταξύ άλλων, από την πειραματική μέθοδο η οποία χρησιμοποιείται στις δοκιμές και αυτό διότι κάθε μία από τις πειραματικές μεθόδους χαρακτηρίζεται από τους δικούς της ιδιαίτερους περιορισμούς. Έτσι, κάθε μέθοδος τείνει να επιδείξει έναν ιδιαίτερο τύπο μοριακών κινήσεων ως συνέπεια των παραπάνω διαφορών, τα αποτελέσματα τα οποία λαμβάνονται από τις διαφορετικές μεθόδους είναι συχνά διαφορετικά, όταν συγκρίνονται μεταξύ τους. Το αποτέλεσμα αυτών των διαφορών είναι οι διαφορετικές τιμές για την θερμοκρασία μεταβάσεως στην υαλώδη κατάσταση T_g , οι οποίες λαμβάνονται από διαφορετικές πειραματικές μεθόδους, όπως η θερμιδομετρία, διαστολομετρία, δυναμικές μετρήσεις κ.λ.π.

Έτσι, μπορούμε να πούμε ότι το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας μίας πολυμερικής μήτρας στην οποία έχουμε προσθέσει μεταλλικά εγκλείσματα, εξαρτάται από τα τασικά και τα παραμορφωσιακά πεδία που αναπτύσσονται γύρω από κάθε έγκλεισμα, υπό την επίδραση δυναμικών φορτίων, που εξαρτώνται από:

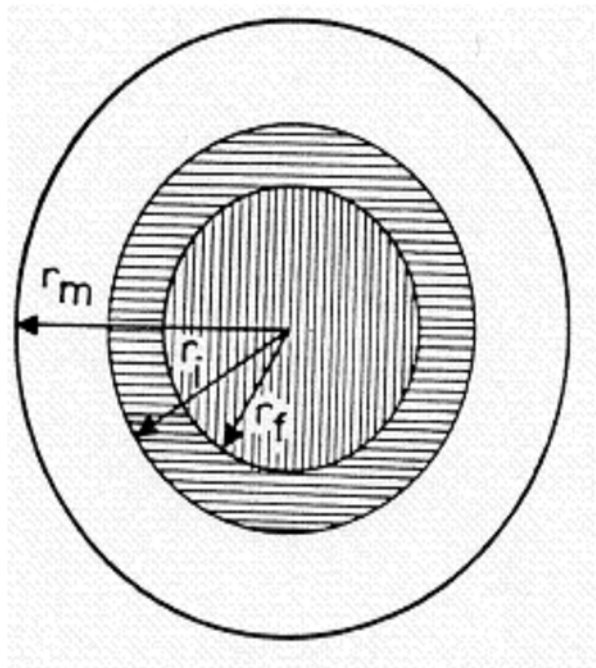
- Την μορφή, το σχήμα και το μέγεθος των εγκλεισμάτων καθώς και την φύση της κατανομής τους μέσα στην πολυμερική μήτρα.
- Την αλληλεπίδραση των τασικών και παραμορφωσιακών πεδίων μεταξύ των γειτονικών εγκλεισμάτων.
- Τα τασικά πεδία που δημιουργούνται λόγω της συμπύκνωσης που προκαλείται από την αντίδραση του πολυμερισμού, που στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι ανομοιόμορφη.
- Τα θερμικά τασικά πεδία που προκύπτουν λόγω των διαφορετικών συντελεστών θερμικής διαστολής των επιμέρους υλικών των συνθέτων υλικών στις υψηλές θερμοκρασίες.

Στο Εργαστήριο Αντοχής Υλικών έχουν γίνει συστηματικές μετρήσεις θερμοχωρητικότητας επί δοκιμίων εποξειδικής ρητίνης και κόκκων σιδήρου. Η επίδραση της περιεκτικότητας των εγκλεισμάτων και της διαμέτρου αυτών στην θερμική συμπεριφορά των δοκιμίων του συνθέτου υλικού έχει μελετηθεί εκτενώς. Έχει διερευνηθεί η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης επί της T_g και έχει υπολογισθεί το πάχος και ο όγκος της ενδιάμεσης φάσης με βάση αυτές τις θερμικές μετρήσεις.

Ένα μοντέλο με τρεις φάσεις, έγκλεισμα, μήτρα και ενδιάμεση φάση, το οποίο προκύπτει από το διφασικό μοντέλο, με την ενδιάμεση φάση να έχει μεταβαλλόμενες ιδιότητες (μέτρο ελαστικότητας, λόγος Poisson, συντελεστής θερμικής διαστολής), έχει χρησιμοποιηθεί για τον θεωρητικό προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας και συντελεστή θερμικής διαστολής του συνθέτου υλικού, με την εφαρμογή της θεωρίας ελαστικότητας. Οι θεωρητικοί τύποι, οι οποίοι προέκυψαν με την εφαρμογή αυτού του μοντέλου, δύναται να συγκριθούν με άλλους θεωρητικούς τύπους της βιβλιογραφίας καθώς επίσης και με πειραματικά αποτελέσματα.



Σχ.(3.1) Διφασικό μοντέλο



Σχ.(3.2) Τριφασικό μοντέλο

3.2 Προσδιορισμός της ειδικής θερμότητας και της θερμοκρασίας μεταβάσεως στην υαλώδη κατάσταση των συνθέτων υλικών ενισχυμένων με κόκκους μετάλλου και εκτίμηση της ενδιάμεσης φάσης

3.2.1 Υλικά και πειραματική διαδικασία

Τα υλικά των οποίων τα στοιχεία έχουν χρησιμοποιηθεί σ' αυτήν την μελέτη είναι σύνθετα υλικά τα οποία κατασκευάστηκαν στο Εργαστήριο Αντοχής Υλικών του Ε.Μ.Π. Η μήτρα των συνθέτων υλικών ήταν σε όλες τις περιπτώσεις εποξειδική ρητίνη του τύπου DGEBA (Diglycidyl Ether of Bisphenol A) με ισοδύναμο 185 - 192, με μοριακό βάρος μεταξύ 370 και 384, και με ιξώδες 1500 cP στους 25°C, πολυμεριζομένη εν ψυχρώ με 8% τριεθυλενική τετραμίνη. Οι ιδιότητες των συνιστωσών υλικών του συνθέτου υλικού μας φαίνονται στους ακόλουθους πίνακες:

Μέγεθος κόκκου (mm)	Ειδικός όγκος(cm³/100gr)	Φαινόμενη πυκνότητα(gr/cm³)
0.15	38 - 41	2.60 - 2.40

Πίνακας 3.1 Ιδιότητες συνιστωσών των σύνθετων υλικών

Ιδιότητες της μήτρας και των εγκλεισμάτων

Ιδιότητες	Σύμβολα	Μονάδες	Σίδηρος	Ρητίνη
Σταθερές του Lamé	λ	N/m ²	112x10 ⁹	3.34x10 ⁹
	μ	N/m ²	81x10 ⁹	1.30x10 ⁹
Μέτρο ελαστικότητας	E	N/m ²	210x10 ⁹	3.53x10 ⁹
Μέτρο διογκώσεως	K	N/m ²	167x10 ⁹	4.21x10 ⁹
Λόγος Poisson	ν	-	0.29	0.36
Πυκνότητα	ρ	gr/cm ³	7.80	1.19
Συντελεστής θερμικής διαστολής	α	1/C	15.00x10 ⁻⁶	65.26x10 ⁻⁶

Πίνακας 3.2 Ιδιότητες των υλικών του σύνθετου υλικού

Οι μηχανικές ιδιότητες της μήτρας E και ν έχουν μετρηθεί κατά την διάρκεια πειράματος ερπυσμού στους 20°C και σε χρόνο 15sec από την αρχή του πειράματος. Πρέπει να διευκρινισθεί ότι με α συμβολίζουμε τον συντελεστή θερμικής διαστολής για θερμοκρασίες κάτω της υαλώδους θερμοκρασίας T_g.

Όσον αφορά την παρασκευή των δοκιμών, θερμαίνουμε το προπολυμερές στους 30°C περίπου για να ελαττωθεί η εσωτερική τριβή του και στην συνέχεια προσθέτουμε τις κατάλληλες ποσότητες αμίνης και μετάλλου. Ανακατώνουμε το μίγμα και στη συνέχεια το τοποθετούμε σε κενό θάλαμο, έτσι ώστε να ελευθερωθούν όλες οι φυσαλίδες αέρος τις οποίες περιέχει το μίγμα.

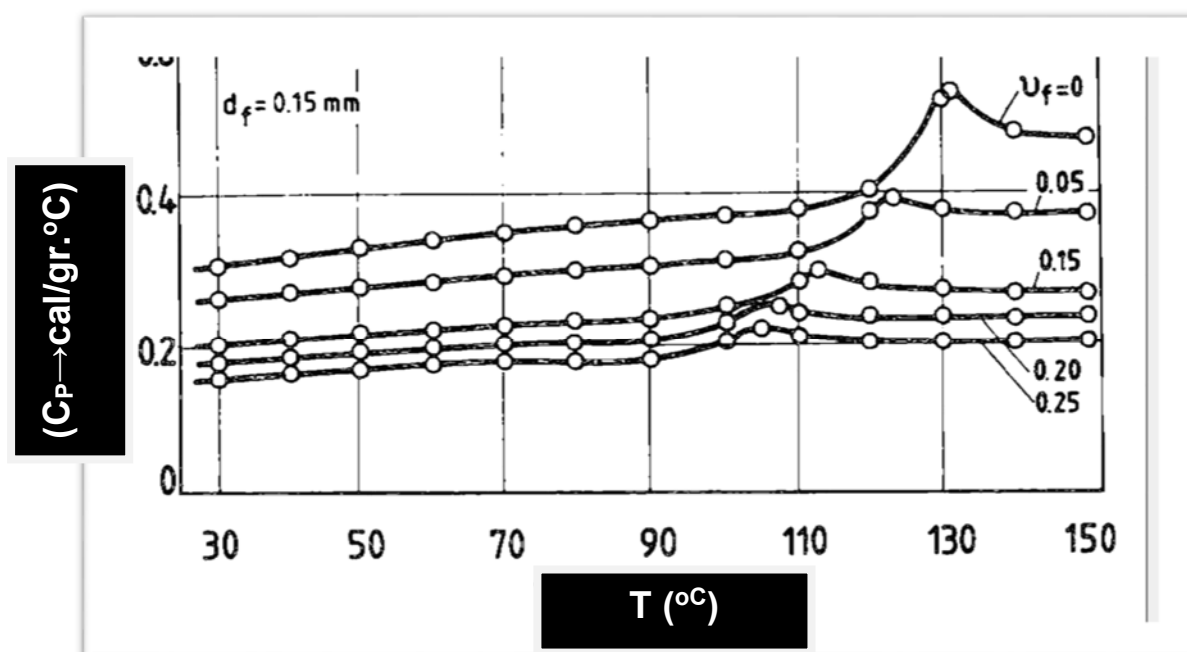
Στη συνέχεια γίνεται απόχυση του μίγματος σ' ένα ορθογώνιο παραλληλεπίπεδο καλούπι από plexiglas, διαστάσεων 250*250*50 mm, το οποίο σφραγίσθηκε με ένα σκέπασμα από plexiglass, ούτως ώστε να είναι δυνατή η εκ' νέου ανάδευση του μίγματος για να έχουμε τελικά ένα όσο το δυνατότερο ομογενές προϊόν. Το μίγμα έμεινε μέσα στο καλούπι και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επί 24 ώρες. Στην συνέχεια, το στερεό πλέον σύνθετο υλικό, υποβλήθηκε σε θερμική κατεργασία διάρκειας 7 ημερών ως εξής:

Εισήχθη σε φούρνο προγραμματισμένο, έτσι ώστε η θερμοκρασία να αυξάνει κατά 5°C h , στη συνέχεια να παραμείνει σταθερά στους 10°C και τέλος να ελαττώνεται κατά 1°C h έως τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται πλήρης πολυμερισμός της μήτρας, σ' ένα διάστημα που το σύνθετο υλικό να μη παρουσιάζει έντονη βισκοελαστική συμπεριφορά.

Δοκίμια με διάμετρο 4mm και πάχους 1 – 1.50mm κόπηκαν από κάθε υλικό με διαφορετική περιεκτικότητα και διάμετρο κόκκων του μετάλλου. Οι μετρήσεις έγιναν με την βοήθεια ενός θερμικού αναλυτή (DSC) Du-Pont 90. Η τοποθέτηση των δοκιμίων έγινε όταν η συσκευή ήταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και μετά η αύξηση της θερμοκρασίας έγινε με σταθερό ρυθμό. Για να μελετηθεί η επίδραση του ρυθμού θέρμανσης χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικοί ρυθμοί θέρμανσης (5.10 και 205°C min). Η περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων σε σίδηρο μεταβάλλεται από 5% έως 25%.

3.2.2 Προσδιορισμός του πάχους της ενδιάμεσης φάσης

Η μεταβολή της ειδικής θερμότητας (C_p) με την θερμοκρασία για κόκκους σιδήρου με $d_f=150\mu\text{m}$, εξετάζεται για πέντε περιεκτικότητες ($U_f = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$) με ρυθμό θέρμανσης $H_r = 5^{\circ}\text{C/ min}$. Από το σχήμα παρατηρούμε όχι μόνο μια μεταβολή στην θέση της μεταβατικής περιοχής, η οποία εκδηλώνεται με μια απότομη μεταβολή στην ειδική θερμότητα, αλλά επίσης και μια μείωση της ΔC_p στην υαλώδη μεταβατική περιοχή όταν αυξάνεται η περιεκτικότητα του εγκλείσματος.



Σχ.(3.3) Μεταβολή ειδικής θερμότητας για κόκκους σιδήρου.

Διάγραμμα C_p -T ($C_p \rightarrow \text{cal/gr.}^\circ\text{C}$)

Όταν η περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων αυξάνεται, το ποσοστό των μακρομορίων τα οποία χαρακτηρίζονται από μειωμένη κινητικότητα επίσης αυξάνεται, έτσι ώστε ο αριθμός των μακρομορίων, τα οποία συμμετέχουν στην διαδικασία της υαλώδους μεταβατικής θερμοκρασίας T_g , να ελαττώνεται. Αυτό είναι ισοδύναμο με μια αύξηση του όγκου της ενδιάμεσης φάσης και οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δηλαδή, υπάρχει μια σχέση μεταξύ της ΔC_p και του όγκου της ενδιάμεσης φάσης, η οποία εκφράζεται ως εξής:

$$\lambda = 1 - \frac{\Delta C_p^f}{\Delta C_p^0}$$

Όπου ΔC_p^f και ΔC_p^0 είναι τα άλματα (απότομη μεταβολή) της ειδικής θερμότητας στην μεταβατική περιοχή για το ενισχυμένο και μη ενισχυμένο πολυμερές αντιστοίχως, ενώ λ είναι μία σταθερά η οποία πολλαπλασιάζεται με την περιεκτικότητα του εγκλείσματος U_f ώστε να ληφθεί υπ' όψιν η συνεισφορά του όγκου της ενδιάμεσης φάσης στην θερμομηχανική συμπεριφορά του συνθέτου υλικού.

Εάν r_f, r_m, r_i , συμβολίζουν τις εξωτερικές ακτίνες του εγκλείσματος, της ενδιάμεσης φάσης και της μήτρας αντιστοίχως βλέπε (Σχ. 3.2), τότε οι κατ' όγκο περιεκτικότητες των τριών φάσεων δίνονται ως εξής:

$$U_f = \frac{r_f^3}{r_m^3}, \quad U_i = \frac{r_i^3 - r_f^3}{r_m^3}, \quad U_m = \frac{r_m^3 - r_i^3}{r_m^3}$$

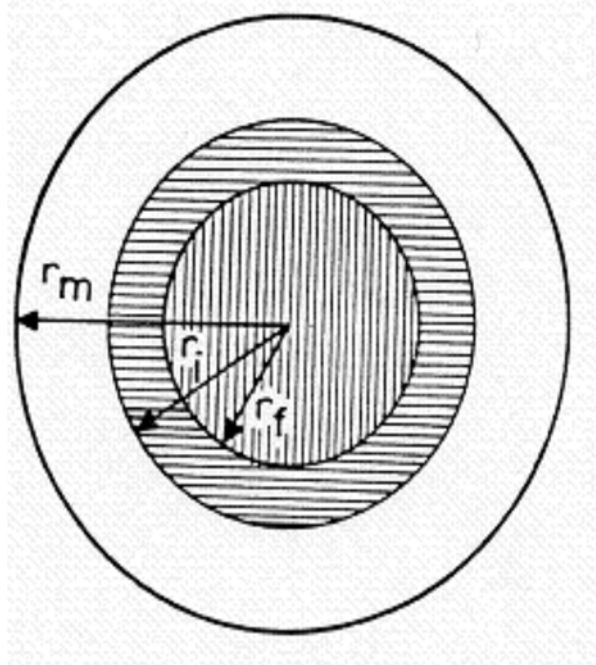
Όπου ισχύει: $U_f + U_i + U_m = 1$

Επιλογικά, να αναφέρουμε ότι για να προσδιορισθεί η ακτίνα του σφαιρικού τμήματος το οποίο αντιστοιχεί στην ενδιάμεση φάση με $r_i = r_f + \Delta r_i$, όπου Δr_i το πάχος της ενδιάμεσης φάσης. Έτσι ο Lipatov [35] πρότεινε την εξής σχέση:

$$\frac{(r_f + \Delta r_i)^3}{r_f^3} - 1 = \frac{\lambda U_f}{1 - U_f}$$

Κεφάλαιο 4^ο: Θεωρητική Μελέτη

4.1 Προσδιορισμός του Μέτρου Ελαστικότητας E_c του σύνθετου υλικού



Σχ.(4.1)

Ας θεωρήσουμε το τριφασικό κυλινδρικό μοντέλο του Σχ.(4.1). Για τον προσδιορισμό του εγκάρσιου μέτρου ελαστικότητας, εφαρμόζεται εξωτερική πίεση p_1 κατά την ακτινική διεύθυνση στην επιφάνεια του κυλίνδρου, έτσι ώστε:

$$p_1 = \frac{\sigma_x + \sigma_y}{2}$$

Επίσης, ας υποθέσουμε ότι εφαρμόζεται στον κύλινδρο τάση κατά την αξονική διεύθυνση, τέτοια ώστε η αξονική παραμόρφωση να είναι μηδέν ($\varepsilon_z = 0$). Το πρόβλημα αυτό είναι αξονοσυμμετρικό, και συνεπώς οι μετατοπίσεις, οι παραμορφώσεις και οι τάσεις εξαρτώνται μόνο από την ακτίνα. Άρα ισχύει η τασική συνάρτηση του Airy (Εξ.(4.1)) με τη λύση που δίνεται στην Εξ.(4.2):

$$\nabla^4 \Phi = \frac{d^4 \Phi}{dr^4} + \frac{2}{r} \frac{d^3 \Phi}{dr^3} - \frac{1}{r^2} \frac{d^2 \Phi}{dr^2} + \frac{1}{r^3} \frac{d\Phi}{dr} = 0 \quad (4.1)$$

$$\Phi = C_1 \ln r + C_2 r^2 \ln r + C_3 r^2 + C_4 \quad (4.2)$$

Και πάλι, κάθε μία από τις τρεις φάσεις του σύνθετου υλικού χαρακτηρίζεται από μία τασική συνάρτηση. Έτσι, ισχύουν οι Εξ.(4.3 - 4.8) για τις τάσεις:

$$\sigma_{r,f} = \frac{1}{r} \frac{d\Phi_f}{dr} = \frac{A}{r^2} + B(1 + 2 \ln r) + 2C \quad (4.3)$$

$$\sigma_{\theta,f} = \frac{d^2\Phi_f}{dr^2} = -\frac{A}{r^2} + B(3 + 2 \ln r) + 2C \quad (4.4)$$

$$\sigma_{r,m} = \frac{1}{r} \frac{d\Phi_m}{dr} = \frac{F}{r^2} + G(1 + 2 \ln r) + 2H \quad (4.5)$$

$$\sigma_{\theta,m} = \frac{d^2\Phi_m}{dr^2} = -\frac{F}{r^2} + G(3 + 2 \ln r) + 2H \quad (4.6)$$

$$\sigma_{r,i} = \frac{1}{r} \frac{d\Phi_i}{dr} = \frac{K}{r^2} + L(1 + 2 \ln r) + 2M \quad (4.7)$$

$$\sigma_{\theta,i} = \frac{d^2\Phi_i}{dr^2} = -\frac{K}{r^2} + L(3 + 2 \ln r) + 2M \quad (4.8)$$

Ισχύουν επίσης:

α) Για να αποφευχθεί ο απειρισμός των τάσεων στο $r = 0$, οι σταθερές A και B πρέπει να μηδενίζονται:

$$A = B = 0$$

β) Για την ενδιάμεση φάση και τη μήτρα, αποδεικνύεται από την εξίσωση των εκφράσεων που προκύπτουν από τις παραμορφώσεις ε_r και ε_θ για τη μετατόπιση u_r , ότι οι σταθερές G και L πρέπει να μηδενίζονται:

$$G = L = 0$$

Έτσι οι τάσεις δίνονται από τις Εξ.(4.9 – 4.11):

$$\sigma_{r,f} = \sigma_{\theta,f} = 2C \quad (4.9)$$

$$\sigma_{r,m} = \frac{F}{r^2} + 2H \quad , \quad \sigma_{\theta,m} = -\frac{F}{r^2} + 2H \quad (4.10)$$

$$\sigma_{r,i} = \frac{K}{r^2} + 2M \quad , \quad \sigma_{\theta,i} = -\frac{K}{r^2} + 2M \quad (4.11)$$

Από τη συνθήκη μηδενισμού της παραμορφώσεως κατά την αξονική διεύθυνση, έχουμε:

$$\varepsilon_{z,f} = \frac{1}{E_f} [\sigma_{z,f} - \nu_f(\sigma_{r,f} + \sigma_{\theta,f})] = 0$$

$$\varepsilon_{z,m} = \frac{1}{E_m} [\sigma_{z,m} - \nu_m(\sigma_{r,m} + \sigma_{\theta,m})] = 0$$

$$\varepsilon_{z,i} = \frac{1}{E_i} [\sigma_{z,i} - \nu_i(\sigma_{r,i} + \sigma_{\theta,i})] = 0$$

(4.12a,b,c)

Με αντικατάσταση των τάσεων από τις Εξ.(4.9 – 4.11) στις Εξ.(4.12a,b,c), βρίσκουμε:

$$\sigma_{z,f} = 4C\nu_f$$

$$\sigma_{z,m} = 4H\nu_m$$

$$\sigma_{z,i} = 4M\nu_i$$

(4.12d)

Οι μετατοπίσεις στην ακτινική διεύθυνση υπολογίζονται ως εξής:

$$\begin{aligned}
 u_{r,f} &= r\varepsilon_{\theta,f} = \frac{2C}{E_f}(1 - \nu_f - 2\nu_f^2)r \\
 u_{r,m} &= r\varepsilon_{\theta,m} = \frac{r}{E_m} \left[-\frac{F}{r^2}(1 + \nu_m) + 2H(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) \right] \\
 u_{r,i} &= r\varepsilon_{\theta,i} = \frac{r}{E_i} \left[-\frac{K}{r^2}(1 + \nu_i) + 2M(1 - \nu_i - 2\nu_i^2) \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.13a,b,c}$$

Οι συνοριακές συνθήκες είναι:

$$\text{ΣΤΟ } r = r_f : \sigma_{r,f} = \sigma_{r,i} \rightarrow 2C = \frac{K}{r_f^2} + 2M
 \tag{4.14}$$

$$\text{ΣΤΟ } r = r_i : \sigma_{r,i} = \sigma_{r,m} \rightarrow \frac{K}{r_i^2} + 2M = \frac{F}{r_i^2} + 2H
 \tag{4.15}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ΣΤΟ } r = r_f : u_{r,f} &= u_{r,i} \rightarrow \\
 &\rightarrow 2C(1 - \nu_f - 2\nu_f^2)E_i = E_f \left[-\frac{K}{r_f^2}(1 + \nu_i) + 2M(1 - \nu_i - 2\nu_i^2) \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.16}$$

$$\begin{aligned}
 \text{ΣΤΟ } r = r_i : u_{r,i} &= u_{r,m} \rightarrow \\
 &\rightarrow E_m \left[2M(1 - \nu_i - 2\nu_i^2) - \frac{K}{r_i^2}(1 + \nu_i) \right] = E_i \left[2H(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) - \frac{F}{r_i^2}(1 + \nu_m) \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.17}$$

$$\text{ΣΤΟ } r = r_m : \sigma_{r,m} = -p_1 \rightarrow \frac{F}{r_m^2} + 2H = -p_1
 \tag{4.18}$$

Η λύση του συστήματος των Εξ.(4.14 – 4.18) για τον προσδιορισμό των C, F, H, K, M προκύπτει, εάν αντικατασταθούν το μέτρο ελαστικότητας $E_i(r)$ και ο λόγος Poisson $\nu_i(r)$ της ενδιάμεσης φάσης ως κάτωθι:

Γενικά, το μέτρο ελαστικότητας E_i και ο λόγος Poisson ν_i της ενδιάμεσης φάσης μπορούν να εκφραστούν ως ένα πολυώνυμο n βαθμού με μεταβλητή την ακτίνα r . Δηλαδή:

$$E_i(r) = f(r) \quad \text{και} \quad \nu_i(r) = g(r)$$

ή

$$E_i(r) = Ar^n + Br^{n-1} + Cr^{n-2} + \dots, \quad \nu_i(r) = A'r^n + B'r^{n-1} + C'r^{n-2} + \dots$$

όπου $r_f \leq r \leq r_i$

Στη μελέτη αυτή, για απλουστευτικούς λόγους, λαμβάνουμε υπόψιν τη **γραμμική μεταβολή των $E_i(r)$ και $\nu_i(r)$** . Θεωρούμε ότι $E_m \leq E_i(r) \leq E_f$ και $\nu_f \leq \nu_i(r) \leq \nu_m$, όταν $r_f \leq r \leq r_i$. Οι οριακές συνθήκες τις οποίες χρησιμοποιούμε είναι:

$$\text{Στο } r = r_f : E_i(r) = kE_f \quad \text{και} \quad \nu_i(r) = \xi\nu_f$$

$$\text{Στο } r = r_i : E_i(r) = E_m \quad \text{και} \quad \nu_i(r) = \nu_m$$

(4.19a,b)

Γενικά, δεχόμαστε δηλαδή, ότι τα $E_i(r)$ και $\nu_i(r)$ της ενδιάμεσης φάσης στο όριο αυτής με την μήτρα είναι ίσα με E_m και ν_m αντιστοίχως, ενώ στο όριο αυτής με την ίνα είναι τμήμα των E_f και ν_f αντιστοίχως, που εκφράζεται με τους συντελεστές k και ξ . Όμως, για να εκτιμηθεί η μέγιστη δυνατή επίδραση της ενδιάμεσης φάσης, θα θεωρηθεί ότι τα $E_i(r)$ και $\nu_i(r)$ στο όριο αυτής με την ίνα είναι ίσα με E_f και ν_f αντιστοίχως, δηλαδή ότι $k = \xi = 1$. Από αυτές τις δύο παραδοχές, η δεύτερη, δηλαδή η οριακή συνθήκη (4.19b) είναι ρεαλιστική, διότι η ενδιάμεση φάση μπορεί να θεωρηθεί ως αλλοιωμένη μήτρα. Αντιθέτως, η Εξ.(4.19a) δεν φαίνεται τόσο ρεαλιστική.

