

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία



---

Μελέτη αντοχής πολυμερικών  
σύνθετων υλικών μέσω  
νανοδιείσδυσης έπειτα από  
θερμική και υδροθερμική γήρανση

---

*Εκπονών Φοιτητής:*  
Παπαδήμας Μάριος - Ζωγράφος

*Επιβλέπων:*  
κος. Χαριτίδης Κωνσταντίνος  
Καθηγητής ΕΜΠ

Φεβρουάριος 2020  
Αθήνα

---





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία



---

Μελέτη αντοχής πολυμερικών  
σύνθετων υλικών μέσω  
νανοδιείσδυσης έπειτα από  
θερμική και υδροθερμική γήρανση

---

*Τριμελής Επιτροπή:*

*Κ.Α. Χαριτίδης, Καθηγητής ΕΜΠ*

*Λ. Ζουμπουλάκης, Καθηγητής ΕΜΠ*

*Κ. Κορδάτος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΜΠ*

Φεβρουάριος 2020  
Αθήνα

---



---

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά και να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου σε όσους βοήθησαν να έρθει σε πέρας η παρούσα διπλωματική εργασία. Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντα Καθηγητή Κ.Α. Χαριτίδη για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο καινοτόμο θέμα και για τα μέσα και την υποστήριξη που μου διέθεσε καθ' όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον Μεταδιδακτορικό Ερευνητή Δ. Δραγατογιάννη για όλη την καθοδήγηση και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε, καθώς και για όλο τον χρόνο που διέθεσε και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε ώστε να ολοκληρωθεί η παρούσα εργασία.

Ευχαριστίες οφείλω και στον Ερευνητή Θ.Κατσαβριά ο οποίος με βοήθησε ιδιαίτερα με τη χρήση των οργάνων και την επεξεργασία των μετρήσεων, καθώς και με το υλικό που μου διέθεσε.

Ευχαριστώ επιπλέον και τον υποψήφιο Διδάκτορα Γιώργο Κωνσταντόπουλο, ο οποίος με βοήθησε με την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και αφιέρωσε μεγάλο ποσό από τον προσωπικό του χρόνο ώστε να ολοκληρωθεί το κομμάτι εκείνο.

Ακόμη, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην ερευνητική ομάδα της μονάδας R-Nano για όλη την υπομονή, τη βοήθεια και την υποστήριξη που έδειξαν όσο εκπαιδευόμενοι, καθώς και για το φιλικό κλίμα που επικρατούσε κατά τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους μου που στάθηκαν δίπλα μου και με υποστήριξαν ουσιαστικά κατά τη μακρά διαδικασία της εκπόνησης της παρούσας διπλωματικής, καθώς και την κοπέλα μου Τ.Ι. της οποίας η στήριξη και η συμπαράσταση έδρασαν καταλυτικά στην ολοκλήρωση της εργασίας.

*Αθήνα, Φεβρουάριος 2020*  
Παπαδήμας Μάριος - Ζωγράφος



---

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ένα εμπορικό σύνθετο εποξικής ρητίνης ενισχυμένης με μονοδιευθυντικές ίνες άνθρακα και ερευνήθηκε η επίδραση της θερμο-οξειδωτικής και της υδροθερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες αυτού με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Η θερμο-οξειδωτική γήρανση πραγματοποιήθηκε για διάρκεια 45 ημερών σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες γήρανσης εκατέρωθεν της θερμοκρασίας υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) της μήτρας, ενώ η υδροθερμική γήρανση πραγματοποιήθηκε για 30 ημέρες σε αυξημένη θερμοκρασία σε περιβάλλον απιονισμένου νερού. Στις δοκιμές νανοδιείσδυσης εφαρμόστηκε συγκεκριμένο πρωτόκολλο πολυκυκλικής φόρτισης σε πλέγμα και από τις καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης που προέκυψαν αξιολογήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων πριν και μετά τη γήρανση εφαρμόζοντας τη μέθοδο Oliver - Pharr. Στη συνέχεια, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης, εντοπίστηκε το πλέγμα νανοδιείσδυσης σε επιλεγμένα δείγματα και πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των καμπυλών φόρτισης-αποφόρτισης με τα παρατηρούμενα αποτυπώματα. Αναφορικά με τις πειραματικές καμπύλες, παρατηρήθηκαν φαινόμενα τύπου «pop - in» τα οποία συσχετίζονται με την τοπική αστοχία του υλικού, και μελετήθηκε η συχνότητα εμφάνισής τους σε σχέση με το χρόνο, τη θερμοκρασία και τον τύπο γήρανσης. Τέλος, καθώς το βάθος διείσδυσης στους πρώτους κύκλους των πολυκυκλικών μετρήσεων ήταν επαρκώς μικρό, κατέστη δυνατό να προσδιοριστούν οι μηχανικές ιδιότητες της κάθε φάσης του υλικού και κατά συνέπεια η επίδραση των διαφόρων τύπων γήρανσης σε αυτές. Από τα εξαγόμενα ιστογράμματα συχνότητας υπολογίστηκε η ολική κατανομή της εκάστοτε ιδιότητας εντός του υλικού, η οποία θεωρήθηκε ότι είναι ένας γραμμικός συνδυασμός των κατανομών των ιδιοτήτων της κάθε φάσης του υλικού. Για να πραγματοποιηθεί αποσυνέλιξη της ολικής κατανομής, συντάχθηκε κώδικας σε γλώσσα προγραμματισμού Python 3 ο οποίος ελαχιστοποιεί το τυπικό σφάλμα μεταξύ παρατηρούμενης και θεωρητικής τιμής και εξάγει τη μέση τιμή και την τυπική απόκλιση της κατανομής της κάθε φάσης.

**Keywords** — Νανοδιείσδυση, Θερμο-οξειδωτική γήρανση, Υδροθερμική γήρανση, Νανοδιείσδυση σε πλέγμα, Πολυκυκλική φόρτιση, Pop - in



---

## Abstract

In the present thesis, a commercial carbon fiber reinforced epoxy system was studied and the effect of thermo-oxidative and hydrothermal aging on its mechanical properties was investigated via nanoindentation. Thermo-oxidative aging was carried out for 45 days in ambient air at two different aging temperatures, above and below the glass transition temperature of the matrix, while hydrothermal aging was carried out for 30 days at elevated temperature in deionized water. Nanoindentation testing was performed in accordance to a multicycle grid nanoindentation protocol and from the resulting load-unload curves the material's mechanical properties were evaluated using the Oliver - Pharr method. The nanoindentation grid was subsequently located in selected samples via Scanning Electron Microscopy (SEM) in order to correlate the resulting load-unload curves with the observed imprints. Regarding the experimental curves, pop-in phenomena were observed, and their frequency with respect to time, temperature and type of aging were studied. (or sparse fiber stacking). Finally, as the penetration depth in the first cycles of the multicyclic measurements was sufficiently small, it was possible to determine the mechanical properties of each phase of the material and consequently the influence of the different types of aging on them. From the extracted frequency histograms, the total distribution of each mechanical property was calculated. Assuming that the distribution of the mechanical property of each phase of the material is best approximated by a Gaussian distribution, the total distribution was considered to be a linear combination of the distributions of the mechanical properties of each phase of the material. In order to deconvolute the observed distribution, a script was written in Python 3 that minimizes the standard error between observed and theoretical value and extracts the mean and standard deviation of each constituent phase's (matrix or fiber) distribution.

**Keywords** — Nanoindentation, Thermo-oxidative Aging, Hydrothermal Aging, Grid Nanoindentation, Multicycle Nanoindentation, Pop - in





# Περιεχόμενα

<b>1</b>	<b>CFRPs</b>	<b>1</b>
1.1	Μηχανικές Ιδιότητες . . . . .	1
1.2	Παραγωγή . . . . .	2
1.2.1	Παραγωγή ινών άνθρακα . . . . .	2
1.2.2	Παραγωγή Σύνθετων Υλικών . . . . .	4
1.3	Εφαρμογές . . . . .	9
1.3.1	Αεροναυπηγική . . . . .	9
1.3.2	Είδη Αθλητισμού . . . . .	10
1.3.3	Αυτοκινητοβιομηχανία . . . . .	11
1.3.4	Κατασκευαστικός Κλάδος . . . . .	11
1.4	Μηχανισμοί Αστοχίας . . . . .	11
1.5	Διεπιφάνεια ίνας - μήτρας . . . . .	12
<b>2</b>	<b>Γήρανση Σύνθετων Υλικών</b>	<b>15</b>
2.1	Θερμο-οξειδωτική γήρανση . . . . .	15
2.1.1	Κινητικό Μοντέλο . . . . .	16
2.1.2	Εξάρτηση από $T, \phi$ . . . . .	19
2.1.3	Συσχέτιση με απώλεια μάζας . . . . .	20
2.1.4	Βιβλιογραφικά Αποτελέσματα . . . . .	21
2.2	Υδροθερμική γήρανση . . . . .	22
2.2.1	Μηχανισμός υποβάθμισης . . . . .	23
2.2.2	Απορρόφηση υγρασίας . . . . .	23
2.2.3	Βιβλιογραφικά Αποτελέσματα . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Μελέτη Διεπιφάνειας</b>	<b>29</b>
3.1	Μέθοδοι Χαρακτηρισμού . . . . .	29
3.1.1	Μέθοδος Push - in . . . . .	30
3.1.2	Μέθοδος Push - out . . . . .	32
3.2	Μοντέλα Αστοχίας Διεπιφάνειας . . . . .	33
3.2.1	Ελεγχόμενη από την τάση . . . . .	33
3.2.2	Ελεγχόμενη από την ενέργεια . . . . .	34
3.2.3	Άλλα μοντέλα . . . . .	35
3.3	Τροποποίηση Διεπιφάνειας . . . . .	35
3.3.1	Οξειδωτικές κατεργασίες . . . . .	35
3.3.2	Μη οξειδωτικές κατεργασίες . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Νανοδιείσδυση</b>	<b>37</b>
4.1	Μέθοδος Oliver-Pharr . . . . .	39
4.1.1	Εντυπωτές Αξονικής Συμμετρίας . . . . .	39
4.1.2	Εντυπωτές μη αξονικής συμμετρίας . . . . .	43
4.1.3	Ελαστοπλαστική Θεώρηση . . . . .	44

4.2 Προετοιμασία δείγματος . . . . .	46
<b>5 Πειραματική μελέτη και αποτελέσματα</b>	<b>49</b>
5.1 Διάταξη . . . . .	49
5.2 Διαδικασία . . . . .	50
5.3 Ανάλυση . . . . .	52
5.3.1 Μικροδομή . . . . .	52
5.3.2 Επίδραση γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες . . . . .	53
5.3.3 Αποτελέσματα Πολυκυκλικών Μετρήσεων . . . . .	60
5.4 Αποσυνέλιξη κατανομών . . . . .	65
<b>6 Συμπεράσματα και μελλοντική μελέτη</b>	<b>73</b>
6.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων . . . . .	73
6.2 Μελλοντική Μελέτη . . . . .	74
<b>Α' Κώδικας Python για την ελαχιστοποίηση του τυπικού σφάλματος</b>	<b>83</b>
<b>Β' Αντιστοίχιση εικόνων SEM με καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης</b>	<b>84</b>
<b>Γ' Καμπύλες μονοκυκλικής φόρτισης - αποφόρτισης</b>	<b>90</b>
<b>Δ' Αποσυνελίξεις κατανομών</b>	<b>92</b>
Δ'.1 Μέτρο ελαστικότητας . . . . .	92
Δ'.2 Σκληρότητα . . . . .	92

## Κατάλογος Σχημάτων

1.1	Διάγραμμα διεργασιών παραγωγής ινών άνθρακα. . . . .	3
1.2	Σχηματικό διάγραμμα της χύτευσης με έγχυση . . . . .	4
1.3	Σχεδιάγραμμα της μεθόδου VARI . . . . .	6
1.4	Σχεδιάγραμμα χύτευσης με συμπίεση . . . . .	6
1.5	Σχεδιάγραμμα της μεθόδου Hand Layup . . . . .	7
1.6	Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου Filament winding . . . . .	8
1.7	Μέθοδοι παραγωγής συνθέτων ενισχυμένων με ίνες. . . . .	8
1.8	Κατανομή των διάφορων τύπων υλικών στα αεροσκάφη τύπου Boeing 787. . . . .	9
1.9	Χρήση των CFRPs σε ένα αεροσκάφος τύπου Airbus A380. . . . .	10
1.10	Κύριοι τρόποι αστοχίας σύνθετων υλικών . . . . .	12
1.11	Σχηματική αναπαράσταση του interphase ίνας-μήτρας. . . . .	12
1.12	Διάφοροι τύποι πρόσφυσης ίνας-μήτρας. . . . .	13
2.1	Τα έξι στάδια της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης ενός σύνθετου υλικού . . . . .	16
2.2	Οι τρεις ζώνες που εμφανίζονται κατά τη θερμο-οξειδωτική γήρανση . . . . .	17
2.3	Σχηματική αναπαράσταση θερμο-οξειδωτικής γήρανσης σε ένα υλικό . . . . .	21
2.4	Μηχανισμός υποβάθμισης της διεπιφάνειας λόγω της ροφημένης υγρασίας . . . . .	23
2.5	Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό διάχυσης υγρασίας σύμφωνα με το μοντέλο του Fick. (Θεωρήθηκε μονοδιάστατη διάχυση σε πλάκα πάχους $h = 3.2$ mm και $E_a = 12.5$ kJ/mol, $D_0 = 4.07 \cdot 10^{-11}$ m <sup>2</sup> /s, $M_\infty = 0.3\%$ ) . . . . .	26
3.1	Τεχνικές χαρακτηρισμού διεπιφάνειας για σύνθετα μονής ίνας . . . . .	29
3.2	Τεχνικές χαρακτηρισμού διεπιφάνειας για πραγματικά σύνθετα . . . . .	30
3.3	Δοκιμή push - in . . . . .	31
3.4	Δοκιμή push - out . . . . .	32
3.5	Κατανομή της διεπιφανειακής διατμητικής τάσης κατά μήκος της ίνας που βρίσκεται εντός της μήτρας: (1) Κατά τη δημιουργία της ρωγμής και (2) σε προχωρημένο στάδιο αποδέσμευσης όπου το μήκος της ρωγμής είναι ίσο με $\alpha = 50\mu m$ . . . . .	33
3.6	Εικόνα από SEM που φαίνεται το grafting νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια ίνας άνθρακα . . . . .	36
4.1	Γεωμετρίες κορυφής εντυπωτή και τα αντίστοιχα αποτυπώματά τους . . . . .	37
4.2	Τυπική μονοκυκλική καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης νανοδιείσδυσης. . . . .	38
4.3	Απεικόνιση του έργου ελαστικής και πλαστικής παραμόρφωσης. . . . .	40
4.4	Σχηματική διατομή γεωμετρίας που υφίσταται ελαστοπλαστική παραμόρφωση με κωνικό (ή πυραμιδικό) εντυπωτή υπό φόρτιση και μετά από τη φόρτιση. . . . .	41
4.5	Σύγκριση προφίλ πίεσης στην επιφάνεια επαφής για διάφορες γεωμετρίες κορυφής εντυπωτή. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε για ίσες ακτίνες επαφής . . . . .	45
4.6	Σύγκριση επιτυχημένης-αποτυχημένης προετοιμασίας. . . . .	48
5.1	Γεωμετρία κορυφής Berkovich . . . . .	50
5.2	Εισαγωγή δειγμάτων σε φούρνο για γήρανση . . . . .	51
5.3	Προετοιμασία δείγματος . . . . .	51

5.4	Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τύπων στοιβαξης των ινών εντός του σύνθετου υλικού . . . . .	52
5.5	Παράδειγμα των διαφορετικών τύπων στοιβαξης των ινών εντός του σύνθετου υλικού όπως φαίνονται από οπτικό μικροσκόπιο (αριστερά) και από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (δεξιά) . . . . .	53
5.6	Διαφορά μάζας του S12 μετά από τη γήρανση . . . . .	54
5.7	S12 . . . . .	56
5.8	S6 . . . . .	57
5.9	Ποσοστιαία διατήρηση του μέτρου ελαστικότητας των υλικών συναρτήσει χρόνου γήρανσης. . . . .	58
5.10	Ποσοστιαία διατήρηση της σκληρότητας των υλικών συναρτήσει χρόνου γήρανσης. . . . .	58
5.11	Ενδεικτικές καμπύλες πολυκυκλικής φόρτισης - αποφόρτισης . . . . .	60
5.12	Αντιστοίχιση στο δείγμα S12 μετά από θερμοοξειδωτική γήρανση στους 80 °C για 20 ημέρες . . . . .	61
5.13	Συχνότητα εμφάνισης pop-ins στα δείγματα τύπου S6 . . . . .	62
5.14	Συχνότητα εμφάνισης pop-ins στα δείγματα τύπου S12 . . . . .	63
5.15	Συχνότητα εμφάνισης pop - ins συναρτήσει του χρόνου γήρανσης στην περίπτωση της υδροθερμικής στους 80°C και της θερμο-οξειδωτικής στους 200°C για το δείγμα S12 . . . . .	64
5.16	Προσαρμογή κατανομών στα ιστογράμματα των μηχανικών ιδιοτήτων του δείγματος τύπου S12 για χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία . . . . .	69
5.17	Προσαρμογή κατανομών στα ιστογράμματα των μηχανικών ιδιοτήτων του δείγματος τύπου S6 για χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία . . . . .	69
B'1	S6 αναφοράς . . . . .	84
B'2	Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τις νανοδιεσδύσεις 6-11 για το δείγμα S6 αναφοράς . . . . .	85
B'3	S12 αναφοράς . . . . .	86
B'4	Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τις νανοδιεσδύσεις 4-9 για το δείγμα S12 αναφοράς . . . . .	87
B'5	S12 Υδροθερμική στους 80°C για 10 ημέρες . . . . .	88
B'6	Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τις νανοδιεσδύσεις 41-46 για το δείγμα S12 αναφοράς . . . . .	89
Γ'1	Μονοκυκλικές καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης χαμηλού φορτίου για το δείγμα S12 αναφοράς . . . . .	90
Γ'2	Μονοκυκλικές καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης χαμηλού φορτίου για το δείγμα S6 αναφοράς . . . . .	91

## Κατάλογος Πινάκων

1	Σύγκριση λόγου $h_s/h_{max}$ για διάφορες γεωμετρίες κορυφών εντυπωτή αξονικής συμμετρίας. . . . .	42
2	Τιμές σταθεράς $\beta$ για διάφορες γεωμετρίες εντυπωτών . . . . .	44
3	Τιμές του εκθέτη $m$ για διάφορα υλικά και ο συντελεστής συσχέτισης τους σε πειραματικά δεδομένα, όταν αυτά πραγματοποιήθηκαν με κορυφή Berkovich . . . .	46
4	Επεξήγηση των συντομογραφιών στους παρακάτω Πίνακες και Σχήματα . . . . .	55
5	Ποσοστιαία διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών έπειτα από γήρανση	59
6	Fitting κανονικών κατανομών στα ιστογράμματα μέτρου ελαστικότητας για επιλεγμένα δείγματα στους πρώτους κύκλους φόρτισης - αποφόρτισης . . . . .	68
7	Συνοπτικά αποτελέσματα από την εφαρμογή του κώδικα για το μέτρο ελαστικότητας των δύο φάσεων. (MC:Multicyclic, το αποτέλεσμα από τους πρώτους κύκλους των πολυκυκλικών φορτίσεων  LL:Low Load, τα αποτελέσματα από τις μονοκυκλικές φορτίσεις χαμηλού φορτίου) . . . . .	70
8	Συνοπτικά αποτελέσματα από την εφαρμογή του κώδικα για τη σκληρότητα των δύο φάσεων. (MC:Multicyclic, το αποτέλεσμα από τους πρώτους κύκλους των πολυκυκλικών φορτίσεων  LL:Low Load, τα αποτελέσματα από τις μονοκυκλικές φορτίσεις χαμηλού φορτίου) . . . . .	70



# 1 CFRPs

Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (**CFRPs**, **Carbon Fiber Reinforced Polymers**) αποτελούν μια κατηγορία σύνθετων υλικών τα οποία εμφανίζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες σε συνδυασμό με χαμηλή πυκνότητα και για αυτό τον λόγο βρίσκουν εφαρμογή σε κλάδους με υψηλές απαιτήσεις αντοχής υλικών [1]. Τα υλικά αυτά λόγω των ιών ενίσχυσης διαθέτουν υψηλές αντοχές, ενώ η πολυμερική μήτρα δρά ως ένα συνεκτικό μέσο το οποίο συνδέει τις ίνες, τις προστατεύει και προσδίδει κάποια ανθεκτικότητα στο τελικό σύνθετο. Δεδομένου ότι τα CFRPs είναι τεχνητά υλικά, είναι δυνατόν να καθοριστούν οι ιδιότητές τους κατά την διαδικασία παραγωγής τους ανάλογα με:

- το ποσοστό ιών ενίσχυσης στο σύνθετο.
- την επιλογή χρήσης υφάσματος ιών ή μονοκατευθυντικών (UD: Unidirectional) ιών.
- την κατεύθυνση των ιών εντός του υλικού.
- το μήκος των ιών.
- τον τύπο της πολυμερικής μήτρας.

Παρόλα τα θετικά που εμφανίζουν τα υλικά αυτά, το κόστος συχνά είναι μεγάλο, καθώς η παραγωγή ιών άνθρακα είναι μια πολύ κοστοβόρα διεργασία, ενώ οι ρυθμοί παραγωγής των υλικών αυτών είναι κατά κανόνα χαμηλοί. [2]

## 1.1 Μηχανικές Ιδιότητες

Σε αντίθεση με παραδοσιακά υλικά, όπως ο χάλυβας και το αλουμίνιο, τα CFRPs εμφανίζουν έντονη ανισοτροπικότητα, δηλαδή οι ιδιότητές τους διαφέρουν ανάλογα την κατεύθυνση που εξετάζεται [3]. Ως σύνθετα υλικά, το μέτρο ελαστικότητάς τους στην κατεύθυνση διαμήκως των ιών μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο [4]:

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (1)$$

ενώ στην κατεύθυνση εγκάρσια των ιών μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$E_c = (V_m/E_m + V_f/E_f)^{-1} \quad (2)$$

όπου:

- $E_c$  το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου.
- $E_m$  το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας.
- $E_f$  το μέτρο ελαστικότητας των ιών.
- $V_m$  το κλάσμα όγκου της μήτρας.
- $V_f$  το κλάσμα όγκου των ιών.

Τυπικές τιμές μέτρου ελαστικότητας και μέγιστης εφελκυστικής αντοχής αυτών των σύνθετων υλικών είναι πάνω από 120GPa και πάνω από 1200MPa αντίστοιχα, τιμές πολλαπλάσιες άλλων

υλικών, όπως του χάλυβα, ενώ δεν εμφανίζουν όριο διαρροής. Επιπλέον, τα CFRPs εμφανίζουν χαμηλή θερμική διαστολή, ενώ λόγω της χημικής τους αδράνειας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε διαβρωτικό περιβάλλον. Παρόλα αυτά, έχει παρατηρηθεί χαμηλή ανθεκτικότητα των υλικών αυτών σε κόπωση, ενώ συγκριτικά με τα μεταλλικά υλικά, τα CFRPs είναι πιο εύθραυστα [5, 6, 7].

## 1.2 Παραγωγή

Το κύριο στοιχείο των CFRPs είναι οι ίνες άνθρακα που διαθέτουν, οι οποίες στη συνέχεια αναμιγνύονται με ρητίνη σε ορισμένες αναλογίες και εν τέλει με διάφορες μεθόδους παράγεται το τελικό σύνθετο.