Έτσι, σύμφωνα με τη **γραμμική μεταβολή** τα $E_i(r)$ και $\nu_i(r)$, είναι:

$$E_i(r) = A + Br \quad \text{και} \quad \nu_i(r) = A' + B'r \quad \text{με} \quad r_f \leq r \leq r_i$$

Με τις οριακές συνθήκες της Εξ.(4.19a,b) βρίσκουμε:

$$E_i(r) = \frac{kE_f r_i - E_m r_f}{r_i - r_f} - \frac{kE_f - E_m}{r_i - r_f} r$$

$$v_i(r) = \frac{kv_f r_i - v_m r_f}{r_i - r_f} + \frac{v_m - kv_f}{r_i - r_f} r$$

(4.20a,b)

Το εγκάρσιο μέτρο ελαστικότητας E_T του σύνθετου υλικού προσδιορίζεται με την εφαρμογή της συνθήκης ενέργειας στο τριφασικό κυλινδρικό μοντέλο. Η ενέργεια παραμορφώσεως του σύνθετου υλικού είναι ίση με το άθροισμα των ενεργειών παραμορφώσεως του εγκλείσματος, της ενδιάμεσης φάσης και της μήτρας. Στην περίπτωση μας, η συνθήκη αυτή γράφεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{V_c} \frac{p_1^2}{K_c} dV_c &= \frac{1}{2} \int_{V_f} (\sigma_{r,f} \varepsilon_{r,f} + \sigma_{\theta,f} \varepsilon_{\theta,f} + \sigma_{z,f} \varepsilon_{z,f}) dV_f + \\ &+ \frac{1}{2} \int_{V_m} (\sigma_{r,m} \varepsilon_{r,m} + \sigma_{\theta,m} \varepsilon_{\theta,m} + \sigma_{z,m} \varepsilon_{z,m}) dV_m + \\ &+ \frac{1}{2} \int_{V_i} (\sigma_{r,i} \varepsilon_{r,i} + \sigma_{\theta,i} \varepsilon_{\theta,i} + \sigma_{z,i} \varepsilon_{z,i}) dV_i \end{aligned}$$

(4.21)

Οι εκφράσεις για τις παραμορφώσεις των τριών φάσεων υπολογίζονται από τις σχέσεις τάσεων-παραμορφώσεων, ως εξής:

$$\varepsilon_{r,f} = \frac{2C}{E_f} (1 - \nu_f - 2\nu_f^2)$$

(4.22)

$$\varepsilon_{\theta,f} = \frac{2C}{E_f} (1 - \nu_f - 2\nu_f^2)$$

(4.23)

$$\varepsilon_{r,m} = \frac{1}{E_m} \left[+ \frac{F}{r^2} (1 + \nu_m) + 2H(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) \right] \quad (4.24)$$

$$\varepsilon_{\theta,m} = \frac{1}{E_m} \left[- \frac{F}{r^2} (1 + \nu_m) + 2H(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) \right] \quad (4.25)$$

$$\varepsilon_{r,i} = \frac{1}{E_i} \left[+ \frac{K}{r^2} (1 + \nu_i) + 2M(1 - \nu_i - 2\nu_i^2) \right] \quad (4.26)$$

$$\varepsilon_{\theta,i} = \frac{1}{E_i} \left[- \frac{K}{r^2} (1 + \nu_i) + 2M(1 - \nu_i - 2\nu_i^2) \right] \quad (4.27)$$

Το μέτρο διογκώσεως K_c , το οποίο ορίζεται ως του σύνθετου υλικού $K_c = \frac{p_1}{\Delta V/V_0}$ υπολογίζεται από την μεταβολή όγκου, η οποία προκαλείται από την εφαρμογή της εξωτερικής πίεσης p_1 . Έχουμε:

$$1 + \frac{\Delta V}{V_0} = (1 + \varepsilon_x)(1 + \varepsilon_y)(1 + \varepsilon_z) \rightarrow \frac{\Delta V}{V_0} \approx \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z \quad (4.28)$$

Υποθέτοντας ότι το σύνθετο υλικό είναι μακροσκοπικά ομοιογενές και ότι υπακούει στον νόμο του Ηooke, καταλήγουμε στις παρακάτω σχέσεις τάσεων-παραμορφώσεων:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{E_T} (\sigma_x - \nu_{TT}\sigma_y) - \left(\frac{\nu_{LT}}{E_L} \right) \sigma_z \quad (4.29)$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{E_T} (\sigma_y - \nu_{TT}\sigma_x) - \left(\frac{\nu_{LT}}{E_L} \right) \sigma_z \quad (4.30)$$

$$\varepsilon_z = \frac{1}{E_L} [\sigma_z - \nu_{LT}(\sigma_x + \sigma_y)] \quad (4.31)$$

Στις σχέσεις αυτές το ν_{TT} είναι ο εγκάρσιος λόγος Poisson. Η αντικατάσταση των Εξ.(4.29 – 4.31) στην Εξ.(4.28), αφού ληφθεί υπόψιν ότι η παραμόρφωση ε_z στην αξονική διεύθυνση μηδενίζεται ($\varepsilon_z = 0$) και $\sigma_z = \nu_{LT}(\sigma_x + \sigma_y)$, δίνει:

$$\frac{\Delta V}{V_o} = 2p_1 \left[\frac{1 - \nu_{TT}}{E_T} - \frac{2\nu_{LT}^2}{E_L} \right] \quad (4.32)$$

Το μέτρο διογκώσεως του συνθέτου υλικού, K_c , ισούται με:

$$K_c = \frac{p_1}{\Delta V/V_o} = \frac{1}{2 \left[\frac{1 - \nu_{TT}}{E_T} - \frac{2\nu_{LT}^2}{E_L} \right]} \quad (4.33)$$

Με αντικατάσταση στο δεξιό τμήμα της Εξ.(4.21) της συνθήκης ισορροπίας ενεργείας, των τάσεων [Εξ.(4.9 – 4.11)], των παραμορφώσεων [Εξ.(4.22 – 4.27)] με $V = \pi r^2 h$ και με $dV = 2\pi r h dr$, καταλήγουμε έπειτα από πράξεις στην ακόλουθη έκφραση:

$$\begin{aligned} \int_0^{r_m} \frac{p_1^2}{K_c} r dr &= \int_0^{r_f} \left\{ \frac{1}{E_f} [8C^2(1 - \nu_f - 2\nu_f^2)] \right\} r dr + \\ &+ \int_{r_f}^{r_i} \left\{ \frac{1}{E_i} \left[2(1 + \nu_i) \frac{K^2}{r^4} + 8M^2(1 - \nu_i - 2\nu_i^2) \right] \right\} r dr + \\ &+ \int_{r_i}^{r_m} \left\{ \frac{1}{E_m} \left[2(1 + \nu_m) \frac{F^2}{r^4} + 8H^2(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) \right] \right\} r dr \end{aligned} \quad (4.34)$$

Με αντικατάσταση του μέτρου διογκώσεως K_c από την Εξ.(4.33) στο αριστερό τμήμα και λαμβάνοντας υπόψιν τις κάτωθι σχέσεις της Εξ.(4.35a,b,c), δηλαδή:

$$U_f = \frac{r_f^2}{r_m^2}, \quad U_i = \frac{r_i^2 - r_f^2}{r_m^2}, \quad U_m = \frac{r_m^2 - r_i^2}{r_m^2} \quad (4.35a,b,c)$$

έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{1 - \nu_{TT}}{E_T} - \frac{2\nu_{LT}^2}{E_L} &= \frac{1}{E_f} [4C^2(1 - \nu_f - 2\nu_f^2)]v_f + \\ &+ \frac{1}{E_m} \left[\frac{(1 + \nu_m)F^2}{r_i^2 r_m^2} + 4H^2(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) \right] v_m + \\ \frac{2}{r_m^2} \int_{r_f}^{r_i} \frac{1}{E_i(r)} &\left[\frac{(1 + \nu_i(r))K^2}{r_f^2 r_i^2} + 4M^2(1 - \nu_i(r) - 2\nu_i^2(r)) \right] r dr \end{aligned} \quad (4.36)$$

Οι σταθερές C, F, H, K, M υπολογίζονται από την επίλυση του συστήματος των Εξ.(4.14 – 4.18).

Εκτός από την Εξ.(4.36), η οποία αποτελεί την ακριβή λύση του προβλήματος, θα προσπαθήσουμε να βρούμε μια απλουστευμένη προσεγγιστική λύση. Για το λόγο αυτό θεωρούμε τις συνοριακές συνθήκες:

$$\text{Για } r = r_f : E_i(r) = E_f, \quad \nu_i(r) = \nu_f$$

και

$$\text{Για } r = r_i : E_i(r) = E_m, \quad \nu_i(r) = \nu_m,$$

$$\text{έχουμε: } 2C = 2M = 2H = -1 \quad \text{και} \quad K = F = 0.$$

Τέλος, όπως φαίνεται και από σχετικούς υπολογισμούς, οι όροι οι οποίοι περιέχουν τις σταθερές K^2 και F^2 είναι ούτως ή άλλως μικροί και μπορούν να αγνοηθούν. Επομένως, προτείνεται η εξής προσεγγιστική έκφραση για το E_T :

$$\begin{aligned} & \frac{1 - \nu_{TT}}{E_T} - \frac{2\nu_{LT}^2}{E_L} = \\ & = \frac{1}{E_f} (1 - \nu_f - 2\nu_f^2)U_f + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} \frac{(1 - \nu_i(r) - 2\nu_i^2(r))}{E_i(r)} r dr + \\ & \quad + \frac{1}{E_m} (1 - \nu_m - 2\nu_m^2)U_m \end{aligned} \quad (4.37)$$

Τέλος, επειδή στο κοκκώδες σύνθετο υλικό υπάρχουν δύο ανεξάρτητες ελαστικές σταθερές, E και ν , η τελική σχέση γράφεται με $E_L = E_T = E_c$ και $\nu_{LT} = \nu_{TT} = \nu_c$. Επομένως η προσεγγιστική έκφραση για το E_c , είναι:

$$\begin{aligned} \frac{1 - \nu_c - 2\nu_c^2}{E_c} &= \frac{1}{E_f} (1 - \nu_f - 2\nu_f^2)U_f + \frac{1}{E_m} (1 - \nu_m - 2\nu_m^2)U_m + \\ & \quad + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} \frac{(1 - \nu_i(r) - 2\nu_i^2(r))}{E_i(r)} r dr \end{aligned} \quad (4.38)$$

4.2 Προσδιορισμός του Λόγου Poisson ν_c του σύνθετου υλικού

Ο λόγος Poisson ν_c του σύνθετου υλικού μπορεί να προσδιορισθεί από την εξής σχέση του νόμου των φάσεων:

$$\nu_c = \nu_f U_f + \nu_m U_m + \bar{\nu}_i U_i$$

η οποία γράφεται ως:

$$\nu_c = \nu_f U_f + \nu_m U_m + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} \nu_i(r) r dr \quad (4.39)$$

4.3 Διερεύνηση της επίδρασης του βελτιωμένου αντίστροφου νόμου των φάσεων

Στο σημείο αυτό θα γίνει μια προσπάθεια διερευνήσεως του βασικού τύπου για το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού, συγκρίνοντάς το με αυτό χωρίς ενδιάμεση φάση αφενός, αλλά και με αυτό που προκύπτει από τον αντίστροφο νόμο των φάσεων, αφετέρου.

Αρχικά ως διερευνηθεί ο **λόγος Poisson του σύνθετου υλικού**. Ο λόγος Poisson χωρίς ενδιάμεση φάση είναι:

$$\nu_c = \nu_f * U_f + \nu_m * U_m^* = \nu_f * U_f + \nu_m * (1 - U_f) \quad (4.40)$$

$$\text{με } U_f + U_m^* = 1$$

Ο ίδιος λόγος με ενδιάμεση φάση και με τη μέση τιμή του λόγου Poisson αυτής, δηλαδή $\bar{\nu}_i$, γράφεται ως:

$$\nu_c = \nu_f * U_f + \nu_m * U_m + \bar{\nu}_i * U_i \quad (4.41)$$

$$\text{με } U_f + U_m + U_i = 1, \text{ δηλαδή } U_m + U_i = U_m^*$$

Στις παραπάνω σχέσεις τα $\nu_c, \nu_f, \nu_m, \bar{\nu}_i$, είναι οι λόγοι Poisson του σύνθετου, του εγκλείσματος, της μήτρας και της ενδιάμεσης φάσης αντίστοιχα, ενώ τα U_f, U_i, U_m, U_m^* , οι κατ' όγκον περιεκτικότητες του εγκλείσματος, της ενδιάμεσης φάσης και της μήτρας (με ή χωρίς ενδιάμεση φάση), αντίστοιχα.

Από τις Εξ.(4.40, 4.41) αποδεικνύεται ότι:

$$\nu_f * U_f + \nu_m * U_m^* > \nu_f * U_f + \nu_m * U_m + \bar{\nu}_i * U_i$$

διότι $\nu_m > \bar{\nu}_i$ και $U_m^* > U_m$

Αντικαθιστώντας την U_m^* από την Εξ.(4.43), έχουμε:

$$\begin{aligned} \nu_f * U_f + \nu_m * (U_m + U_i) &> \nu_f * U_f + \nu_m * U_m + \bar{\nu}_i * U_m \Rightarrow \\ \Rightarrow \nu_f * U_f + \nu_m * U_m + \nu_m * U_i &> \nu_f * U_f + \nu_m * U_m + \bar{\nu}_i * U_i \end{aligned}$$

απ' όπου με απλοποιήσεις βρίσκουμε ότι: $\nu_m * U_i > \bar{\nu}_i * U_i$,
που ισχύει, αφού $\nu_m > \bar{\nu}_i$ σύμφωνα με τη θεωρία της ενδιάμεσης φάσης.

Εν συνεχεία, ας διερευνηθεί ο **αντίστροφος νόμος των φάσεων**, ο οποίος αποτελεί και κάτω όριο για το μέτρο ελαστικότητας:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{U_f}{E_f} + \frac{U_m^*}{E_m} \Rightarrow E_c = \frac{E_f * E_m}{E_m * U_f + E_f * U_m^*} \quad (4.42)$$

Αντικαθιστώντας την U_m^* , έχουμε:

$$E_c = \frac{E_f * E_m}{E_m * U_f + E_f * (U_m + U_i)} = \frac{E_f * E_m}{E_m * U_f + E_f * U_m + E_f * U_i}$$

Λαμβάνοντας υπόψιν την ενδιάμεση φάση, ο αντίστροφος νόμος γράφεται ως εξής:

$$\frac{1}{E_c} = \frac{U_f}{E_f} + \frac{U_m}{E_m} + \frac{U_i}{\bar{E}_i} \quad (4.43)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow E_c &= \frac{E_f * E_m * \bar{E}_i}{E_f * \bar{E}_i * U_m + E_m * \bar{E}_i * U_f + E_f * E_m * U_i} = \\ &= \frac{E_f * E_m * \bar{E}_i}{\bar{E}_i * (E_f * U_m + E_m * U_f) + E_f * E_m * U_i} \end{aligned}$$

Διαιρώντας με \bar{E}_i , βρίσκουμε:

$$E_c = \frac{E_f * E_m}{(E_f * U_f + E_m * U_f) + \frac{E_f}{\bar{E}_i} * E_m * U_i}$$

Εάν συγκρίνουμε την παραπάνω σχέση με την Εξ.(4.43) του E_c χωρίς ενδιάμεση φάση, συμπεραίνουμε ότι: $E_f * U_i > \frac{E_f}{\bar{E}_i} * E_m * U_i$ διότι $E_f > \frac{E_f}{\bar{E}_i} * E_m$, επειδή $\bar{E}_i > E_m$. Έτσι, συμπεραίνουμε ότι η σχέση της Εξ.(4.43) δίνει μεγαλύτερες τιμές από εκείνη της Εξ.(4.42). Δηλαδή η θεώρηση της ενδιάμεσης φάσης συμβάλλει στη βελτίωση του **αντίστροφου νόμου των φάσεων** για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας.

Τώρα, ας συγκρίνουμε τον αντίστροφο νόμο των φάσεων με την παρακάτω έκφραση, η οποία προέκυψε από το θεωρηθέν μοντέλο:

$$\frac{(1 - \nu_c - 2\nu_c^2)}{E_c} = \frac{(1 - \nu_f - 2\nu_f^2)}{E_f} * U_f + \frac{(1 - \nu_m - 2\nu_m^2)}{E_m} * U_m + \frac{(1 - \bar{\nu}_i - 2\bar{\nu}_i^2)}{\bar{E}_i} * U_i \quad (4.44)$$

$$\text{με } U_m < U_m^*$$

Στη δεξιά πλευρά της παραπάνω σχέσης είναι εμφανές ότι:

$$\frac{1}{E_f}(1 - \nu_f - 2\nu_f^2) * U_f < \frac{1}{E_f} * U_f \quad \text{διότι} \quad 1 - \nu_f - 2\nu_f^2 < 1$$

και

$$\frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_m < \frac{1}{E_m} * U_m \quad \text{διότι} \quad 1 - \nu_m - 2\nu_m^2 < 1$$

Επιπλέον, με τη χρήση της προηγούμενης σχέσης, $U_m + U_i = U_m^*$,

έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_m^* &= \frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * (U_m + U_i) = \\ &= \frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_m + \frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_i \end{aligned}$$

Τώρα ας συγκρίνουμε την έκφραση αυτή με τους 2 τελευταίους όρους της δεξιάς πλευράς:

$$\frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_m + \frac{1}{\bar{E}_i}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_i$$

Παρατηρούμε ότι:

$$\begin{aligned} \frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_m + \frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_i &> \\ > \frac{(1 - \nu_m - 2\nu_m^2)}{E_m} * U_m + \frac{(1 - \bar{\nu}_i - 2\bar{\nu}_i^2)}{\bar{E}_i} * U_i &=> \\ => \frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_i > \frac{1}{\bar{E}_i}(1 - \bar{\nu}_i - 2\bar{\nu}_i^2) * U_i \end{aligned}$$

αφού $\bar{E}_i > E_m$

Στο αριστερό τμήμα της Εξ.(4.44), έχω:

$$\frac{(1 - \nu_c - 2\nu_c^2)}{E_c} < \frac{1}{E_c}$$

διότι $1 - \nu_c - 2\nu_c^2 < 1$

Τέλος, ας διερευνηθεί η βελτίωση η οποία επέρχεται στον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας μέσω της Εξ.(4.44), όταν συγκριθεί με τον **αντίστροφο νόμο των φάσεων** που περιέχει την ενδιάμεση φάση.

Εάν λύσουμε ως προς E_c και διαιρέσουμε με \bar{E}_i , έχουμε:

$$E_c = \frac{E_f * E_m * (1 - \nu_c - 2\nu_c^2)}{E_m * (1 - \nu_f - 2\nu_f^2) * U_f + E_f * (1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_m + E_f * \frac{E_m}{\bar{E}_i} (1 - \bar{\nu}_i - 2\bar{\nu}_i^2) * U_i} \quad (4.46)$$

Εάν ληφθεί υπόψιν ότι: $E_f * E_m * (1 - \nu_c - 2\nu_c^2) < E_f * E_m$ διότι $1 - \nu_c - 2\nu_c^2 < 1$, ενώ από την Εξ.(4.44), έχουμε:

$$\triangleright E_m * (1 - \nu_f - 2\nu_f^2) * U_f < E_m * U_f \quad \text{επειδή} \quad (1 - \nu_f - 2\nu_f^2) < 1$$

και

$$\triangleright E_f * (1 - \nu_m - 2\nu_m^2) * U_m < E_f * U_m \quad \text{επειδή} \quad (1 - \nu_m - 2\nu_m^2) < 1$$

τότε διαιρώντας την Εξ.(4.46) με $(1 - \nu_c - 2\nu_c^2)$, έχουμε:

$$E_c = \frac{E_f * E_m}{E_m * U_f \frac{(1 - \nu_f - 2\nu_f^2)}{(1 - \nu_c - 2\nu_c^2)} + E_f * U_m \frac{(1 - \nu_m - 2\nu_m^2)}{(1 - \nu_c - 2\nu_c^2)} + \frac{E_f * E_m}{\bar{E}_i} * U_i \frac{(1 - \bar{\nu}_i - 2\bar{\nu}_i^2)}{(1 - \nu_c - 2\nu_c^2)}} \quad (4.47)$$

λαμβάνοντας υπόψιν ότι: $E_f * U_i > \frac{E_f}{\bar{E}_i} * E_m * U_i$ επειδή $\bar{E}_i > E_m$ και $U_m < U_m^*$.

Τέλος, για ένα σύνθετο υλικό με κόκκους μετάλλου και εποξειδική ρητίνη, ισχύει ότι:

$$\triangleright \nu_f < \bar{\nu}_i < \nu_m \quad \text{και} \quad 1 - \nu_f - 2\nu_f^2 > 1 - \bar{\nu}_i - 2\bar{\nu}_i^2 > 1 - \nu_m - 2\nu_m^2$$

με

$$\triangleright \nu_f < \nu_c < \nu_m \quad \text{και} \quad 1 - \nu_f - 2\nu_f^2 > 1 - \nu_c - 2\nu_c^2 > 1 - \nu_m - 2\nu_m^2$$

Γίνεται λοιπόν εμφανές ότι η προτεινόμενη εξίσωση παρέχει καλύτερες τιμές, δηλαδή τιμές οι οποίες προσεγγίζουν καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα απ' ότι ο **νόμος των φάσεων**.