### 1.2.1 Παραγωγή ινών άνθρακα

Η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται για την παραγωγή των ινών ονομάζεται πρόδρομος ύλη. Περίπου το 90% των ινών άνθρακα που παραγόνται έχουν ως πρόδρομη ύλη το πολυακρυλονιτρίλιο (PAN), ενώ το υπόλοιπο 10% παράγεται από γαοπι και άλλα πολυμερή. Κοινό χαρακτηριστικό όλων αυτών των ενώσεων είναι ότι αποτελούνται από μακριές αλυσίδες μορίων, οι οποίες όλες συνδέονται μέσω ατόμων άνθρακα. Η διαδικασία παραγωγής των ινών είναι εν μέρει χημική και εν μέρει μηχανική και μπορεί να συνοψιστεί στα παρακάτω βήματα, τα οποία παρουσιάζονται και στο Σχήμα 1.1 [8].

**Σταθεροποίηση:** Προτού πραγματοποιηθεί οποιαδήποτε διεργασία ανθρακοποίησης, πραγματοποιείται χημική τροποποίηση των πρόδρομων υλών ώστε να μετατρέψουν τους γραμμικούς δεσμούς τους σε μια πιο θερμικά σταθερή σύνδεση σκάλας. Αυτό επιτυγχάνεται με θέρμανση των ινών σε περιβάλλον αέρα σε θερμοκρασιακό εύρος από 200-300°C για 30-120 λεπτά. Έτσι, οι ίνες αντιδρούν με τα μόρια οξυγόνου στον αέρα και αναδιατάσσουν το μοτίβο ατομικής τους σύνδεσης. Οι χημικές αντιδράσεις σταθεροποίησης είναι πολύπλοκες και περιλαμβάνουν διάφορα στάδια, μερικά από τα οποία συμβαίνουν ταυτόχρονα. Επειδή είναι έντονα εξώθερμες, η παραγόμενη θερμότητα πρέπει να ελέγχεται ώστε να αποφευχθεί η υπερθέρμανση των ινών. Από εμπορική άποψη, η διαδικασία σταθεροποίησης χρησιμοποιεί πληθώρα εξοπλισμού και τεχνικών. Σε ορισμένες διαδικασίες, οι ίνες τραβόνται μέσω μιας σειράς θερμαινόμενων θαλάμων, ενώ σε άλλες, οι ίνες περνούν πάνω από θερμούς κυλίνδρους και μέσα από ρευστοποιημένες κλίνες που συγκρατούνται σε αιώρηση από μια ροή ζεστού αέρα. Τέλος, ορισμένες διεργασίες χρησιμοποιούν θερμαινόμενο αέρα που αναμιγνύεται με ορισμένα αέρια που επιταχύνουν χημικά τη σταθεροποίηση [9, 8].

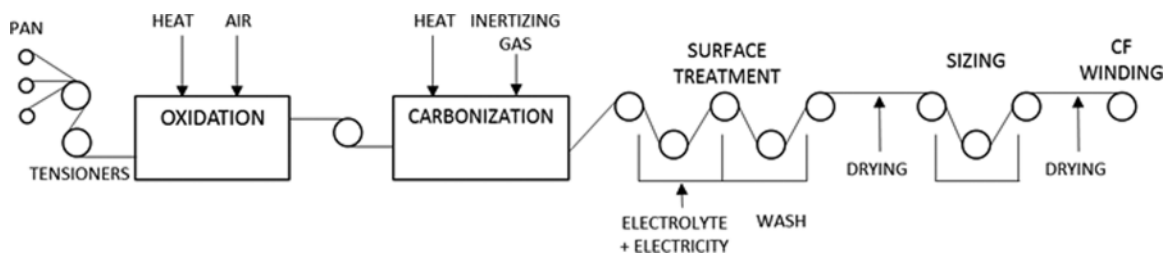
**Ανθρακοποίηση:** Μόλις οι ίνες σταθεροποιηθούν, θερμαίνονται σε θερμοκρασία περίπου 1.000-3.000°C για μερικά λεπτά σε έναν κλίβανο γεμάτο με ένα αέριο μίγμα το οποίο δεν περιέχει οξυγόνο. Η έλλειψη οξυγόνου εμποδίζει την καύση των ινών, ενώ η πίεση του αερίου στο εσωτερικό του κλιβάνου διατηρείται υψηλότερη από την περιβαλλοντική πίεση, και τα σημεία όπου εισέρχονται οι ίνες και εξέρχονται από τον κλίβανο σφραγίζονται ώστε να μην εισέλθει



οξυγόνο. Καθώς θερμαίνονται οι ίνες, το μεγαλύτερο ποσοστό των ατόμων που δεν είναι άνθρακας μαζί με μικρή ποσότητα ατόμων άνθρακα απομακρύνονται από τις μοριακές αλυσίδες, με τη μορφή διαφόρων αερίων, συμπεριλαμβανομένων υδρατμών, αμμωνίας, μονοξειδίου του άνθρακα, διοξειδίου του άνθρακα, υδρογόνου, αζώτου και άλλων. Καθώς απομακρύνονται τα άτομα μη-άνθρακα, τα εναπομείναντα άτομα άνθρακα σχηματίζουν κρυστάλλους άνθρακα στενά συνδεδεμένους, οι οποίοι ευθυγραμμίζονται παράλληλα με τον κυρίως άξονα της ίνας. Σε ορισμένες διεργασίες, χρησιμοποιούνται δύο φούρνοι που λειτουργούν σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες για τον καλύτερο έλεγχο του ρυθμού θέρμανσης κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης [9, 8].

**Επιφανειακή Κατεργασία:** Μετά την ανθρακοποίηση, οι ίνες διαθέτουν μια επιφάνεια που δεν είναι αρκετά συμβατή με τα εποξικά και άλλα υλικά που χρησιμοποιούνται σε σύνθετα υλικά. Για να βελτιωθεί η ικανότητα των ινών να προσδένονται με αυτά τα υλικά, η επιφάνεια τους οξειδώνεται ελαφρώς. Η προσθήκη ατόμων οξυγόνου στην επιφάνεια παρέχει καλύτερες ιδιότητες φυσικοχημικής αλλά και μηχανικής πρόσφυσης. Η οξείδωση μπορεί να επιτευχθεί με εμβάπτιση των ινών σε διάφορα αέρια όπως ο αέρας, το διοξείδιο του άνθρακα ή το όζον, ή σε διάφορα διαλύματα όπως υποχλωριώδες νάτριο ή νιτρικό οξύ. Οι ίνες μπορούν επίσης να τροποποιηθούν ηλεκτρολυτικά κάνοντας τις ίνες το θετικό ηλεκτρόδιο σε ένα λουτρό γεμάτο με διάφορα ηλεκτρικά αγωγά υλικά. Η διεργασία επιφανειακής επεξεργασίας πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά για να αποφευχθεί η δημιουργία μικροσκοπικών επιφανειακών ελαττωμάτων, όπως λάκκοι, που θα μπορούσαν να βλάψουν τις ίνες [8, 10].

**Sizing:** Μετά την επιφανειακή επεξεργασία, οι ίνες επικαλύπτονται για να προστατευτούν από ζημιές που μπορεί να προκληθούν κατά την περιέλιξη ή την ύφανση τους. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται sizing. Τα υλικά επικάλυψης επιλέγονται έτσι ώστε να είναι συμβατά με την ρητίνη που θα χρησιμοποιηθεί για τη δημιουργία σύνθετων υλικών. Τα τυπικά υλικά επικάλυψης είναι κατά κανονά εποξικά, πολυεστέρικά, νάιλον, ουρεθάνες και άλλα. Οι επικαλυμμένες ίνες τυλίγονται σε κυλίνδρους που ονομάζονται μπομπίνες. Οι μπομπίνες φορτώνονται σε μια μηχανή νηματοποίησης και οι ίνες στρίβονται σε νήματα διαφόρων μεγεθών [9].



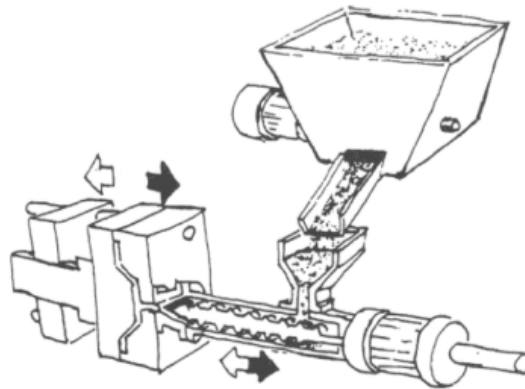
Σχήμα 1.1: Διάγραμμα διεργασιών παραγωγής ινών άνθρακα.

[10]

### 1.2.2 Παραγωγή Σύνθετων Υλικών

Η παραγωγή των τελικών σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ίνες άνθρακα μπορεί να πραγματοποιηθεί με πληθώρα τεχνικών, οι οποίες αξιοποιούν είτε ανοιχτό είτε κλειστό καλούπι (Σχήμα 1.7). Αναφορικά, μερικές από αυτές παρουσιάζονται παρακάτω [11].

**Injection Moulding.** Η χύτευση με έγχυση (Injection Moulding) είναι η συνηθέστερη και η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη διαδικασία κατασκευής μεγάλου όγκου σύνθετων υλικών θερμοπλαστικής μήτρας ενισχυμένων με ίνες. Σχεδόν το 20% όλων των παραγόμενων προϊόντων χρησιμοποιεί σήμερα χύτευση με έγχυση λόγω της ευελιξίας και του χαμηλού κόστους που την χαρακτηρίζουν. Στερεά σφαιρίδια από ρητίνη που περιέχουν τις ίνες τροφοδοτούνται μέσω χοάνης σε θερμαινόμενο βαρέλι με περιστρεφόμενο κοχλίας. Ο περιστρεφόμενος κοχλίας παράγει θερμότητα μεσω ιξώδους διάτμησης έναντι του κυλίνδρου, με αποτέλεσμα να τήκεται η ρητίνη. Ο κοχλίας παράλληλα λειτουργεί ως έμβολο και αναγκάζει το μίγμα ινών και τετηγμένης ρητίνης να χυτευθεί σε καλούπι κατάλληλου μεταλλικού υλικού όπου ψύχεται και στερεοποιείται. Στη συνέχεια, ανοίγεται το καλούπι και παραλαμβάνεται το σύνθετο υλικό. Τα κύρια πλεονεκτήματα της χύτευσης με έγχυση είναι η ευκολία αυτοματοποίησης της διαδικασίας και οι σύντομοι κύκλοι παραγωγής, συνήθως της τάξης των μερικών δευτερολέπτων. Στα κύρια μειονεκτήματα συγκαταλέγεται το υψηλό αρχικό κόστος του εξοπλισμού και των καλουπιών, καθώς και η εμφάνιση διαφορών στις ιδιότητες των παραγόμενων υλικών λόγω αδυναμίας ελέγχου του προσανατολισμού και της κατανομής των ινών. Επιπλέον, λόγω των περιορισμών στην τήξη των θερμοπλαστικών ρητινών, η χύτευση με έγχυση είναι ικανή να παράγει σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ασυνεχείς ίνες (short - fibers, SFRPC: Short Fiber Reinforced Polymer Composites), τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε αυτοκίνητα, όπως εσωτερικά εξαρτήματα (π.χ. Πλάτες καθισμάτων, εξαρτήματα ταμπλό), και διάφορα άλλα εξαρτήματα [11, 12, 13] Η παραπάνω διαδικασία παραγωγής παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχήμα 1.2.

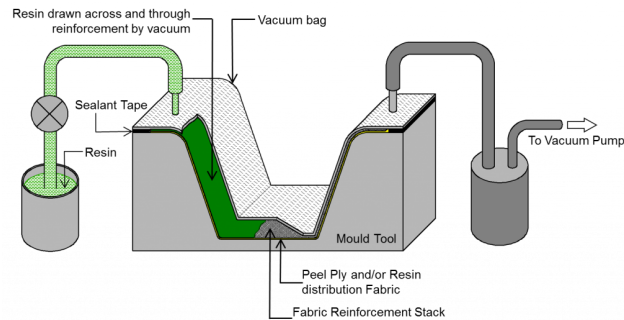


Σχήμα 1.2: Σχηματικό διάγραμμα της χύτευσης με έγχυση [13]

**Resin Transfer Moulding (RTM).** Κατά τη μορφοποίηση μέσω μεταφοράς ρητίνης (Resin Transfer Moulding), η ενίσχυση ινών, είτε στεγνή είτε προδιαποτισμένη με ρητίνη τοποθετείται σε ένα καλούπι που έχει το επιθυμητό σχήμα του τελικού συνθέτου. Το πρώτο καλούπι σφραγίζεται με ένα δεύτερο και η ρητίνη εγχέεται μέσα στην κοιλότητα μεταξύ των δύο καλουπιών, η οποία διαθέτει το επιθυμητό σχήμα. Αυτή η έγχυση μπορεί να υποβοηθηθεί με την δημιουργία κενού στην κοιλότητα σε μια διαδικασία που ονομάζεται Vacuum Assisted Resin Injection (VARI). Το κύριο μειονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι ότι τα εργαλεία που είναι ικανά να αντέχουν τις αυξημένες πιέσεις συνήθως είναι κοστοβόρα και γενικά περιορίζονται για παραγωγή μικρότερων εξαρτημάτων. Αυτή η μέθοδος παραγωγής σύνθετων υλικών διαθέτει τις υψηλότερες προοπτικές σε σύγκριση με άλλες μεθόδους κατασκευής σύνθετων σε μεγάλη κλίμακα. Για παράδειγμα, η τρέχουσα BMW i3 χρησιμοποιεί τη διαδικασία RTM για την κατασκευή του πλαισίου του αμαξώματος του αυτοκινήτου. Το κλειδί για την ταχεία κατασκευή θερμοσκληρυνόμενων εξαρτημάτων μέσω διαδικασιών RTM είναι η ανάπτυξη θερμοσκληρυνόμενων ρητινών ταχείας σκλήρυνσης, ιδιαίτερα εποξειδικών και πολυουρεθανικών, οι οποίες έχουν επιδείξει εξαιρετική απόδοση σε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Η υψηλής πίεσης μορφοποίηση μεταφοράς ρητίνης (High Pressure Resin Transfer Moulding, HPRT) σε συνδυασμό με τη θερμοδιαμόρφωση είναι μια πολλά υποσχόμενη καινοτομία που βρίσκεται σε εξέλιξη για τη μείωση του χρόνου που απαιτείται ανά κύκλο στη μέθοδο RTM. Όπως εφαρμόζεται η τεχνική τώρα, ένας κύκλος διαρκεί περίπου 20 λεπτά, ενώ για τη διαδικασία HPRT ο χρόνος έγχυσης ρητίνης ανάγεται σε δευτερόλεπτα αντί για λεπτά και επιτρέπει τη χρήση θερμοσκληρυντικών ρητινών ταχείας σκλήρυνσης. Όλοι οι παγκόσμιοι προμηθευτές θερμοσκληρυντικών ρητινών έχουν αναπτύξει συστήματα ρητίνης εργαστηριακής κλίμακας με κύκλους δύο λεπτών, όπως ρητίνες χαμηλού ιξώδους ταχείας σκλήρυνσης από την Dow Chemical, ώστε να πραγματοποιούνται κύκλοι μικρότεροι των 3 λεπτών για τα τμήματα αυτοκινήτων. Το επόμενο στάδιο αυτής της διαδικασίας είναι το scale-up σε εργοστασιακή κλίμακα [14].

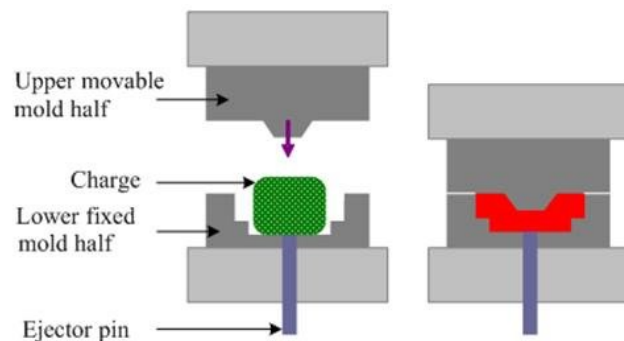
**Vacuum Assisted Resin Injection (VARI).** Πρόκειται για μια παραλλαγή της RTM κατά την οποία το πάνω καλούπι αντικαθίσταται από μια σακούλα κενού (Vacuum Bag) και δημιουργείται κενό εντός του καλουπιού ώστε να διευκολυνθεί η διέλευση της ρητίνης. Κάτω από το Vacuum Bag τοποθετείται ένα διαπερατό στρώμα ενός υλικού, όπως peel-ply ή κάποιο υφαντό, το οποίο δεν θα αποτελεί μέρος του τελικού συνθέτου, αλλά διευκολύνει τη διάχυση της ρητίνης. Η μέθοδος παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.3. Αυτή η μέθοδος έχει αντικαταστήσει την RTM σε ορισμένες εφαρμογές λόγω της απλότητάς της και του χαμηλού κόστους εξοπλισμού αφού απαιτείται μόνο ένα καλούπι. Στα μειονεκτήματα αυτής της τεχνικής συγκαταλέγεται το χαμηλής ποιότητας επιφανειακό φινίρισμα στην πλευρά του vacuum bag, ο περιορισμός κατασκευής μόνο επίπεδων ή σχεδόν επίπεδων υλικών, ο υψηλός χρόνος προετοιμασίας και η αδυναμία αυτοματισμού της μεθόδου [15, 16].

**Χύτευση με συμπίεση (Compression Moulding).** Η αρχή της χύτευσης με συμπίεση είναι πολύ απλή και χρησιμοποιείται εδώ και δεκαετίες. Το υλικό, που συχνά είναι ένα μίγμα από ρητίνη και ίνες, τοποθετείται μέσα στην κοιλότητα του καλουπιού, το οποίο κλείνεται και εφαρμόζονται πιέσεις μέχρι 2000 psi, αναγκάζοντας το υλικό να παραμορφωθεί και να



Σχήμα 1.3: Σχεδιάγραμμα της μεθόδου VARI [16]

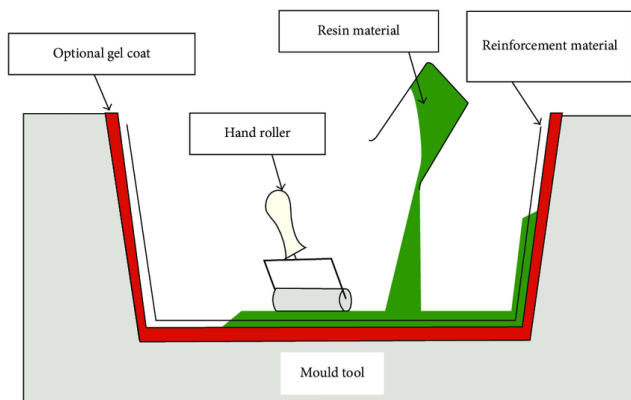
πάρει το σχήμα της κοιλότητας (Σχήμα 1.4). Η χύτευση με συμπίεση χαμηλής πίεσης ονομάζεται χύτευση με ψυχρή πρέσα. Τα πλεονεκτήματα της χύτευσης με συμπίεση περιλαμβάνουν την απλότητα, τους σχετικά γρήγορους κύκλους, την υψηλή επαναληψιμότητα και την παραγωγή μεγάλου όγκου υλικών. Στα σημαντικότερα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται οι μεγάλες επενδύσεις αρχικού κεφαλαίου για τα καλούπια και τις πρέσες και οι ατέλειες του υλικού ως αποτέλεσμα παραμένουσων τάσεων, αποκόλλησης του υλικού και αδυναμία πλήρους ελέγχου του προσανατολισμού των ινών [11, 17, 18].



Σχήμα 1.4: Σχεδιάγραμμα χύτευσης με συμπίεση [18]

**Hand Layup.** Είναι η πιο σύνηθης και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος χύτευσης σε ανοικτό καλούπι καθώς απαιτεί τη μικρότερη ποσότητα εξοπλισμού. Η ενίσχυση με ίνες τοποθετείται με το χέρι σε ένα καλούπι και στη συνέχεια εφαρμόζεται ρητίνη με ένα πινέλο ή ρολό (Σχήμα 1.5). Το hand layup είναι κατάλληλο για την κατασκευή πληθώρας σύνθετων υλικών, από πολύ μικρά έως πολύ μεγάλα σε μέγεθος. Ο όγκος παραγωγής ανά καλούπι είναι χαμηλός, ωστόσο, είναι εφικτό να παραχθούν σημαντικές ποσότητες υλικού χρησιμοποιώντας πολλαπλά καλούπια. Η μέθοδος αυτή είναι εύχρηστη, χρειάζεται μικρό μέγεθος εξοπλισμού, ενώ μπορεί

να παράξει προϊόντα διαφόρων διαστάσεων. Αρχικά εφαρμόζεται στο καλούπι ένα στρώμα ρητίνης χρησιμοποιώντας ένα πιστόλι ψεκασμού. Στη συνέχεια τοποθετούνται διαδοχικά, με απλή εναπόθεση με το χέρι, στρώματα ινών και στρώματα ρητίνης μέχρι παραγωγής επιθυμητού πάχους συνθέτου [11, 19, 20].

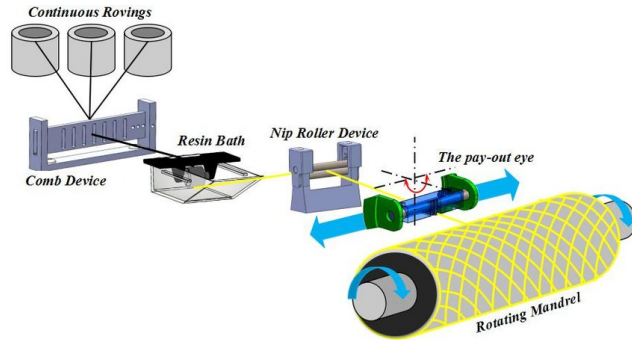


Σχήμα 1.5: Σχεδιάγραμμα της μεθόδου Hand Layup [20]

**Spray Up.** Κατά την μέθοδο Spray Up, οι ασυνεχείς ίνες και η ρητίνη ψεκάζονται απευθείας σε ένα καλούπι και αφήνονται να σκληρυνθούν υπό κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες. Αν και αυτή η μέθοδος είναι χαμηλού κόστους, υπάρχουν αρκετά σοβαρά μειονεκτήματα. Επειδή τα φύλλα (laminates) τείνουν να περιέχουν μεγάλη ποσότητα ρητίνης και επομένως είναι υπερβολικά βαριά, μόνο ασυνεχείς ίνες και ρητίνες χαμηλού ιξώδους μπορούν να χρησιμοποιηθούν, πράγμα που περιορίζει σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες του προκύπτοντος υλικού. Μια πρόκληση σε αυτή τη μέθοδο κατασκευής συνθέτων, είναι η διαχείριση των ΠΟΕ (Πτητικών Οργανικών Ενώσεων, VOCs :Volatile Organic Compounds) και επικίνδυνων ατμοσφαιρικών ρύπων που απελευθερώνονται. Αυτός ο έλεγχος είναι δαπανηρός και ως εκ τούτου πολλοί κατασκευαστές σύνθετων υλικών έχουν μεταναστεύσει σε μεθόδους παρασκευής σε κλειστά καλούπια με βάση την έγχυση, οι οποίες είναι πιο εύκολες στην διαχείριση των ρύπων. Επιπλέον, το φινίρισμα και η ακρίβεια που επιτυγχάνεται με άλλες μεθόδους κατασκευής δεν μπορούν να επιτευχθούν είτε με το Spray Up είτε με το Hand Layup και συνεπώς η χρήση τους περιορίστηκε για την επισκευή φθαρμένων ή κατεστραμμένων υλικών [21].