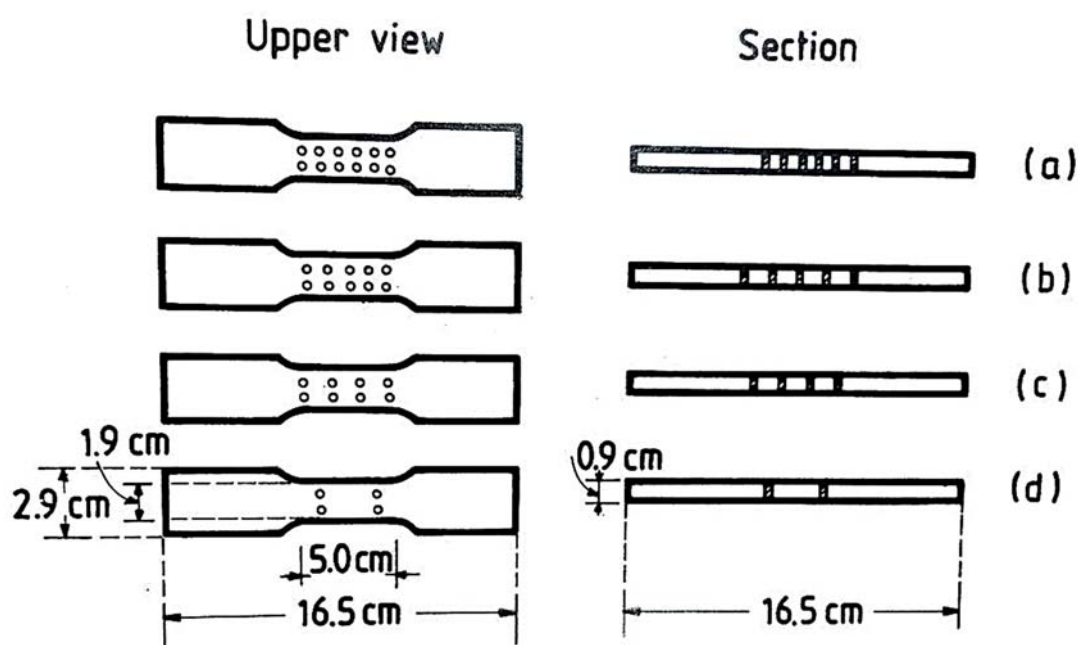
4.4 Εφελκυσμός σε εποξειδικές ρητίνες ενισχυμένες με εγκλείσματα

4.4.1 Παρασκευή δοκιμών – Πειραματικά αποτελέσματα

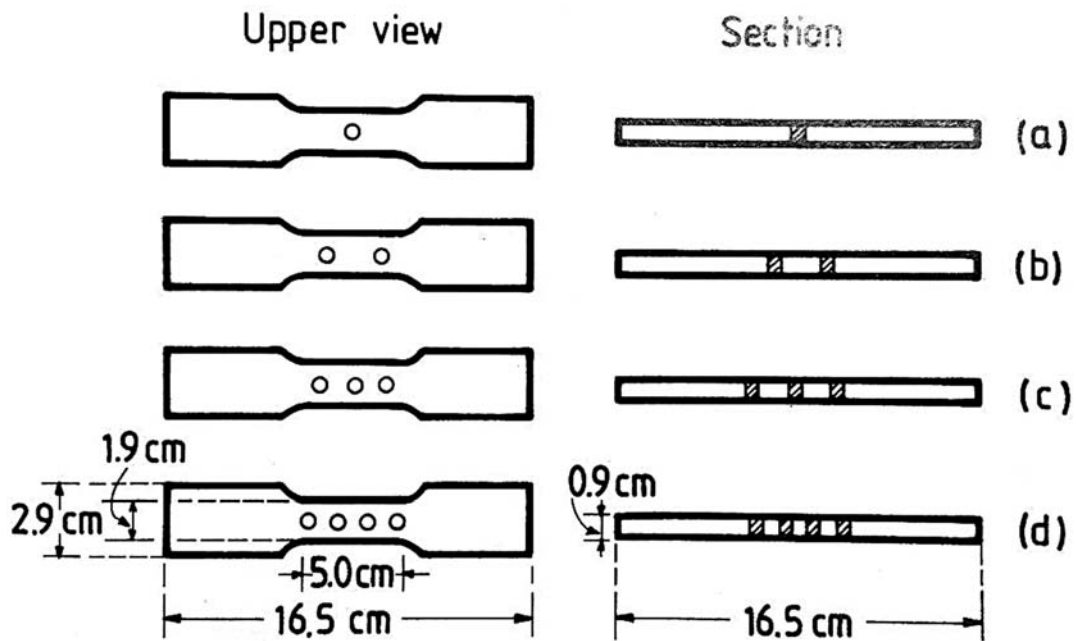
Τα πειράματα σε εφελκυσμό έγιναν σε Μηχανή INSTRON 5kN, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (22°C), με ταχύτητα φόρτισης 0,02cm/sec. Για τη μέτρηση των παραμορφώσεων χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρικά μηκυσιόμετρα (strain gauges) τύπου KFG-5-120-DI6.

Τα δοκίμια παρασκευάστηκαν από ρητίνη P=20% (20% πλαστικοποιητή κ.β. καθαρής εποξειδικής ρητίνης).

Υπήρχαν δύο σειρές δοκιμών, με εγκλείσματα διαμέτρου (d) 4mm τοποθετημένα σε δύο σειρές (Σχ.4.2) και 8mm τοποθετημένα σε μία σειρά (Σχ.4.3):



Σχ.(4.2) Δοκίμια εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με κυλινδρικά εγκλείσματα διαμέτρου d=4mm.



Σχ.(4.3) Δοκίμια εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένα με κυλινδρικά εγκλείσματα διαμέτρου $d=8\text{mm}$.

Στον πίνακα 4.1 που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μας μετρήσεων για εποξειδικές ρητίνες, ενισχυμένες με κυλινδρικά εγκλείσματα μαλακού χάλυβα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.1

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟΥ
ΣΕ ΕΠΟΞΕΙΔΙΚΕΣ ΡΗΤΙΝΕΣ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΕΣ
ΜΕ ΕΓΚΛΕΙΣΜΑΤΑ ΜΑΛΑΚΟΥ ΧΑΛΥΒΑ

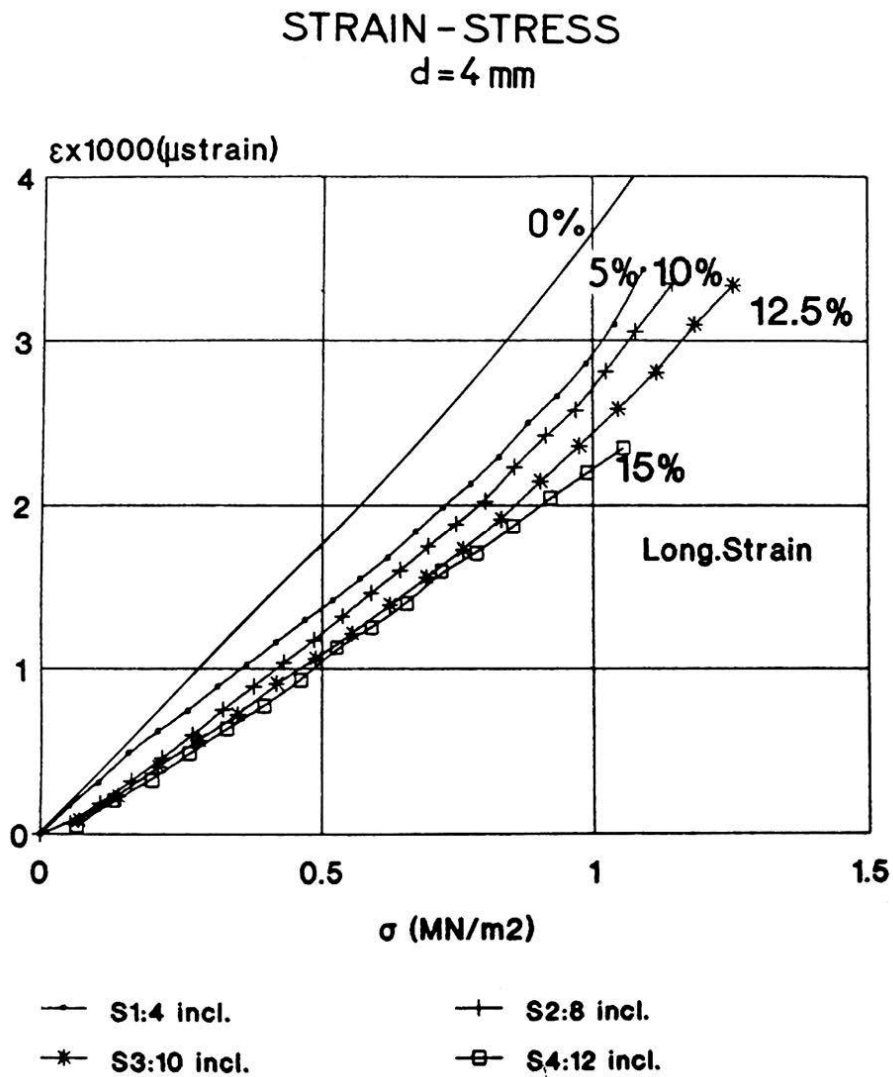
$d = 4mm$

Αριθμός Εγκλεισμάτων	U_f	σ_f (MPa)	E_c (GPa)
0	0	55.1	3.2
4	0.05	11.45	3.52
8	0.10	10.63	3.95
10	0.125	9.49	4.26
12	0.15	9.02	4.57

$d = 8mm$

Αριθμός Εγκλεισμάτων	U_f	σ_f (MPa)	E_c (GPa)
0	0	55.1	3.2
1	0.05	11.23	3.36
2	0.10	10.10	3.63
3	0.15	9.51	3.96
4	0.20	8.96	4.47

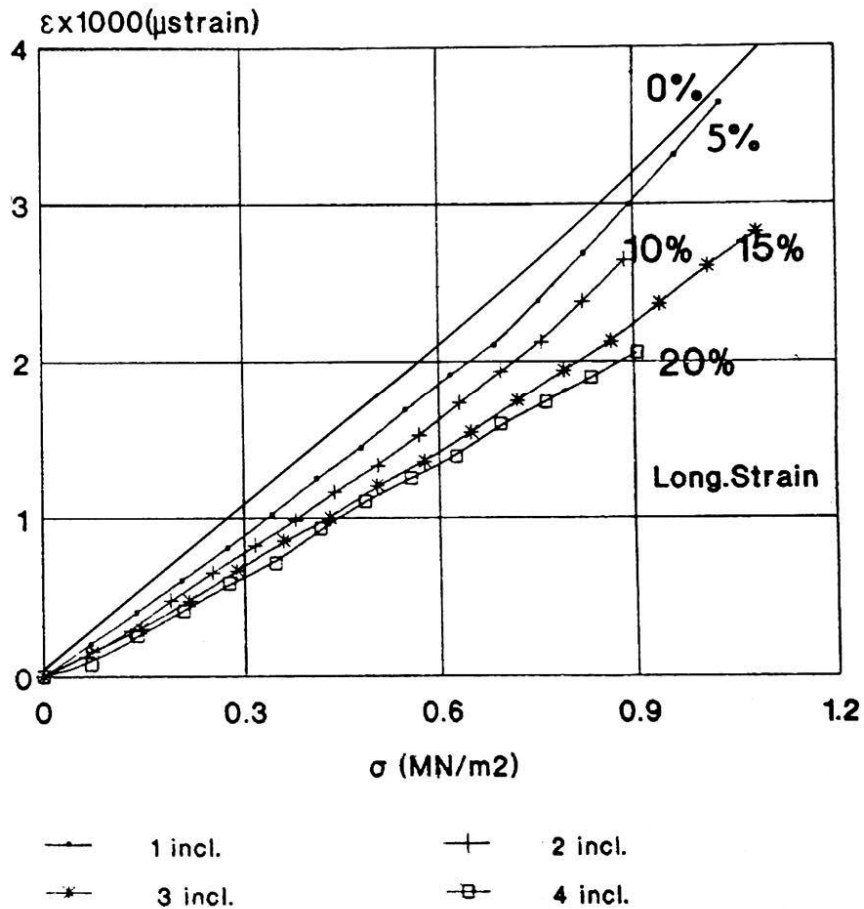
Στα Σχ.(4.4 – 4.5) φαίνονται τα διαγράμματα τάσεων-παραμορφώσεων για την εποξειδική ρητίνη, ενισχυμένη με κυλινδρικά εγκλείσματα μαλακού χάλυβα, διαμέτρου $d=4\text{mm}$ και $d=8\text{mm}$.



Σχ.(4.4) Καμπύλες τάσεων-παραμορφώσεων που προκύπτουν από πειράματα με δοκίμια εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με κυλινδρικά εγκλείσματα μαλακού χάλυβα, διαμέτρου $d=4\text{mm}$.

STRAIN - STRESS

d=8mm



Σχ.(4.5) Καμπύλες τάσεων-παραμορφώσεων που προκύπτουν από πειράματα με δοκίμια εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με κυλινδρικά εγκλείσματα μαλακού χάλυβα, διαμέτρου d=8mm.

Από τις καμπύλες αυτές φαίνεται η επίδραση της κ.ό. περιεκτικότητας σε σίδηρο στη μηχανική συμπεριφορά των κοκκωδών-εποξειδικών ρητινών. Η μορφή των καμπυλών αυτών δείχνει ότι, γενικά, τα σύνθετα αυτά υλικά εμφανίζουν μη γραμμικότητα. Λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων τάσεων και παραμορφώσεων στις περιοχές μεταξύ των εγκλεισμάτων, το όριο ελαστικότητας της μήτρας εκτείνεται αρκετά σε σχέση με εκείνο του συνθέτου.

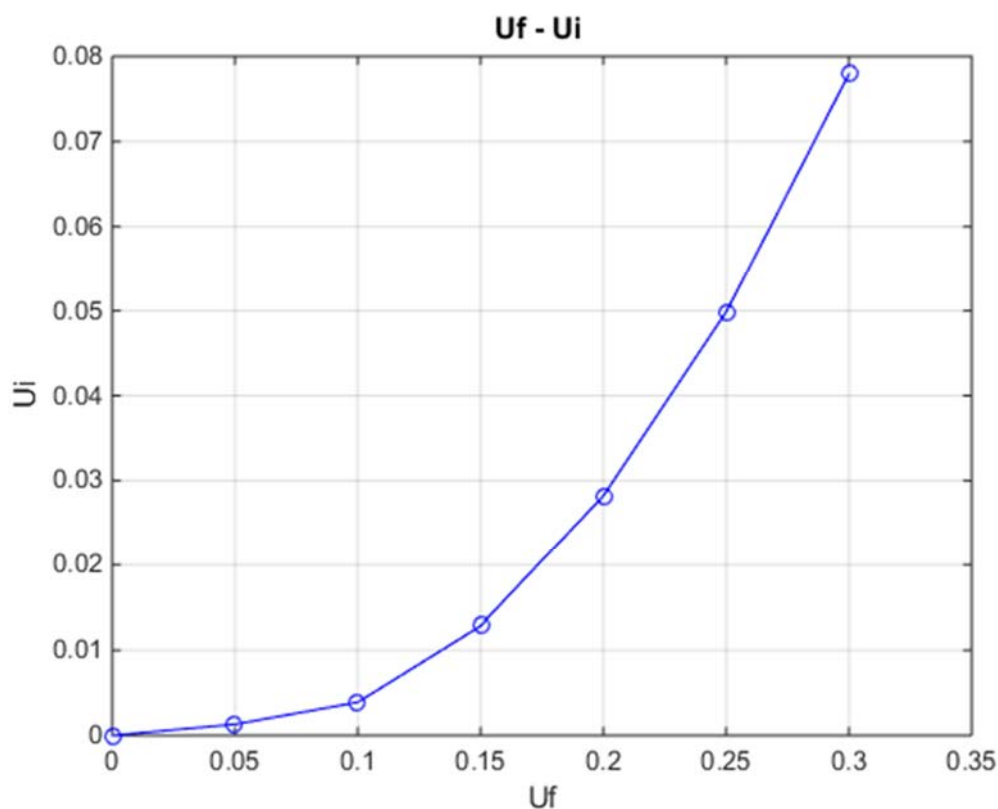
Επιπλέον, επειδή η μήτρα είναι βισκοελαστικό υλικό, η μη γραμμική συμπεριφορά που παρατηρείται μπορεί να οφείλεται σε παράγοντες εξαρτώμενους από το χρόνο. Είναι φανερό ότι η ελαστική συμπεριφορά παρατηρείται μόνο στο αρχικό τμήμα της καμπύλης τάσεων-παραμορφώσεων.

Ακολουθεί ο πίνακας 4.2 στον οποίο φαίνονται τα ζεύγη τιμών $U_f - U_i$. Σε κάθε τιμή για την περιεκτικότητα U_f του εγκλείσματος, αντιστοιχεί μια τιμή της περιεκτικότητας U_i της ενδιάμεσης φάσης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4.2

U_f	U_i
0.05	0.0013
0.10	0.004
0.15	0.013
0.20	0.028
0.25	0.05

Στο Σχ.(4.6) φαίνεται η καμπύλη μεταβολής της περιεκτικότητας (U_i) της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της περιεκτικότητας (U_f) σε έγκλεισμα. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα U_f του εγκλείσματος, αυξάνεται και η περιεκτικότητα U_i της ενδιάμεσης φάσης.



Σχ.(4.6) Καμπύλη μεταβολής της περιεκτικότητας U_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της περιεκτικότητας U_f σε έγκλεισμα.

Η πυκνότητα d_c του σύνθετου υλικού λαμβάνεται από τη σχέση:

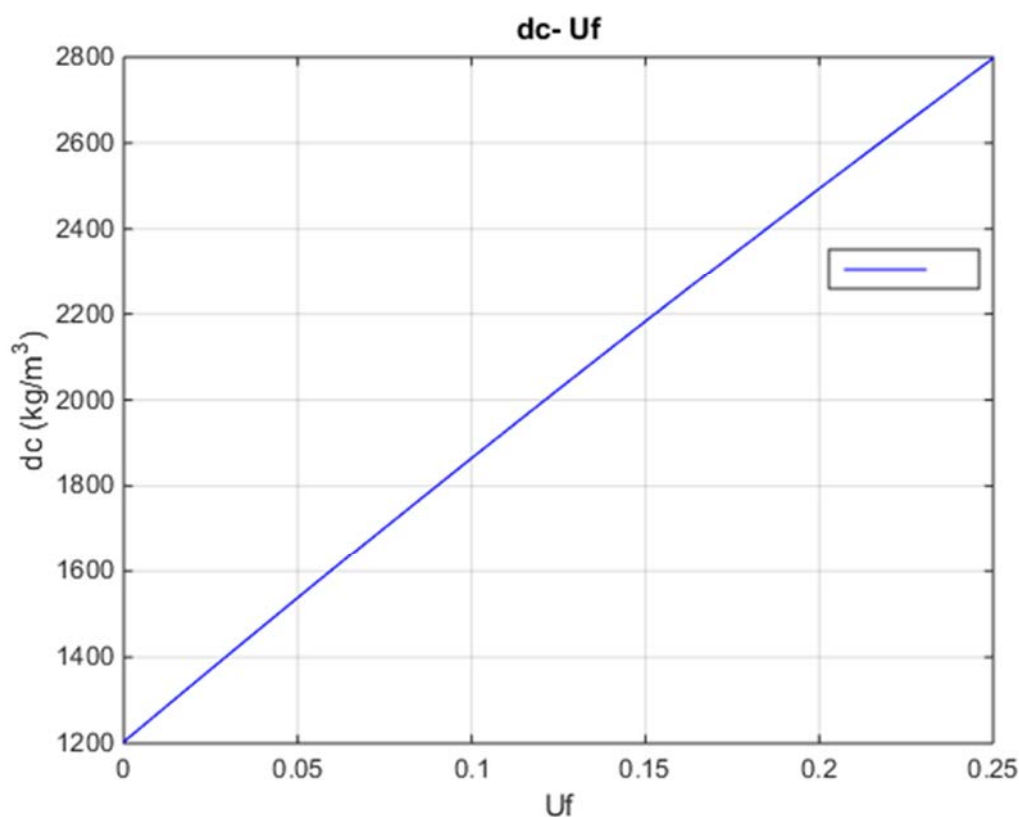
$$d_c = d_f U_f + d_m U_m$$

όπου:

d_f : η πυκνότητα του εγκλείσματος με $d_f = 7800 \text{kg/m}^3$

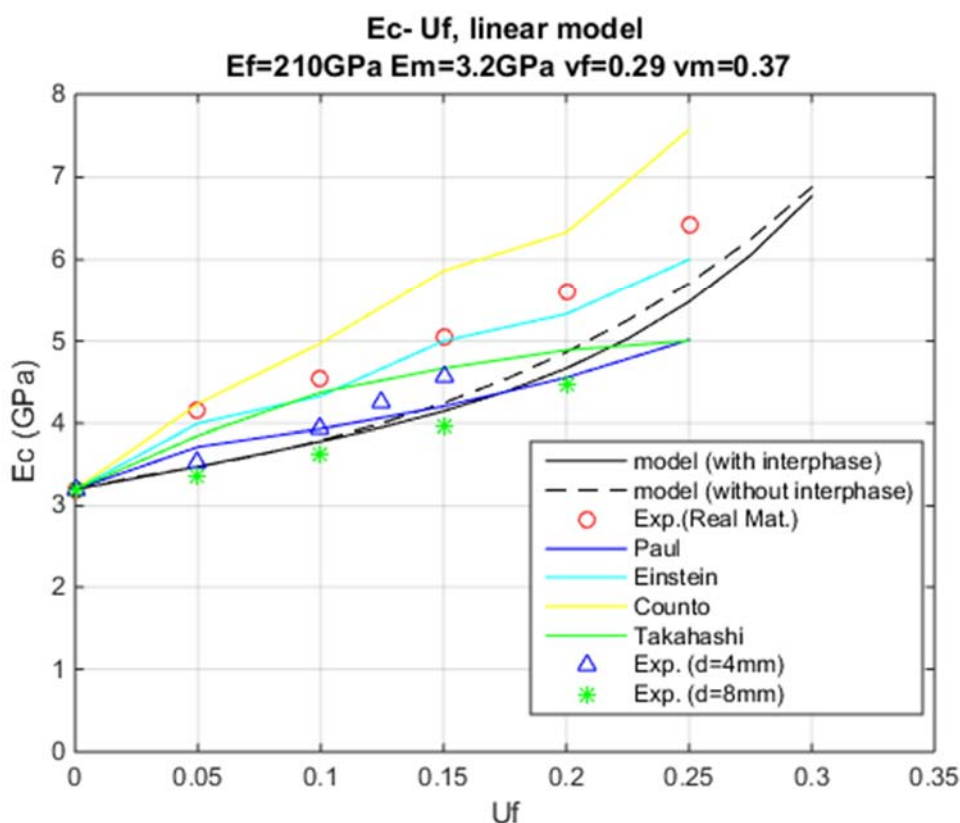
d_m : η πυκνότητα της μήτρας με $d_m = 1210 \text{kg/m}^3$

Στο Σχ.(4.7) φαίνεται η καμπύλη μεταβολής της πυκνότητας (d_c) του σύνθετου υλικού συναρτήσει της περιεκτικότητας (U_f) σε έγκλεισμα. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα U_f του εγκλείσματος, αυξάνεται, σχεδόν γραμμικά, και η πυκνότητα d_c του σύνθετου υλικού.



Σχ.(4.7) Καμπύλη μεταβολής της πυκνότητας d_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της περιεκτικότητας U_f σε έγκλεισμα.

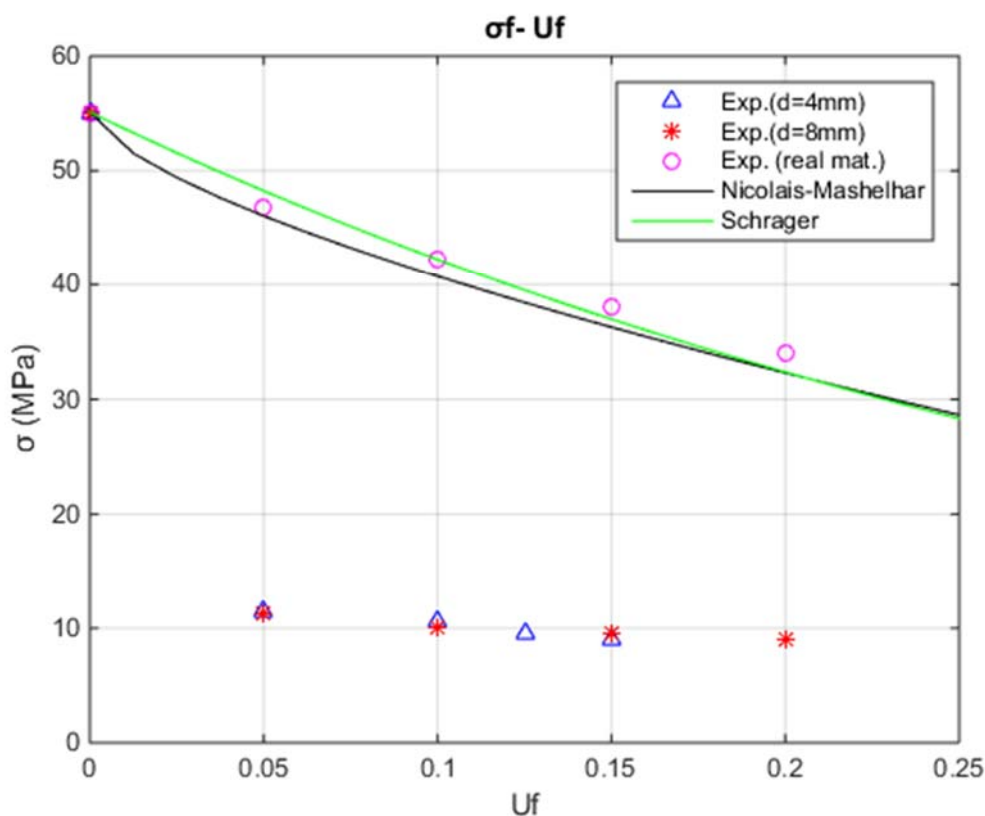
Στο Σχ.(4.8) φαίνεται η καμπύλη μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας (E_c) εποξειδικών ρητινών ενισχυμένων με κυλινδρικά εγκλείσματα μαλακού χάλυβα, συναρτήσεως της περιεκτικότητας (U_f) σε έγκλεισμα. Η συνεχής καμπύλη αφορά το μοντέλο με ενδιάμεση φάση, ενώ η διακεκομμένη αφορά αυτό στο οποίο δεν υπολογίζεται η ενδιάμεση φάση. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα U_f του εγκλείσματος, αυξάνεται και το μέτρο ελαστικότητας E_c .



Σχ.(4.8) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας E_c συναρτήσεως της περιεκτικότητας U_f σε έγκλεισμα.

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται επιπλέον οι θεωρητικές καμπύλες μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας (E_c) βάσει του μοντέλου του Paul και του Counto σύμφωνα με τις εξισώσεις που παρατέθηκαν στην παράγραφο 2.3.1, καθώς και οι θεωρητικές καμπύλες που βασίστηκαν στα μοντέλα των Einstein και Takahashi σύμφωνα με τις εμπειρικές σχέσεις της παραγράφου 2.3.2, αντίστοιχα. Τέλος, στο ίδιο σχήμα φαίνονται και τα πειραματικά αποτελέσματα για κυλινδρικά εγκλείσματα μαλακού χάλυβα, διαμέτρου $d=4\text{mm}$ και $d=8\text{mm}$, καθώς και για το πραγματικό υλικό (real mat.).