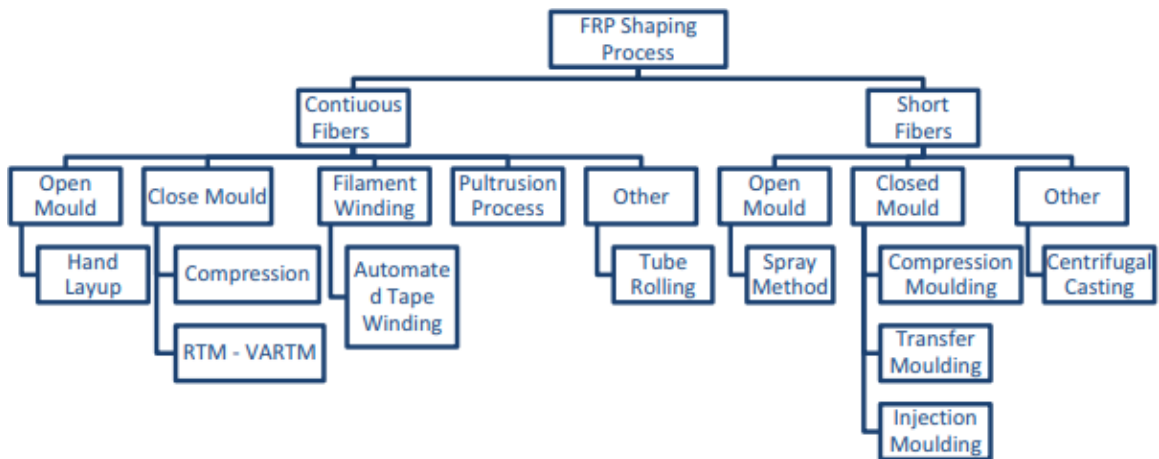
**Filament Winding.** Αυτή η διαδικασία είναι καταλληλότερη για την παραγωγή κοίλων, κυκλικών ή οβάλ υλικών, όπως σωλήνες και δεξαμενές. Οι ίνες διοχετεύονται μέσω ρητίνης και στη συνέχεια περιτυλίγονται αξονικά στο επιθυμητό σχήμα (Σχήμα 1.6). Τα κύρια μειονεκτήματα είναι ότι οι ίνες δεν μπορούν να τοποθετηθούν κατά την αξονική κατεύθυνση και συνήθως πρέπει να χρησιμοποιηθούν ρητίνες χαμηλού ιξώδους. Πρόκειται για μια από τις κυρίαρχες διεργασίες παραγωγής σύνθετων υλικών αξονικής συμμετρίας - όπως δεξαμενές αποθήκευσης πεπιεσμένου αερίου ή τμήματα αγωγών. Μπορεί να επιτευχθεί μείωση κόστους

καθώς και επιτάχυνση των χρόνων κύκλου αν χρησιμοποιηθούν χαμηλότερους κόστους υλικά, αν αυτοματοποιηθεί η κατασκευή των κομματιών καθώς και να μειωθεί το ενεργειακό κόστος της διεργασίας ανα κύκλο αν χρησιμοποιηθούν ρητίνες μικρού χρόνου σκλήρυνσης [22, 23].



Σχήμα 1.6: Σχηματική αναπαράσταση της μεθόδου *Filament winding* [23]

**Pultrusion.** Σε αυτή τη διεργασία, οι ίνες διοχετεύονται μέσω ενός λουτρού ρητίνης και στη συνέχεια μέσα από μια θερμαινόμενη οπή όπου κατά τη διέλευση η ρητίνη σκληρύνεται. Αυτή η διαδικασία περιορίζεται στην παραγωγή στοιχείων με σταθερή ή σχεδόν σταθερή διατομή. Επιπλέον, το κόστος της θερμαινόμενης οπής μπορεί να είναι υψηλό. Το Pultrusion παράγει λεία τελικά εξαρτήματα που συνήθως δεν απαιτούν μετέπειτα επεξεργασία [24, 25].



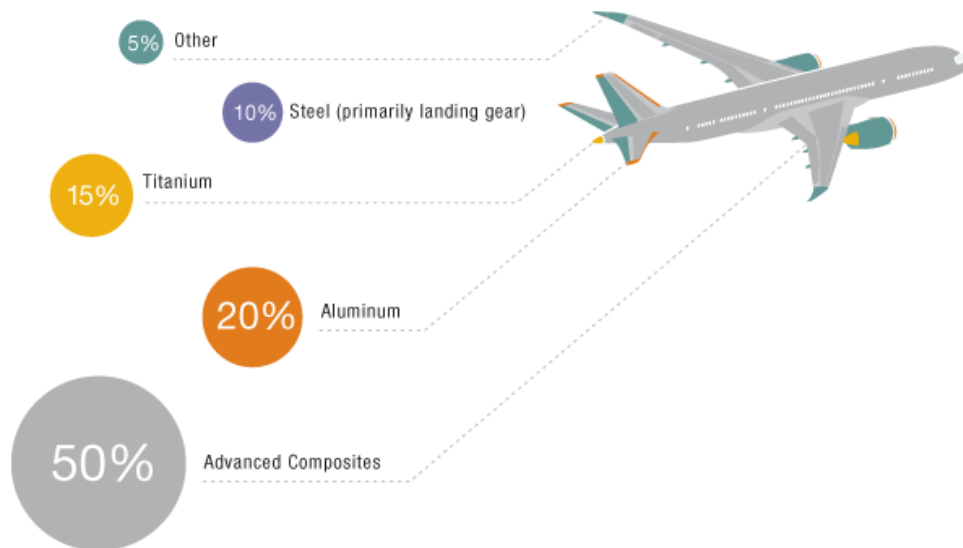
Σχήμα 1.7: Μέθοδοι παραγωγής συνθέτων ενισχυμένων με ίνες. [25]

## 1.3 Εφαρμογές

Όπως παρουσιάστηκε παραπάνω, τα CFRPs διαθέτουν εξαιρετικές ιδιότητες και για αυτό τον λόγο βρίσκουν χρήση σε πληθώρα εφαρμογών. Περιοριστικός παράγοντας της χρήσης τους, ωστόσο, είναι το κόστος τους τόσο από οικονομικής άποψης όσο και από χρονικής. Έτσι, η χρήση τους περιορίζεται σε τομείς οι οποίοι έχουν υψηλές απαιτήσεις σε αντοχή υλικών. Ενδεικτικά, αναλύονται παρακάτω ορισμένοι από αυτούς τους τομείς.

### 1.3.1 Αεροναυπηγική

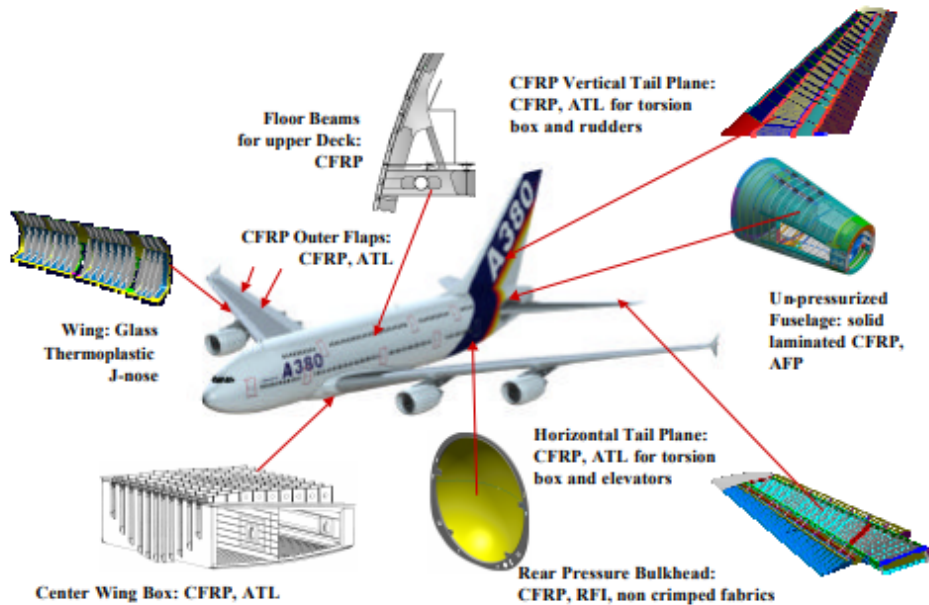
Πλέον, τα εμπορικά αεροσκάφη αποτελούνται από πάνω από 50% CFRPs, με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα αεροσκάφη τύπου Boeing 787 (Σχήμα 1.8 και Airbus 350 XWB (Σχήμα 1.9). Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται μείωση βάρους της συνολικής κατασκευής έως και 20% σε σύγκριση με τους συμβατικούς σχεδιασμούς από αλουμίνιο [26].



Σχήμα 1.8: Κατανομή των διάφορων τύπων υλικών στα αεροσκάφη τύπου Boeing 787. [26]

Σε αυτά τα αεροσκάφη, τα CFRPs εντοπίζονται σχεδόν σε όλα τα κατασκευαστικά μέρη τους. Η πίσω άκρη, μαζί με το οπίσθιο διάφραγμα, την πρύμνη και την άτρακτο του αεροσκάφους, είναι κατασκευασμένα από CFRPs. Έτσι, μειώνεται δραματικά η κατανάλωση καυσίμων του αεροσκάφους, το οποίο οδηγεί σε οικονομικότερες και με λιγότερο αντίκτυπο στο περιβάλλον πτήσεις. [27, 28]. Για μία αριθμητική σύγκριση, στην περίπτωση του Airbus A340-600, όταν χρησιμοποιήθηκαν CFRPs σε αντίθεση με παραδοσιακά υλικά, παρατηρήθηκε μείωση βάρους της τάξης του 20% και μείωση από αρχική κατανάλωση καυσίμου ίση με περίπου 9.275 kg/km σε 8.409 kg/km. Αν αναλογιστεί κανείς ότι πραγματοποιούνται πτήσεις συνολικής απόστασης





Σχήμα 1.9: Χρήση των CFRPs σε ένα αεροσκάφος τύπου Airbus A380. [27]

10,000 km, προκύπτει μια εξοικονόμηση καυσίμου ίση με περίπου 7 τόνους, ενώ η εξοικονόμηση αυτή είναι ακόμα πιο σημαντική αν θεωρήσει κανείς το μέγεθος των στόλων που υφίστανται [28].

### 1.3.2 Είδη Αθλητισμού

Οι ιδιότητες σε συνδυασμό με το χαμηλό βάρος των ινών άνθρακα έχουν πάει τα αθλητικά είδη στο επόμενο επίπεδο απόδοσης. Τα μπαστούνια γκολφ, οι ρακέτες, τα πέδιλα σκι, τα snowboard, τα μπαστούνια χόκεϊ, οι ράβδοι αλιείας, και ποδήλατα περιέχουν ενισχύσεις από ανθρακονήματα και οι ευκαιρίες για περαιτέρω βελτίωση των αθλητικών ειδών είναι απεριόριστες. Ο λόγος για την χρήση CFRPs στα είδη αθλητισμού δεν είναι μόνο το χαμηλό βάρος τους και οι εξαιρετικές ιδιότητές τους, αλλά και η ελευθερία που παρέχεται κατά το σχεδιασμό των υλικών για εξειδικευμένες εφαρμογές. Έτσι, μέσω της ενσωμάτωσης των CFRPs στα είδη αθλητισμού, οι ποδηλάτες πηγαίνουν ταχύτερα, οι παίχτες γκολφ βελτιώνουν τις ρίψεις τους, οι σκιέρ έχουν περισσότερο έλεγχο και ευελιξία, ενώ οι παίχτες τένις μπορούν να χτυπήσουν πιο γρήγορα με την ελαφρύτερη ρακέτα και να ελέγξουν καλύτερα την μπάλα με μεγαλύτερη περιοχή της ρακέτας. Είναι λοιπόν προφανές ότι τα CFRPs έχουν ωθήσει τον αθλητικό εξοπλισμό στα όρια της βέλτιστης επίδοσης. [29]



### 1.3.3 Αυτοκινητοβιομηχανία

Ενώ παλαιότερα τα CFRPs έβρισκαν εφαρμογή σε κλάδους της αυτοκινητοβιομηχανίας οι οποίοι απαιτούν υψηλές επιδόσεις, όπως τα αγωνιστικά της Formula 1 ή σε supercars, οι τελευταίες νομοθεσίες σχετικά με την εκπομπή ρύπων τα έχουν καθιστήσει κύριους υποψήφιους για παραγωγή αυτοκινήτων καθημερινής χρήσης [30]. Η συνολική αγορά των ινών άνθρακα στην αυτοκινητοβιομηχανία εκτιμήθηκε σε πάνω από 7000 τόνους ανά χρόνο από τον Chris Red της Composites Forecasts and Consulting LLC (Mesa, AZ, US) στο συνέδριο Ινών Άνθρακα της CompositesWorld το 2017, με πάνω από 100 μοντέλα αυτοκινήτων να κάνουν χρήση CFRPs από τους κατασκευαστές τους για τα εξαρτήματά τους. Η αγορά αυτή αναμένεται να αυξηθεί στους 11000 τόνους μέχρι το 2025. Αναφορικά, το 2018 παρουσιάστηκε το πρώτο φορτηγάκι pickup το οποίο κατασκευάστηκε από την General Motors και διαθέτει καρότσα η οποία είναι φτιαγμένη αποκλειστικά από CFRPs. Επιπλέον πραγματοποιούνται προσπάθειες να παραχθούν τροχοί αποκλειστικά από CFRPs, ενώ σε πληθώρα αμαξιών οι πλάτες και τα στηρίγματα των καθισμάτων, τα περιβλήματα των αερόσακων, τα B-Pillars, μέρη των προφυλακτύρων, καθώς και μεγάλα εξαρτήματα του δαπέδου αποτελούνται ήδη από CFRPs ή άλλα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας [31].

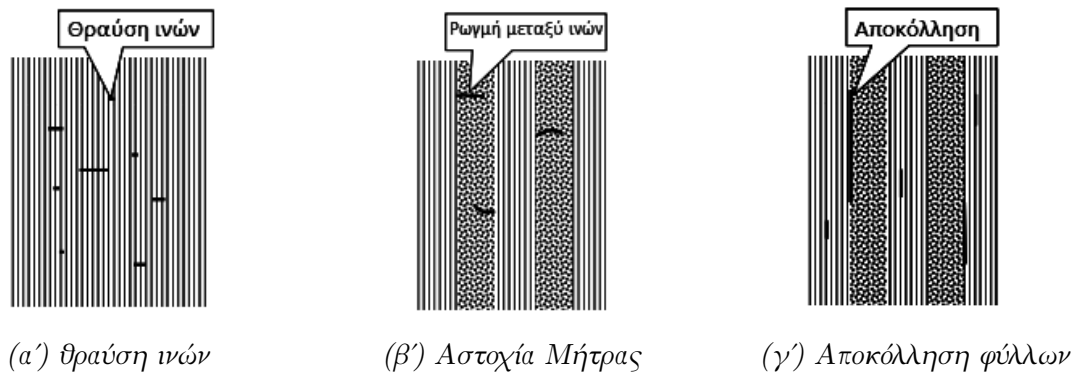
### 1.3.4 Κατασκευαστικός Κλάδος

Τα τελευταία χρόνια, ο κατασκευαστικός κλάδος έχει αναπτυχθεί ραγδαία, καθώς ενσωματώνει υλικά υψηλών απαιτήσεων και πληθώρας εφαρμογών. Μια κατηγορία τέτοιων υλικών είναι τα σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Στην περίπτωση δομών ενισχυμένου (RC, Reinforced Concrete) ή προστρεσορισμένου σκυροδέματος (PC, Prestressed Concrete), μια νέα τεχνολογία επισκευής τους περιλαμβάνει τη χρήση εξωτερικά συνδεδεμένων Laminates FRP. Παρόμοια με τη συγκόλληση των χαλύβδινων πλακών, η συγκόλληση των FRP laminates περιλαμβάνει τη συγκόλληση ενός λεπτού, εύκαμπτου laminate στην επιφάνεια του σκυροδέματος με θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη. Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται για να αυξήσει την αντοχή διάτμησης και κάμψης των δοκών και των πλακών. Το σύστημα δεν προσθέτει σημαντικό φορτίο στη δομή, υποφέρει λιγότερο από τη διάβρωση και μπορεί να εγκατασταθεί σε σχετικά σύντομο χρονικό διάστημα. Ένα άλλο πεδίο που βρίσκουν εφαρμογή τα CFRPs είναι η κατασκευή γεφύρων. Συγκεκριμένα, από το 1992 η πλειονότητα των πεζογέφυρων κατασκευάζονται ως επί το πλείστον από σύνθετα ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Αυτό πραγματοποιείται κυρίως ώστε να μειωθεί το βάρος της γέφυρας και κατά συνέπεια να πραγματοποιηθεί εξοικονόμηση στον ανυψωτικό εξοπλισμό και στα στηρίγματα [32].

## 1.4 Μηχανισμοί Αστοχίας

Ως επί το πλείστον, τα CFRPs, κατά τη φόρτισή τους, εμφανίζουν τρεις μηχανισμούς αστοχίας, ο πιο βασικός εκ των οποίων είναι η θραύση των ινών του σύνθετου υλικού (Σχήμα 1.10α'). Οι θραυσμένες ίνες αδυνατούν να συνεισφέρουν στην μεταφορά του φορτίου στις μή θραυσμένες ίνες και κατά συνέπεια παρατηρείται δραματική μείωση των ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού. Ένας δεύτερος και ίσως εξίσου σημαντικός μηχανισμός αστοχίας είναι η δομική βλάβη της μήτρας.

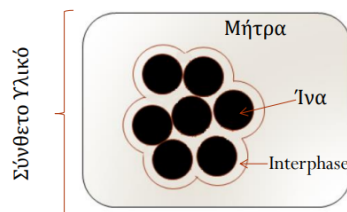
Αυτός ο μηχανισμός είναι πίο συχνός από τον προηγούμενο δεδομένου ότι η μήτρα έχει χαμηλότερες ιδιότητες από τις ίνες και άρα αναμένεται να εμφανίζει πρώτη αστοχίες (Σχήμα 1.10β'). Αυτές οι αστοχίες περιλαμβάνουν την δημιουργία μικρορωγμών μεταξύ των διαφόρων στρώσεων ινών εντός του συνθέτου είτε ακόμα και ανάμεσα των ινών. Τέλος, ο τρίτος κύριος μηχανισμός αστοχίας που παρατηρείται είναι η αποκόλληση των διαφόρων στρωμάτων (delamination) του συνθέτου υλικού μεταξύ τους (Σχήμα 1.10γ'). Η τελευταία αυτή μορφή αστοχίας επιφέρει τις χειρότερες επιπτώσεις στα σύνθετα υλικά και είναι δύσκολο να ανιχνευθεί με μη καταστρεπτικές μεθόδους [1, 33].



Σχήμα 1.10: Κύριοι τρόποι αστοχίας σύνθετων υλικών [1]

## 1.5 Διεπιφάνεια ίνας - μήτρας

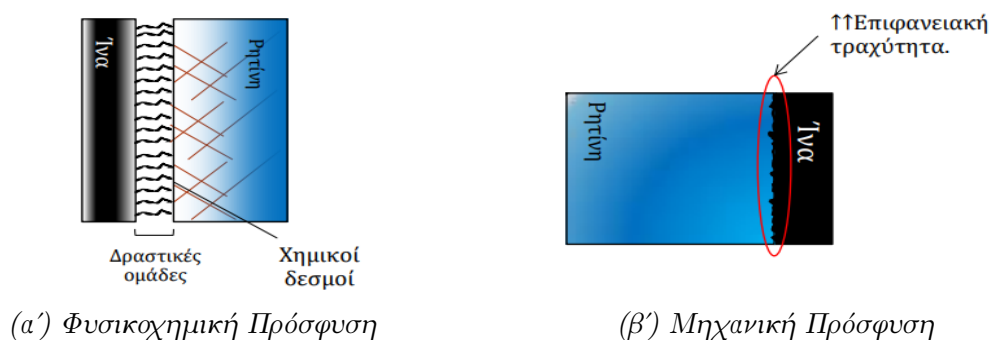
Εν γένει, η συμπεριφορά ενός σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες κατά την φόρτισή του εξαρτάται από την διεπιφάνεια ίνας/μήτρας και τις ιδιότητες αυτής [34]. Βιβλιογραφικά, εμφανίζονται δύο όροι για να χαρακτηρίσουν την διεπιφάνεια. Ο πρώτος είναι ο όρος interface, ο οποίος χαρακτηρίζει το όριο ίνας/μήτρας και είναι το όριο (boundary) μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων ή/και μικροδομών. Επειδή σε τέτοια όρια όμως σπάνια απουσιάζουν οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ



Σχήμα 1.11: Σχηματική αναπαράσταση του interphase ίνας-μήτρας.

αυτών των φάσεων, εισάγεται και ο όρος interphase, ο οποίος χαρακτηρίζει την διεπιφάνεια

ως την τρισδιάστατη ισότροπη πεπερασμένη περιοχή (region) μεταξύ ίνας και μήτρας η οποία διαθέτει ξεχωριστές θερμομηχανικές και ιξωδοελαστικές ιδιότητες από τις ίνες και την μήτρα και θεωρείται ως διαφορετική φάση του υλικού [35, 36]. Σχηματικά, το interphase παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.11. Επί της ουσίας, η διεπιφάνεια δρά ως μέσο μεταφοράς του φορτίου από την πολυμερική μήτρα, η οποία εμφανίζει χαμηλές αντοχές, στις ίνες, οι οποίες διαθέτουν πολλαπλάσιες αντοχές συγκριτικά με την μήτρα. Η ικανότητα της διεπιφάνειας να μεταφέρει το φορτίο εξαρτάται από την πρόσφυση ίνας/μήτρας η οποία με τη σειρά της μπορεί να έχει είτε φυσικοχημικό χαρακτήρα, λόγω χημικών αντιδράσεων ή διαμοριακών δυνάμεων, είτε μηχανικό, λόγω τριβής (Σχήμα 1.12) [34]. Έτσι, είναι απολύτως λογικό και αναμενόμενο η αντοχή



Σχήμα 1.12: Διάφοροι τύποι πρόσφυσης ίνας-μήτρας.

της διεπιφάνειας να καθορίζει και την συνολική αντοχή του σύνθετου υλικού [37, 38]. Υπάρχει πληθώρα τεχνικών μέτρησης της αντοχής της διεπιφάνειας, τόσο μικρομηχανικές όσο και μακρομηχανικές, παρόλα αυτά όμως, δεν έχει καθιερωθεί ένα κοινώς αποδεκτό βέλτιστο πρωτόκολλο μέτρησης [39]. Οι μακρομηχανικές δοκιμές, όπως το πρότυπο ASTM D2344, δύνανται να δώσουν μόνο ποιοτικά αποτελέσματα όσον αφορά την αντοχή της διεπιφάνειας [40]. Από την άλλη, οι μικρομηχανικές δοκιμές αποσκοπούν στην ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων και για αυτό τον λόγο πολλές φορές προτιμούνται από τις μακρομηχανικές δοκιμές. Οι μικρομηχανικές δοκιμές χωρίζονται σε δύο κύριους τύπους, σε αυτές που πραγματοποιούνται σε σύνθετα υλικά μόνης ίνας ειδικά κατασκευασμένα για την εκάστοτε δοκιμή και σε αυτές που πραγματοποιούνται σε πραγματικά σύνθετα. Στις πρώτες δοκιμές κατατάσσονται τεχνικές όπως τα fragmentation test, microdroplet test, pull-out test, ενώ στη δεύτερη κατηγορία κατατάσσονται οι δοκιμές νανοδιείσδυσης (nanoindentation, push-in test, push-out test) και το multiple fiber pull-out test [39, 41].