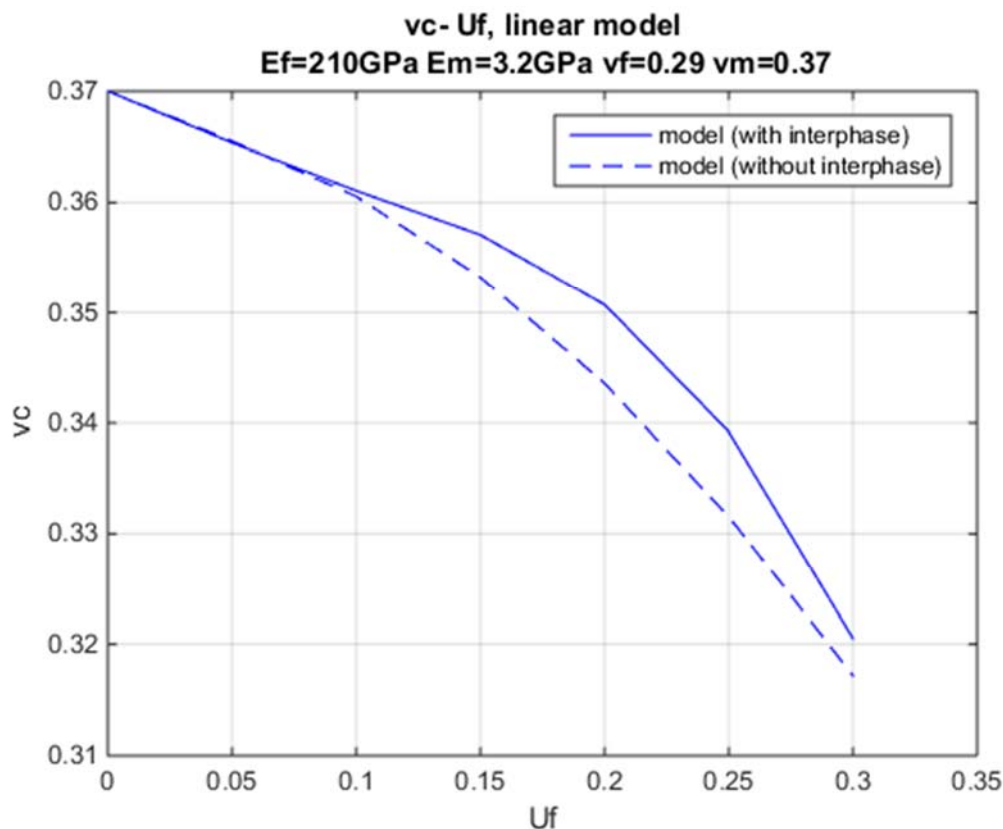
Στο Σχ.(4.9) φαίνεται η καμπύλη μεταβολής της τάσης θραύσης (σ_f) εποξειδικών ρητινών ενισχυμένων με κυλινδρικά εγκλείσματα μαλακού χάλυβα, συναρτήσει της περιεκτικότητας (U_f) σε έγκλεισμα. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα U_f , μειώνεται η τάση θραύσης σ_f .



Σχ.(4.9) Καμπύλη μεταβολής της τάσης θραύσης σ_f συναρτήσει της περιεκτικότητας U_f σε έγκλεισμα.

Στο παραπάνω σχήμα παρουσιάζονται επιπλέον οι θεωρητικές καμπύλες μεταβολής της τάσης θραύσης (σ_f) σύμφωνα με τις εξισώσεις των Nicolais – Mashekar και του Schrage που παρατέθηκαν στην παραγράφο 2.5.3. Τέλος, στο ίδιο σχήμα φαίνονται και τα πειραματικά αποτελέσματα για κυλινδρικά εγκλείσματα μαλακού χάλυβα, διαμέτρου $d=4\text{mm}$ και $d=8\text{mm}$, καθώς και για το πραγματικό υλικό (real mat.).

Στο Σχ.(4.10) φαίνεται η καμπύλη μεταβολής του λόγου Poisson (ν_c) συναρτήσει της περιεκτικότητας (U_f) σε έγκλεισμα. Η συνεχής καμπύλη αφορά το μοντέλο με ενδιάμεση φάση, ενώ η διακεκομμένη αφορά αυτό στο οποίο δεν υπολογίζεται η ενδιάμεση φάση. Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα U_f , μειώνεται η τιμή του λόγου Poisson ν_c .



Σχ.(4.10) Καμπύλη μεταβολής του λόγου Poisson (ν_c) συναρτήσει της περιεκτικότητας U_f σε έγκλεισμα.

4.4.2 Παρατηρήσεις – Συμπεράσματα

Παρατηρώντας τα Σχ.4.8 και 4.9 βλέπουμε σε κάποιες περιπτώσεις σημαντική απόκλιση των θεωρητικών καμπυλών από τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται:

1. Στο διαφορετικό μέγεθος εγκλείσματος
Οι θεωρητικές εξισώσεις δίνονται για μέγεθος εγκλείσματος 20-30 μ m (πραγματικό υλικό), ενώ τα πειράματά μας έγιναν με εγκλείσματα διαμέτρου d=4mm και d=8mm.

2. Στη διαφορετική μορφή εγκλείσματος

Οι θεωρητικές εξισώσεις δίνονται για σφαιρικά εγκλείσματα βυθισμένα μέσα στη ρητίνη. Τα μοντέλα μας περιέχουν κυλινδρικά εγκλείσματα με μόνο την παράπλευρη επιφάνειά τους σε επαφή με τη ρητίνη.

3. Στη διαφορετική φύση του εγκλείσματος

Χρησιμοποιήσαμε εγκλείσματα από μαλακό χάλυβα σε αντίθεση με τις ημιεμπειρικές εξισώσεις, όπου χρησιμοποιήθηκαν εγκλείσματα γυαλιού ή άνθρακα.

4. Στην κακή πρόσφυση εγκλείσματος-μήτρας

Δεν δόθηκε ιδιαίτερη μέριμνα για την πρόσφυση εγκλείσματος-μήτρας εκτός από τη λείανση των εγκλεισμάτων.

5. Στις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες των διαφόρων ερευνητικών εργασιών. Τα πειράματα έγιναν σε διαφορετικές μηχανές με διαφορετική ταχύτητα φόρτισης και με διαφορετικά όργανα λήψης διαφόρων μετρήσεων.

6. Τέλος, πολλοί αστάθμητοι παράγοντες επηρεάζουν τη συμπεριφορά της εποξειδικής ρητίνης ενισχυμένης με εγκλείσματα, όπως η δημιουργία φυσαλίδων κατά την απόχυση, πιθανή ασυμμετρία των εγκλεισμάτων, η τοποθέτηση των δοκιμίων στη μηχανή εφελκυσμού, σφάλματα κατά τη διαμόρφωση των δοκιμίων, σφάλματα κατά την τοποθέτηση των μηχανομετρών (strain gages), σφάλματα πειραματιστών.

Κεφάλαιο 5° : Δυναμικά Μέτρα Ελαστικότητας

5.1 Προσεγγιστικός υπολογισμός του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας

Όπως ήδη γνωρίζουμε, ένα βισκοελαστικό υλικό, όταν υπόκειται σε ημιτονοειδές μεταβαλλόμενο φορτίο, μπορεί να περιγραφεί από το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας $E^*(\omega)$, το οποίο εξαρτάται άμεσα από την συχνότητα f της ημιτονοειδούς φορτίσεως, όπου $\omega = 2\pi f$, είναι η γωνιακή ταχύτητα φορτίσεως.

Ισχύουν οι τύποι:

$$E^*(\omega) = E'(\omega) + iE''(\omega) \quad (5.1)$$

$$\nu^*(\omega) = \nu'(\omega) - i\nu''(\omega) \quad (5.2)$$

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (5.3)$$

$$E^*(\omega) = 2G^*(\omega)[1 + \nu^*(\omega)] \quad (5.4)$$

Εδώ, οφείλουμε να αναφέρουμε ότι τα τονούμενα μεγέθη υποδεικνύουν τα δυναμικά μέτρα ελαστικότητας (μέτρα αποθήκευσης), ενώ τα δις τονούμενα, υποδεικνύουν τα μέτρα απωλειών.

Έπειτα, θα αναφέρουμε κάποιες βασικές παραδοχές που θα μας βοηθήσουν στον υπολογισμό του μιγαδικού μέτρου ελαστικότητας $E^*(\omega)$, σύμφωνα με την **θεωρία αντιστοιχίας του Hashin [18]**, που μας απέδειξε ότι αν γνωρίζουμε το E_c , ενός υλικού μπορούμε να υπολογίσουμε το E_c^* .

- Η πρώτη παραδοχή που θα λάβουμε υπόψιν μας είναι ότι το έγκλεισμα έχει το μέτρο απωλειών ίσο με $E_f'' = 0$ **με το σίδηρο να θεωρείται τέλεια ελαστικό σώμα**.
- Το αποτέλεσμα που θα προκύψει θα είναι ένας μιγαδικός αριθμός, ο οποίος θα έχει ένα φανταστικό και ένα πραγματικό μέρος. **Το πραγματικό μέρος** θα είναι το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας E'_c (μέτρο αποθήκευσης), ενώ το **φανταστικό μέρος** θα είναι το μέτρο απωλειών E''_c .
- Για τους υπολογισμούς αργότερα των E'_c, E''_c , θα πρέπει να γνωρίζουμε το δυναμικό μέτρο της μήτρας (E'_m), καθώς και το μέτρο απωλειών της μήτρας (E''_m), για διάφορες τιμές της συχνότητας f της ημιτονοειδούς φόρτισης, όπως θα τις παρουσιάσουμε στον πίνακα 5.1, σύμφωνα με τα πειράματα.

f (Hz)	0.1	1	5	10	20	50	100
$E'_m * 10^9 \text{Nm}^{-2}$	2.92	2.99	3.05	3.09	3.12	3.22	3.34
$E''_m * 10^7 \text{Nm}^{-2}$	2.04	2.80	3.41	3.80	4.32	5.20	6.04

Πίνακας 5.1 Δυναμικά μέτρα ελαστικότητας της μήτρας συναρτήσει της ημιτονοειδούς φόρτισης.

Αντικαθιστώντας στην Εξ.(5.4) τις προηγούμενες τρεις σχέσεις (5.1 – 5.3), έχουμε:

$$V'_m = \frac{E'_m G'_m + E''_m G''_m - 2(G_m'^2 + G_m''^2)}{2(G_m'^2 + G_m''^2)} \quad (5.5)$$

$$V''_m = \frac{E'_m G''_m + E''_m G'_m}{2(G_m'^2 + G_m''^2)} \quad (5.6)$$

$$\nu_f' = \frac{E_f' - 2G_f'}{2G_f'} \quad (5.7)$$

$$\nu_f'' = 0 \quad (5.8)$$

Αρχικά, υπολογίζουμε τον μιγαδικό λόγο Poisson βασιζόμενοι στην Εξ.(4.39) του Κεφαλαίου 4, που προσδιορίζει το λόγο Poisson ν_c του σύνθετου υλικού.

Έχουμε αναλυτικά:

$$\begin{aligned} \nu_c^* &= \nu_f^* U_f + \nu_m^* U_m + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} r \nu_i^* dr = \\ &= (\nu_f' - i\nu_f'') U_f + (\nu_m' - i\nu_m'') U_m + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} r \nu_i' dr - i \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} r \nu_i'' dr \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\text{αφού: } \int_{r_f}^{r_i} r \nu_i^* dr = \int_{r_f}^{r_i} r (\nu_i' - i\nu_i'') dr = \int_{r_f}^{r_i} r \nu_i' dr - i \int_{r_f}^{r_i} r \nu_i'' dr$$

Όμως $\nu_c^* = \nu_c' - i\nu_c''$, οπότε, για το πραγματικό και το φανταστικό μέρος του μιγαδικού λόγου Poisson ν_c^* αντίστοιχα, έχουμε:

$$\nu_c' = \nu_f' U_f + \nu_m' U_m + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} r \nu_i' dr \quad (5.10)$$

και

$$\nu_c'' = \nu_f'' U_f + \nu_m'' U_m + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} r \nu_i'' dr \quad (5.11)$$

Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας, χρησιμοποιούμε την Εξ.(4.38) από το προηγούμενο κεφάλαιο, αντικαθιστώντας τα μέτρα ελαστικότητας και τους λόγους Poisson για τη μήτρα, το έγκλεισμα και την ενδιάμεση φάση με τα αντίστοιχα δυναμικά.

Για το ολοκλήρωμα που αφορά την ενδιάμεση φάση εργαζόμαστε ως εξής:

$$\frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} \frac{(1 - \nu_i^* - 2\nu_i^{*2})}{E_i^*} r dr = \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} A_i r dr - i \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} B_i r dr \quad (5.12)$$

Όπου για τους συντελεστές A_i και B_i , ισχύουν τα εξής:

$$\begin{aligned} \frac{1 - \nu_i^* - 2\nu_i^{*2}}{E_i^*} &= \frac{1 - (\nu'_i - i\nu''_i) - 2(\nu'_i - i\nu''_i)^2}{E'_i + iE''_i} = \\ &= \frac{1 - \nu'_i + i\nu''_i - 2\nu_i'^2 + 4\nu'_i\nu''_i i + 2\nu_i''^2}{E'_i + iE''_i} = \\ &= \frac{[1 - \nu'_i - 2(\nu_i'^2 - \nu_i''^2)] + i(\nu''_i + 4\nu'_i\nu''_i)}{(E'_i + iE''_i)(E'_i - iE''_i)} (E'_i - iE''_i) = \\ &= \frac{[1 - \nu'_i - 2(\nu_i'^2 - \nu_i''^2)]E'_i + (1 + 4\nu'_i)\nu''_i E'_i i}{E_i'^2 + E_i''^2} + \\ &+ \frac{-iE''_i[1 - \nu'_i - 2(\nu_i'^2 - \nu_i''^2)] + E''_i\nu''_i(1 + 4\nu'_i)}{E_i'^2 + E_i''^2} = \\ &= \frac{[1 - \nu'_i - 2(\nu_i'^2 - \nu_i''^2)]E'_i + (1 + 4\nu'_i)\nu''_i E''_i}{E_i'^2 + E_i''^2} - \end{aligned}$$

$$-i \frac{E''_i [1 - \nu'_i - 2(\nu'^2_i - \nu''^2_i)] - (1 + 4\nu'_i)\nu''_i E'_i}{E'^2_i + E''^2_i} =$$

$$= A_i + iB_i$$

Δηλαδή:

$$A_i = \frac{[1 - \nu'_i - 2(\nu'^2_i - \nu''^2_i)]E'_i + (1 + 4\nu'_i)\nu''_i E''_i}{E'^2_i + E''^2_i} \quad (5.13)$$

και

$$B_i = \frac{E''_i [1 - \nu'_i - 2(\nu'^2_i - \nu''^2_i)] - (1 + 4\nu'_i)\nu''_i E'_i}{E'^2_i + E''^2_i} \quad (5.14)$$

Αντίστοιχα για τον όρο που αφορά το έγκλεισμα, έχουμε:

$$\frac{1}{E_f} (1 - \nu_f - 2\nu_f^2) = A_f + iB_f \quad (5.15)$$

όπου:

$$A_f = \frac{[1 - \nu'_f - 2(\nu'^2_f - \nu''^2_f)]E'_f + (1 + 4\nu'_f)\nu''_f E''_f}{E'^2_f + E''^2_f} \quad (5.16)$$

και

$$B_f = \frac{E''_f [1 - \nu'_f - 2(\nu'^2_f - \nu''^2_f)] - (1 + 4\nu'_f)\nu''_f E'_f}{E'^2_f + E''^2_f} \quad (5.17)$$

Τέλος, για τον όρο που αφορά τη μήτρα, έχουμε αντίστοιχα:

$$\frac{1}{E_m}(1 - \nu_m - 2\nu_m^2) = A_m + iB_m \quad (5.18)$$

όπου:

$$A_m = \frac{[1 - \nu'_m - 2(\nu'^m{}^2 - \nu''^m{}^2)]E'_m + (1 + 4\nu'_m)\nu''_m E''_m}{E'^m{}^2 + E''^m{}^2} \quad (5.19)$$

και

$$B_m = \frac{E''_m[1 - \nu'_m - 2(\nu'^m{}^2 - \nu''^m{}^2)] - (1 + 4\nu'_m)\nu''_m E'_m}{E'^m{}^2 + E''^m{}^2} \quad (5.20)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξ.(5.12 – 5.20) στην Εξ.(4.38), έχουμε:

$$\frac{1 - \nu_c^* - 2\nu_c^{*2}}{E_c^*} = \Gamma + i\Delta \quad (5.21)$$

όπου:

$$\Gamma = U_f A_f + U_m A_m + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} A_i r dr \quad (5.22)$$

και

$$\Delta = - \left[U_f B_f + U_m B_m + \frac{2U_f}{r_f^2} \int_{r_f}^{r_i} B_i r dr \right] \quad (5.23)$$

Επιλύοντας ως προς E_c^* , η Εξ.(5.21) γράφεται:

$$E_c^* = \frac{1 - \nu_c^* - 2\nu_c^{*2}}{\Gamma + i\Delta}$$

Όμως, επειδή $\nu_c^* = \nu'_c - i\nu''_c$, έχουμε:

$$\begin{aligned} E_c^* &= \frac{1 - \nu'_c + i\nu''_c - 2(\nu'_c - i\nu''_c)^2}{\Gamma^2 + \Delta^2} (\Gamma - i\Delta) \Rightarrow \\ \Rightarrow E_c^* &= \frac{1 - \nu'_c + i\nu''_c - 2\nu'^2_c + 4i\nu'_c\nu''_c + 2\nu''^2_c}{\Gamma^2 + \Delta^2} (\Gamma - i\Delta) \Rightarrow \\ \Rightarrow E_c^* &= \frac{(1 - \nu'_c - 2\nu'^2_c + 2\nu''^2_c) + i(\nu''_c + 4\nu'_c\nu''_c)}{\Gamma^2 + \Delta^2} (\Gamma - i\Delta) \end{aligned} \quad (5.24)$$

Επομένως, αφού για το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου υλικού ισχύει ότι $E_c^* = E'_c + iE''_c$, έχουμε τελικά:

$$E'_c = \frac{[1 - \nu'_c - 2(\nu'^2_c - \nu''^2_c)]\Gamma + (1 + 4\nu'_c)\nu''_c\Delta}{\Gamma^2 + \Delta^2} \quad (5.25)$$

και

$$E''_c = -\frac{\Delta[1 - \nu'_c - 2(\nu'^2_c - \nu''^2_c)] - (1 + 4\nu'_c)\nu''_c\Gamma}{\Gamma^2 + \Delta^2} \quad (5.26)$$

Για να μπορέσουμε τώρα να υπολογίσουμε τα δυναμικά μέτρα, χρειαζόμαστε τις τιμές των E'_i , E''_i , v'_i , v''_i της ενδιάμεσης φάσης. Στη μελέτη αυτή, για απλουστευτικούς λόγους, λαμβάνουμε υπόψιν τη **γραμμική μεταβολή** του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας και του δυναμικού λόγου Poisson για την ενδιάμεση φάση, όπως ανάλογα εργαστήκαμε στο **κεφάλαιο 4** για τα αντίστοιχα στατικά μεγέθη $E_i(r)$ και $v_i(r)$.

Έτσι, μετασχηματίζοντας την Εξ.(4.20a), έχουμε για το μιγαδικό μέτρο ελαστικότητας E_i^* της ενδιάμεσης φάσης:

$$E_i^* = \frac{kE_f^*r_i - E_m^*r_f}{r_i - r_f} - \frac{kE_f^* - E_m^*}{r_i - r_f}r \quad (5.27)$$

όπου θεωρούμε: $E_f^* = E'_f + iE''_f$ και $E_m^* = E'_m + iE''_m$

Επομένως, έχουμε:

$$E'_i = \frac{kE'_f r_i - E'_m r_f}{r_i - r_f} - \frac{kE'_f - E'_m}{r_i - r_f}r \quad (5.28)$$

και

$$E''_i = \frac{kE''_f r_i - E''_m r_f}{r_i - r_f} - \frac{kE''_f - E''_m}{r_i - r_f}r \quad (5.29)$$

Αν διαιρέσουμε κατά μέλη τις σχέσεις (5.29) και (5.28), προκύπτει η έκφραση για το συντελεστή απωλειών η_i ($\tan \delta_i$):

$$\eta_i = \frac{E''_i}{E'_i} = \frac{E''_m(r - r_f)}{(kE'_f r_i - E'_m r_f) - (kE'_f - E'_m)r} \quad (5.30)$$

Με ανάλογο τρόπο, μετασχηματίζοντας την Εξ.(4.20b), έχουμε για το μιγαδικό λόγο Poisson ν_i^* της ενδιάμεσης φάσης:

$$\nu_i^* = \frac{kv_f^* r_i - \nu_m^* r_f}{r_i - r_f} + \frac{\nu_m^* - kv_f^*}{r_i - r_f} r \quad (5.31)$$

Όμοια, με $\nu_i^* = \nu'_i - i\nu''_i$, έχουμε:

$$\nu'_i = \frac{kv'_f r_i - \nu'_m r_f}{r_i - r_f} - \frac{kv'_f - \nu'_m}{r_i - r_f} r \quad (5.32)$$

και

$$\nu''_i = \frac{kv''_f r_i - \nu''_m r_f}{r_i - r_f} - \frac{kv''_f - \nu''_m}{r_i - r_f} r \quad (5.33)$$

Παραδοχές που χρησιμοποιήθηκαν χωρίς βλάβη της γενικότητας

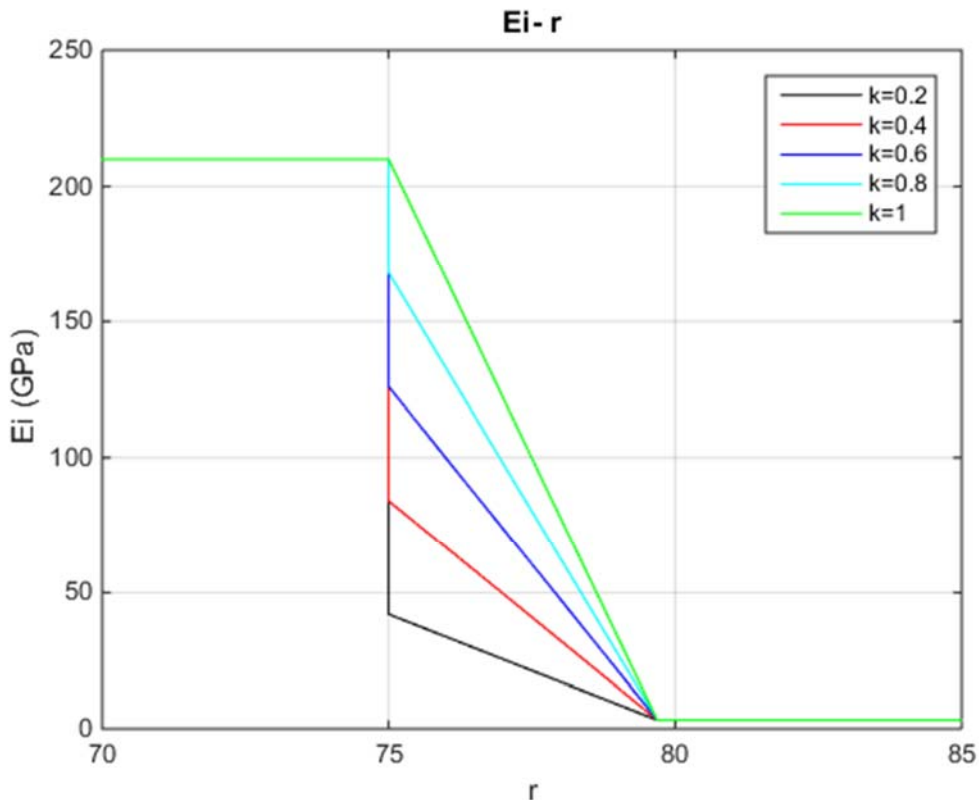
- ✓ Το μέτρο ελαστικότητας του σιδήρου θεωρούμε ότι έχει μηδενικό μέτρο απωλειών, δηλαδή ισχύει $\mathbf{E}'_f = \mathbf{E}_f$ και $\mathbf{E}''_f \cong \mathbf{0}$ κι επομένως θεωρείται τέλεια ελαστικό σώμα.
- ✓ Ο λόγος Poisson για το έγκλεισμα και τη μήτρα θεωρούμε ότι έχει μόνο πραγματικό μέρος, δηλαδή ισχύουν, αντίστοιχα, τα εξής: $\nu'_f = \nu_f$, $\nu''_f \cong \mathbf{0}$, $\nu'_m = \nu_m$, $\nu''_m \cong \mathbf{0}$ κι επομένως προκύπτει (Εξ.(5.32)) για την ενδιάμεση φάση ότι $\nu''_i \cong 0$.
- ✓ Λάβαμε υπόψιν ότι το πηλίκο του μέτρου απωλειών προς το μέτρο αποθηκείσεως, για πολλά υλικά, είναι ίδιο σε διάτμηση και εφελκυσμό [33], και συνεπώς μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι λόγοι Poisson ($\nu_m(t)$ και $\nu_c(t)$) είναι πραγματικοί αριθμοί.
- ✓ Χρησιμοποιήσαμε το **μοντέλο της γραμμικής μεταβολής** για λόγους απλουστευτικούς με σκοπό να διευκολύνουμε τους υπολογισμούς μας.