## 2 Γήρανση Σύνθετων Υλικών

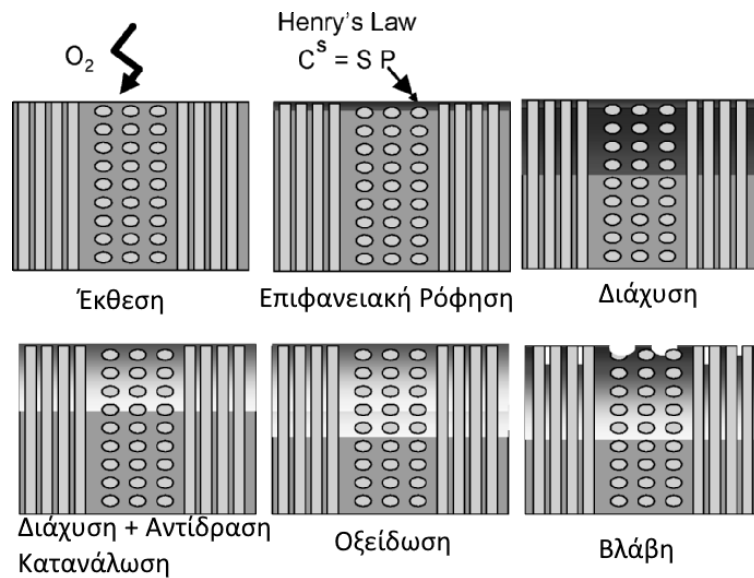
Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites, PMCs) που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας, όπως για παράδειγμα τουρμπινοκινητήρες και συστήματα εξάτμισης, είναι γνωστό πως διαθέτουν περιορισμένο κύκλο ζωής λόγω της υποβάθμισης που υφίστανται από το περιβάλλον τους. Η πρόγνωση του κύκλου ζωής υλικών τα οποία βρίσκονται σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας, υγρασίας ή/και οξειδωτικά περιβάλλοντα είναι μια πρόκληση λόγω των σύνθετων χημικών, φυσικών και θερμομηχανικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα κατά τη λειτουργία τους. Επιπλέον, οι επιμέρους φάσεις του σύνθετου υλικού, και ιδιαίτερα η πολυμερική φάση της μήτρας, συνεχώς εξελίσσεται με αύξηση του χρόνου γήρανσης. Αυτή ακριβώς η εξάρτηση της κατάστασης των επιμέρους φάσεων σε σχέση με το χρόνο γήρανσης είναι που καθιστά δύσκολη την πρόβλεψη της επίδοσης των PMCs σε περιβάλλοντα αυξημένης θερμοκρασίας για μεγάλο χρονικό διάστημα. Επιπλέον, είναι σημαντικό να κατανοηθεί ο μηχανισμός δράσης των περιβάλλοντων αυτών στην διεπιφάνεια ίνας-μήτρας καθώς η μηχανική απόδοση του σύνθετου υλικού εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες της διεπιφάνειας. Οι κυριότεροι μηχανισμοί γήρανσης που οδηγούν σε υποβάθμιση των ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ως εξής [42]:

- Φυσική γήρανση: Η θερμοδυναμικώς αναστρέψιμη ογκομετρική απόκριση του υλικού λόγω της αργής εξέλιξης προς τη θερμοδυναμική ισορροπία, αναγνωρίζεται ως φυσική γήρανση. Η μειωμένη μοριακή κινητικότητα και η μείωση του ελεύθερου όγκου εντός του υλικού οδηγούν στην ανάπτυξη τάσεων και παραμορφώσεων στο υλικό.
- Χημική γήρανση: Η μη θερμοδυναμικώς αναστρέψιμη ογκομετρική απόκριση του υλικού λόγω αντιδράσεων απόσχισης των αλυσίδων του πολυμερούς, επιπλέον δημιουργίας σταυροδεσμών, υδρόλυσης, αποπολυμερισμού, καθώς και αντιδράσεις πλαστικοποίησης κατηγοριοποιούνται ως χημική γήρανση. Ο κύριος μηχανισμός χημικής γήρανσης των PMCs είναι η θερμο-οξειδωτική γήρανση, δηλαδή η μη αντιστρέψιμη επιφανειακή απόκριση του υλικού λόγω αντίδρασης του διαχυμένου οξυγόνου με τη πολυμερική μήτρα. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του μοριακού βάρους του πολυμερούς λόγω της θραύσης των δεσμών των πολυμερικών αλυσίδων, σε συνδυασμό με μείωση του βάρους του υλικού λόγω εξάτμισης των χαμηλού μοριακού βάρους αερίων, είτε μπορεί να οδηγήσει σε απόσχιση των αλυσίδων του πολυμερούς με αποτέλεσμα να μειώνεται η μηχανική επίδοση του υλικού.
- Γήρανση από μηχανικό στρες: Η θερμική και η μηχανική κόπωση του υλικού οδηγεί σε δημιουργία μικροαστοχιών εντός του υλικού. Αυτό με τη σειρά του επιταχύνει τη δράση της φυσικής και της χημικής γήρανσης και άρα την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του.

### 2.1 Θερμο-οξειδωτική γήρανση

Σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) η πολυμερική μήτρα βρίσκεται σε κατάσταση μη ισορροπίας και με την πάροδο του χρόνου οι αλυσίδες της αναδιατάσσονται έτσι ώστε να βρεθούν σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας. Κατά τη διάρκεια

της διαδικασίας αυτής (relaxation) οι μηχανικές ιδιότητες της μήτρας, καθώς και η ενθαλπία και η εντροπία της μεταβάλλονται. Έτσι, παρατηρούνται μεταβολές στην ακαμψία της (stiffness), στο όριο διαρροής της, στο ιξώδες της, στην πυκνότητα, στη διαχυτότητα (diffusivity) καθώς και σε πολλές άλλες ιδιότητές της, φυσικές και μηχανικές. Η επίδραση της γήρανσης εξαρτάται από την απόσταση της θερμοκρασίας γήρανσης από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης της μήτρας. Συνεπώς, πρακτικά πρέπει να ληφθεί υπόψη η επίδρασή της όταν η θερμοκρασία της γήρανσης βρίσκεται κοντά ή πάνω από το  $T_g$  της μήτρας. Αυτό απορρέει από το γεγονός ότι η γήρανση κοντά στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης αυξάνει την κινητικότητα των μορίων και άρα επιταχύνεται το relaxation effect. Ο Nelson πρώτος παρατήρησε πως τα PMCs εμφανίζουν ανισοτροπική οξείδωση, καθώς έφτασε στη διαπίστωση ότι ο ρυθμός οξείδωσης εξαρτάται από την επιφάνεια των δειγμάτων που μελετούσε. Είδε πως ο κύριος μηχανισμός υποβάθμισης για το σύνθετο που μελετούσε (laminate ιών άνθρακα - πολυϊμιδίου) ήταν η οξείδωση της μήτρας στις άκρες των φύλλων. Επιπλέον, τα υλικά οξειδώνονταν κατά προτίμηση στην επιφάνεια του δείγματος η οποία βρισκόταν κάθετα στις ίνες (αξονική κατεύθυνση), ενώ ο ρυθμός της οξείδωσης επιταχύνθηκε από την παρουσία μικρορωγμών στην αξονική διεύθυνση, οι οποίες αύξαναν την επιφάνεια της οξείδωσης [43, 44].

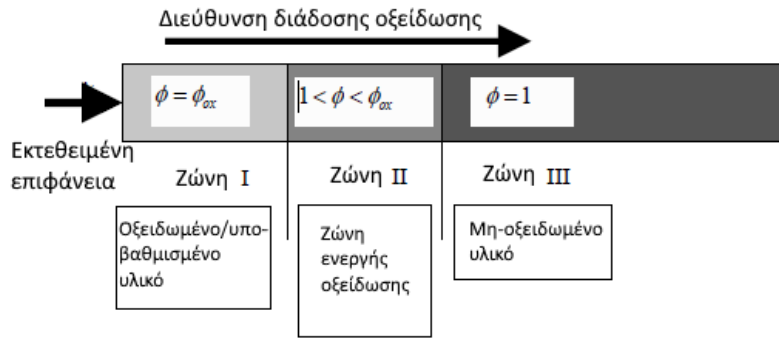


Σχήμα 2.1: Τα έξι στάδια της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης ενός σύνθετου υλικού [42]

### 2.1.1 Κινητικό Μοντέλο

Η οξειδωτική συμπεριφορά ενός σύνθετου υλικού ελέγχεται κυρίως από τη διάχυση του οξυγόνου στο υλικό και τη κινητική της αντίδρασης του οξυγόνου με το σύνθετο. Η κινητική αυτής της αντίδρασης εμπεριέχει το ρυθμό κατανάλωσης οξυγόνου και το ρυθμό μετατροπής

του πολυμερούς. Οι δύο αυτοί ρυθμοί αλληλοσχετίζονται. Βασική διαφορά τους είναι πως ενώ ο ρυθμός διάχυσης του οξυγόνου ελέγχεται από τη διαχυτότητα του υλικού, ο ρυθμός αντίδρασης του πολυμερούς με το οξυγόνο ελέγχεται από τη διαθεσιμότητα του πολυμερούς. Συνεπώς, η αντίδραση τερματίζει μόλις μετατραπεί όλη η διαθέσιμη ποσότητα πολυμερούς, καθώς η διάχυση του οξυγόνου δεν τερματίζει ποτέ [42]. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζεται ο μηχανισμός βλάβης ενός σύνθετου υλικού λόγω θερμο-οξειδωτικής γήρανσης, ενώ στο Σχήμα 2.2 παρουσιάζονται οι τρεις ζώνες που υφίστανται κατά τη διάρκεια της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης. Στο δεύτερο, μπορεί να διακριθεί η Ζώνη I, όπου έχει επέλθει πλήρης οξείδωση της ρητίνης, η Ζώνη II, όπου πραγματοποιείται ενεργά οξείδωση του υλικού και η Ζώνη III, όπου δεν πραγματοποιείται οξείδωση. Η προσέγγιση των τριών αυτών ζωνών προτάθηκε από τους Colin et al. [45, 46] και έχει εφαρμοστεί επιτυχώς σε πολλά σύνθετα υλικά. Για διεργασίες, όπως είναι η θερμο-οξειδωτική γήρανση, στις οποίες λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μικρών μορίων, όπως είναι το  $O_2$ , υπάρχουν κρίσιμες συνθήκες (πάχος δείγματος, ρυθμός αντίδρασης οξυγόνου) μετά τις οποίες η κινητική της γήρανσης ελέγχεται από τη διάχυση των μορίων εντός του υλικού. Για αυτόν το λόγο, τα



Σχήμα 2.2: Οι τρεις ζώνες που εμφανίζονται κατά τη θερμο-οξειδωτική γήρανση [42]

μοντέλα πρόβλεψης των ιδιοτήτων πρέπει να περιλαμβάνουν εκφράσεις των παραμέτρων αυτών. Μια τέτοια έκφραση είναι ο νόμος διάχυσης του Fick, ο οποίος τροποποιείται με έναν όρο ο οποίος σχετίζεται με την κατανάλωση του διαχεόμενου οξυγόνου στην χημική αντίδραση, δηλαδή [42]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \left( D_{11}^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_{22}^* \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_{33}^* \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - r^*(C) \quad (3)$$

όπου

- $C = C(x, y, z, t)$ , το πεδίο συγκέντρωσης του οξυγόνου ανά πάσα στιγμή σε μια περιοχή
- $D_{ij}^*$  η διαχυτότητα της περιοχής
- $r^*(C)$  ο ρυθμός κατανάλωσης του οξυγόνου στην περιοχή αυτή

Η διαφορική Εξίσωση 3 χαρακτηρίζεται από τις οριακές συνθήκες:

- $C = C^s = SP^o$  στα εκτεθειμένα όρια, με  $S$  τη διαλυτότητα του οξυγόνου στο περιβάλλον και  $P^o$  τη μερική πίεση του οξυγόνου στο περιβάλλον. Το παραπάνω προκύπτει από τον νόμο του Henry
- $\frac{dC}{dt} = 0$  στα συμμετρικά όρια

Όταν το πολυμερές αντιδράει με το οξυγόνο, οι διαθέσιμες ενεργές τοποθεσίες του πολυμερούς αντιδρούν και εξαντλούνται και τα υπόλοιπα μόρια του οξυγόνου συνεχίζουν τη διάχυση εντός του πολυμερούς χωρίς να αντιδρούν με το πολυμερές που έχει ήδη αντιδράσει. Για αυτό το λόγο ορίζεται ο παράγοντας  $\phi$ , ο οποίος ποσοτικοποιεί την διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων εντός του πολυμερούς. Έτσι, για υλικό το οποίο δεν έχει οξειδωθεί καθόλου θεωρείται ότι ο παράγοντας  $\phi = 1$ , ενώ για πλήρως οξειδωμένο πολυμερές ο παράγοντας  $\phi$  παίρνει τιμή  $\phi = \phi_{ox}$ . Για την κατάσταση ενεργής οξείδωσης ο παράγοντας  $\phi$  παίρνει τιμές  $\phi_{ox} < \phi < 1$ . Επιπλέον, ο ρυθμός της αντίδρασης του οξυγόνου με το πολυμερές εξαρτάται άμεσα από τον παράγοντα  $\phi$  καθώς και από τη θερμοκρασία και το διαθέσιμο οξυγόνο, οπότε είναι δυνατόν να γραφεί ως:

$$r^*(C) = g(\phi)r(C, T) \quad (4)$$

όπου  $g(\phi)$  η συνάρτηση εξάρτησης του ολικού ρυθμού από τη διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων και  $r(C, T)$  ο ρυθμός της αντίδρασης όταν υπάρχει περίσσεια ενεργών κέντρων. Επιπλέον, η θερμο-οξειδωτική γήρανση οδηγεί σε μείωση του βάρους του υλικού. Θεωρείται πως η απώλεια του βάρους εξαρτάται άμεσα από τον ρυθμό  $r(C, T)$ :

$$\frac{dW}{dt} \propto -r(C, T) \quad (5)$$

με το αρνητικό πρόσημο να εισάγεται επειδή ο ρυθμός κατανάλωσης οξυγόνου είναι θετικός ενώ ο ρυθμός απώλειας μάζας αρνητικός. Ο παράγοντας  $\phi$  ορίζεται ως το βάρος του υλικού σε σχέση με την αρχική (μη οξειδωμένη) μάζα του υλικού. Οπότε

$$\phi \propto W$$

και άρα

$$\frac{d\phi(t)}{dt} \propto \frac{dW}{dt} \quad (6)$$

Από τις Εξισώσεις 5 και 6 προκύπτει πως:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = -\alpha(t, T)r(C, T) \quad (7)$$

όπου το  $\alpha$  είναι μια παράμετρος η οποία εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία. Το σέτ των Εξισώσεων 3 - 7, που αποτελεί το κινητικό μοντέλο, μπορεί να λυθεί αριθμητικά και να δώσει ακριβή αποτελέσματα για την πρόοδο της οξείδωσης στα δείγματα [42, 47, 48].



### 2.1.2 Εξάρτηση από $T, \phi$

Ο συντελεστής διάχυσης του οξυγόνου στο σύνθετο εξαρτάται από τη θερμοκρασία, καθώς και από την κατάσταση οξείδωσης του  $\phi$ . Αν θεωρηθεί πως το υλικό είναι ιστροπικό, ο συντελεστής διάχυσης  $D$  εκφράζεται με μορφή Arrhenius ως:

$$D_{ij} = D^o e^{\frac{-E}{RT}} \quad (8)$$

Κάθε μιά από τις 3 περιοχές που υφίστανται κατά τη θερμο-οξειδωτική γήρανση θα διαθέτει διαφορετικό συντελεστή διάχυσης, ενώ το ελέγχον στάδιο θα είναι η διάχυση του οξυγόνου από την οξειδωμένη επιφάνεια. Επιπλέον, θεωρείται πως ο συνολικός συντελεστής διάχυσης δίνεται από το νόμο των μιγμάτων ώστε να εισαχθεί ο παράγοντας  $\phi$  ως:

$$D_{ij}^* = D_{ij}(T, \phi) = \langle D_{ij}^o \rangle_{un} \exp\left(\frac{-\langle E_{ij}^o \rangle_{un}}{RT}\right) \frac{\phi - \phi_{ox}}{1 - \phi_{ox}} \quad (9)$$

$$+ \langle D_{ij}^o \rangle_{ox} \exp\left(\frac{-\langle E_{ij}^o \rangle_{ox}}{RT}\right) \frac{1 - \phi}{1 - \phi_{ox}} \quad (10)$$

όπου  $\langle \rangle_{un}$  αναφέρεται στην μη οξειδωμένη μάζα ( $\phi = 1$ ) και  $\langle \rangle_{ox}$  αναφέρεται στην οξειδωμένη μάζα ( $\phi = \phi_{ox}$ ). Οπότε, από την Εξίσωση 10 μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής διάχυσης της μάζας του υλικού που βρίσκεται σε κατάσταση οξείδωσης και άρα διαθέτει  $\phi : \phi_{ox} < \phi < 1$  [42, 48]. Επιπροσθέτως, για να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στο ρυθμό κατανάλωσης του οξυγόνου, αυτός εκφράζεται ως:

$$r = r_o(T) f(C) \quad (11)$$

και θεωρείται πως η εξάρτηση του ρυθμού κατανάλωσης οξυγόνου ( $r$ ) από τη θερμοκρασία επηρεάζεται μόνο από τον παράγοντα  $r_o(T)$ , ο οποίος ακολουθεί κινητική Arrhenius οπότε:

$$r_o(T) = r_o e^{\frac{-r}{RT}} \quad (12)$$

Από τα παραπάνω, η Εξίσωση 4 γίνεται:

$$r^*(C) = g(\phi) r(C, T) = \left[ \frac{\phi - \phi_{ox}}{1 - \phi_{ox}} \right] r_o(T) f(C) \quad (13)$$

Από την Εξίσωση 3 φαίνεται πως η αναλογία του συντελεστή διάχυσης με το ρυθμό αντίδρασης καθορίζει τη ζώνη στην οποία το οξυγόνο διαχέεται και καταναλώνεται. Όσο πιο χαμηλός είναι ο ρυθμός αντίδρασης, τόσο πιο μεγάλη η ενεργή ζώνη (Ζώνη II) για σταθερή διαχυτότητα. Η συνάρτηση  $f(C)$  επι της ουσίας είναι αντιπροσωπευτική της κατάστασης στην οποία το διαθέσιμο οξυγόνο για την αντίδραση είναι λιγότερο από αυτό που απαιτείται για τον μέγιστο ρυθμό αντίδρασης. Για εποξικές μήτρες, οι Abdeljaoued et al. πρότειναν τη συνάρτηση [48]:

$$f(C) = \frac{\beta C}{1 + \beta C} \quad (14)$$

ενώ για μήτρες πολυιμιδίου οι Colin et al. πρότειναν τη συνάρτηση [45, 46]:

$$f(C) = \frac{2\beta C}{1 + \beta C} \left[ 1 - \frac{\beta C}{2(1 + \beta C)} \right] \quad (15)$$

Η τιμή του  $\beta$  μπορεί να υπολογιστεί από δεδομένα απώλειας μάζας δύο δειγμάτων που έχουν γηρανθεί σε διαφορετικές συνθήκες μερικής πίεσης οξυγόνου, συνήθως σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου και σε ατμόσφαιρα ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια εξισώνονται οι τιμές του ρυθμού αντίδρασης καθώς και στις δύο περιπτώσεις ισχύει πως:

$$\lim_{C \rightarrow \infty} r(C, T) = \lim_{C \rightarrow \infty} r_o(T) f(C) = r_o(T)$$

επειδή:

$$\lim_{C \rightarrow \infty} f(C) = \begin{cases} \lim_{C \rightarrow \infty} \frac{\beta C}{1 + \beta C} = 1 \\ \lim_{C \rightarrow \infty} \frac{2\beta C}{1 + \beta C} \left[ 1 - \frac{\beta C}{2(1 + \beta C)} \right] = 1 \end{cases}$$

### 2.1.3 Συσχέτιση με απώλεια μάζας

Για να διαπιστωθεί η τιμή του  $\phi_{ox}$  λαμβάνονται πειραματικά δεδομένα απώλειας μάζας έπειτα από θερμική γήρανση σε αδρανή ατμόσφαιρα (συνήθως ατμόσφαιρα  $Ar$ ) καθώς και σε οξειδωτικό περιβάλλον. Σε αδρανή ατμόσφαιρα η απώλεια μάζας οφείλεται αποκλειστικά σε φυσική γήρανση και μη-οξειδωτική χημική γήρανση, ενώ σε οξειδωτική ατμόσφαιρα η απώλεια μάζας οφείλεται σε φυσική γήρανση, μη-οξειδωτική χημική γήρανση αλλά και σε οξειδωτική χημική γήρανση. Συνεπώς, οι διαφορές που παρατηρούνται μεταξύ τους οφείλονται αποκλειστικά στην οξειδωτική γήρανση [42]. Ας υποτεθεί ότι υπάρχει δοκίμιο παραλληλόγραμης διατομής και μήκους  $L$ , πλάτους  $W$  και πάχους  $T$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.3. Με  $\gamma$  ορίζεται το:

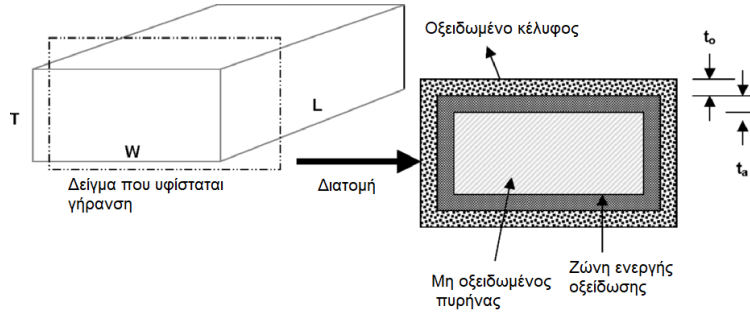
$$\gamma = \left\langle \frac{\delta M}{M_0} \right\rangle_{inert} \quad (16)$$

όπου  $\delta M$  η απώλεια μάζας του δείγματος και  $M_0$  η αρχική μάζα του δείγματος και  $\varepsilon$  το:

$$\varepsilon = \left\langle \frac{\delta M}{M_0} \right\rangle_{oxidizing} \quad (17)$$

είναι δηλαδή η απώλεια μάζας του δείγματος ως προς την αρχική μάζα του δείγματος στην περίπτωση που η γήρανση συμβαίνει σε αδρανή και σε οξειδωτική ατμόσφαιρα αντίστοιχα. Συνεπώς, το ποσοστό απώλειας βάρους που οφείλεται αποκλειστικά σε οξείδωση είναι  $\varepsilon - \gamma$ . Το πάχος της πλήρως οξειδωμένης περιοχής θεωρείται ότι είναι  $t_o$  και το πάχος της ενεργά οξειδούμενης περιοχής θεωρείται πως είναι  $t_a$ . Ο αρχικός όγκος του υλικού είναι ίσος με  $V$ , ο όγκος της πλήρως οξειδωμένης περιοχής ίσο με  $V_o$  και ο όγκος της ενεργά οξειδούμενης περιοχής ίσος με  $V_a$  και είναι ίσοι με [42]:

$$V = LWT \quad (18)$$



Σχήμα 2.3: Σχηματική αναπαράσταση θερμο-οξειδωτικής γήρανσης σε ένα υλικό [42]

$$V_o = V - (L - 2t_o)(W - 2t_o)(T - 2t_o) \quad (19)$$

$$V_a = (V - V_o) - (L - 2(t_a + t_o))(W - 2(t_a + t_o))(T - 2(t_a + t_o)) \quad (20)$$

Με την υπόθεση ότι το  $\phi$  έχει γραμμική συμπεριφορά στη ζώνη ενεργής οξείδωσης, η ολική απώλεια μάζας είναι το άθροισμα της απώλειας μάζας στις Ζώνες I και II, δηλαδή:

$$\overbrace{\left[ \underbrace{(1 - \phi_{ox})V_o}_{\text{Οξειδωμένη περιοχή}} + \underbrace{\left(\frac{1 - \phi_{ox}}{2}\right)V_a}_{\text{Περιοχή ενεργής οξείδωσης}} \right]}^{\text{Απώλεια μάζας}} \rho = \underbrace{V[\varepsilon - \gamma]}_{\text{Απώλεια μάζας}} \rho \quad (21)$$

Τέλος, η επίδραση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στο μέτρο ελαστικότητας του υλικού μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει του παράγοντα  $\phi$  ως [42]:

$$E(\phi(t)) = E_{non} \left( k_{ox} \frac{1 - \phi(t)}{1 - \phi_{ox}} + k_{un} \frac{\phi(t) - \phi_{ox}}{1 - \phi_{ox}} \right) \quad (22)$$

όπου

- $k_{ox}$  ένας παράγοντας που είναι αντιπροσωπευτικός των αλλαγών που υφίσταται το υλικό κατά τη διάρκεια της οξείδωσης
- $k_{un}$  ένας παράγοντας αντιπροσωπευτικός της επίδρασης της φυσικής γήρανσης του υλικού, καθώς και της μη οξειδωτικής χημικής γήρανσης
- $E_{non}$  το μέτρο ελαστικότητας του μη γηρασμένου υλικού (όχι του μη οξειδωμένου).