5.2 Παρουσίαση πειραματικών αποτελεσμάτων στην ενδιάμεση φάση

5.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεταβολής των E_i και ν_i συναρτήσει της ακτίνας r

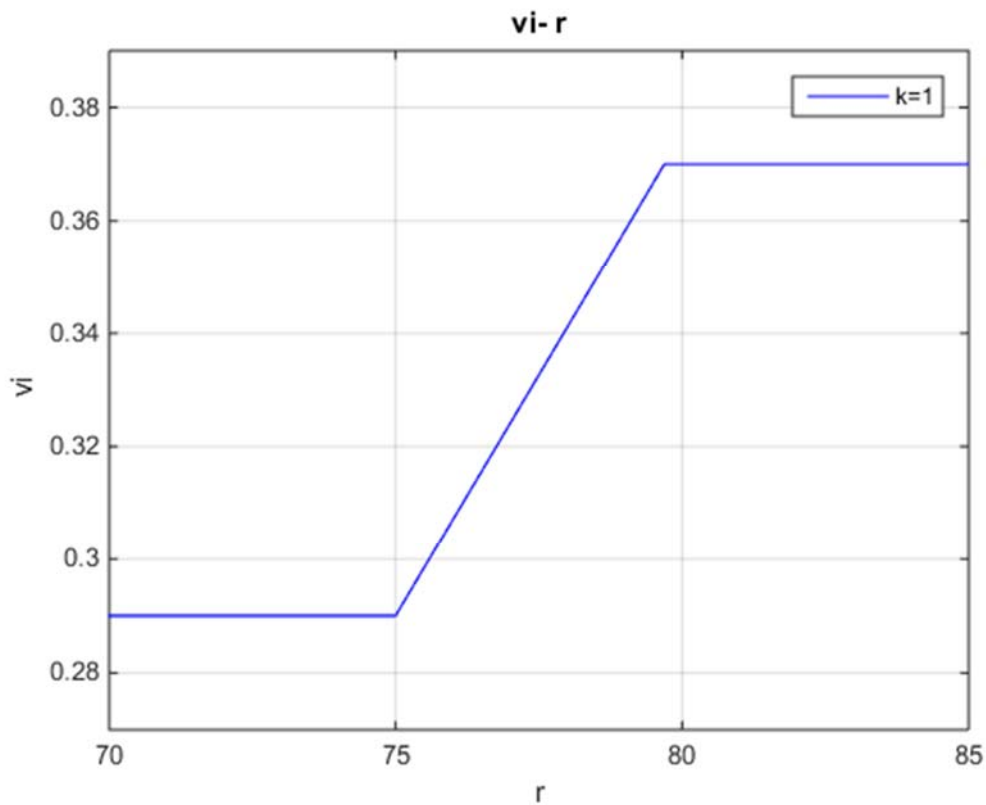
Στο Σχ.(5.1) φαίνεται η καμπύλη μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας E_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r του τριφασικού κυλινδρικού μας μοντέλου. Για το μέτρο ελαστικότητας χρησιμοποιούμε μειωτικό συντελεστή k που λαμβάνει 5 διαφορετικές τιμές. Η καμπύλη σχεδιάζεται για σταθερή τιμή περιεκτικότητας του εγκλείσματος $U_f = 0.25$ για την οποία η τιμή της ακτίνας r_i της ενδιάμεσης φάσης υπολογίζεται ίση με $r_i = 79.68\mu m$.

Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η ακτίνα, από την τιμή 0 έως και την τιμή $r_f = 75\mu m$, η τιμή του μέτρου ελαστικότητας παραμένει σταθερή και ίση με $E_f = 210GPa$. Στο διάστημα $75 < r_i < 79,68$, παρατηρούμε ότι το E_i ελαττώνεται γραμμικά για τις διάφορες τιμές του k . Τέλος, καθώς η ακτίνα αυξάνεται από την τιμή $79.68\mu m$ έως και την τιμή $r_m = 119\mu m$ (εκτός διαγράμματος), η τιμή του μέτρου ελαστικότητας παραμένει σταθερή και ίση με $E_m = 3.2GPa$.



Σχ.(5.1) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου ελαστικότητας E_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r για διάφορες τιμές του μειωτικού συντελεστή k .

Στο Σχ.(5.2) φαίνεται η καμπύλη μεταβολής του λόγου Poisson ν_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r του τριφασικού κυλινδρικού μας μοντέλου. Για τον λόγο Poisson χρησιμοποιούμε μειωτικό συντελεστή ξ , ο οποίος για απλουστευτικούς λόγους παίρνει την τιμή $\xi = 1$. Η καμπύλη σχεδιάζεται για σταθερή τιμή περιεκτικότητας του εγκλείσματος $U_f = 0.25$ για την οποία η τιμή της ακτίνας r_i της ενδιάμεσης φάσης υπολογίζεται ίση με $r_i = 79.68\mu m$.

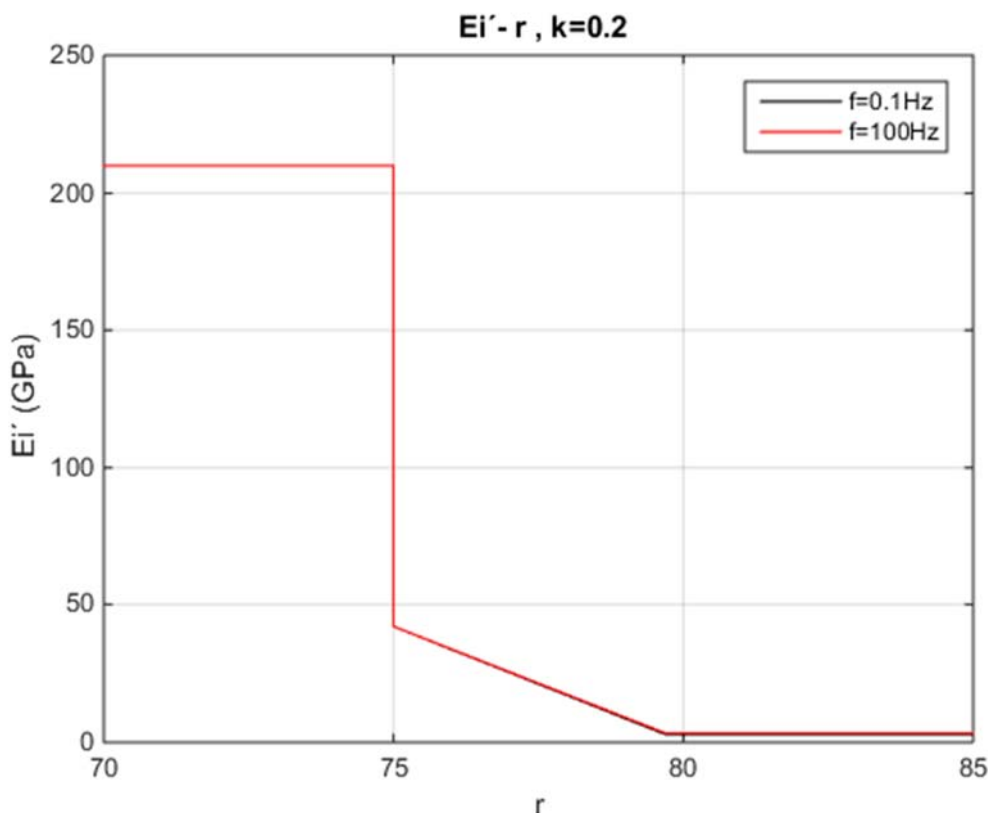


Σχ.(5.2) Καμπύλη μεταβολής του λόγου Poisson ν_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r για $k = 1$.

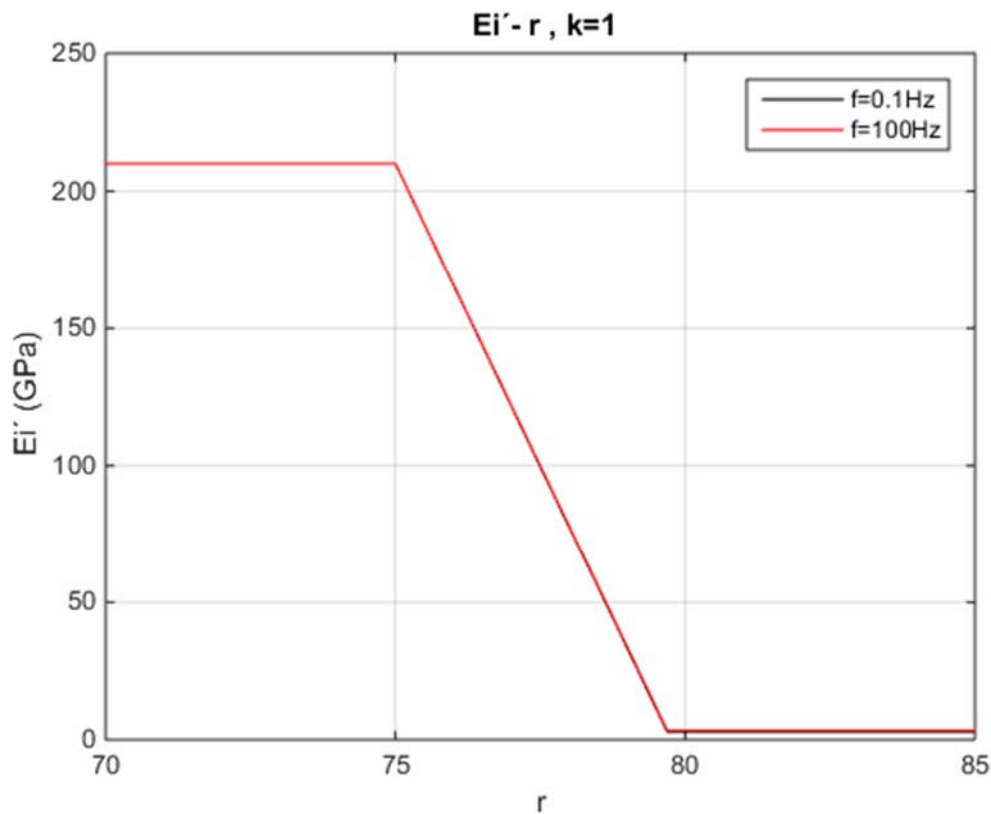
5.2.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων της μεταβολής των E'_i και E''_i συναρτήσει της ακτίνας r

Στα Σχ.(5.3 – 5.4) παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r του τριφασικού κυλινδρικού μας μοντέλου. Για το μέτρο ελαστικότητας χρησιμοποιούμε μειωτικό συντελεστή k που λαμβάνει τις τιμές $k = 0.2$ (Σχ.5.3) και $k = 1$ (Σχ.5.4). Η συχνότητα f της ημιτονοειδούς φόρτισης λαμβάνει τιμές $f = 0.1Hz$ και $f = 100Hz$. Η καμπύλη σχεδιάζεται για σταθερή τιμή περιεκτικότητας του εγκλείσματος $U_f = 0.25$ για την οποία η τιμή της ακτίνας r_i της ενδιάμεσης φάσης υπολογίζεται ίση με $r_i = 79.68\mu m$.

Και στα δύο διαγράμματα, παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η ακτίνα, από την τιμή 0 έως και την τιμή $r_f = 75\mu m$, η τιμή του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας παραμένει σταθερή και ίση με $E'_f = E_f = 210GPa$. Στο διάστημα $75 < r_i < 79,68$, παρατηρούμε ότι το E'_i ελαττώνεται γραμμικά για τις διάφορες τιμές του f . Τέλος, καθώς η ακτίνα αυξάνεται από την τιμή $79.68\mu m$ έως και την τιμή $r_m = 119\mu m$ (εκτός διαγράμματος), η τιμή του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας της ενδιάμεσης φάσης παραμένει σταθερή και ίση με $E'_m = E_m = 3.2GPa$.



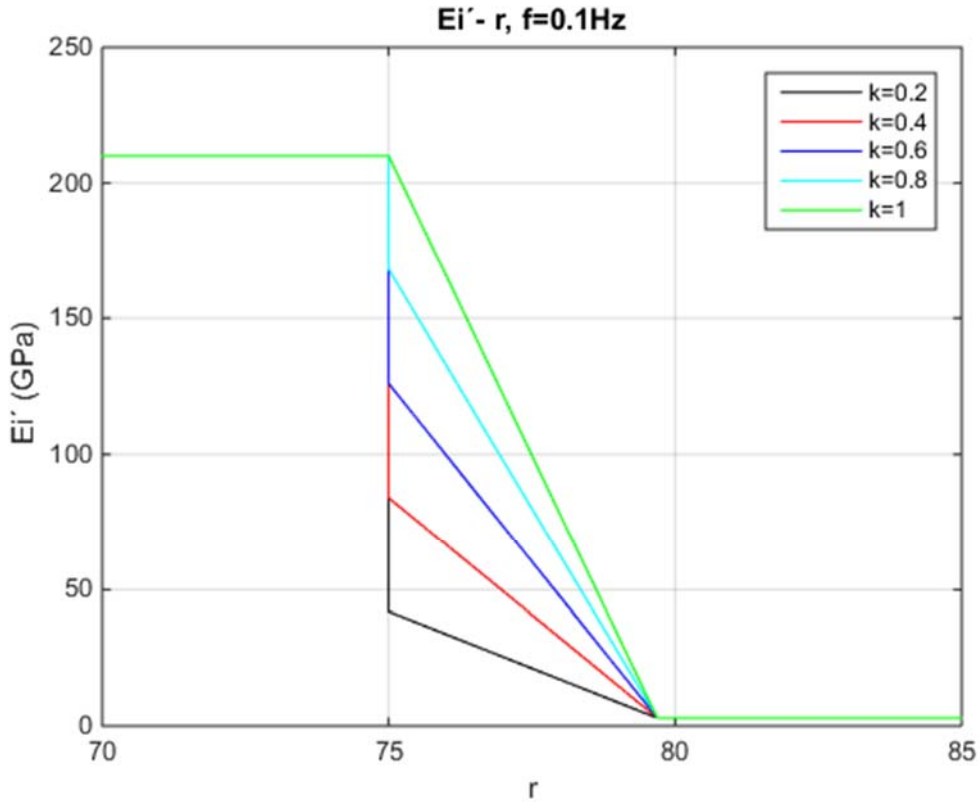
Σχ.(5.3) Καμπύλη μεταβολής του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r για διάφορες τιμές της συχνότητας f και $k = 0.2$.



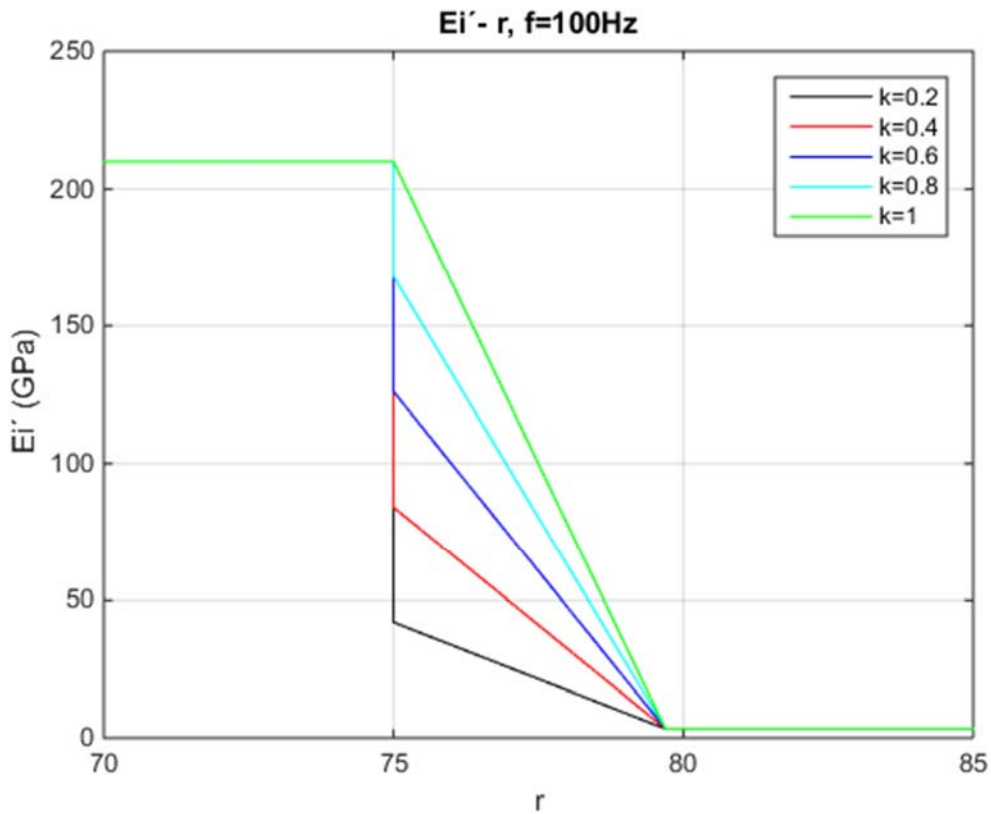
Σχ.(5.4) Καμπύλη μεταβολής του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r για διάφορες τιμές της συχνότητας f και $k = 1$.

Στα Σχ.(5.5 – 5.6) που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι καμπύλες μεταβολής του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r του τριφασικού κυλινδρικού μας μοντέλου. Για το μέτρο ελαστικότητας χρησιμοποιούμε μειωτικό συντελεστή k που λαμβάνει 5 διαφορετικές τιμές. Η συχνότητα f της ημιτονοειδούς φόρτισης λαμβάνει τιμές $f = 0.1\text{Hz}$ (Σχ.5.5) και $f = 100\text{Hz}$ (Σχ.5.6). Η καμπύλη σχεδιάζεται για σταθερή τιμή περιεκτικότητας του εγκλείσματος $U_f = 0.25$ για την οποία η τιμή της ακτίνας r_i της ενδιάμεσης φάσης υπολογίζεται ίση με $r_i = 79.68\mu\text{m}$.

Οι παρατηρήσεις μας για τα διαγράμματα των Σχ.(5.5 – 5.6) που ακολουθούν, είναι ανάλογες με αυτές που αφορούν τα προηγούμενα διαγράμματα των Σχ.(5.3 – 5.4).



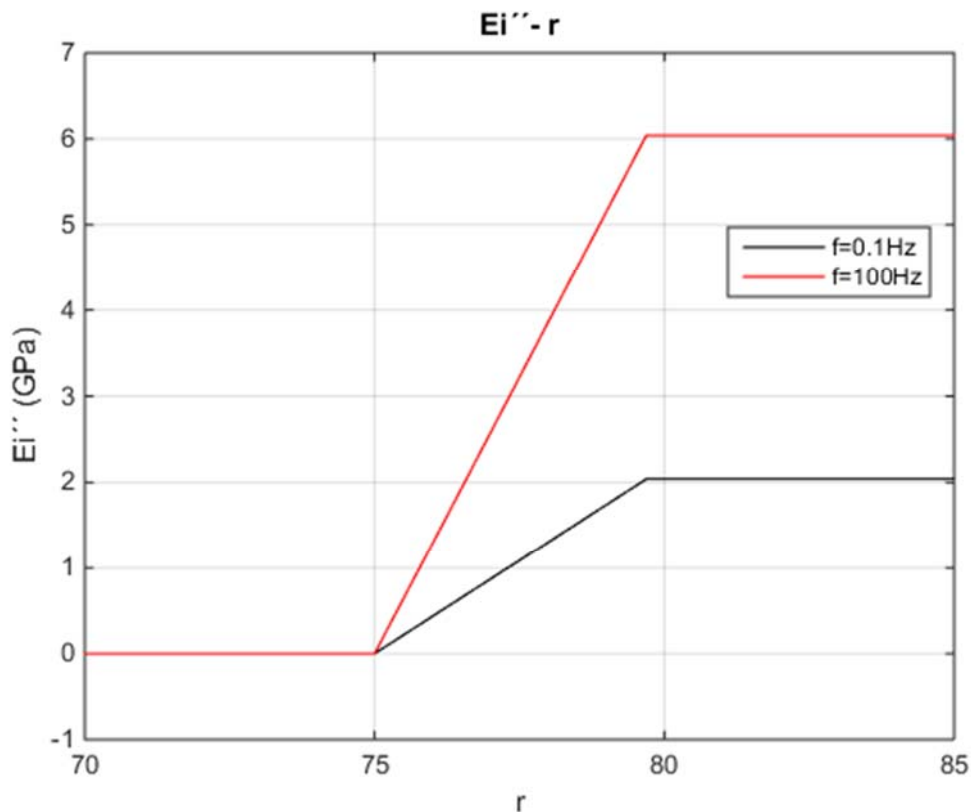
Σχ.(5.5) Καμπύλη μεταβολής του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r για διάφορες τιμές του μειωτικού συντελεστή k και $f = 0.1\text{Hz}$.



Σχ.(5.6) Καμπύλη μεταβολής του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r για διάφορες τιμές του μειωτικού συντελεστή k και $f = 100\text{Hz}$.

Τέλος, στο Σχ.(5.7) παρουσιάζεται η καμπύλη μεταβολής του μέτρου απωλειών E''_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r του τριφασικού κυλινδρικού μας μοντέλου. Για το μέτρο απωλειών χρησιμοποιούμε μειωτικό συντελεστή k που λαμβάνει την τιμή $k = 1$. Η συχνότητα f της ημιτονοειδούς φόρτισης λαμβάνει τιμές $f = 0.1Hz$ και $f = 100Hz$. Η καμπύλη σχεδιάζεται για σταθερή τιμή περιεκτικότητας του εγκλείσματος $U_f = 0.25$ για την οποία η τιμή της ακτίνας r_i της ενδιάμεσης φάσης υπολογίζεται ίση με $r_i = 79.68\mu m$.

Παρατηρούμε ότι καθώς αυξάνεται η ακτίνα, από την τιμή 0 έως και την τιμή $r_f = 75\mu m$, η τιμή του μέτρου απωλειών παραμένει σταθερή και ίση με $E''_f = 0$. Στο διάστημα $75 < r_i < 79,68$, παρατηρούμε ότι το E''_i αυξάνεται γραμμικά για τις διάφορες τιμές του f . Τέλος, καθώς η ακτίνα αυξάνεται από την τιμή $79.68\mu m$ έως και την τιμή $r_m = 119\mu m$ (εκτός διαγράμματος), η τιμή του μέτρου απωλειών παραμένει σταθερή.



Σχ.(5.7) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου απωλειών E''_i της ενδιάμεσης φάσης συναρτήσει της ακτίνας r για διάφορες τιμές της συχνότητας f και $k = 1$.

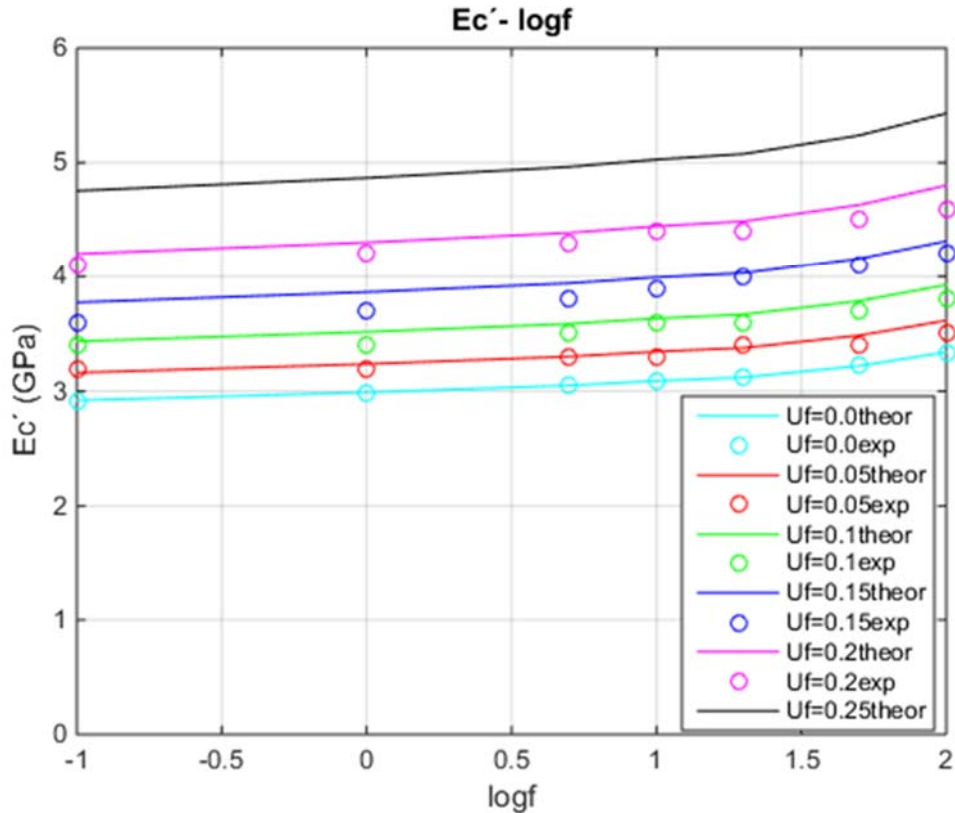
5.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E'_c και του μέτρου απωλειών E''_c υπό σταθερή θερμοκρασία T

Χρησιμοποιώντας τις Εξ.(5.5 – 5.33) μπορούμε να υπολογίσουμε τις θεωρητικές τιμές του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης E'_c και του δυναμικού μέτρου απωλειών E''_c υπό την επίδραση της συχνότητας f , για διαφορετικές κατ' όγκο περιεκτικότητες εγκλεισμάτων U_f υπό σταθερή θερμοκρασία περιβάλλοντος ($T = 20^\circ\text{C}$). Από τη βιβλιογραφία χρησιμοποιούμε και τις πειραματικές τιμές για τις ίδιες συχνότητες και περιεκτικότητες εγκλεισμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες και διαγράμματα, όπου οι γραμμές χαρακτηρίζουν τις θεωρητικές καμπύλες και τα μεμονωμένα σημεία τις πειραματικές τιμές για κάθε περιεκτικότητα U_f .