#### 2.1.4 Βιβλιογραφικά Αποτελέσματα

Για να γίνει εμφανής η επίδραση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στα σύνθετα υλικά, θα παρουσιαστούν σύντομα ορισμένα βιβλιογραφικά αποτελέσματα από σύγχρονες μελέτες. Οι Parvatareddy et al. μελέτησαν δύο ειδών CFRPs, ένα που διέθετε μήτρα κυανικού εστέρα (Fiberite

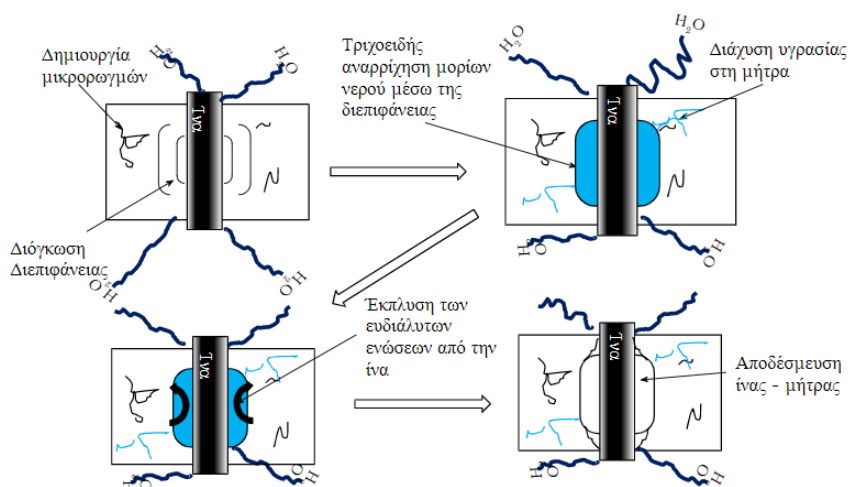
954-2) και ένα που διαθέτει μήτρα ημικρυσταλλικού πολυμερούς (Fiberite ITX), τα οποία τα υπέβαλλαν σε θερμική γήρανση σε περιβάλλοντα ατμοσφαιρικού αέρα, καθαρού αζώτου καθώς και σε περιβάλλον χαμηλής πίεσης αέρα (13.8 kPa). Η γήρανση πραγματοποιήθηκε για 6 μήνες και μέσω δοκιμής κάμψης τριών σημείων υπολογίστηκε η αντοχή σε κάμψη των υλικών. Στην πρώτη περίπτωση (Fiberite 954-2) η αντοχή σε κάμψη μειώθηκε κατά 42% έπειτα από γήρανση σε ατμοσφαιρικό αέρα, κατά 31% έπειτα από γήρανση σε αέρα χαμηλής πίεσης και κατά 14% σε ατμόσφαιρα αζώτου. Στη δεύτερη περίπτωση (Fiberite ITX) εμφανίστηκαν παρόμοια αποτελέσματα, με το υλικό να χάνει το 29% της καμπτικής αντοχής του έπειτα από γήρανση σε ατμόσφαιρα ατμοσφαιρικού αέρα, το 21% έπειτα από γήρανση σε αέρα χαμηλής πίεσης, αλλά μόλις το 4% έπειτα από γήρανση σε ατμόσφαιρα αζώτου [49]. Στο [50], οι Fan et al. μελέτησαν εμπορικά CFRPs της εταιρείας Toray, το οποίο το υπέβαλλαν σε θερμο-οξειδωτική γήρανση σε 4 θερμοκρασίες (90°C, 120°C, 150°C, 180°C) για διάρκεια μέχρι 13 ημέρες. Παρατηρήθηκε πως για θερμοκρασίες γήρανσης πάνω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης  $T_g$  ( $\approx 120^\circ\text{C}$ ) της μήτρας, και συγκεκριμένα στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στους 180°C για 13 ημέρες, το σύνθετο υλικό παρουσίασε μείωση της καμπτικής του αντοχής κατά 28.9% και μείωση του μέτρου ελαστικότητας κατά περίπου 10%. Όταν η γήρανση συνέβη κοντά στο  $T_g$ , η επίδραση στο μέτρο ελαστικότητας ήταν σχεδόν αμελητέα, ενώ η καμπτική αντοχή μειώθηκε κατά 9.4% στη χειρότερη περίπτωση. Τέλος, στο [51] μελετήθηκαν δύο ειδών σύνθετα υλικά, ένα σύνθετο υλικό πολυαμιδικής μήτρας ενισχυμένο με ίνες άνθρακα κατασκευασμένο εργαστηριακά (PA6/CF) και ένα εμπορικό σύνθετο υλικό ενισχυμένο με ίνες γυαλιού (Ultramid B3WG7). Τα υλικά αυτά υποβλήθηκαν σε θερμο-οξειδωτική γήρανση για 1600 ώρες σε θερμοκρασίες 90°C, 150°C, 150°C και 180°C με συχνές δειγματοληψίες για να πραγματοποιηθεί μετρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών. Στην περίπτωση του σύνθετου υλικού ενισχυμένου με ίνες γυαλιού παρατηρήθηκε μείωση 25% της εφελκυστικής του αντοχής έπειτα από γήρανση για 16000 ώρες στους 180°C, ενώ στην περίπτωση του σύνθετου υλικού ενισχυμένου με ίνες άνθρακα η μείωση που παρατηρήθηκε ήταν μόλις 10%. Παρόλα αυτά, η αντοχή τους σε κρούση μειώθηκε και στα δύο υλικά κατά περίπου 40% μετά από 1600 ώρες στους 180°C.

## 2.2 Υδροθερμική γήρανση

Στα περισσότερα περιβάλλοντα, οι οργανικές μήτρες των σύνθετων υλικών τείνουν να απορροφούν νερό, το οποίο επηρεάζει τις αλληλεπιδράσεις των επιμέρους φάσεων του υλικού. Για να μελετηθεί η επίδραση της υδροθερμικής γήρανσης, δηλαδή της παραμονής ενός υλικού σε περιβάλλον υγρασίας ή ακόμη και σε υδατικό περιβάλλον, για μεγάλο χρονικό διάστημα σε αυξημένη θερμοκρασία, πρέπει να μελετηθεί ο τρόπος που εισέρχονται τα μόρια του νερού εντός του υλικού και πως αυτά το επηρεάζουν. Το πιο ανησυχητικό φαινόμενο κατά την υδροθερμική γήρανση είναι το σπάσιμο των δεσμών ίνας μήτρας που δημιουργούνται, δηλαδή στην υποβάθμιση της διεπιφάνειας ίνας-μήτρας. Αυτό οδηγεί σε αδυναμία του σύνθετου υλικού στην μεταφορά φορτίου, οπότε μειώνονται οι μηχανικές του ιδιότητες. Συνεπώς, τα τελευταία χρόνια έχει πραγματοποιηθεί εκτενής μελέτη στην επίδραση της υγρασίας στα σύνθετα υλικά και ιδίως στα CFRPs. [52].

### 2.2.1 Μηχανισμός υποβάθμισης

Ο βασικός μηχανισμός υποβάθμισης ενός σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες όταν βρίσκεται σε συνθήκες υδροθερμικής γήρανσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.4 [53]. Αρχικά, παρατηρείται ότι λόγω της διόγκωσης της ίνας δημιουργούνται μικρορωγμές στη μήτρα. Στη συνέχεια, μέσω τριχοειδούς αναρρίχησης των μορίων του νερού διαμέσω της διεπιφάνειας, αυτά διαχέονται στη μήτρα, την οποία μπορεί είτε να την υδrolύσουν είτε να την πλαστικοποιήσουν [54]. Έπειτα, οι ευδιάλυτες ενώσεις που μπορεί να υπάρχουν στην επιφάνεια των ινών διαλύονται στο νερό που έχει αναρριχηθεί τριχοειδώς και εκπλένονται, με αποτέλεσμα την μείωση της διατομής της ίνας και την τελική αποδέσμευση ίνας-μήτρας. Πέραν της αποδέσμευσης ίνας-μήτρας, σε υποβάθμιση



Σχήμα 2.4: Μηχανισμός υποβάθμισης της διεπιφάνειας λόγω της ροφημένης υγρασίας [53]

των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού οδηγεί και η πλαστικοποίηση της μήτρας καθώς και η υδρόλυσή της. Το νερό δρα ως πλαστικοποιητής και λόγω του μικρού του μοριακού βάρους και μεγέθους εισέρχεται ανάμεσα από τις αλυσίδες της πολυμερικής μήτρας με αποτέλεσμα να αυξάνει την κινητικότητά τους. Αυτό επιταχύνει το relaxation effect και αυξάνει την απόσταση μεταξύ των αλυσίδων της ρητίνης, με αποτέλεσμα να μειώνεται το σημείο υαλώδους μετάπτωσης της μήτρας και να μειώνεται η ακαμψία της [54, 55, 56].

### 2.2.2 Απορρόφηση υγρασίας

Είναι συνεπώς ύψιστης σημασίας να καθοριστεί το ποσό της υγρασίας που θα απορροφηθεί από ένα σύνθετο υλικό σε συγκεκριμένα περιβάλλοντα θερμοκρασίας και υγρασίας ώστε να γίνει σωστός σχεδιασμός του υλικού και σωστή πρόβλεψη του κύκλου ζωής του. Για να επιτευχθεί αυτό, έχουν κατασκευαστεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα διάχυσης υγρασίας εντός των υλικών [52, 57, 58].

**Μοντέλο Fick** Αρχικά, πραγματοποιήθηκε η θεώρηση ότι η διάχυση της υγρασίας στο υλικό πραγματοποιείται μονοδιαστατικά για πλάκα πάχους  $h$  και απείρων διαστάσεων στις άλλες κατευθύνσεις. Θεωρήθηκε πως ο συντελεστής διάχυσης του νερού εντός του υλικού είναι παντού σταθερός, και πως η θερμική ισορροπία επέρχεται πολύ πιο γρήγορα απ ότι ο κορεσμός του υλικού από νερό. Έτσι, από το νόμο του Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (23)$$

όπου  $D_x$  ο συντελεστής διάχυσης του νερού στην κατεύθυνση της διάχυσης και  $C$  η συγκέντρωση της υγρασίας εντός του υλικού, και ορίζοντας την ποσοστιαία απορροφημένη υγρασία  $M_i$  ως:

$$M_i = \frac{\text{Μάζα υγρού υλικού τη στιγμή } i - \text{Μάζα ξηρού υλικού}}{\text{Μάζα ξηρού υλικού}} 100\% \quad (24)$$

$$= \frac{M_{wet,i} - M_{dry}}{M_{dry}} 100\% \quad (25)$$

δείχθηκε από τους Springer et al. [58] πως ο λόγος  $M_t/M_\infty$  δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp(-D(2n+1)^2 \pi^2 t/h^2) \quad (26)$$

την οποία με μερικές παραδοχές την απλοποίησαν:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \exp\left(-7.3 \left(\frac{Dt}{h^2}\right)^{0.75}\right) \quad (27)$$

όπου  $M_\infty$  το ποσοστό κορεσμού απορροφημένης υγρασίας. Οι ίδιοι έδειξαν πως για μικρούς χρόνους γήρανσης μπορεί να θεωρηθεί πως

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{h} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (28)$$

Στην περίπτωση που η διάχυση δεν είναι μονοδιάστατη και το υλικό είναι παραλληλεπίπεδο διαστάσεων  $[2a \times 2b \times 2c]$ , το μονοδιάστατο μοντέλο τροποποιείται και προκύπτει πως:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \left(\frac{8}{\pi^2}\right)^3 \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{e^{-tq_{m,n,p}}}{(2m+1)^2(2n+1)^2(2p+1)^2} \quad (29)$$

όπου

$$q_{m,n,p} = \frac{\pi^2}{4} \left[ D_x \left(\frac{2m+1}{a}\right)^2 + D_y \left(\frac{2n+1}{b}\right)^2 + D_z \left(\frac{2p+1}{c}\right)^2 \right] \quad (30)$$

**Μοντέλο Langmuir** Στις περιπτώσεις που και αυτό το μοντέλο δεν δίνει επιθυμητά αποτελέσματα, θεωρείται το μοντέλο του Langmuir. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, θεωρείται ότι τα μόρια του νερού βρίσκονται σε δύο φάσεις, στην πρώτη από τις οποίες μπορεί να κινηθεί ελεύθερα μέσα στο διεχόμενο μέσο και στην δεύτερη στην οποία βρίσκεται δεσμευμένο και άρα δεν διαχέεται τόσο εύκολα [59]. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο ο λόγος  $M_t/M_\infty$  δίνεται από τον τύπο:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_n^{\infty, \text{odd}} \frac{\alpha K}{\gamma^+ + \gamma^-} \left[ \left( \frac{1}{\alpha + \beta} - \frac{1}{\gamma^+} \right) e^{-\gamma^+ t} - \left( \frac{1}{\alpha + \beta} - \frac{1}{\gamma^-} \right) e^{-\gamma^- t} \right] \quad (31)$$

όπου

- $\alpha$  η πιθανότητα να απελευθερωθεί ένα δεσμευμένο μόριο νερού
- $\beta$  η πιθανότητα να δεσμευθεί ένα ελεύθερο μόριο νερού
- $K = \frac{\pi^2 D}{4h^2}$
- $\gamma^\pm = 1/2 \left[ (Kp^2 - \gamma - \alpha) \pm \sqrt{(Kp^2 - \gamma - \alpha)^2 - 4K\alpha p^2} \right]$
- $p = 2n - 1$

Από τα δύο παραπάνω μοντέλα καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός του συντελεστή διάχυσης του υλικού αν κατασκευαστεί η καμπύλη υδαταπορρόφησης, δηλαδή την καμπύλη  $(M_t - \sqrt{t}/h)$  σύμφωνα με τους τύπους:

$$D_{Fick} = \frac{1}{M_\infty^2} \frac{\pi}{16} \left( \frac{dM_t}{d\sqrt{t}/h} \right) \quad (32)$$

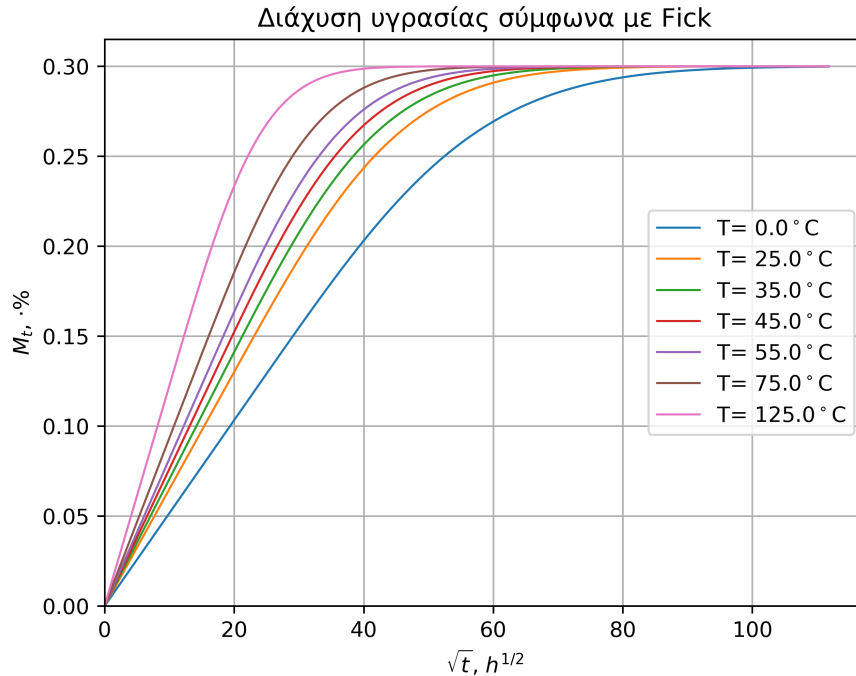
στην περίπτωση του μοντέλου Fick και

$$D_{Langmuir} = \left( \frac{\alpha + \beta}{\alpha} \right)^2 + \frac{1}{M_\infty^2} \frac{\pi}{16} \left( \frac{dM_t}{d\sqrt{t}/h} \right) \quad (33)$$

στην περίπτωση του μοντέλου Langmuir, όπου  $dM_t/d(\sqrt{t}/h)$  η κλίση της καμπύλης στη γραμμική περιοχή. Η θερμότητα επηρεάζει τη διάχυση του οξυγόνου εντός του υλικού επειδή ο συντελεστής διάχυσης  $D$  εξαρτάται από τη θερμοκρασία σύμφωνα με Arrhenius:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (34)$$

και συνεπώς με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και ο συντελεστής διάχυσης και άρα όπως φαίνεται και από την Εξίσωση 28 θα επιταχυνθεί ο ρυθμός απορρόφησης υγρασίας (Σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Επίδραση της θερμοκρασίας στον ρυθμό διάχυσης υγρασίας σύμφωνα με το μοντέλο του Fick. (Θεωρήθηκε μονοδιάστατη διάχυση σε πλάκα πάχους  $h = 3.2 \text{ mm}$  και  $E_a = 12.5 \text{ kJ/mol}$ ,  $D_0 = 4.07 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $M_\infty = 0.3\%$ )

### 2.2.3 Βιβλιογραφικά Αποτελέσματα

Όπως και στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης, για να παρουσιαστεί η επίδραση της υδροθερμικής γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες του υλικού, θα εξεταστούν και εδώ ορισμένα βιβλιογραφικά αποτελέσματα εν συντομεία. Στο [55] οι Wang et al. κατασκεύαστηκαν δύο ειδών σύνθετα υλικά με βάση μήτρα Bisphenol - A ενισχυμένα με ίνες άνθρακα. Το πρώτο είδος διέθετε εμπορικές ίνες άνθρακα χωρίς καμία επιφανειακή τροποποίηση, ενώ το δεύτερο είδος διέθετε ίνες άνθρακα οι οποίες είχαν υποστεί ηλεκτροχημική οξείδωση και άλλες επιφανειακές κατεργασίες. Τα υλικά γηράνθησαν υδροθερμικώς σε απεσταγμένο νερό στους  $60^\circ C$  για 120 ημέρες και μετρήθηκε η διαστρωματική αντοχή τους σε διάτμηση (Interlaminar Shear Strength, ILSS) με τρεις διαφορετικές μεθόδους. Με το πέρας των 120 ημερών, το σύνθετο με τις μη κατεργασμένες ίνες άνθρακα παρουσίασε μείωση της ILSS έως και 76%, ενώ το σύνθετο με τις επεξεργασμένες ίνες άνθρακα παρουσίασε μείωση της ILSS της τάξης του 15-25%. Στο [60], οι Zhang et al. κατασκεύασαν 4 ειδών CFRPs με laminates της εταιρείας Toray και εμπορική ρητίνη. Χρησιμοποίησαν διαφορετικό αριθμό στρώσεων στην κατασκευή του κάθε συνθέτου με αποτέλεσμα τα τελικά υλικά να διαθέτουν πάχη  $0.5 \text{ mm}$ ,  $1 \text{ mm}$ ,  $2 \text{ mm}$  και  $4 \text{ mm}$  τα οποία στη συνέχεια τα βύθισαν σε νερό στους  $60^\circ C$  καθώς και σε αλκαλικό διάλυμα για 180



ημέρες. Απο αυτά, τα τρία παχύτερα υποβλήθηκαν σε δοκιμή κάμψης τριών σημείων ώστε να μετρηθεί η αντοχή τους σε κάμψη. Για την περίπτωση της υδροθερμικής γήρανσης, με το πέρας των 180 ημερών παρατηρήθηκε πως το δείγμα με πάχος 1 mm διατηρούσε τα 2/3 της αρχικής του αντοχής σε κάμψη, το δείγμα με πάχος 2 mm διατηρούσε το 70.4 % της αρχικής αντοχής του, ενώ το δείγμα με πάχος 4 mm διατηρούσε το 72% της αρχικής αντοχής του, γεγονός αντιπροσωπευτικό της επίδρασης του πάχους του δείγματος στη διάχυση της υγρασίας. Τέλος, στο [61] με μέθοδο hand layup κατασκευάστηκαν τριών ειδών σύνθετα υλικά. Όλα τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούσαν την ίδια εποξική ρητίνη για μήτρα και η μόνη διαφορά που εμφάνιζαν ήταν το είδος των ινών ενίσχυσης. Το πρώτο υλικό διέθετε ίνες γυαλιού, το δεύτερο ίνες άνθρακα και το τρίτο ήταν υβριδικό σύνθετο, το οποίο διέθετε αμφοτέρως ίνες άνθρακα και γυαλιού, οι οποίες τοποθετήθηκαν εναλλάξ σε στρώματα. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε επαφή με απεσταγμένο νερό από τη μία πλευρά τους μόνο ώστε να πραγματοποιηθεί μονοδιάστατη διάχυση και αφήθηκαν σε θερμοκρασίες  $24 \pm 3^\circ\text{C}$ ,  $70^\circ\text{C}$  και  $90^\circ\text{C}$  για 3 μήνες. Για να μετρηθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες πραγματοποιήθηκαν δοκιμές κάμψης τριών σημείων και εφελκυσμού. Παρατηρήθηκε πως έπειτα από 2 μήνες γήρανσης στους  $70^\circ\text{C}$ , η συμπεριφορά των σύνθετων υλικών σε κάμψη εμφάνισε διαφορές. Ενώ τα μη γηρασμένα σύνθετα εμφανίζουν ψαθυρή θραύση, τα γηρασμένα στους  $70^\circ\text{C}$  εμφανίζουν πλαστική παραμόρφωση χωρίς να θραύονται, γεγονός που αποδόθηκε στην πλαστικοποίηση της μήτρας λόγω του νερού. Όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες, τα δείγματα που γηράνθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου εμφάνισαν μείωση του μέτρου ελαστικότητας και της καμπτικής αντοχής τους από 15-25%, ενώ όταν γηράνθηκαν σε θερμοκρασία  $90^\circ\text{C}$  παρατηρήθηκε περαιτέρω μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων, με χαρακτηριστικό παράδειγμα το υβριδικό σύνθετο το οποίο παρουσίασε μείωση 30% στην καμπτική αντοχή έπειτα από 3 μήνες στην παραπάνω θερμοκρασία.

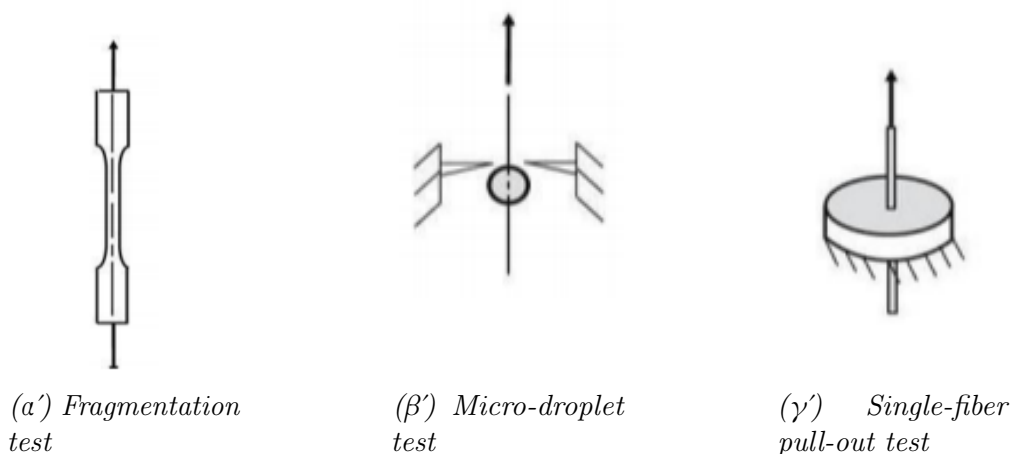


### 3 Μελέτη Διεπιφάνειας

Τα FRPs εν γένει περιέχουν πολύ μεγάλο κλάσμα όγκου ινών (μερικές φορές έως και 70% όταν οι ίνες έχουν επαρκώς μικρή διάμετρο -όπως οι ίνες άνθρακα-) και κατά συνέπεια διαθέτουν μια τεράστια περιοχή διεπιφάνειας ίνας - μήτρας ανά μονάδα όγκου ( $\sim 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ). Έτσι, είναι φυσιολογικό οι ιδιότητες του σύνθετου υλικού να εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες της διεπιφάνειας, και όχι μόνο από τις ιδιότητες των επιμέρους φάσεων της μήτρας και των ινών [37, 38, 62]. Κατά συνέπεια, η ενίσχυση της διεπιφάνειας ίνας - μήτρας είναι ένας πολύ σημαντικός τομέας ο οποίος βρίσκεται υπό διερεύνηση από την επιστημονική κοινότητα και οι πρόσφατες εξελίξεις θα αναλυθούν στην Υποενότητα 3.3.

#### 3.1 Μέθοδοι Χαρακτηρισμού

Το πλέον σημαντικό μέγεθος για το χαρακτηρισμό της διεπιφάνειας αποτελεί η διεπιφανειακή αντοχή σε διάτμηση (IFSS: Interfacial Shear Strength). Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχουν πολλές τεχνικές χαρακτηρισμού της, από μακρομηχανικές μέχρι μικρομηχανικές. Από αυτές, δύνανται να δώσουν ποσοτικά αποτελέσματα μόνο οι μικρομηχανικές, οι οποίες χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες, αυτές που πραγματοποιούνται σε σύνθετα μονής ίνας και αυτά που πραγματοποιούνται σε πραγματικά σύνθετα υλικά (Σχήμα 3.1 και 3.2 αντίστοιχα). Οι πρώτες τεχνικές διαθέτουν το προτέρημα ότι χαρακτηρίζονται από απλουστευμένα μοντέλα μεταφοράς φορτίου, εξειδικευμένα κάθε φορά για το είδος της δοκιμής που εφαρμόζεται και κατ'επέκταση η εφαρμογή τους είναι εξαιρετικά απλή. Κύριο μειονέκτημά τους, βεβαίως, αποτελεί το γεγονός ότι οι τεχνικές αυτές δεν συνυπολογίζουν την επίδραση των γειτονικών ινών ούτε των παραμένουσων θερμικών τάσεων ή την μορφολογία της ρητίνης τοπικά, με συνέπεια τα αποτελέσματα που προκύπτουν να είναι ιδεατά και οι τιμές που προκύπτουν για την IFSS σε αυτές τις περιπτώσεις να μην αντιστοιχούν σε αυτές που παρατηρούνται σε πραγματικά σύνθετα. Οι τεχνικές



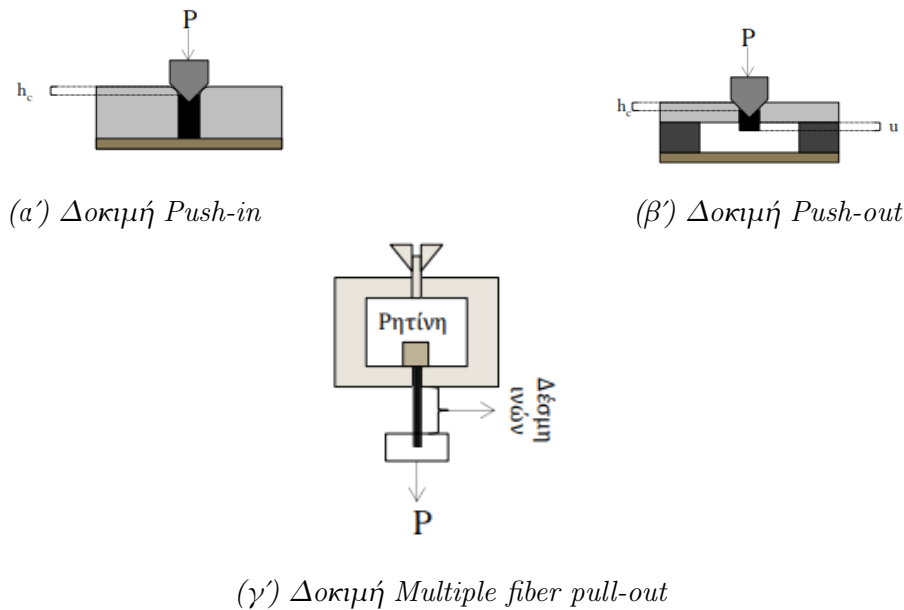
(α') Fragmentation test

(β') Micro-droplet test

(γ') Single-fiber pull-out test

Σχήμα 3.1: Τεχνικές χαρακτηρισμού διεπιφάνειας για σύνθετα μονής ίνας

που πραγματοποιούνται σε πραγματικά σύνθετα αντιθέτως, ενώ δίνουν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα συγκριτικά με τις προηγούμενες τεχνικές, συχνά απαιτούν εξουθενωτικές διαδικασίες προετοιμασίας δειγμάτων, όπως στην περίπτωση του push-out test, όπου η δοκιμή πραγματοποιείται σε πολύ λεπτές μεμβράνες πάχους κάτω από  $50 \mu m$ . Συγκριτικά, η μέθοδος push-in πραγματοποιείται σχετικά πιο εύκολα, καθώς τα δείγματα που απαιτούνται έχουν πάχος της τάξης των μερικών εκατοντάδων  $\mu m$ . Τέλος, ενώ οι τιμές που λαμβάνονται για την IFSS είναι αρκετά πιο αντιπροσωπευτικές στην πραγματικότητα, δεν παύουν να είναι προσεγγίσεις και δεν λαμβάνουν υπόψη σημαντικούς παράγοντες όπως την τοπική μικροδομή των ινών ή την ανισοτροπικότητα των ινών ή τις παραμένουσες τάσεις από την προετοιμασία του δείγματος. Αυτό



Σχήμα 3.2: Τεχνικές χαρακτηρισμού διεπιφάνειας για πραγματικά σύνθετα

οδηγεί στο αποτέλεσμα να χρειάζεται η εφαρμογή περίπλοκων εξειδικευμένων τύπων για την εξαγωγή των τιμών των μηχανικών ιδιοτήτων της διεπιφάνειας. Παρακάτω, θα αναλυθούν οι κυριότερες μέθοδοι χαρακτηρισμού της διεπιφάνειας μέσω νανοδιείσδυσης, δηλαδή οι μέθοδοι push-in και push-out.

### 3.1.1 Μέθοδος Push-in

Κατά την νανοδιείσδυση με μέθοδο push-in, ο εντυπωτής (indenter) ασκεί φορτίο διαμήκως μιας ίνας μέχρι να πραγματοποιηθεί αποδέσμευση ίνας-μήτρας. Κατά την διάρκεια της δοκιμής μετράται συνεχώς το ασκούμενο φορτίο καθώς και το βάθος της διείσδυσης, ενώ παράλληλα προκύπτει και το διάγραμμα ασκούμενου φορτίου-μετατόπιση ίνας. Η καμπύλη που προκύπτει αποτελείται από τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή είναι σιγμοειδής και αντιστοιχεί στην περίπτωση που υπάρχει επαφή εντυπωτή-ίνας, αλλά η επαφή αυτή δεν είναι πλήρης. Στην συνέχεια,

παρατηρείται μια γραμμική περιοχή όπου η ίνα βρίσκεται σε πλήρη επαφή με την κορυφή του εντυπωτή και θεωρείται πως η ίνα παραμορφώνεται ελαστικά, ενώ μόλις αποδεσμευθεί η ίνα από την μήτρα παύει η γραμμική περιοχή, υπάρχει πλαστική παραμόρφωση της ίνας και εμφανίζεται μια μη γραμμική καμπύλη. Σύμφωνα με το μοντέλο shear-lag θεωρείται πως στο φορτίο  $P_c$ , όπου παύει η γραμμικότητα, ξεκινάει η αποδέσμευση ίνας-μήτρας, οπότε από αυτό το φορτίο μπορεί να υπολογιστεί η IFSS σύμφωνα με τον τύπο :

$$\tau_c^{SL} = nP_c/2\pi r^2 \quad (35)$$

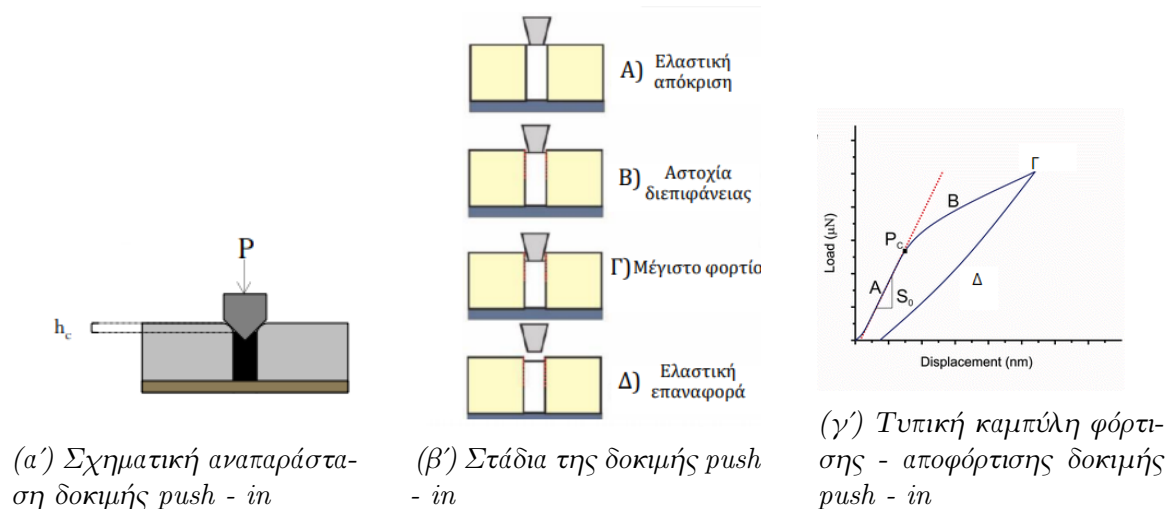
όπου:

$$n = S_0/\pi r E_l \quad (36)$$

Με:

- $S_0$  την εφαιπτομένη της γραμμικής περιοχής.
- $r$  την ακτίνα των ινών.
- $E_l$  το μέτρο ελαστικότητας της ίνας στην κατεύθυνση της καταπόνησης.
- $P_c$  το μέγιστο φορτίο που ασκείται στην ίνα όταν ξεκινάει η αποδέσμευση ίνας - μήτρας.

Να σημειωθεί πως το μοντέλο shear-lag, ενώ είναι απλό στη χρήση του, δεν λαμβάνει υπόψη την επιρροή των γειτονικών ινών στην IFSS, με αποτέλεσμα σε σύνθετα με μεγάλο ποσοστό ινών να μην δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα και να εμφανίζει αποκλίσεις. Άλλος ένας παράγοντας που συμβάλλει στην απόκλιση των θεωρητικών αποτελεσμάτων από την πραγματικότητα είναι η ισοτροπικότητα των ινών. Το μοντέλο αυτό έχει δημιουργηθεί θεωρώντας ότι οι ίνες είναι ισότροπες, και έτσι σε περιπτώσεις που οι ίνες είναι ανισότροπες (π.χ. ίνες άνθρακα) εμφανίζονται αποκλίσεις από την πραγματικότητα [63, 39].



Σχήμα 3.3: Δοκιμή push - in [39]

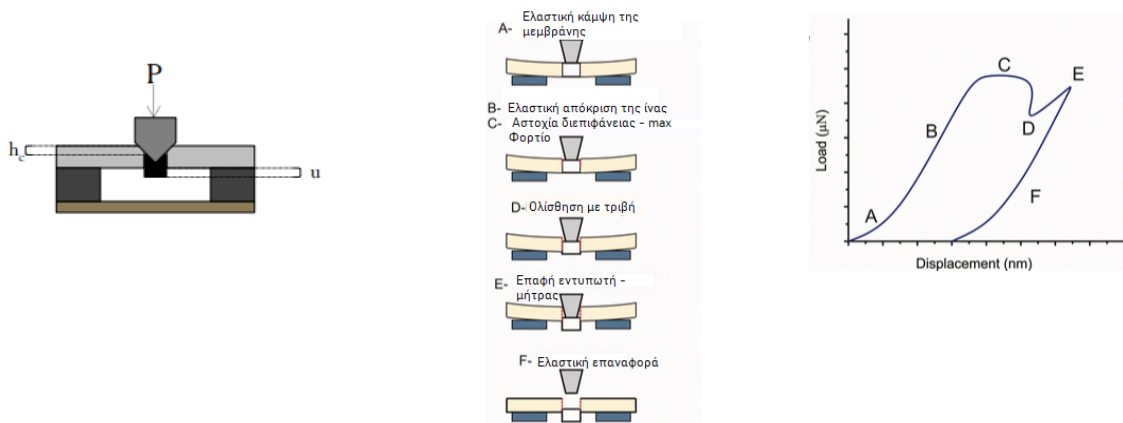
### 3.1.2 Μέθοδος Push - out

Κατά τη νανοδιείσδυση με μέθοδο push - out, ο εντυπωτής (indenter) ασκεί φορτίο διαμήκως μιας ίνας μέχρι να πραγματοποιηθεί ολική θραύση της διεπιφάνειας ίνας - μήτρας και η ίνα εν τέλει να ωθηθεί έξω από το λεπτό φύλλο. Κατά την διάρκεια της δοκιμής μετράται συνεχώς το ασκούμενο φορτίο καθώς και το βάθος της διείσδυσης, ενώ παράλληλα προκύπτει και το διάγραμμα ασκούμενου φορτίου-μετατόπιση ίνας. Η προκύπτουσα καμπύλη (3.4γ') αποτελείται από τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή αντιστοιχεί στην ελαστική κάμψη του λεπτού φύλλου μεταξύ των στηριγμάτων. Η επόμενη περιοχή αντιστοιχεί στην ελαστική παραμόρφωση της ίνας, η οποία τελειώνει απότομα στο μέγιστο φορτίο, όπου πραγματοποιείται θραύση της διεπιφάνειας και ολίσθηση της ίνας. Η τελευταία περιοχή αντιστοιχεί στην ελαστική επαναφορά του υλικού [39]. Από αυτή τη μέθοδο, η διατμητική αντοχή της διεπιφάνειας (IFSS) μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$\tau_c = \frac{P_c}{2\pi r e} \quad (37)$$

όπου

- $\tau_c$  η διατμητική αντοχή της διεπιφάνειας
- $P_c$  το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο
- $r$  η ακτίνα της ίνας
- $e$  το πάχος του λεπτού φύλλου



(α') Σχηματική αναπαράσταση δοκιμής push - out

(β') Στάδια της δοκιμής push - out

(γ') Τυπική καμπύλη φόρτισης - αποφόρτισης δοκιμής push - out

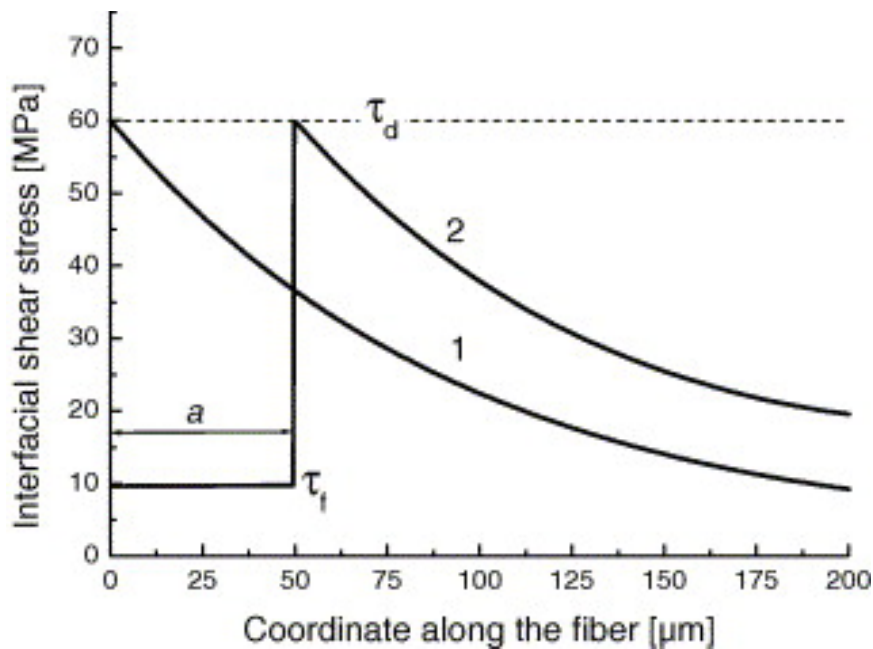
Σχήμα 3.4: Δοκιμή push - out [39]

### 3.2 Μοντέλα Αστοχίας Διεπιφάνειας

Για να γίνει πιο κατανοητός ο τρόπος αστοχίας των σύνθετων υλικών ενισχυμένα με ίνες, είναι σημαντικό να μοντελοποιηθεί ο τρόπος της αστοχίας της διεπιφάνειας ίνας - μήτρας κατά τη φόρτιση. Τα μοντέλα αυτά μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τον τρόπο που θεωρείται ότι ελέγχεται η αποδέσμευση ίνας - μήτρας [64].

#### 3.2.1 Ελεγχόμενη από την τάση

Στα πρώτα μαθηματικά μοντέλα που καθιερώθηκαν θεωρήθηκε πως η αποδέσμευση ίνας - μήτρας ελέγχεται από την αντοχή της διεπιφάνειας στη διάτμηση  $\tau_d$  (IFSS), η οποία και παραμένει σταθερή κατά το μήκος της ίνας και δεν μεταβάλλεται από το μήκος ( $\alpha$ ) της ρωγμής που προκαλεί την αποδέσμευση [64]. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.5, όταν η εφαρμοζόμενη τάση στην



Σχήμα 3.5: Κατανομή της διεπιφανειακής διατμητικής τάσης κατά μήκος της ίνας που βρίσκεται εντός της μήτρας: (1) Κατά τη δημιουργία της ρωγμής και (2) σε προχωρημένο στάδιο αποδέσμευσης όπου το μήκος της ρωγμής είναι ίσο με  $\alpha = 50\mu\text{m}$

[64]

άκρη της ίνας γίνει ίση με την αντοχή της διεπιφάνειας  $\tau_d$  ξεκινάει η αποδέσμευση ίνας-μήτρας (Καμπύλη (1),  $x = 0$ ). Σε επόμενη φάση, μόλις έχει πραγματοποιηθεί αποδέσμευση ίνας - μήτρας για μήκος ίσο με  $\alpha$ , παρατηρείται σταθερή διατμητική τάση πάνω στην ίνα ίση με  $\tau_f$  για μήκος ίνας μικρότερο από  $\alpha$  ( $x < \alpha$ ) το οποίο οφείλεται στην τριβή ίνας - μήτρας. Στο μήκος της ίνας που είναι ακόμη δεσμευμένο με την μήτρα παρατηρείται και πάλι μέγιστη διατμητική τάση ίση με  $\tau_d$ , η οποία μειώνεται κατά μήκος της ίνας (Καμπύλη (2)), και συνεπώς η τάση που

απαιτείται για την αποδέσμευση είναι ανεξάρτητη από το μήκος της ρωγμής που προκαλεί την αποδέσμευση. Ένα τέτοιο μοντέλο προτείνουν και οι Zhandarov et al. [65, 66, 64] το οποίο εκφράζει την μέγιστη αντοχή της διεπιφάνειας σε διάτμηση ως:

$$\tau_d = \frac{F_d \beta}{\pi 2 r_f} \coth \beta l_e + \tau_T \tanh \frac{\beta l_e}{2} \quad (38)$$

όπου

- $F_d$  το φορτίο απαιτούμενο για αποδέσμευση ίνας - μήτρας
- $l_e$  το μήκος της ίνας που είναι ακόσμη δεσμευμένο με τη μήτρα (embedded length)

και  $\beta$  και  $\tau_T$  δύο όροι, από τους οποίους ο πρώτος ονομάζεται παράμετρος διατμητικής υστέρησης (shear - lag parameter) και προσδιορίστηκε από τον Nayfeh [67] ως:

$$\beta^2 = \frac{2}{r_f^2 E_f E_m} \left[ \frac{E_f \nu_f + E_m \nu_m}{\frac{\nu_m}{4G_f} + \frac{1}{2G_m} \left( \frac{1}{\nu m} \ln \frac{1}{\nu_f} - 1 - \frac{\nu_f}{2} \right)} \right]$$

και  $\tau_T$  ένας όρος λόγω θερμικής συστολής ο οποίος ορίστηκε από τους Zhandarov et al. [65] ως:

$$\tau_T = \frac{\beta r_f E_f}{2} (\alpha_f - \alpha_m) \Delta T$$

Στις παραπάνω σχέσεις όπου εμφανίζεται ο δείκτης  $m$  αναφέρεται στις ιδιότητες της μήτρας του υλικού και ο δείκτης  $f$  αναφέρεται στις ιδιότητες των ινών. Έτσι είναι:

- $E_i$  το μέτρο ελαστικότητας του υλικού στην διαμήκη διεύθυνση
- $G_i$  το μέτρο διάτμησης του υλικού (shear modulus)
- $\nu_i$  το ογκομετρικό κλάσμα της φάσης  $i$  στο υλικό
- $r_f$  η διάμετρος της ίνας
- $\alpha_i$  ο συντελεστής θερμικής διαστολής του υλικού

### 3.2.2 Ελεγχόμενη από την ενέργεια

Στα μοντέλα που θεωρείται πως η αποδέσμευση ίνας - μήτρας εξαρτάται από μια κρίσιμη τιμή ενέργειας απελευθέρωσης  $G_c$  κατά τη δοκιμή αποδέσμευσης ίνας - μήτρας. Μόλις η ενέργεια απελευθέρωσης της ίνας φτάσει την κρίσιμη τιμή  $G_c$ , ξεκινάει η αποδέσμευση ίνας - μήτρας. Υπάρχει πληθώρα τέτοιων μαθηματικών μοντέλων, εκ των οποίων το πιο περιεκτικό ίσως είναι αυτό των Nairn et al. [68] το οποίο εκφράζει την ενέργεια απελευθέρωσης της διεπιφάνειας ως μια συνάρτηση του συντελεστή θερμικής διαστολής, του μήκους της ίνας εντός της ρητίνης, του φορτίου που ασκείται, της διαφοράς της θερμοκρασίας, καθώς και της γεωμετρίας του δείγματος και της διεπιφανειακής τριβής ίνας - μήτρας [64].