Συγκεκριμένα για το **δυναμικό μέτρο αποθήκευσης E'_c** , έχουμε:

$f(\text{Hz})$	$\log f$	$U_f = 0.05$		$U_f = 0.1$		$U_f = 0.15$		$U_f = 0.2$		$U_f = 0.25$
		Theor	Exp	Theor	Exp	Theor	Exp	Theor	Exp	Theor
		E'_c	E'_c	E'_c	E'_c	E'_c	E'_c	E'_c	E'_c	E'_c
0.1	-1	3.21	3.2	3.46	3.4	3.78	3.6	4.13	4.1	4.56
1	0	3.29	3.2	3.54	3.4	3.87	3.7	4.23	4.2	4.67
5	0.7	3.35	3.3	3.61	3.5	3.95	3.8	4.31	4.3	4.77
10	1	3.4	3.3	3.66	3.6	4.00	3.9	4.37	4.4	4.83
20	1.3	3.43	3.4	3.7	3.6	4.04	4	4.41	4.4	4.88
50	1.7	3.54	3.4	3.82	3.7	4.17	4.1	4.55	4.5	5.03
100	2	3.68	3.5	3.96	3.8	4.32	4.2	4.72	4.6	5.22

Πίνακας 5.2



Σχ.(5.8) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης E'_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της συχνότητας f για διαφορετικές κατ' όγκο περιεκτικότητες U_f του εγκλείσματος.

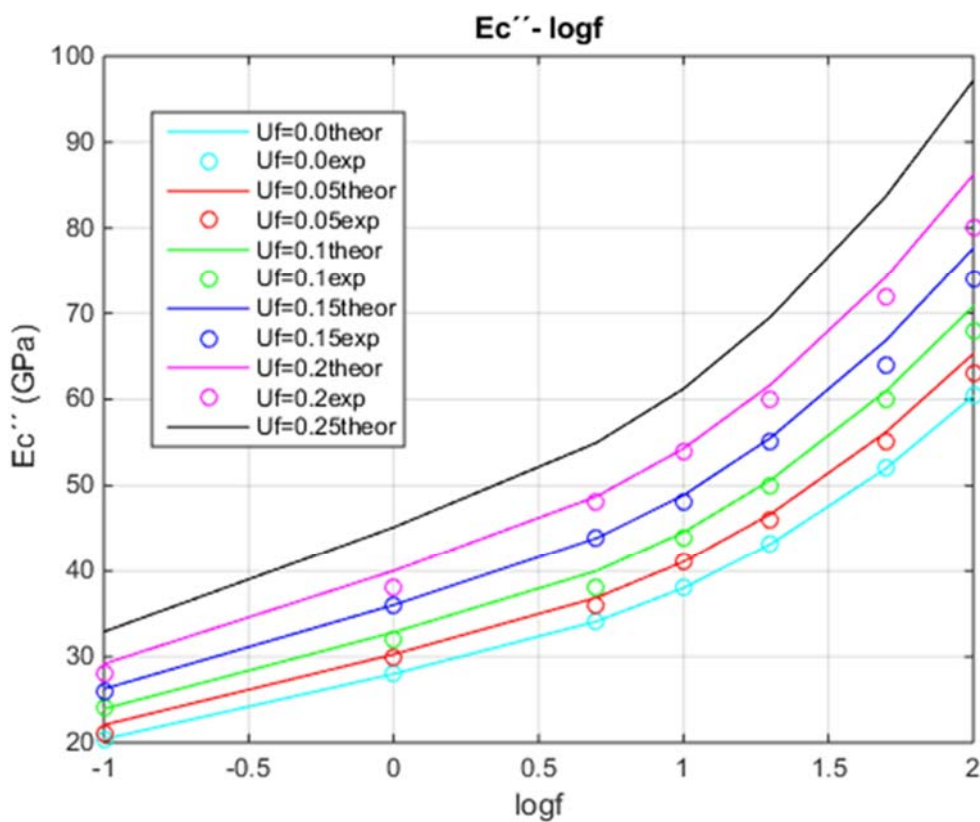
Σύμφωνα λοιπόν με το διάγραμμα (5.8), μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι το μέτρο αποθήκευσης E'_c αυξάνει σταδιακά, καθώς αυξάνει η κατ' όγκο περιεκτικότητα εγκλείσματος U_f και η συχνότητα f . Επίσης, παρατηρούμε ότι οι καμπύλες του διαγράμματος είναι σχεδόν παράλληλες. Αυτή τη συμπεριφορά, μπορούμε επίσης να την παρατηρήσουμε και στα πειραματικά αποτελέσματα. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η μήτρα παραμένει το κύριο συστατικό του σύνθετου υλικού και εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων του εγκλείσματος, καθώς και ότι το έγκλεισμα είναι το συστατικό ενίσχυσης που προσδίδει στο σύνθετο υλικό βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.

Γενικά δηλαδή, μπορούμε να πούμε ότι με την αύξηση της συχνότητας f και της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f , αυξάνει το μέτρο αποθήκευσης E'_c του σύνθετου υλικού.

Για το μέτρο απωλειών E''_c , έχουμε:

f (Hz)	$\log f$	$U_f = 0.05$		$U_f = 0.1$		$U_f = 0.15$		$U_f = 0.2$		$U_f = 0.25$
		Theor E''_c	Exp E''_c	Theor E''_c	Exp E''_c	Theor E''_c	Exp E''_c	Theor E''_c	Exp E''_c	Theor E''_c
0.1	-1	22.8	21	24.37	24	26.51	26	28.89	28	31.91
1	0	31.3	30	33.47	32	34	36	39.66	38	43.8
5	0.7	38.2	36	40.77	38	44.34	44	40.3	48	53.35
10	1	42.5	41	45.44	44	49.41	48	53.83	54	59.45
20	1.3	48.4	46	51.66	50	56.18	55	61.2	60	67.59
50	1.7	58.3	55	62.21	60	67.65	64	73.68	72	81.36
100	2	67.8	63	72.3	68	78.6	74	85.59	80	94.51

Πίνακας 5.3



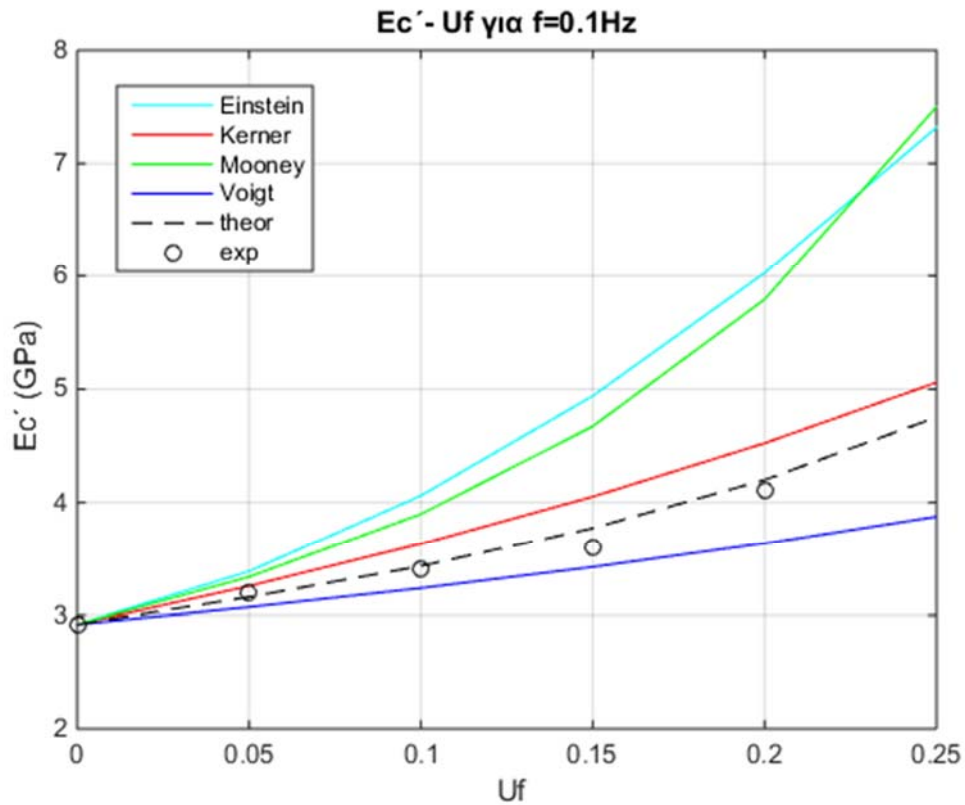
Σχ.(5.9) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου απωλειών E''_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της συχνότητας f για διαφορετικές κατ' όγκο περιεκτικότητες U_f του εγκλεισματος.

Ανάλογα συμπεράσματα μπορούμε να εξάγουμε και για το μέτρο απωλειών του σύνθετου υλικού E_c'' , του οποίου η μεταβολή βάση της συχνότητας f παρουσιάζεται στο διάγραμμα (5.9). Γενικά παρατηρούμε, ότι η παρουσία εγκλείσματος συμβάλλει στην αύξηση του μέτρου απωλειών E_c'' του σύνθετου υλικού, λόγω της ενισχυτικής δράσης που παρουσιάζει, εξαιτίας της σχετικά άκαμπτης ανόργανης δομής του. Η βασική διαφορά με το μέτρο αποθήκευσης E_c' , είναι ότι το μέτρο απωλειών E_c'' του σύνθετου υλικού, αυξάνει πιο απότομα με την αύξηση της συχνότητας f .

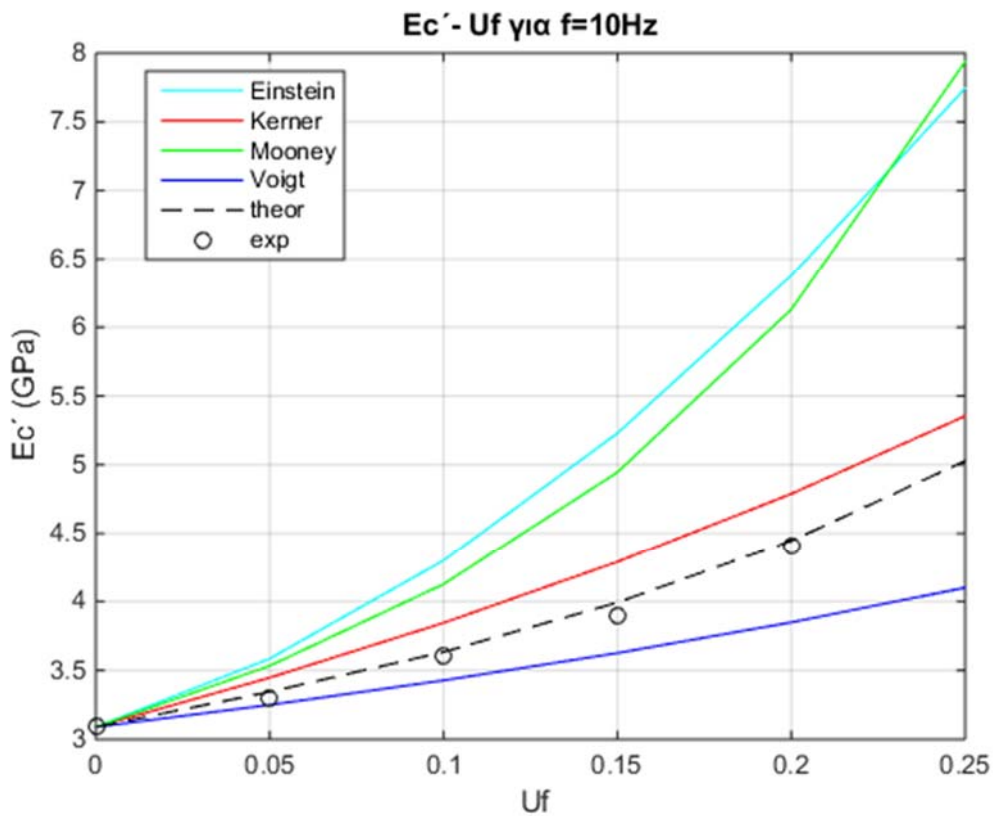
5.4 Παρουσίαση αποτελεσμάτων του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας E_c' και του μέτρου απωλειών E_c'' υπό σταθερή συχνότητα f

Χρησιμοποιώντας τις Εξ.(5.5 – 5.33) μπορούμε να υπολογίσουμε τις θεωρητικές τιμές του δυναμικού μέτρου αποθήκευσης E_c' και του μέτρου απωλειών E_c'' συναρτήσει της περιεκτικότητας των εγκλεισμάτων U_f και για σταθερή τιμή συχνότητας f (δηλαδή για συχνότητες $f = 0.1Hz$, $f = 10Hz$, $f = 100Hz$). Από τη βιβλιογραφία λαμβάνουμε και τις πειραματικές τιμές, καθώς και τις τιμές από τα μοντέλα κάποιων ερευνητών (Einstein, Kerner, Mooney, Voigt) [33,40] για τις ίδιες συχνότητες και περιεκτικότητες εγκλεισμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν.

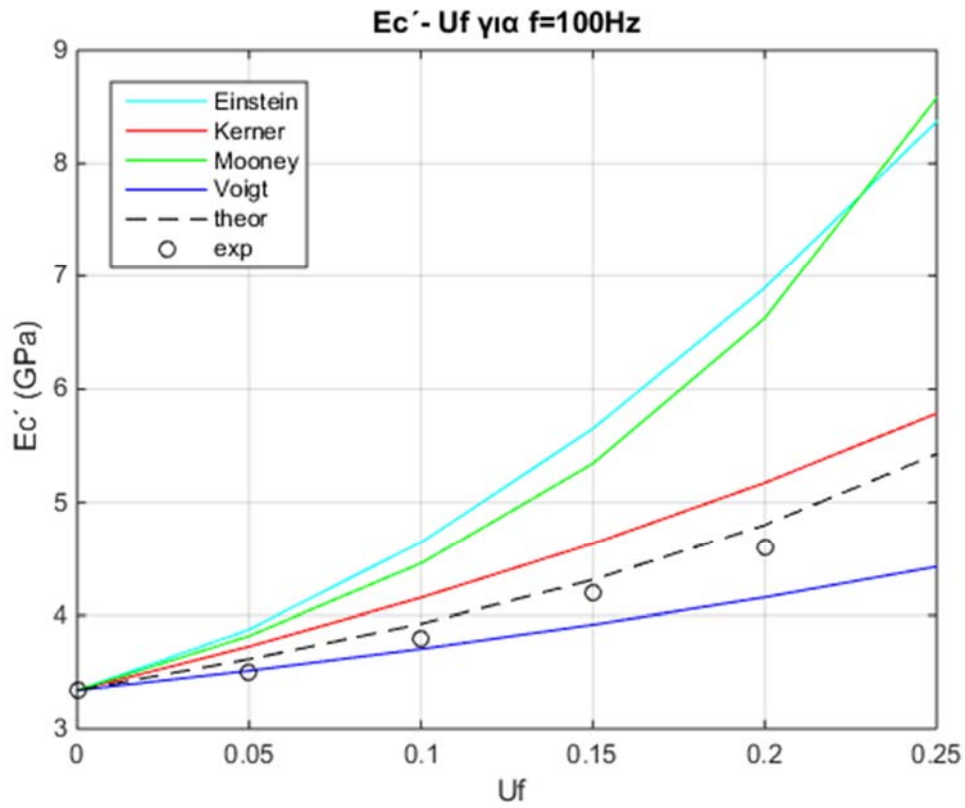
Συγκεκριμένα για το **δυναμικό μέτρο αποθήκευσης E_c'** , έχουμε:



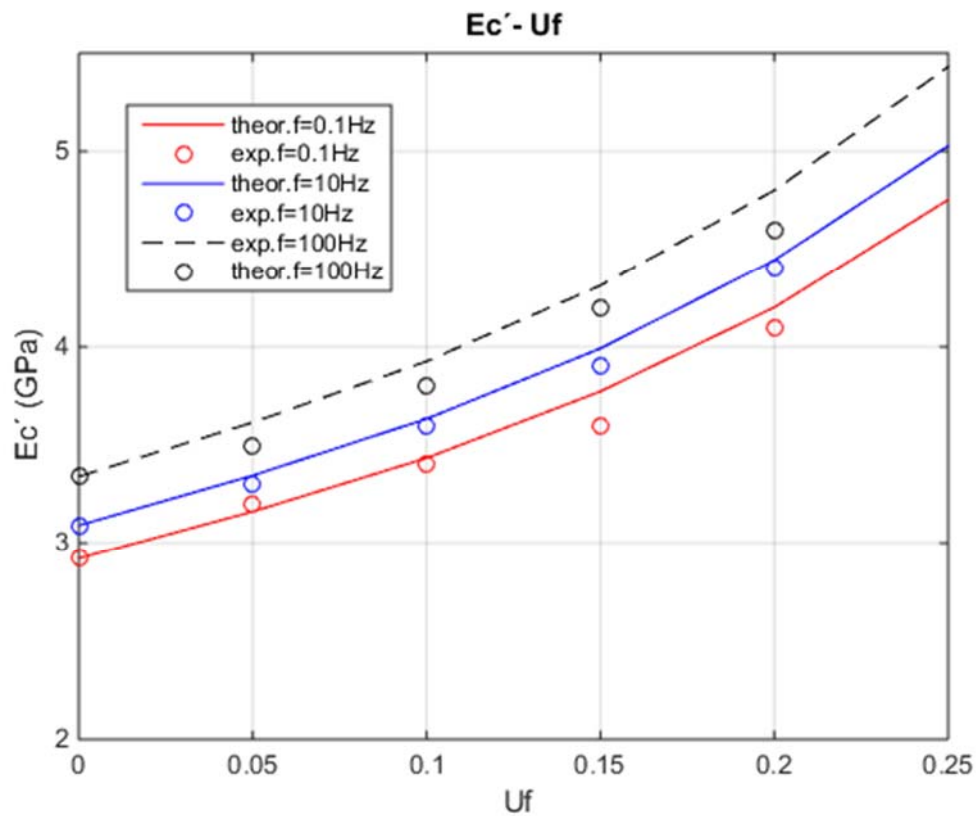
Σχ.(5.10) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης E'_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος για $f = 0.1\text{Hz}$.



Σχ.(5.11) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης E'_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος για $f = 10\text{Hz}$.

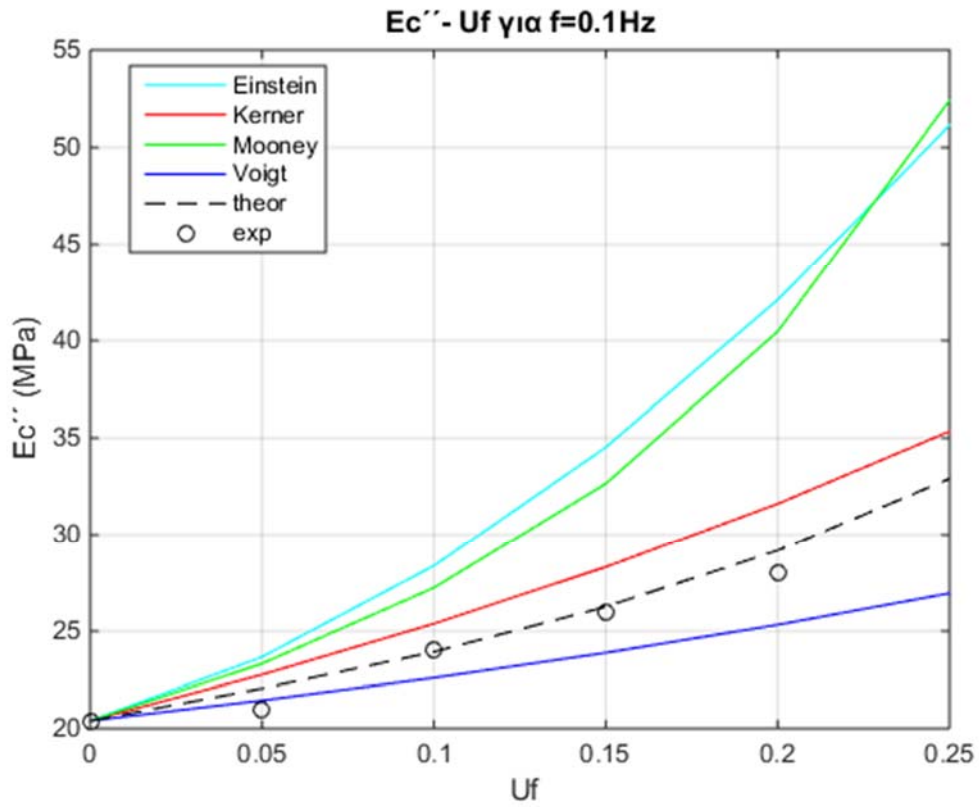


Σχ.(5.12) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης E'_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος για $f = 100\text{Hz}$.

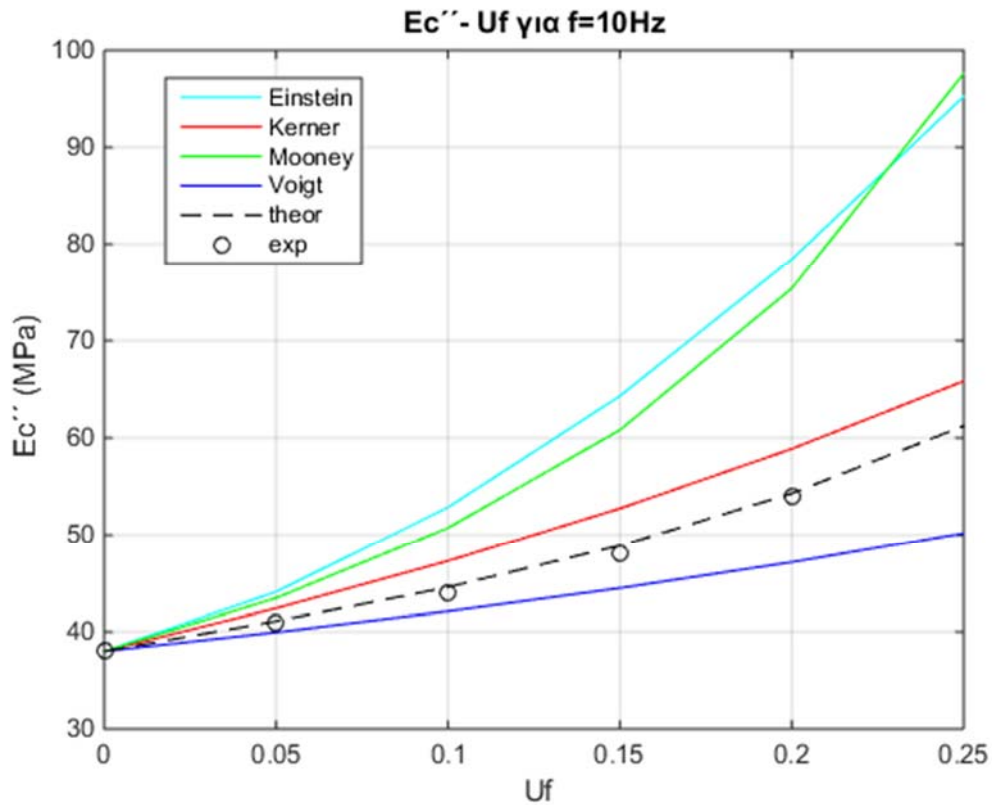


Σχ.(5.13) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου αποθήκευσης E'_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος για διάφορες τιμές της συχνότητας f .

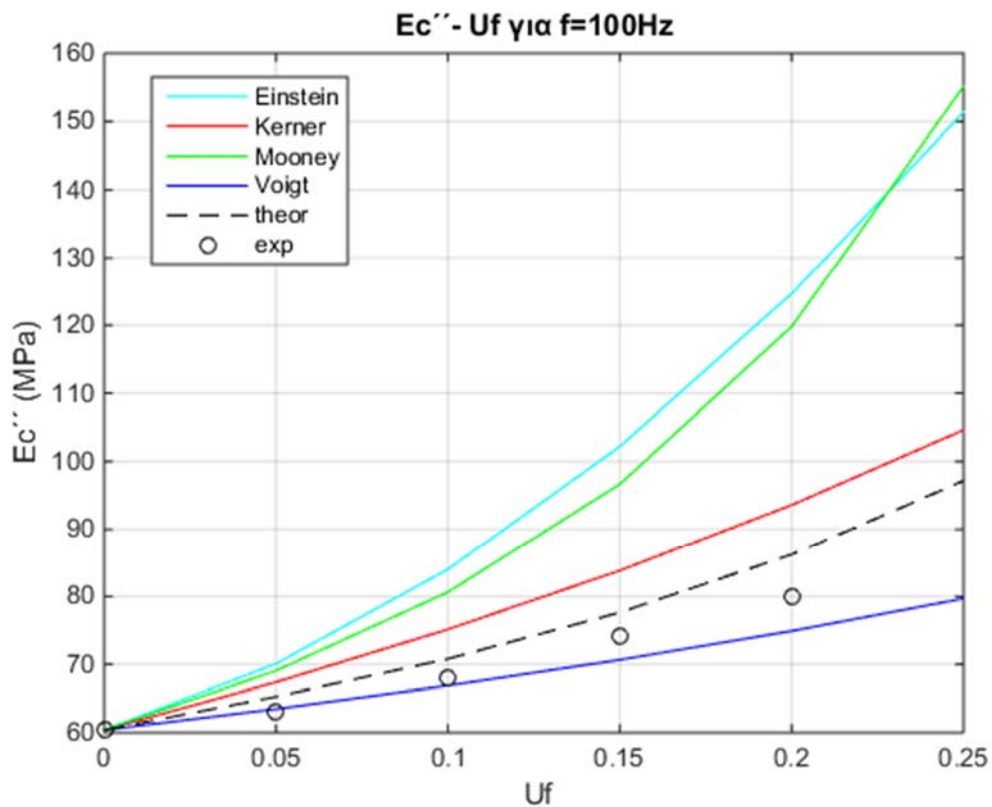
Για το μέτρο απωλειών E''_c , έχουμε:



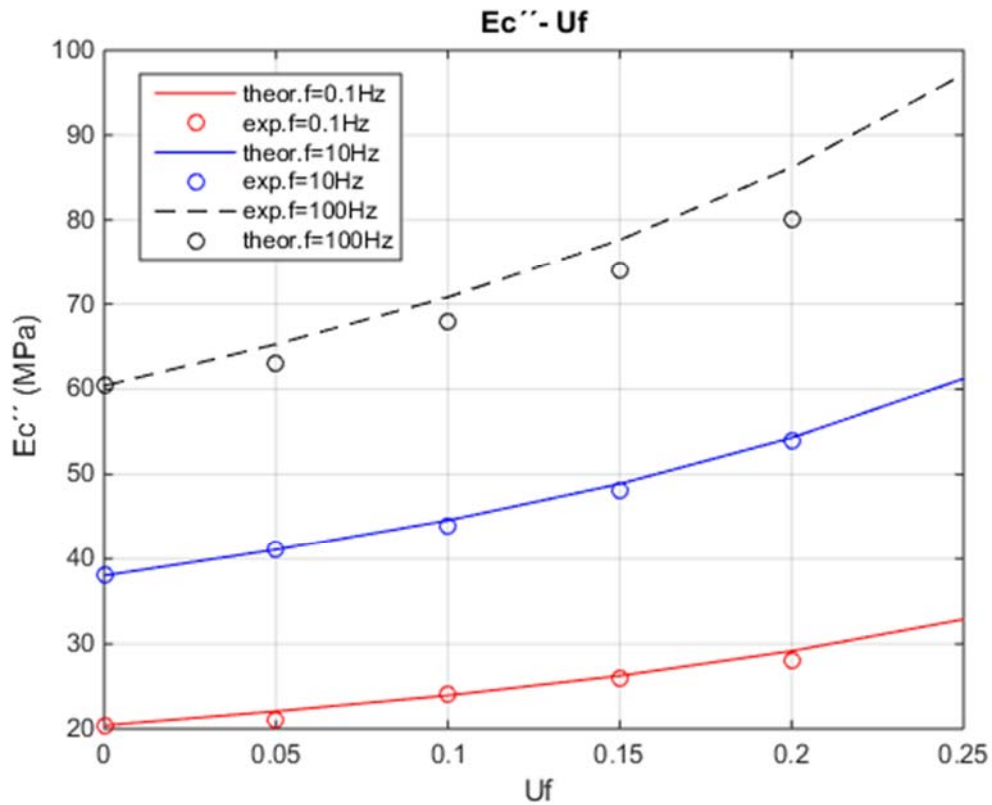
Σχ.(5.14) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου απωλειών E''_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος για $f = 0.1\text{Hz}$.



Σχ.(5.15) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου απωλειών E''_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος για $f = 10\text{Hz}$.



Σχ.(5.16) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου απωλειών E''_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος για $f = 100\text{Hz}$.



Σχ.(5.17) Καμπύλη μεταβολής του μέτρου απωλειών E''_c του σύνθετου υλικού συναρτήσει της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος για διάφορες τιμές της συχνότητας f .

Τα παραπάνω διαγράμματα παρουσιάζουν την προσέγγιση του υπολογισμού των E'_c και E''_c , για διαφορετικές κατ' όγκο περιεκτικότητες U_f του εγκλείσματος και για σταθερή τιμή της συχνότητας f . Από αυτά τα διαγράμματα παρατηρούμε ότι τόσο το μέτρο αποθήκευσης E'_c όσο και το μέτρο απωλειών E''_c , αυξάνονται με την αύξηση της κατ' όγκο περιεκτικότητας των εγκλεισμάτων.

5.5 Διαφορά φάσης μεταξύ τάσης-παραμόρφωσης – Συντελεστής απωλειών $\tan \delta$

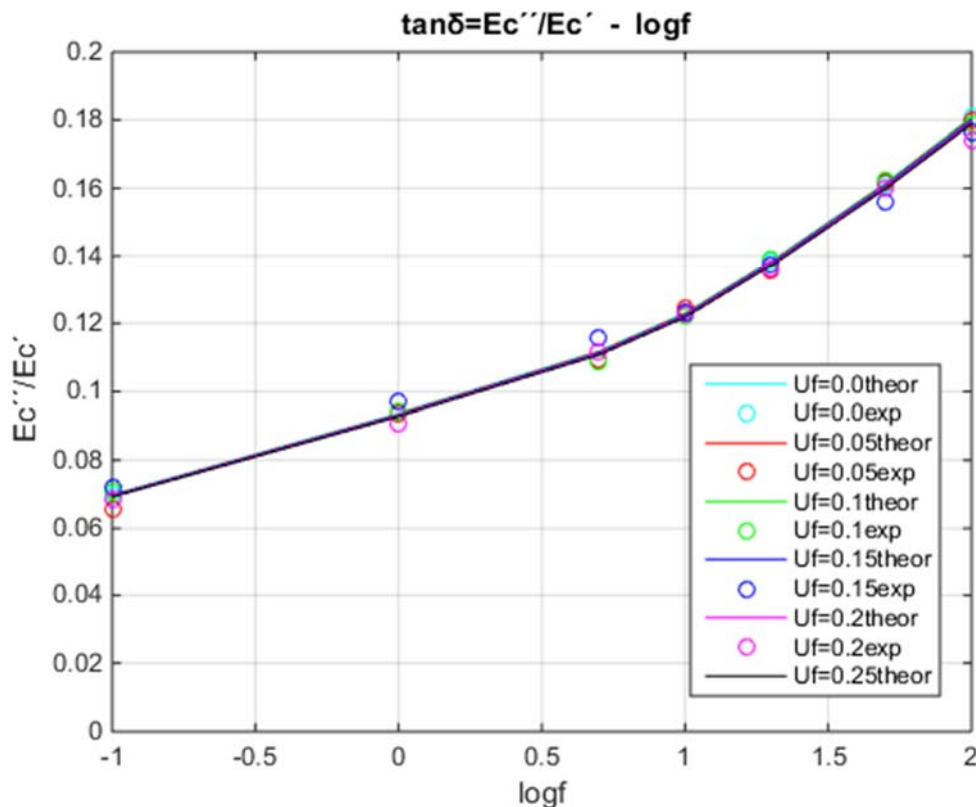
Η διαφορά φάσης μεταξύ τάσης-παραμόρφωσης για το σύνθετο υλικό ή διαφορετικά, ο συντελεστής απωλειών $\tan \delta$, υπολογίζεται ως εξής:

$$\tan \delta = \eta_c = \frac{E''_c}{E'_c}$$

Με αντικατάσταση των Εξ.(5.25) και (5.26) στην παραπάνω σχέση, έχουμε:

$$\tan \delta = \eta_c = \frac{-\Delta[1 - \nu'_c - 2(\nu'^c_c{}^2 - \nu''_c{}^2)] + (1 + 4\nu'_c)\nu''_c\Gamma}{[1 - \nu'_c - 2(\nu'^c_c{}^2 - \nu''_c{}^2)]\Gamma + (1 + 4\nu'_c)\nu''_c\Delta} \quad (5.34)$$

Χρησιμοποιώντας τα στοιχεία των πινάκων 5.2 και 5.3 και με τη βοήθεια της Εξ.(5.34) σχεδιάζουμε το διάγραμμα που ακολουθεί, το οποίο παρουσιάζει τη μεταβολή του συντελεστή απωλειών $\tan \delta$ του σύνθετου υλικού συναρτήσει της συχνότητας f για διαφορετικές τιμές της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος.



Σχ.(5.18) Καμπύλη μεταβολής του συντελεστή απωλειών $\tan \delta$ του σύνθετου υλικού συναρτήσει της συχνότητας f για διαφορετικές κατ' όγκο περιεκτικότητες U_f του εγκλείσματος.

Στο διάγραμμα του Σχ.(5.18) παρατηρούμε ότι ο συντελεστής απωλειών $\tan \delta$ του σύνθετου υλικού αυξάνεται όσο αυξάνεται η συχνότητα f , ενώ οι καμπύλες που αντιστοιχούν στις διαφορετικές τιμές της κατ' όγκο περιεκτικότητας U_f του εγκλείσματος, εμφανίζουν πολύ μικρές αποκλίσεις μεταξύ τους.

Γενικές Παρατηρήσεις

Τα διαγράμματα αυτά προέκυψαν από δυναμικά πειράματα και για θερμοκρασία δωματίου 20°C. Επίσης, οφείλουμε να αναφέρουμε ότι υπάρχει εξάρτηση του δυναμικού μέτρου ελαστικότητας του σύνθετου υλικού από την θερμοκρασία. Γενικότερα, όσο αυξάνει η θερμοκρασία και για σταθερή περιεκτικότητα σε εγκλείσματα, μειώνεται το δυναμικό μέτρο ελαστικότητας του συνθέτου υλικού.

Για χαμηλές θερμοκρασίες αυτό το φαινόμενο είναι εντονότερο, αφού το σύνθετο υλικό βρίσκεται στην υαλώδη κατάσταση του και έτσι η συμπεριφορά είναι πιο ελαστική. Στις υψηλότερες θερμοκρασίες το σύνθετο υλικό προσεγγίζει την μεταβατική περιοχή και έτσι μετατρέπεται σε βισκοελαστικό. Συνεπώς, η συμβολή των εγκλεισμάτων σιδήρου γίνεται πιο αδύνατη. Για τους ίδιους λόγους στις χαμηλότερες θερμοκρασίες τα πειραματικά αποτελέσματα συμφωνούν καλύτερα με τις θεωρητικές καμπύλες. Όμως, το πειραματικό μέτρο αποθήκευσης E'_c διαφοροποιείται από το θεωρητικό όσο η κατ' όγκο περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων αυξάνεται.

Ο κύριος λόγος αυτού του φαινομένου φαίνεται να είναι ότι το θεωρητικό μοντέλο δεν λαμβάνει υπόψη του την αλληλεπίδραση την γειτονικών σωματιδίων. Επιπλέον, υπενθυμίζουμε ότι δεν υπάρχει τέλεια πρόσφυση μεταξύ εγκλεισμάτων και μήτρας, όπου μεταξύ τους υπάρχει η ενδιάμεση φάση, η οποία είναι μια περιοχή αλλοιωμένης μήτρας ατελούς συγκόλλησης και έντονων μηχανικών καταπονήσεων. Τέλος δημιουργούνται υψηλές και ιδιόμορφες τάσεις λόγω της γεωμετρίας των εγκλεισμάτων καθώς και της ύπαρξης κενών και μικρορωγμών.

Η παρουσία των εγκλεισμάτων, από την άλλη μεριά, περιορίζει την επιμέρους μοριακή κινητικότητα της πολυμερούς μήτρας λόγω της απορρόφησης της αλληλεπίδρασης μεταξύ των επιφανειακών πολυμερών στρωμάτων και των εγκλεισμάτων.

Κεφάλαιο 6^ο: Διερεύνηση για τη Θερμοκρασία Υαλώδους Μεταβάσεως (Μεταπτώσεως) μέσω της Θεωρίας της Ενδιάμεσης Φάσης

Μία μελέτη επί αυτού του θέματος σε κοκκώδη υλικά αναφέρεται στην εργασία [36], όπου ως μέτρο ελαστικότητας του υλικού ελήφθη ο νόμος των φάσεων με ένα συντελεστή k :

$$E_c = kE_f U_f + E_m U_m + E_i U_i$$

Η απλουστευμένη μορφή αυτής της σχέσης δεν λαμβάνει υπόψιν όρους δευτερεύουσας επιδράσεως. Η επίδραση της ενδιάμεσης φάσης φαίνεται μέσω του όρου που την εμπεριέχει, θεωρώντας ότι η συμβολή της διαδραματίζει έναν σημαντικό ρόλο στον ορισμό της περιοχής μεταπτώσεως ή μεταβάσεως [transition region] του συνθέτου. Με την εφαρμογή της **αρχής της αντιστοιχίας [correspondence principle]** της γραμμικής βισκοελαστικότητας, μπορούμε να έχουμε μία έκφραση για τον **συντελεστή ή παράγοντα απωλειών [loss factor]** του συνθέτου $\eta_c(\omega)$, ο οποίος εξαρτάται από την κυκλική συχνότητα ω της εφαρμοζόμενης ταλάντωσης. Αυτός ο συντελεστής είναι μία κατάλληλη παράμετρος για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης T_g . Η μέγιστη τιμή του αντιστοιχεί στο κέντρο της περιοχής μεταβάσεως και εκφράζει την ποσότητα ενέργειας που ξοδεύεται ως ένα κλάσμα της ενέργειας που αποθηκεύεται στο σύστημα. Στη συχνότητα μεταβάσεως ω_g , ο συντελεστής απωλειών παίρνει τη μέγιστη τιμή του. Επομένως, ισχύει:

$$\left. \frac{\partial \eta_c(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_g} = 0$$

Όμως, ως γνωστόν, στα κοκκώδη υλικά, ο νόμος των φάσεων δεν είναι τόσο ακριβής σε αντίθεση με τον αντίστροφο νόμο των φάσεων, ο οποίος προσεγγίζει καλύτερα το πρόβλημα. Με αυτό το δεδομένο, ο προτεινόμενος βελτιωμένος αντίστροφος νόμος των φάσεων μπορεί να θεωρηθεί ως πλέον κατάλληλος, αφού βελτιώνει τον υπολογισμό του E_c :

$$\frac{(1 - \nu_c - 2\nu_c^2)}{E_c} = \frac{(1 - \nu_f - 2\nu_f^2)}{E_f} * U_f + \frac{(1 - \nu_m - 2\nu_m^2)}{E_m} * U_m + \frac{(1 - \bar{\nu}_i - 2\bar{\nu}_i^2)}{\bar{E}_i} * U_i$$

Εφαρμόζοντας την **αρχή της αντιστοιχίας** στην παραπάνω σχέση, έχουμε:

$$\frac{L_c}{E_c^*} = \frac{L_f * U_f}{E_f^*} + \frac{L_m * U_m}{E_m^*} + \frac{L_i * U_i}{E_i^*} \quad (6.1)$$

όπου:

$$L_c = 1 - \nu_c - 2\nu_c^2, \quad L_f = 1 - \nu_f - 2\nu_f^2,$$

$$L_m = 1 - \nu_m - 2\nu_m^2, \quad L_i = 1 - \bar{\nu}_i - 2\bar{\nu}_i^2$$

Αναλύοντας σε μιγαδικές συναρτήσεις, όπως στο προηγούμενο κεφάλαιο και με $E'_f \cong E_f$ και $E''_f \cong 0$, έχουμε:

$$\frac{L_c * (E'_c - i * E''_c)}{E'^2_c + E''^2_c} =$$

$$= \frac{L_f * U_f}{E'_f} + \frac{L_m * U_m * (E'_m - i * E''_m)}{E'^2_m + E''^2_m} + \frac{L_i * U_i * (E'_i - i * E''_i)}{E'^2_i + E''^2_i} \quad (6.2)$$

Επειδή: $E'^2_c \gg E''^2_c$, $E'^2_m \gg E''^2_m$, $E'^2_i \gg E''^2_i$, μπορεί να γίνει η σχετική απλοποίηση:

$$\frac{L_c * (E'_c - i * E''_c)}{E'^2_c} = \frac{L_f * U_f}{E_f} + \frac{L_m * U_m * (E'_m - i * E''_m)}{E'^2_m} + \frac{L_i * U_i * (E'_i - i * E''_i)}{E'^2_i} \quad (6.3)$$

Χωρίζοντας το πραγματικό (*Re*) και το φανταστικό (*Im*) μέρος, έχουμε:

$$\begin{aligned}
 \text{Re: } \frac{L_c * E'_c}{E'^2_c} &= \frac{L_f * U_f}{E_f} + \frac{L_m * E'_m}{E'^2_m} * U_m + \frac{L_i * E'_i}{E_i^2} * U_i \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{L_c}{E'_c} = \frac{L_f * U_f}{E_f} + \frac{L_m * U_m}{E'_m} + \frac{L_i * U_i}{E'_i} \\
 & \left(= \frac{L_f * U_f * E'_m * E'_i + L_m * U_m * E'_i * E_f + L_i * U_i * E_f * E'_m}{E_f * E'_m * E'_i} \right)
 \end{aligned}
 \tag{6.4}$$

Από τη σχέση (6.4) πολλαπλασιάζοντας στο 2^ο μέλος με το Ε.Κ.Π. , έχουμε:

$$\frac{L_c}{E'^2_c} * E'_c = \frac{L_f * U_f * E'^2_m * E_i^2 + L_m * U_m * E_f * E'_m * E_i^2 + L_i * U_i * E_f * E'_i * E'^2_m}{E_f * E_i^2 * E'^2_m}
 \tag{6.5}$$

$$\begin{aligned}
 \text{Im: } \frac{L_c * E''_c}{E'^2_c} &= \frac{L_m * U_m * E''_m}{E'^2_m} + \frac{L_i * U_i * E''_i}{E_i^2} \Rightarrow \\
 &\Rightarrow \frac{L_c * E''_c}{E'^2_c} = \frac{L_m * U_m * E_i^2 * E''_m + L_i * U_i * E'^2_m * E''_i}{E_i^2 * E'^2_m}
 \end{aligned}
 \tag{6.6}$$

Από τις σχέσεις (6.5) και (6.6), έχουμε:

$$\begin{aligned}
 \frac{L_c * E''_c}{E'^2_c} * \frac{E'^2_c}{L_c * E'_c} &= \frac{L_m * U_m * E_i^2 * E''_m + L_i * U_i * E'^2_m * E''_i}{E_i^2 * E'^2_m} * \\
 & * \frac{E_f * E_i^2 * E'^2_m}{L_f * U_f * E'^2_m * E_i^2 + L_m * U_m * E_f * E'_m * E_i^2 + L_i * U_i * E_f * E'_i * E'^2_m}
 \end{aligned}
 \tag{6.7}$$

Οπότε, έχουμε:

$$\eta_c = \frac{E''_c}{E'_c} = \frac{E_f * (L_m * U_m * E_i'^2 * E''_m + L_i * U_i * E_m'^2 * E''_i)}{L_f * U_f * E_m'^2 * E_i'^2 + L_m * U_m * E_f * E'_m * E_i'^2 + L_i * U_i * E_f * E'_i * E_m'^2} \quad (6.8)$$

Αν θεωρήσουμε: $E''_c = \eta_c * E'_c$, $E''_m = \eta_m * E'_m$, $E''_i = \eta_i * E'_i$,
η σχέση (6.6) γράφεται ως εξής:

$$\begin{aligned} \frac{L_c * \eta_c * E'_c}{E_c'^2} &= \frac{L_m * U_m * \eta_m * E'_m}{E_m'^2} + \frac{L_i * U_i * \eta_i * E'_i}{E_i'^2} \Rightarrow \\ \Rightarrow \frac{L_c * \eta_c}{E'_c} &= \frac{L_m * U_m * \eta_m}{E'_m} + \frac{L_i * U_i * \eta_i}{E'_i} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Από τις σχέσεις (6.4) και (6.9), έχουμε (πολλαπλασιάζοντας αντίστοιχα με το Ε.Κ.Π.):

$$\begin{aligned} \left(\frac{L_c * \eta_c}{E'_c}\right) * \left(\frac{E'_c}{L_c}\right) &= \frac{L_m * U_m * \eta_m * E'_i + L_i * U_i * \eta_i * E'_m}{E'_m * E'_i} * \\ * \frac{E_f * E'_m * E'_i}{L_f * U_f * E'_m * E'_i + L_m * U_m * E_f * E'_i + L_i * U_i * E_f * E'_m} \end{aligned} \quad (6.10)$$

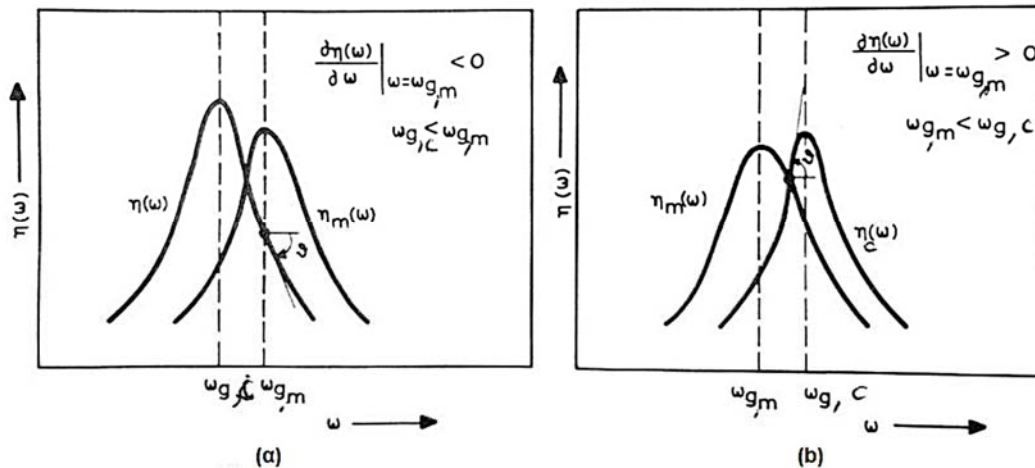
Επομένως, τελικά έχουμε:

$$\eta_c = \frac{E_f * (L_m * U_m * \eta_m * E'_i + L_i * U_i * \eta_i * E'_m)}{L_f * U_f * E'_m * E'_i + L_m * U_m * E_f * E'_i + L_i * U_i * E_f * E'_m} \quad (6.11)$$

Εάν $\omega_{g,c}$ και $\omega_{g,m}$ είναι οι συχνότητες μετάβασης (μεταπτώσεως) του σύνθετου υλικού και της μήτρας αντιστοίχως, τότε το σχετικό μέγεθος αυτών των ποσοτήτων μπορεί να ορίζει τη σχέση μεταξύ της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης $T_{g,m}$ της μήτρας και αυτής του σύνθετου υλικού $T_{g,c}$. Πράγματι, εάν $\omega_{g,c} \leq \omega_{g,m}$, τότε $T_{g,c} \geq T_{g,m}$ και αντιστρόφως, εάν $\omega_{g,c} > \omega_{g,m}$ τότε $T_{g,c} < T_{g,m}$.

Αυτό το αποτέλεσμα βασίζεται στο γεγονός ότι ο συντελεστής (παράγοντας) απωλειών η λαμβάνει την κορυφαία τιμή του (peak value) στο μέσο της ζώνης μετάβασης, όπου και ορίζεται η υαλώδης μετάπτωση.

Η σχετική θέση των συχνοτήτων μετάβασης $\omega_{g,c}$ και $\omega_{g,m}$, μπορεί να προσδιορισθεί υπολογίζοντας την παράγωγο $\frac{\partial \eta_c(\omega)}{\partial \omega}$ και ορίζοντας την τιμή της σε $\omega = \omega_{g,m}$. Εάν λοιπόν, η τιμή αυτή είναι αρνητική, δηλαδή $\left. \frac{\partial \eta_c(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}} < 0$, ισχύει ότι $\omega_{g,c} < \omega_{g,m}$, διότι σε αυτήν την περίπτωση ο παράγοντας $\eta_c(\omega)$ έχει ήδη φθάσει τη μέγιστη τιμή του. Αντιστρόφως, εάν $\left. \frac{\partial \eta_c(\omega)}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}} > 0$, τότε ο $\eta_c(\omega)$ θα βρίσκεται ακόμη στη ζώνη όπου η τιμή του αυξάνει και επομένως θα λάβει την κορυφαία τιμή του σε $\omega_{g,c} > \omega_{g,m}$. Οι δύο περιπτώσεις των σχετικών τιμών του η_c παριστάνονται στα σχήματα που ακολουθούν:



Σχ.(6.1) Τυπικές καμπύλες για τους συντελεστές απωλειών μήτρας και συνθέτου στην περιοχή μετάβασής τους συναρτήσει της συχνότητας ω . (α) Περίπτωση $\omega_{g,c} < \omega_{g,m}$, (β) Περίπτωση $\omega_{g,m} < \omega_{g,c}$.