### 3.2.3 Άλλα μοντέλα

Πέραν των προαναφερθέντων μοντέλων, έχουν κατασκευαστεί και πολλά άλλα πιο περίπλοκα. Αναφορικά, ενδιαφέρον παρουσιάζει το μοντέλο της πίεσης πρόσφυσης ίνας - μήτρας, το οποίο προβλέπει με ακρίβεια τα αποτελέσματα σε δοκιμές microbond και pull-out. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο στη διεπιφάνεια ίνας - μήτρας δημιουργούνται κάθετες τάσεις οι οποίες οφείλονται σε διαμοριακές αλληλεπιδράσεις οξέως - βάσεις και van der Waals μεταξύ των δύο φάσεων, οι οποίες συμπεριλαμβάνονται στο μαθηματικό μοντέλο για να ληφθούν ακριβή αποτελέσματα [69]. Τέλος, υπάρχει πληθώρα μοντέλων τα οποία θεωρούν πως η έναρξη της αποδέσμευσης δεν είναι εντοπισμένη σε ένα συγκεκριμένο σημείο πάνω στην ίνα, αλλά υφίσταται μια περιοχή η οποία μπορεί να εκτείνεται κατά μήκος της ίνας [64, 70].

## 3.3 Τροποποίηση Διεπιφάνειας

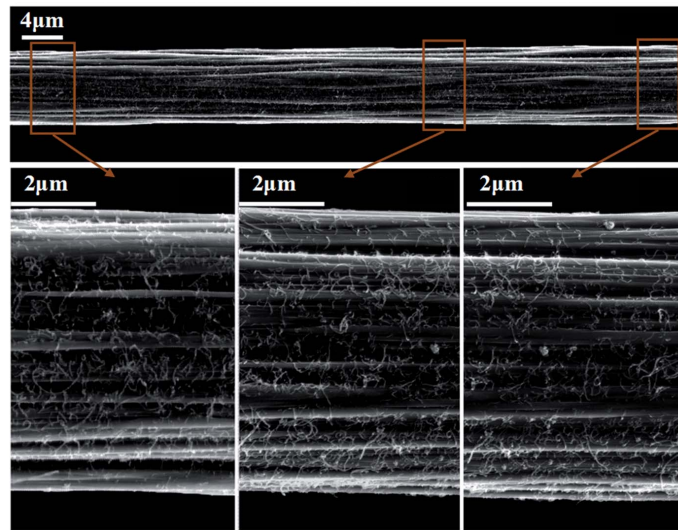
Φυσική συνέπεια των παραπάνω είναι η προσπάθεια βελτίωσης της IFSS με διάφορα μέσα, εκ των οποίων την πιο πολλά υποσχόμενη την αποτελεί η τροποποίηση της διεπιφάνειας ίνας - μήτρας. Η διαδικασία αυτή μπορεί να διαχωριστεί σε δύο κύριες κατεργασίες, στις οξειδωτικές και τις μη οξειδωτικές [71].

### 3.3.1 Οξειδωτικές κατεργασίες

Κατά τις οξειδωτικές κατεργασίες, χρησιμοποιείται ένας παράγοντας οξείδωσης με στόχο την βελτίωση της δραστηριότητας των δραστικών ομάδων στην επιφάνεια των ινών. Έτσι, βελτιώνονται τόσο οι φυσικές όσο και οι χημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ επιφάνειας ίνας - ρητίνης με αποτέλεσμα να βελτιώνονται οι ιδιότητες της διεπιφάνειας και κατ' επέκταση του σύνθετου υλικού στο σύνολό του. Η οξείδωση της επιφάνειας μπορεί να πραγματοποιηθεί με πληθώρα τρόπων. Σε αυτές περιλαμβάνεται η οξείδωση αέριας φάσης σε περιβάλλον αέρα, καθαρού οξυγόνου ή όζοντος, η οξείδωση υγρής φάσης με χρήση νιτρικού και θειικού οξέως, αμμωνίας, υπεροξειδίου του υδρογόνου, καυστικού νατρίου, υπερμαγγανικού καλίου καθώς και χλωρικών ή υποχλωρικών οξέων και πολλών άλλων μέσων. Τέλος, μπορεί να πραγματοποιηθεί και ανοδική οξείδωση με διαλύματα καυστικού νατρίου, ανθρακικού αμμωνίου, θειικού και νιτρικού οξέος ή οργανικών οξέων και τα άλατά τους ως ηλεκτρολύτες [71]. Αναφορικά, οι Fukunaga et al. με τη μέθοδο του micro-debonding μέτρησαν την βελτίωση της IFSS έπειτα από οξειδωτική επεξεργασία και ανοδική οξείδωση και παρατηρήθηκε αύξηση της τάξης του 148% και 216% αντίστοιχα [72]. Σε ανάλογα πειράματα ανοδικής οξείδωσης ινών άνθρακα, οι Huang et al. παρατήρησαν μια μέση αύξηση 20% της διατμητικής αντοχής της διεπιφάνειας του σύνθετου που μελετούσαν με τη μέθοδο του micro-debonding, με παράλληλη αύξηση της μηχανικής αντοχής των ινών και του σύνθετου υλικού στο σύνολό του [74].

### 3.3.2 Μη οξειδωτικές κατεργασίες

Μη οξειδωτικές ονομάζονται οι μέθοδοι κατά τις οποίες η ενίσχυση της αντοχής της διεπιφάνειας πραγματοποιείται με μη οξειδωτικές διεργασίες. Σε αυτές, ελέγχεται η γεωμετρία της



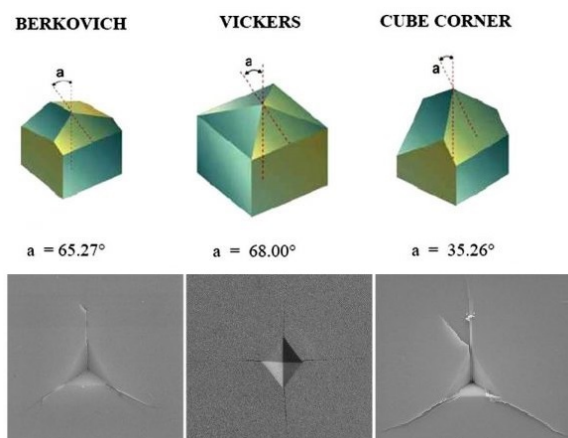
Σχήμα 3.6: Εικόνα από SEM που φαίνεται το grafting νανοσωλήνων άνθρακα στην επιφάνεια ίνας άνθρακα

[73]

επιφάνειας των ινών καθώς και η επιφανειακή τους ενέργεια με μεθόδους όπως επικάλυψη των ινών (coating), το grafting, δηλαδή την ανάπτυξη δραστικών ομάδων απευθείας στην επιφάνεια των ινών, η επιφανειακή επεξεργασία με πλάσμα. Με τις παραπάνω μεθόδους, το αδύναμο στρώμα στην επιφάνεια των ινών αφαιρείται σε μεγάλο βαθμό και αυξάνεται η τραχύτητα της επιφάνειας με αποτέλεσμα να αυξάνεται η επιφανειακή ενέργεια και να βελτιώνεται η πρόσφυση ίνας - μήτρας [71]. Αναφορικά για την περίπτωση του coating, οι Galan et al. παρατήρησαν μια μέγιστη αύξηση ίση με 228% στην IFSS με τη μέθοδο του single-fiber fragmentation test έπειτα από επικάλυψη των ινών άνθρακα με νανοημέτια  $ZnO$ , όταν τα νημάτια αυτά είχαν διάμετρο ίση με  $160\text{ nm}$  και μήκος  $1.1\ \mu\text{m}$  [75]. Στην περίπτωση του grafting, από τις σημαντικότερες μεθόδους αποτελεί το grafting νανοσωλήνων άνθρακα. Οι Peng et al. με απευθείας grafting νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) στην επιφάνεια ινών άνθρακα πέτυχαν 111% αύξηση στην IFSS, την οποία τη μέτρησαν μέσω δοκιμής micro-debonding. Το επιτυχές grafting που πέτυχαν οι παραπάνω ερευνητές παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.6, όπου και είναι εμφανείς οι νανοσωλήνες άνθρακα στην επιφάνεια της ίνας [73].

## 4 Νανοδιείσδυση

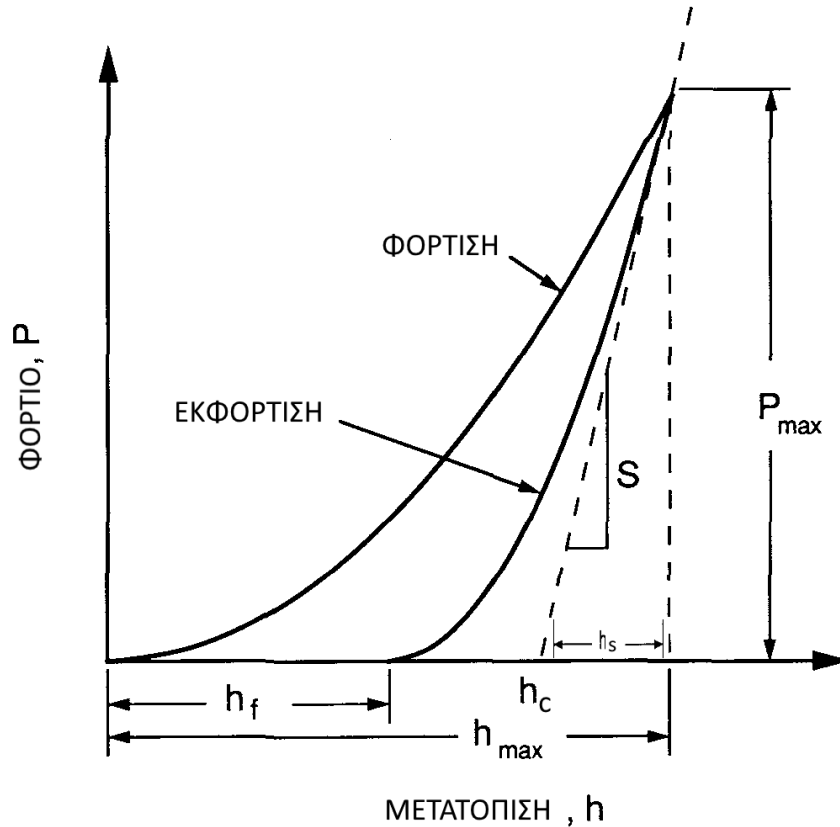
Η νανοδιείσδυση είναι μια τεχνική η οποία αναπτύχθηκε την δεκαετία του 1970 και επέτρεψε την μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών στην μικρο- και νάνο- κλίμακα [76]. Πλέον βρίσκει εκτενή εφαρμογή στην μέτρηση μηχανικών ιδιοτήτων πληθώρας υλικών, από λεπτά υμένα μέχρι και σύνθετα υλικά [76, 77]. Το δείγμα εισάγεται στον εντυπωτή, όπου και του ασκείται φορτίο από κορυφή εντυπωτή συγκεκριμένης γεωμετρίας μέχρι τη δημιουργία αποτυπώματος. Κατά την διαδικασία αυτή, το δοκίμιο υφίσταται ταυτόχρονα ελαστική και πλαστική παραμόρφωση και παράλληλα μετράται με μεγάλη ακρίβεια η δύναμη που ασκείται καθώς και το βάθος διείσδυσης του εντυπωτή [78]. Ο εντυπωτής θα συνεχίσει να ασκεί δύναμη στο δείγμα μέχρι την προκαθορισμένη τιμή που έχει οριστεί από τον χειριστή και μετράται το βάθος του αποτυπώματος. Το μοντέλο με το οποίο ασκείται δύναμη μπορεί να είναι είτε μονοκυκλικό είτε πολυκυκλικό, όπου και ασκούνται κύκλοι αυξανόμενου μέγιστου φορτίου σύμφωνα με προκαθορισμένο μοντέλο και λαμβάνονται καμπύλες φόρτισης-μετατόπισης[37]. Υπάρχει πληθώρα γεωμετριών των κορυφών του εντυπωτή, αλλά χρησιμοποιούνται κυρίως εντυπωτές γεωμετρίας Berkovich ή κορυφής κύβου. Η κορυφή Berkovich είναι μια πυραμίδα τριών πλευρών, οι οποίες βρίσκονται σε γωνία  $65.3^\circ$  σε σχέση με τον κάθετο άξονα της νανοδιείσδυσης και μοιάζει αρκετά με τον εντυπωτή γεωμετρίας Vickers που βρίσκει χρήση στην παραδοσιακή διείσδυση σκληρότητας (hardness indentation) [78]. Οι γεωμετρίες αυτές και τα αντίστοιχα αποτυπώματά τους παρουσιάζονται σχηματικά στο Σχήμα 4.1. Η εξαιρετική χρησιμότητα της νανοδιείσδυσης



Σχήμα 4.1: Γεωμετρίες κορυφής εντυπωτή και τα αντίστοιχα αποτυπώματά τους [79]

στον τομέα της μελέτης της αντοχής των υλικών έγκειται στο γεγονός ότι μέσω αυτής είναι δυνατόν να γίνει χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας ίνας/μήτρας και να μετρηθεί η αντοχή αυτής σε διάτμηση (Interfacial Shear Strength, IFSS). Αυτό πραγματοποιείται είτε μέσω νανοδιείσδυσης στοχευμένα στην διατομή μιας ίνας του σύνθετου υλικού, όπου και ασκείται φορτίο στην ίνα μέχρι να πραγματοποιηθεί αποδέσμευση ίνας-μήτρας, είτε με νανοδιείσδυση σε πλέγμα, όπου και μελετάται η αντοχή της διεπιφάνειας στο σύνολό της [77]. Μια τυπική μονοκυκλική καμπύλη

φόρτισης-αποφόρτισης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2: Στο διάγραμμα παρατηρούνται τα εξής



Σχήμα 4.2: Τυπική μονοκυκλική καμπύλη φόρτισης-αποφόρτισης νανοδιείσδυσης.

μεγέθη:

- $P_{max}$ , το μέγιστο εφαρμοζόμενο φορτίο
- $h_{max}$ , το μέγιστο βάθος διείσδυσης της κορυφής του εντυπωτή
- $h_f$ , το τελικό παραμένον βάθος διείσδυσης στο υλικό μετά την αποφόρτιση
- $h_c$ , το βάθος επαφής υλικού και κορυφής εντυπωτή μετά την αποφόρτιση
- $h_e$ , η ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος κατά την αποφόρτιση
- $h_s$ , η ελαστική μετατόπιση της επιφάνειας του δείγματος πάνω από την περιοχή της επαφής
- $S$ , η ακαμψία (stiffness) του υλικού

Η ακαμψία του υλικού υπολογίζεται από τη σχέση:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (39)$$

δηλαδή είναι η κλίση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης αποφόρτισης. Μέσω της ακαμψίας μπορεί να προσδιοριστεί το μέτρο ελαστικότητας, καθώς και η σκληρότητα του μελετούμενου

υλικού. Όσον αφορά τη σκληρότητα, αυτή υπολογίζεται από τον τύπο:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (40)$$

όπου  $A$  η επιφάνεια επαφής. Ο υπολογισμός του μέτρου ελαστικότητας εξαρτάται από τη γεωμετρία της κορυφής του εντυπωτή και θα αναλυθεί στη συνέχεια. Η πλαστικότητα, δηλαδή το ποσό ενέργειας που απομένει στο προς μέτρηση υλικό μετά τη νανοδιείσδυσης αντιπροσωπεύεται από το εμβαδό που περικλείει η καμπύλη φόρτισης αποφόρτισης προς το συνολικό έργο που απαιτήθηκε για την παραμόρφωση του υλικού. Επί της ουσίας η πλαστικότητα σχετίζεται το έργο που δαπανάται για την πλαστική παραμόρφωση του υλικού. Στο Σχήμα 4.3 το  $A_p$  αντιπροσωπεύει το έργο της ελαστικής παραμόρφωσης, ενώ το  $A_e$  το έργο της ελαστικής παραμόρφωσης. Το μέγεθος  $A_t = A_p + A_e$  αντιπροσωπεύει το συνολικό έργο που δαπανήθηκε για το σύνολο της παραμόρφωσης του υλικού. Συνεπώς, η πλαστικότητα ορίζεται ως [80]:

$$\delta_\alpha = \frac{A_p}{A_p + A_e} = \frac{A_p}{A_t} \quad (41)$$

## 4.1 Μέθοδος Oliver-Pharr

Η πιο ευρέως διαδεδομένη μέθοδος για τον προσδιορισμό των μηχανικών ιδιοτήτων ενός υλικού μέσω νανοδιείσδυσης, είναι αυτή που αναπτύχθηκε από τους Oliver και Pharr και έχει πλέον ενσωματωθεί στο πρότυπο ISO 14577:2002 για τις νανοδιεισδύσεις [81, 82, 83].

### 4.1.1 Εντυπωτές Αξονικής Συμμετρίας

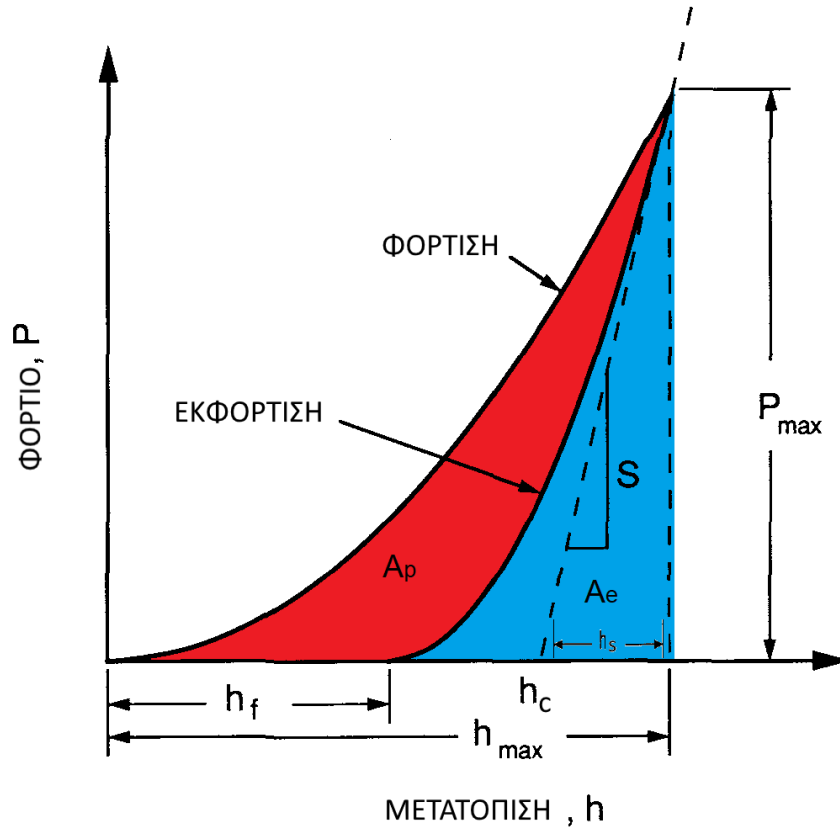
Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται νανοδιείσδυση με κωνική ή πυραμιδική κορυφή nanoindenter κατά τη μέγιστη φόρτιση και το προκύπτον αποτύπωμα με βάση το μοντέλο Oliver-Pharr.

Από το βάθος διείσδυσης ( $h$ ), δηλαδή την μετατόπιση που παρουσιάζει η επιφάνεια του δείγματος κατά την διείσδυση, μπορεί να υπολογιστεί η παραμόρφωση του δείγματος. Αν θεωρηθεί πως η κορυφή του εντυπωτή δεν παρουσιάζει παραμόρφωση, το μέγιστο βάθος διείσδυσης ( $h_{max}$ ) εξαρτάται αποκλειστικά από το άθροισμα της ελαστικής ( $h_e$ ) και της πλαστικής ( $h_p$ ) παραμόρφωσης του δείγματος.

$$h_{max} = h_e + h_p \quad (42)$$

Από την επιφάνεια του αποτυπώματος είναι δυνατόν να προκύψουν συγκρίσιμα αποτελέσματα σκληρότητας με αυτά που προκύπτουν από παραδοσιακές μεθόδους μέτρησης. Για να γίνει αυτό, γίνονται οι εξής παραδοχές [81, 84, 85]:

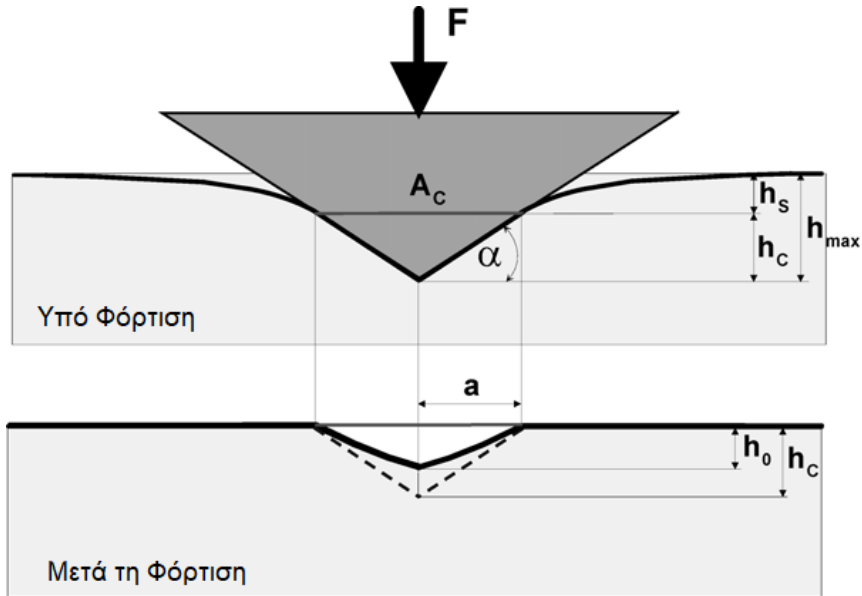
- Οι ελαστικές και οι πλαστικές παραμορφώσεις είναι ανεξάρτητες, δηλαδή η μια δεν επηρεάζει την άλλη. Πάνω από την περιοχή επαφής η ελαστική παραμόρφωση είναι παντού ίδια, αναξαρτήτως πλαστικής παραμόρφωσης. Το μέτρο ελαστικότητας ( $E$ ) είναι σταθερό σε όλες τις περιοχές, παραμορφωμένες και μή.



Σχήμα 4.3: Απεικόνιση του έργου ελαστικής και πλαστικής παραμόρφωσης.

- Η επιφάνεια επαφής κατά το μέγιστο φορτίο ταυτίζεται με την επιφάνεια του αποτυπώματος μετά την αποφόρτιση. Ως συνέπεια, δεν υπάρχει ελαστική αποκατάσταση στο επίπεδο επαφής ( $h_c = h_0$ ) και το μέγεθος του αποτυπώματος παραμένει σταθερό μετά την αφαίρεση του φορτίου.
- Ο εντυπωτής δεν παραμορφώνεται.
- Η τραχύτητα της επιφάνειας, καθώς και τα φαινόμενα συσσώρευσης ή πλαστικής βύθισης θεωρούνται αμελητέα.