Στο σημείο αυτό, ακολουθώντας τη σκέψη αυτή, ας προσδιορίσουμε την παράγωγο του η_c .

$$\text{Θέτουμε: } L_f * U_f * E'_m * E'_i + L_m * U_m * E_f * E'_i + L_i * U_i * E_f * E'_m = \Delta \quad (6.12)$$

Παραγωγίζοντας ως προς ω , έχουμε:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \eta_c}{\partial \omega} = & \frac{\left\{ \left(L_f * U_f * E'_m * E'_i + L_m * U_m * E_f * E'_i + L_i * U_i * E_f * E'_m \right) * \right. \\ & * \left[\frac{\partial E_f}{\partial \omega} (L_m * U_m * \eta_m * E'_i + L_i * U_i * \eta_i * E'_m) + \right. \\ & \left. \left. + E_f * \left[L_m * U_m * \left(\frac{\partial \eta_m}{\partial \omega} E'_i + \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} \eta_m \right) + L_i * U_i * \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} E'_m + \eta_i \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right) \right] \right] \right\}}{\Delta^2} \\ & - \frac{\left\{ E_f (L_m U_m \eta_m E'_i + L_i U_i \eta_i E'_m) * \left[L_f U_f \left(\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} E'_i + \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} E'_m \right) + L_m U_m \left(\frac{\partial E_f}{\partial \omega} E'_i + \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} E_f \right) + \right. \right. \\ & \left. \left. + L_i U_i \left(\frac{\partial E_f}{\partial \omega} E'_m + \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} E_f \right) \right] \right\}}{\Delta^2} \end{aligned} \quad (6.13)$$

Απλοποιώντας την παραπάνω παράσταση και θεωρώντας:

$$\frac{\partial E_f}{\partial \omega} = 0 \quad \text{και} \quad \frac{\partial \eta_m}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}} = 0 \quad ,$$

έχουμε:

$$\frac{\partial \eta_c}{\partial \omega} =$$

$$\begin{aligned}
& \left\{ \frac{(L_f * U_f * E'_m * E'_i + L_m * U_m * E_f * E'_i + L_i * U_i * E_f * E'_m) *}{* \left[E_f * \left[L_m * U_m * \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} \eta_m + L_i * U_i * \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} E'_m + L_i * U_i * \eta_i \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right] \right]} \right\} \\
& = \frac{\Delta^2}{\Delta^2} - \\
& \frac{\left\{ E_f (L_m U_m \eta_m E'_i + L_i U_i \eta_i E'_m) * \left[L_f U_f E'_i \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} + L_f U_f E'_m \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} + \right. \right.}{\Delta^2} \\
& \quad \left. \left. + L_m U_m E_f \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} + L_i U_i E_f \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right] \right\}}{\Delta^2} \\
& \Rightarrow \frac{\partial \eta_c}{\partial \omega} = \\
& \frac{\left(L_f U_f L_m U_m E'_m E'_i * E_f \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} \eta_m + L_m U_m L_i U_i E_f^2 E'_i E'_m \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} + \right.}{\Delta^2} \\
& \quad + L_i U_i L_f U_f E'^2_m E'_i \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} E_f + L_f U_f E'_m E'_i E_f L_i U_i \eta_i \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} + \\
& \quad + L_m^2 U_m^2 E_f^2 E'_i \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} \eta_m + L_m U_m L_i U_i E_f^2 E'_i \eta_i \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} + \\
& \quad + L_i U_i L_m U_m E_f^2 E'_m \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} \eta_m + L_i^2 U_i^2 E_f^2 E'^2_m \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} + \\
& \quad \left. + L_i^2 U_i^2 E_f^2 E'_m \eta_i \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right) + \\
& \frac{\left(- L_m U_m L_f U_f E'^2_i E_f \eta_m \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} - L_m U_m L_f U_f E_f E'_m E'_i \eta_m \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} - \right.}{\Delta^2} \\
& \quad - L_m^2 U_m^2 E_f^2 E'_i \eta_m \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} - L_m U_m L_i U_i E_f^2 E'_i \eta_m \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} - \\
& \quad - L_i U_i L_f U_f E'_m E'_i E_f \eta_i \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} - L_i U_i L_f U_f E_f E'^2_m \eta_i \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} - \\
& \quad \left. - L_i U_i L_m U_m E_f^2 E'_m \eta_i \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} - L_i^2 U_i^2 E_f^2 E'_m \eta_i \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right) = \\
& = \frac{E_f^2 L_i U_i L_m U_m (\eta_i - \eta_m) * \left[\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} E'_i - \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} E'_m \right] - L_m U_m L_f U_f E_f E'^2_i \eta_m \frac{\partial E'_m}{\partial \omega}}{\Delta^2} + \\
& \quad + \frac{-L_i U_i L_f U_f E_f E'^2_m \eta_i \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} + [\Delta] * L_i U_i E_f E'_m \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega}}{\Delta^2} \Rightarrow
\end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \eta_c}{\partial \omega} =$$

$$= \frac{E_f^2 L_i U_i L_m U_m (\eta_i - \eta_m) * \left[\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} E'_i - \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} E'_m \right] - L_m U_m L_f U_f E_f E_i'^2 \eta_m \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} +}{\Delta^2} +$$

$$+ \frac{-L_i U_i L_f U_f E_f E_m'^2 \eta_i \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} + [\Delta] * L_i U_i E_f E'_m \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega}}{\Delta^2} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \eta_c}{\partial \omega} =$$

$$= \frac{[H] - L_m U_m L_f U_f E_f E_i'^2 * \eta_m \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} - L_i U_i L_f U_f E_f E_m'^2 * \eta_i \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} + [\Delta] * L_i U_i E_f E'_m \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega}}{\Delta^2}$$

(6.14a)

$$\text{όπου: } H = E_f^2 L_i U_i L_m U_m (\eta_i - \eta_m) * \left[\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} E'_i - \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} E'_m \right]$$

Η παράσταση $\frac{\partial \eta_c}{\partial \omega}$ μπορεί να γραφεί ισοδύναμα και ως εξής:

$$\frac{\partial \eta_c}{\partial \omega} = \frac{[E_f^2 E'_i L_i U_i L_m U_m (\eta_i - \eta_m) - L_m U_m L_f U_f E_f E_i'^2 * \eta_m] \frac{\partial E'_m}{\partial \omega}}{\Delta^2} -$$

$$- \frac{[E_f^2 E'_m L_i U_i L_m U_m (\eta_i - \eta_m) + L_i U_i L_f U_f E_f E_m'^2 * \eta_i] \frac{\partial E'_i}{\partial \omega}}{\Delta^2} +$$

$$+ \frac{[L_f U_f E'_m E'_i + L_m U_m E_f E'_i + L_i U_i E_f E'_m] * L_i U_i E_f E'_m \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega}}{\Delta^2}$$

(6.14b)

Στο σημείο αυτό, πρέπει να διερευνηθούν οι παράγωγοι των E'_m , E'_i και η_i ως προς τη συχνότητα ω για τον προσδιορισμό του προσήμου της $\frac{\partial \eta_c}{\partial \omega}$.

Στην παραπάνω σχέση, οι ποσότητες $\left| \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}}$ και $\left| \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}}$ έχουν πάντοτε θετικές τιμές, διότι τα μέτρα αποθηκεύσεως είναι αύξουσες συναρτήσεις της συχνότητας στην περιοχή μεταβάσεως.

Λαμβάνοντας υπόψιν την προηγουμένως θεωρηθείσα γραμμική μεταβολή [Εξ.(5.28)] για το $E_i(r)$, η παράγωγος $\frac{\partial E'_i}{\partial \omega}$ υπολογίζεται ως εξής:

$$\frac{\partial E'_i}{\partial \omega} = \frac{\left[k \frac{\partial E_f}{\partial \omega} (r_i - r) + \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} (r - r_f) \right] (r_i - r_f)}{(r_i - r_f)^2} - \frac{[kE_f(r_i - r) + E'_m(r - r_f)] \left[\frac{\partial (r_i - r_f)}{\partial \omega} \right]}{(r_i - r_f)^2} \quad (6.15)$$

Λαμβάνοντας υπόψιν τις προηγούμενες παραδοχές όσον αφορά μεταβολές ως προς τη συχνότητα, μετά από κάποιες πράξεις, έχουμε:

$$\frac{\partial E'_i}{\partial \omega} = \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} * \frac{(r - r_f)}{(r_i - r_f)} \quad (6.16)$$

Εύκολα παρατηρούμε ότι η παραπάνω έκφραση είναι επίσης θετική, γιατί $\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} > 0$ και $\frac{(r - r_f)}{(r_i - r_f)} > 0$ αφού $r_f < r < r_i$ στην ενδιάμεση φάση.

Η παράγωγος $\frac{\partial \eta_i}{\partial \omega}$ υπολογίζεται από την Εξ.(5.30) ως εξής:

$$\left. \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}} = \frac{[kE_f(r_i - r) + E'_m(r - r_f)] \left(\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \eta_m + E'_m \frac{\partial \eta_m}{\partial \omega} \right) (r - r_f)}{[kE_f(r_i - r) + E'_m(r - r_f)]^2} - \frac{[\eta_m E'_m(r - r_f)] \left[k \frac{\partial E_f}{\partial \omega} (r_i - r) + \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} (r - r_f) \right]}{[kE_f(r_i - r) + E'_m(r - r_f)]^2}$$

Απλοποιώντας την παραπάνω παράσταση και θεωρώντας:

$$\frac{\partial E_f}{\partial \omega} = 0 \quad \text{και} \quad \left. \frac{\partial \eta_m}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}} = 0 \quad ,$$

όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, έχουμε:

$$\left. \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}} = \frac{kE_f(r_i - r) \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \eta_m(r - r_f) + E'_m(r - r_f)^2 \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \eta_m - \eta_m E'_m(r - r_f)^2 \frac{\partial E'_m}{\partial \omega}}{[kE_f(r_i - r) + E'_m(r - r_f)]^2} \Rightarrow$$

$$\left. \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}} = \frac{kE_f \eta_m \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} (r_i - r)(r - r_f)}{[kE_f(r_i - r) + E'_m(r - r_f)]^2} \quad (6.17)$$

Στην παραπάνω έκφραση ο παρονομαστής είναι πάντα θετικός, τα k και E_f είναι θετικά, το η_m είναι θετικό αφού τα E'_m και E''_m είναι θετικά και τέλος, η ποσότητα $\left. \frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}}$ είναι θετική όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, ενώ ακόμα ισχύει $r_i - r > 0$ και $r - r_f > 0$ στην ενδιάμεση φάση.

Για την καλύτερη εκτίμηση της συνεισφοράς του όρου $\frac{\partial E'_i}{\partial \omega}$ σε σχέση με αυτήν του όρου $\frac{\partial E'_m}{\partial \omega}$, εξετάζουμε τον κάτωθι λόγο:

$$\frac{\left(\frac{\partial E'_i}{\partial \omega} \right) \eta_i U_i}{\left(\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right) \eta_m U_m} = \frac{\left(\frac{\partial E'_i}{\partial \omega} \right) \left(\frac{E''_i}{E'_i} \right) U_i}{\left(\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \right) \left(\frac{E''_m}{E'_m} \right) U_m} \quad (6.18)$$

Εάν τώρα εκφράσουμε τα δυναμικά μέτρα της μήτρας και της ενδιάμεσης φάσης ως συνάρτηση της κυκλικής συχνότητας ω , οι E'_m, E''_m, E'_i , και E''_i , μπορούν γενικά να εκφραστούν μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$\begin{aligned} E'_m &= f_{1,m}(\omega)E_m, & E''_m &= f_{2,m}(\omega)E_m \\ E'_i &= f_{1,i}(\omega)E_i, & E''_i &= f_{2,i}(\omega)E_i \end{aligned} \quad (6.19a,b,c,d)$$

όπου οι συνεχείς συναρτήσεις $f_{1,m}, f_{1,i}, f_{2,m}, f_{2,i}$ της μεταβλητής ω , εξαρτώνται από το εφαρμοζόμενο ρεολογικό μοντέλο.

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψιν το μοντέλο **Maxwell**, έχουμε:

$$\begin{aligned} f_{1,m}(\omega) &= \frac{\omega^2 \tau_m^2}{1 + \omega^2 \tau_m^2} \\ f_{2,m}(\omega) &= \frac{\omega \tau_m}{1 + \omega^2 \tau_m^2} \\ f_{1,i}(\omega) &= \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \\ f_{2,i}(\omega) &= \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \end{aligned} \quad (6.20a,b,c,d)$$

Εάν πάλι, ληφθεί υπόψιν το μοντέλο **Voigt**, έχουμε:

$$\begin{aligned} f_{1,m}(\omega) &= 1 \\ f_{2,m}(\omega) &= \omega \tau_m \\ f_{1,i}(\omega) &= 1 \\ f_{2,i}(\omega) &= \omega \tau_i \end{aligned} \quad (6.21a,b,c,d)$$

όπου τ_m και τ_i δηλώνουν το χρόνο χαλαρώσεως της μήτρας και της ενδιάμεσης φάσης αντιστοίχως.

Εδώ, ως μία προσέγγιση, θα ληφθεί ότι οι χρόνοι τ_m και τ_i είναι ίσοι, αφού η ενδιάμεση φάση μπορεί να θεωρηθεί, κατά κάποιον τρόπο, ως αλλοιωμένη μήτρα. Άρα: $\tau_i = \tau_m$.

Η αντικατάσταση στην Εξ.(6.18) δίνει για τον λόγο το εξής αποτέλεσμα:

$$\frac{\left(\frac{\partial E'_i}{\partial \omega}\right) \left(\frac{E''_i}{E'_i}\right) U_i}{\left(\frac{\partial E'_m}{\partial \omega}\right) \left(\frac{E''_m}{E'_m}\right) U_m} = \frac{E_i U_i}{E_m U_m} \quad (6.22)$$

όπου σύμφωνα με όσα έχουμε υπολογίσει σε προηγούμενο κεφάλαιο, π.χ. για $U_f = 0,25$, έχουμε $U_i \cong 0.05$ και $U_m \cong 0.70$, δηλαδή $\frac{U_i}{U_m} < 0,07$ και $\frac{E_i}{E_m} \cong 7$. Επομένως, ο λόγος $\frac{E_i U_i}{E_m U_m} < 0,5$.

Η επίδραση του θετικού όρου H φαίνεται ως εξής:

$$H = E_f^2 L_i U_i L_m U_m (\eta_i - \eta_m) * \left[\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} E'_i - \frac{\partial E'_i}{\partial \omega} E'_m \right]_{\omega=\omega_{g,m}} =$$

$$= E_f^2 \left\{ \frac{\partial \ln(E'_i/E'_m)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}} [E''_i(\omega_{g,m}) - E''_m(\omega_{g,m})] U_m U_i L_m L_i \right\}$$

$$\text{αφού: } \begin{cases} \frac{\partial \ln(E'_i/E'_m)}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}} > 0 \\ [E''_i(\omega_{g,m}) - E''_m(\omega_{g,m})] = f_2(\omega_{g,m})(E_i - E_m) > 0 \end{cases}$$

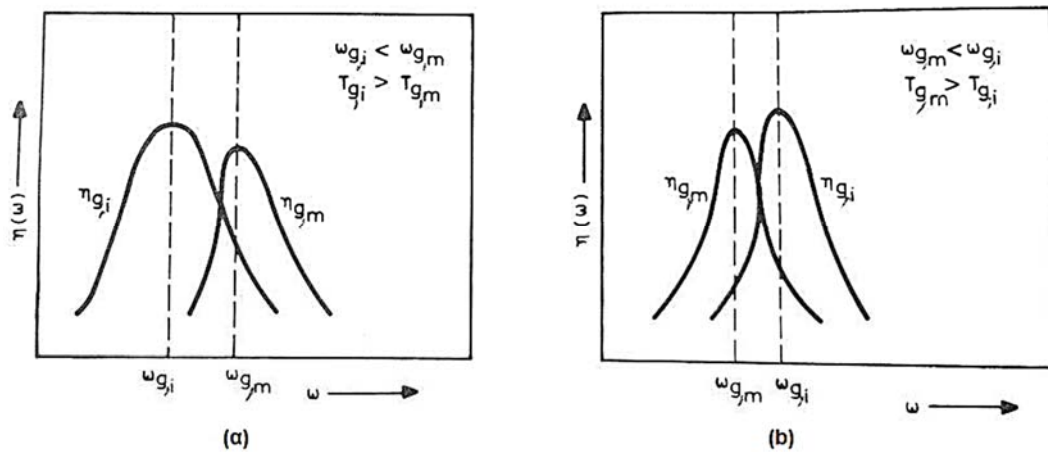
και επειδή, σύμφωνα με προηγούμενους υπολογισμούς, για $U_f = 0.25$,

$U_i \cong 0.05$, $U_m = 0.70$, $L_m = 0.405$ και $L_i \cong 0.475$, ισχύει:

$$0 < L_i L_m U_i U_m < 0.002 \ll 1$$

Τελικά, μετά την εισαγωγή των απλοποιήσεων αυτών στην Εξ.(6.14a), εξάγεται το συμπέρασμα ότι το πρόσημο της έκφρασης $\frac{\partial \eta_c}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}}$, εξαρτάται κυρίως από τους όρους $\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}}$ και $\frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}}$. Ο πρώτος όρος $\frac{\partial E'_m}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}}$ είναι πάντοτε θετικός, ενώ η τιμή του δεύτερου όρου $\frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}}$ εξαρτάται και από τη σχετική θέση της υαλώδους μεταπτώσεως της ενδιάμεσης φάσης.

Εάν $T_{g,i} > T_{g,m}$, τότε $\omega_{g,i} > \omega_{g,m}$. Αυτό σημαίνει ότι ο παράγοντας απωλειών η_i της ενδιάμεσης φάσης έχει φθάσει την κορυφαία τιμή του σε μια συχνότητα μικρότερη της $\omega_{g,m}$ και ήδη, έχει αρχίσει να μειώνεται με $\frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} \Big|_{\omega=\omega_{g,m}} < 0$, όπως φαίνεται στο Σχ.(6.2.α) που ακολουθεί:



Σχ.(6.2) Τυπικές καμπύλες για τους συντελεστές απωλειών μήτρας και ενδιάμεσης φάσης στην περιοχή μεταβάσεώς τους. (α) Περίπτωση $\omega_{g,i} < \omega_{g,m}$, (b) Περίπτωση $\omega_{g,m} < \omega_{g,i}$.

Εάν $T_{g,i} < T_{g,m}$, παρατηρείται η αντίθετη συμπεριφορά, η οποία απεικονίζεται στο παραπάνω Σχ.(6.2.b). Αυτό που συμβαίνει, κατά προσέγγιση, σ' ένα σύνθετο υλικό, είναι κάτι που ορίζεται από τη ζώνη της ενδιάμεσης φάσης γύρω από τα εγκλείσματα. Με άλλα λόγια, σε υλικά όπου υπάρχουν δυνατοί δεσμοί μεταξύ των εγκλεισμάτων και της πολυμερικής μήτρας, τα όρια της ενδιάμεσης επιφάνειας (ή ενδιάμεσου στρώματος) θα πρέπει να έχουν θερμοκρασίες υαλώδους μεταπτώσεως μεγαλύτερες από αυτές του υπολοίπου της μήτρας. Επομένως το σύνθετο υλικό παρουσιάζει μια υψηλότερη τιμή για την T_g .

Αντίθετα, για τα σύνθετα υλικά με αδύνατους δεσμούς μεταξύ εγκλεισμάτων και μήτρας, δηλαδή για τα σύνθετα με «φτωχή» πρόσφυση μεταξύ αυτών και με αρκετές ξένες ουσίες («ακαθαρσίες») γύρω από τα εγκλείσματα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της ενδιάμεσης φάσης θα πρέπει να είναι μικρότερη από αυτήν του υπολοίπου της μήτρας. Συνεπώς, η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης του σύνθετου, T_g , μειώνεται.

Συγκρίνοντας τους δύο προηγούμενους όρους, μπορούμε να εξάγουμε σημαντικά συμπεράσματα γύρω από τη συνεισφορά της κατ' όγκον περιεκτικότητας του εγκλείσματος στην T_g του συνθέτου. Σύμφωνα με συμπεράσματα της βιβλιογραφίας, η περιεκτικότητα της ενδιάμεσης φάσης αυξάνει μη γραμμικά, όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα του εγκλείσματος. Αυτό σημαίνει ότι η συνεισφορά του όρου $\left. \frac{\partial \eta_i}{\partial \omega} \right|_{\omega=\omega_{g,m}}$ γίνεται μεγαλύτερη όταν αυξάνει η περιεκτικότητα του εγκλείσματος, γιατί πολλαπλασιάζεται με τον όγκο U_i . Αντίθετα, η συνεισφορά του θετικού όρου $\frac{\partial E'_m}{\partial \omega}$ θα ελαττώνεται όσο αυξάνει η U_m .

Κεφάλαιο 7^ο : Βιβλιογραφία

1. Ιωάννης Χρ. Σιμιτζής, «Πολυμερή και Σύνθετα Υλικά», Σημειώσεις Κατεύθυνσης 8ου Εξαμήνου Χημικών Μηχανικών – ΜΕΡΟΣ Α, Σελ. 21, 38-39, Αθήνα 2010.
2. Ε.Κοντού, «Σχέση δομής και θερμομηχανικής συμπεριφοράς εποξειδικής ρητίνης τροποποιημένης με μηχανικά και χημικά πρόσθετα», 1, 43, (1985).
3. Δ.Παντελής, «Μη μεταλλικά τεχνικά υλικά», (δομή-ιδιότητες-τεχνολογία-εφαρμογές), εκδόσεις Παπασωτηρίου, 1996.
4. Γ. Πετεκίδης, «Πολυμερή, κολλοειδή, βιοϋλικά», «ΥΛΙΚΑ 2», σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2003.
5. Τρακάκης Γεώργιος, «Μηχανικές Ιδιότητες νανοσύνθετων Υλικών», Εργασία Ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Πατρών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Φυσικής, Σελ.(25-26), Πάτρα 2010.
6. Αθανασάκος Γιώργος, «Στατικές και Δυναμικές Ελαστικές Σταθερές των Κοκκωδών Συνθέτων Υλικών», Διπλωματική Εργασία, Αθήνα (Ιούλιος 2008).
7. K.D.Ziegel, H.K.Frensdorff and A.W.Fogiel, *J. Appl.Pol.Sci.*, 13, 867, (1967).
8. S. Ahmed and F. R. Jones, *Composites*, 19, (1988), 277.
9. A. Einstein, "Uber die von Molekularkinetischen theorie der. Warme Gefoderto Bewegung von in Ruhenden Flussigkeiten suspendionten Teilchen", *Ann Physic*, Vol. 17, p. 549, (1905), "Eine Neue Bestimmung der Molekuldimensionen", *Ann Physic*, Vol 19, p. 289, (1906), "Berichtigung zu meiner Arbeit Eine neue Bestimmung der Molekuldimensionen", Vol. 34, p. 591, (1911).
10. Guth, *J. Appl. Phys* 15 (1945) 20.
11. Θ. M. Smallwood, "Limiting Law of the Reinforcement of Rubber", *Jnl. Appl. Phys*, Vol. 15, pp. 758-762, (1944).
12. E. H. Kerner, "The Elastic and Thermoelastic Properties of Composite Media", *Proc. Phys. Soc.* 698, pp. 808-813, (1956).
13. Y.Sato and J.Furukawa, *Rubber Chem.Tech.*,35,857(1962).
14. K. Takahashi, M. Ikeda, K. Harakawa and K. Tanaka, "Analysis of the Effect of Intefacial Slippage on the Elastic Moduli of a Particle - Filled Polymer", *Jnl. Pol. Phys. Ed.*, Vol. 16, pp. 415-421, (1978).
15. M. Mooney, "The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles", *Jnl. Colloid Sci.* Vol. 6, pp. 162-169, (1951).
16. H. Eilers and Van Dyck, *kolloid Z*, Vol. 97, pp. 313-318, (1941).

17. K.Bills, K.Sweeny and F.Salcedo, *J.Appl.Polym.Sci.* , 12, 259(1960).
18. H. Hashin and B. W. Rosen, *J. Appl. Mech.* 31 (1964) 223.
19. R. Hill, *J. Mech, Phys. Solids* 13 (1965) 213.
20. T .Lewis and L. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.* 14 (1970) 1449.
21. A. M. Bueche, *J. Polym. Sci.* 25 (1957) 139.
22. F. Bueche, "Molecular Basis for the Mullins Effect", *Jnl. Appl. Polym. Sci.*, Vol.4, pp. 107-114,(1960).
23. T. T. Wu, *Int. J. Solids Struc.* 2 (1966) 1.
24. T. S. Chow, *J. Polym. Phys.* 16 (1978) 959.
25. R. L. Dickie, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17 (1973) 454.
26. R. M. Christensen, "Mechanics of Composite Materials", (Wiley New York, 1979).
27. M.Narkis, *Polym.Eng.Sci.*, 15, 316 (1975).
28. L.Nicolais and R.A.Mashelkar, *J.Appl.Pol.Sci.*,20,561(1976).
29. M.R.Piggott and J.Leidner, *J.Appl.Pol.Sci.*,18,1619(1974).
30. E. M. Passmore, R. M. Spriggs and T. Vasilos, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 1 (1965).
31. T.L.Smith, *Rubber Chem.Techn.*, 34,123(1961), *Trans.Soc.Rheol.*, 3, 113 (1959).
32. F.Bueche, *J.Appl.Pol.Sci.* 4,107(1960).
33. S.P. Timoshenko and J.N. Goodier, "Theory of Elasticity", Mc Graw-Hill (1983).
34. J.Leidner and R.T.Woodhams, *J.Appl.Pol.Sci.*,18,1639, (1974).
35. Y. Lipatov, *Physical Chemistry of Filled Polymers* (English trans. by R. J. Mosely), *Int Polymer Sci. and Techn.*, Monograph No. 2, 1977.
36. P.S. Theocaris and G.D. Spathis, *Jnl. of Appl. Pol. Sci.*, Vol.27, pp.3019-3025 (1982).