Έτσι, με γνώση της γεωμετρίας του εντυπωτή είναι δυνατόν κανείς να προσδιορίσει την επιφάνεια του προκύπτοντος αποτυπώματος ( $A$ ) μέσω του μέγιστου βάρους διείδυσης ( $h_c$ ), αν είναι γνωστή η παραμόρφωση πάνω από την περιοχή επαφής ( $h_s$ ) [81, 86]. Με τροποποίηση των μοντέλων των Hertz και Boussinesq, ο Sneddon κατέληξε σε μια έκφραση του φορτίου ( $P$ ) συναρτήσει της μετατόπισης ( $h$ ) για κορυφές εντυπωτή αξονικής συμμετρίας. Βασική προϋπόθεση των σχέσεων αυτών είναι η γεωμετρία της κορυφής του εντυπωτή να μπορεί να περιγραφεί ως στερεό εκ περιστροφής μιας ομαλής συνάρτησης, ενώ παράλληλα θεωρείται πως η περιοχή επαφής είναι αρχικόντως μικρή σε σύγκριση με τις διαστάσεις του υλικού [87]. Στην περίπτωση κορυφής κυλινδρικής γεωμετρίας και ακτίνας  $a$  καθώς και για κώνο γωνίας  $\phi$  προκύπτουν



Σχήμα 4.4: Σχηματική διατομή γεωμετρίας που υφίσταται ελαστοπλαστική παραμόρφωση με κωνικό (ή πυραμιδικό) εντυπωτή υπό φόρτιση και μετά από τη φόρτιση.

[84]

αντίστοιχα οι εξισώσεις:

$$P = \frac{4\mu\alpha}{1-\nu}h \quad (43)$$

και

$$P = \frac{4\mu \cot(\phi)}{\pi(1-\nu)}h^2 \quad (44)$$

όπου

- $P$  το φορτίο που ασκείται
- $h$  η μετατόπιση της κορυφής του εντυπωτή
- $\mu$  το μέτρο διάτμησης (shear modulus)
- $\nu$  ο λόγος Poisson

Από τις αναλυτικές σχέσεις του Sneddon γίνεται ο προσδιορισμός της ελαστικής παραμόρφωσης πάνω από την περιοχή επαφής ( $h_s$ ). Για κώνο, για παράδειγμα, είναι [81, 84]:

$$W(r) = \begin{cases} \left(\frac{\pi}{2} - \frac{r}{2}\right) \arctan(\alpha) & , r \leq \alpha \\ \frac{-2h}{\pi\alpha} \left(\alpha \arcsin\left(\frac{\alpha}{r} - r + \sqrt{r^2 - \alpha^2}\right)\right) & , r > \alpha \end{cases} \quad (45)$$

και από την παραπάνω εξίσωση, θέτοντας  $r = 0$  για το κέντρο του εντυπωτή και  $r = a$  για τις άκρες του εντυπωτή, προκύπτει πως

$$\frac{h_s}{h_{max,e}} = 1 - 2\pi \quad (46)$$

Γενικεύοντας, ο λόγος αυτός μπορεί να προσδιοριστεί για όλα τα στερεά εκ περιστροφής στα οποία είναι γνωστές οι αναλυτικές σχέσεις για την ελαστική παραμόρφωση. Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται ενδεικτικά τιμές για τις πιο συχνές γεωμετρίες κορυφών εντυπωτή αξονικής συμμετρίας. Θεωρώντας πως η συνάρτηση επαφής είναι γνωστή, η σκληρότητα μπορεί να υπο-

Γεωμετρία κορυφής	$h_s/h_{max}$
Επίπεδης κορυφής (Flat punch)	1
Σφαίρα	0.5
Κώνος	$1 - 2\pi \simeq 0.3634$

Πίνακας 1: Σύγκριση λόγου  $h_s/h_{max}$  για διάφορες γεωμετρίες κορυφών εντυπωτή αξονικής συμμετρίας.

[84]

λογιστεί σύμφωνα με την Εξίσωση 40, όπου για  $A$  τίθεται το  $A_c = f(h_c)$ . Ως ακαμψία επαφής (contact stiffness,  $\mathbf{S}$ ) ορίζεται η τιμή της πρώτης παραγώγου του φορτίου ως προς το βάθος διείσδυσης, στο μέγιστο βάθος διείσδυσης, δηλαδή:

$$\mathbf{S} = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h=h_{max}} \quad (47)$$

Από τις αναλυτικές εξισώσεις φορτίου-μετατόπισης των Sneddon et al. και για άκαμπτους εντυπωτές αξονικής συμμετρίας, οι Oliver και Pharr κατέληξαν στη σχέση:

$$\mathbf{S} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} \frac{E}{1 - \nu^2} \quad (48)$$

Η παραπάνω σχέση βασίζεται στην παραδοχή ότι ο εντυπωτής είναι άκαμπτος, γεγονός μη αντιπροσωπευτικό της πραγματικότητας. Αν θεωρηθεί πως ο εντυπωτής παραμορφώνεται ελαστικά και από τη σχέση της θεωρίας της ελαστικότητας από την οποία δίνεται ο λόγος των παραμορφώσεων στη διεύθυνση εφαρμογής της δύναμης δύο σωμάτων αυθαίρετου σχήματος, των οποίων η επιφάνεια επαφής είναι κάθετη στη διεύθυνση της δύναμης [84]:

$$\frac{w_i}{w_s} = \frac{(1 - \nu_i^2)E_s}{(1 - \nu_s^2)E_i} \quad (49)$$

όπου

- $E$  το μέτρο ελαστικότητας



- $\nu_i$  ο λόγος Poisson του εντυπωτή (indenter)
- $\nu_s$  ο λόγος Poisson του δείγματος (sample)

τότε με βάση την παραπάνω σχέση ορίζεται το σύνθετο μέτρο ελαστικότητας ( $E_r$ , reduced modulus) ως [81, 84, 88]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \quad (50)$$

και η Εξίσωση 48 γίνεται:

$$\mathbf{S} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{A_c} E_r \quad (51)$$

ή λύνοντας ως προς  $E_r$ :

$$E_r = \mathbf{S} \sqrt{\frac{\pi}{4A_c}} \quad (52)$$

Οι Oliver και Pharr στη συνέχεια παρατήρησαν ότι για εντυπωτές στους οποίους η σχέση φορτίου-μετατόπισης ήταν του τύπου  $P = \alpha h^m$ , όπως κωνικοί ή κυλινδρικοί ισχυεί πως:

$$\frac{P}{S} = \frac{P}{\frac{dP}{dh}} = \frac{\alpha h^m}{\alpha m h^{m-1}} = \frac{h}{m} \quad (53)$$

Η παραπάνω σχέση αφορά μόνο τις ελαστικές παραμορφώσεις, οπότε:

$$\frac{P_{max}}{S_{max}} = \frac{h_{max,e}}{m} \quad (54)$$

Ορίζοντας έναν παράγοντα  $\epsilon$  ως:

$$\epsilon = m \frac{h_s}{h_{max,e}} \quad (55)$$

και επειδή ισχύει πως  $h_{max} = h_c + h_s$  (βλ. Σχήμα 4.2), προκύπτει πως:

$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S_{max}} \quad (56)$$

#### 4.1.2 Εντυπωτές μη αξονικής συμμετρίας

Στην πράξη, συνήθως χρησιμοποιούνται εντυπωτές μη αξονικής συμμετρίας. Κλασικό παράδειγμα τέτοιου εντυπωτή είναι ο εντυπωτής γεωμετρίας Berkovich, λόγω της μεγάλης ευκολίας κατασκευής του σε σύγκριση με άλλες γεωμετρίες, όπως της γεωμετρίας του εντυπωτή Vickers, ο οποίος χρησιμοποιείται παραδοσιακά στην κλασική σκληρομέτρηση. Εκτός από την ευκολία κατασκευής της, η γεωμετρία Berkovich παρουσιάζει τον ίδιο λόγο επιφάνειας προς βάθος διεύθυνσης με τη Vickers, γεγονός που καθιστά τα αποτελέσματά της συγκρίσιμα με αυτά της Vickers [84]. Δεν έχει αποδειχθεί ακόμα μαθηματικά αν η μέθοδος Oliver-Pharr ισχύει για εντυπωτές μη αξονικής συμμετρίας. Έχουν γίνει προσπάθειες, όμως, της προσαρμογής της μεθόδου αυτής σε τέτοιες γεωμετρίες μέσω αριθμητικών προσομοιώσεων ή προσομοιώσεων με

τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων για πλήρως ελαστική επαφή. Πρώτη και κυριότερη μελέτη ήταν αυτή του King [89], ο οποίος κατέληξε μέσω αριθμητικής ανάλυσης στη σχέση:

$$S = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta \sqrt{A_c} E_r \quad (57)$$

όπου επί της ουσία είναι η Εξίσωση 48 στην οποία έχει εισαχθεί ένας παράγοντας διόρθωσης  $\beta$  για να αντισταθμιστούν οι αποκλίσεις από τη θεωρία των εντυπωτών αξονικής συμμετρίας. Τιμές για την σταθερά  $\beta$  εξάχθησαν από επόμενες μελέτες και παρουσιάζονται για διάφορες γεωμετρίες στον Πίνακα 2 [84, 88, 90].

Γεωμετρία Εντυπωτή	$\beta$
Επίπεδος (Flat Punch)	1.0340
Κυβικής γωνίας (Cube Corner)	1.097
Berkovich	1.055
Τριγωνικής Επαφής (Triangular Punch)	1.034
Πυραμιδικός	1.141

Πίνακας 2: Τιμές σταθεράς  $\beta$  για διάφορες γεωμετρίες εντυπωτών

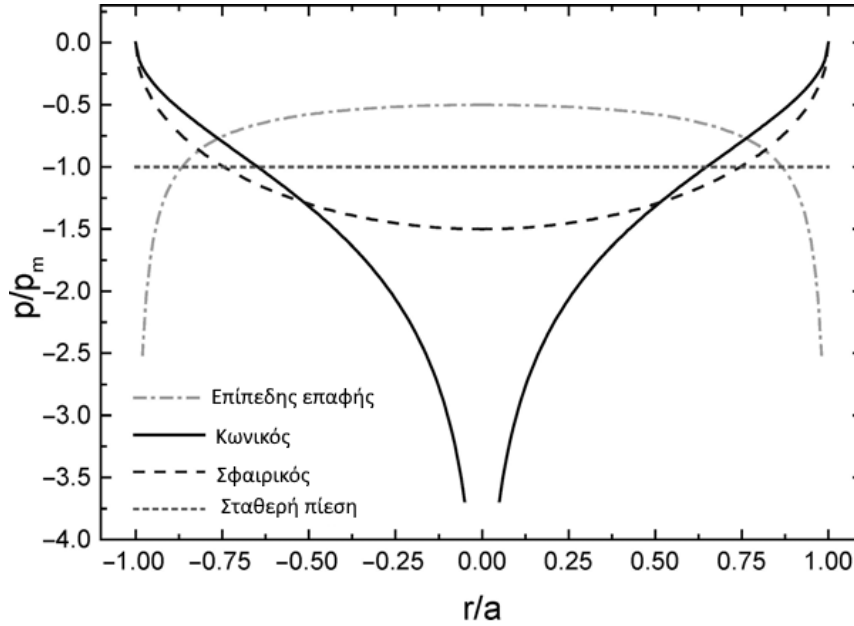
#### 4.1.3 Ελαστοπλαστική Θεώρηση

Μέχρι στιγμής θεωρήθηκε πως το δείγμα υφίσταται μόνο ελαστική παραμόρφωση. Αυτό, βέβαια, δεν ισχύει στην πραγματικότητα. Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζονται διάφορα προφίλ πίεσης στην επιφάνεια επαφής για διάφορες γεωμετρίες κορυφής εντυπωτή. Χαρακτηριστικά, για κωνικό εντυπωτή, η πίεση στο κέντρο επαφής γίνεται άπειρη, ενώ για επίπεδο εντυπωτή η πίεση απειρίζεται στις άκρες της επαφής. Προφανώς, τα υλικά που μελετώνται δεν είναι ανθεκτικά σε τέτοιες πιέσεις, οπότε παραμορφώνονται πλαστικά. Οι Oliver και Pharr έδειξαν πως η καμπύλη αποφόρτισης σε τέτοιες διεισδύσεις μπορεί να περιγραφεί από μια εκθετική συνάρτηση της μορφής:

$$P = K(h - h_0)^m \quad (58)$$

Ο προσδιορισμός του εκθέτη  $m$  γίνεται πειραματικά και οι τιμές του κυμαίνονται σε τιμές από 1.2 – 1.6 [81, 84] Στην προσαρμογή (fitting) των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν διαφορετικές τιμές του παράγοντα  $\epsilon$  (βλ. Εξίσωση 55). Συγκεκριμένα, για εντυπωτές γεωμετρίας Berkovich, οι Oliver και Pharr είδαν βέλτιστα αποτελέσματα για τιμή  $\epsilon = 0.75$ . Συνεπώς, το πρότυπο ISO 14577 προτείνει τιμή  $\epsilon = 0.75$  για νανοδιεισδύσεις με εντυπωτές γεωμετρίας Vickers και Berkovich. Παρόλα αυτά, η προσέγγιση αυτή δεν είναι πάντα ακριβής καθώς ανάλογα με το υλικό, μπορεί οι αποκλίσεις να είναι σημαντικές. Οι Woigard et al. προτείνουν την παρακάτω συνάρτηση για τον υπολογισμό του  $\epsilon$ , η οποία εξαρτάται αποκλειστικά από τη τιμή του  $m$  [91]:

$$\epsilon(m) = m \left[ 1 - \frac{2(m-1)\Gamma\left(\frac{m}{2(m-1)}\right)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\frac{1}{2(m-1)}\right)} \right] \quad (59)$$



Σχήμα 4.5: Σύγκριση προφίλ πίεσης στην επιφάνεια επαφής για διάφορες γεωμετρίες κορυφής εντυπωτή. Η σύγκριση πραγματοποιήθηκε για ίσες ακτίνες επαφής [84]

όπου

- $m$  η σταθερά που προκύπτει από προσαρμογή των δεδομένων της καμπύλης αποφόρτισης.
- $\Gamma$  η συνάρτηση  $\Gamma(z) = \int_0^\infty x^{z-1} e^{-x} dx$

Τέλος, για τον υπολογισμό της σκληρότητας χρησιμοποιείται ο τύπος:

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (60)$$

Ο τύπος αυτός επί της ουσίας είναι η Εξίσωση 40, όπου η επιφάνεια  $A$  έχει αντικατασταθεί από την εξίσωση που συσχετίζει την επιφάνεια του αποτυπώματος με το βάθος διείσδυσης. Συγκεκριμένα, για γεωμετρία Berkovich οι Oliver και Pharr προτείνουν μία εξίσωση της μορφής:

$$A_c = 24.5h_c^2 + \sum_{i=1}^8 C_i h_c^{(1/2)^{i-1}} \quad (61)$$

όπου  $C_i$  σταθερές οι οποίες διορθώνουν την απόκλιση του εκάστοτε εντυπωτή από την ιδανικότητα λόγω φθοράς και προσδιορίζονται από fitting σε πειραματικά δεδομένα [81]. Για ιδανικό εντυπωτή Berkovich λοιπόν, ο οποίος δεν έχει υποστεί φθορές και άρα  $C_i = 0$ , ο συνδυασμός των παραπάνω εξισώσεων δίνει τον τύπο:

$$H = \frac{P_{max}}{24.5(h - \epsilon \frac{P_{max}}{S})^2} \quad (62)$$

Υλικό	$m$	Συντελεστής Συσχέτισης ( $r$ )
Αργίλιο (Aluminum)	1.38	0.999938
Χαλαζίας (Quartz)	1.43	0.999985
Γυαλί (Soda-lime glass)	1.37	0.999997
Ζαφείρι (Sapphire)	1.47	0.999998
Τήγμα πυριτίας (Fused silica)	1.25	0.999997
Βολφράμιο (Tungsten)	1.51	0.999986

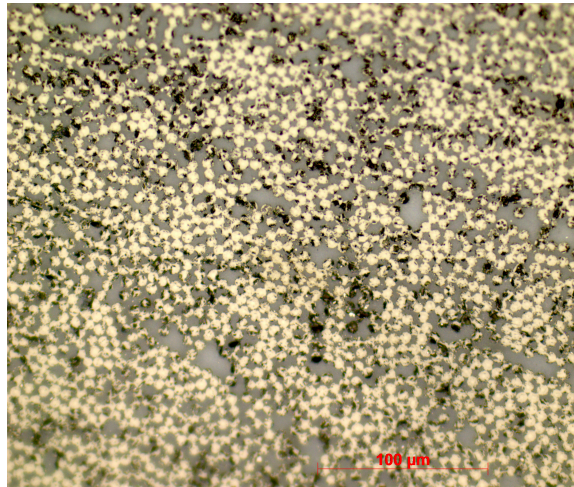
Πίνακας 3: Τιμές του εκθέτη  $m$  για διάφορα υλικά και ο συντελεστής συσχέτισης τους σε πειραματικά δεδομένα, όταν αυτά πραγματοποιήθηκαν με κορυφή Berkovich [81]

ενώ το μέτρο ελαστικότητας υπολογίζεται από την Εξίσωση 57.

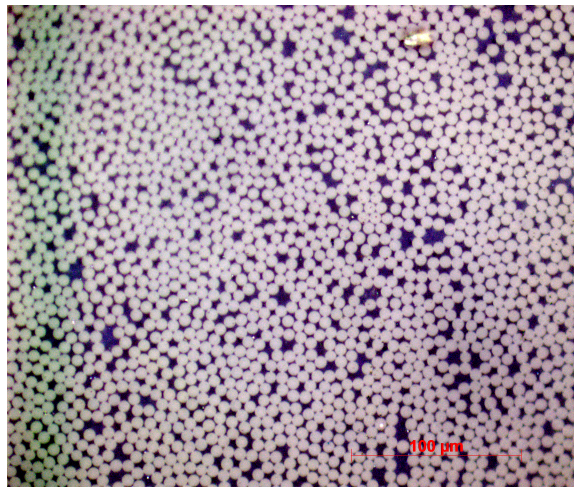
## 4.2 Προετοιμασία δείγματος

Από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές προετοιμασίας δειγμάτων για μικροσκοπική εξέταση είναι η μηχανική προετοιμασία μέσω λείανσης και στίλβωσης. Κατά την διάρκεια αυτών των διεργασιών, υλικό εκτρίβεται σταδιακά από την προς εξέταση επιφάνεια με στόχο την εμφάνιση της δομής του υλικού ή μέχρι να είναι κατάλληλη η επιφάνεια για τον εκάστοτε έλεγχο. Η λείανση είναι η πρώτη διεργασία που πραγματοποιείται για την αφαίρεση υλικού από την προς εξέταση επιφάνεια. Αυτό πραγματοποιείται κάνοντας χρήση λειαντικών μέσων, όπως δίσκους με αιχμηρά σωματίδια  $SiC$  συγκεκριμένης κοκκομετρίας και ο στόχος είναι η δημιουργία μιας λείας επίπεδης επιφάνειας με ελάχιστες ατέλειες, η οποία είναι δυνατόν να αφαιρεθεί κατά την στίλβωση. Για να πραγματοποιηθεί αυτό, η λείανση αρχικά πραγματοποιείται με δίσκους με κόκκους μεγάλου μεγέθους και προοδευτικά χρησιμοποιούνται δίσκοι με λεπτότερη κοκκομετρία. Το μέγεθος κόκκων χαρακτηρίζεται από ένα νούμερο σύμφωνα με πρότυπα της FEPA, το οποίο όσο αυξάνεται τόσο μειώνεται το μέγεθος των κόκκων. Η λείανση χωρίζεται σε δύο τύπους, την επίπεδη λείανση (PG, Plane Grinding) και την λεπτή λείανση (FG, Fine Grinding). Στην πρώτη, στόχος είναι η εκκαθάριση της προς εξέταση επιφάνειας από ατέλειες που έχουν προκύψει από τυχόν προηγούμενες διεργασίες και εξασφαλίζει την ομοιότητα όλων των δειγμάτων ασχέτως αρχικών συνθηκών. Έτσι, στο τέλος της PG λαμβάνονται όμοια δείγματα με επίπεδες επιφάνειες οι οποίες μπορούν στην συνέχεια να επεξεργαστούν περαιτέρω. Με το πέρας της επίπεδης λείανσης, τα δοκίμια υποβάλλονται σε λεπτή λείανση, κατά την οποία χρησιμοποιούνται λειαντικά μέσα με μικρό μέγεθος κόκκων, μερικές φορές σε συνδυασμό με διαλύματα διαμαντιών, και η προκύπτουσα επιφάνεια είναι έτοιμη για στίλβωση καθώς πλέον τα δείγματα είναι πρακτικά πλήρως επίπεδα. Η στίλβωση χωρίζεται σε δύο κύριες κατηγορίες, σε στίλβωση με διαμάντια (Diamond Polishing) και σε στίλβωση με οξειδία (Oxide Polishing). Στην πρώτη, σε “πανιά”  $SiC$  μικρών κόκκων (1 ή 3  $\mu m$ ) χρησιμοποιείται και διάλυμα διαμαντιών αντίστοιχου μεγέθους κόκκων ώστε να εξαλειφθούν όλες οι τυχόν γρατζουνιές και δυσμορφίες της επιφάνειας που είχαν δημιουργηθεί κατά την λείανση, με αποτέλεσμα να

λαμβάνονται επιφάνειες με πλήρως εκτεθειμένη την δομή του υλικού οι οποίες είναι απολύτως λείες και η επιφανειακή τραχύτητα τείνει στο 0. Παρόμοια αποτελέσματα λαμβάνονται και στην στίλβωση με οξείδια, όμως η διαφορά σε αυτή την περίπτωση έγκειται στο στίλβωτικό μέσο που χρησιμοποιείται, το οποίο είναι κολλοειδής silica υψηλού pH ( 9,8) και πολύ μικρού μεγέθους κόκκων ( 0,04 μm). Η στίλβωση με οξείδια μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο όταν το υλικό είναι μαλακό και ελατό, ενώ η στίλβωση με διαμάντια βρίσκει χρήση σε όλα τα είδη υλικών λόγω της σκληρότητας των διαμαντιών [92, 93]. Παρουσιάζονται εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο δύο δειγμάτων. Στο Σχήμα 4.6 φαίνεται ένα δοκίμιο στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί μόνο λείανση και έχει αποτύχει η προετοιμασία του δείγματος, και ένα στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί και λείανση και στίλβωση με αποτέλεσμα την επιτυχή προετοιμασία του δείγματος.



(α') Εικόνα σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες άνθρακα σε μεγέθυνση  $\times 50$  από οπτικό μικροσκόπιο μετά από λείανση. Οι ίνες (λευκό-μπέζ χρώμα) φαίνεται ότι επικαλύπτονται ακόμη από ρητίνη και δεν είναι εμφανής η πλήρης διατομή τους. Η προετοιμασία του δείγματος έχει αποτύχει.



(β') Εικόνα σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες άνθρακα σε μεγέθυνση  $\times 50$  από οπτικό μικροσκόπιο μετά από λείανση και στίλβωση. Οι ίνες (λευκό-μπέζ χρώμα) έχουν αποκαλυφθεί πλήρως και φαίνεται ξεκάθαρα η δομή του υλικού. Η προετοιμασία του δείγματος είναι επιτυχής.

Σχήμα 4.6: Σύγκριση επιτυχημένης-αποτυχημένης προετοιμασίας.



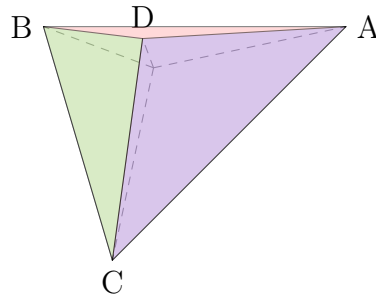
## 5 Πειραματική μελέτη και αποτελέσματα

### 5.1 Διάταξη

Η διάταξη στην οποία εκπονήθηκαν τα πειράματα νανοδιείσδυσης είναι η διάταξη Tribolab<sup>®</sup> της εταιρείας Hysitron. Συγκεκριμένα, το όργανο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Hysitron TI-980, το οποίο παρουσιάζει υψηλή διακριτική ικανότητα στη μετατόπιση της κορυφής του nanoindenter (της τάξης των 0.04 nm), ενώ φτάνει σε μέγιστα εφαρμοζόμενα φορτία και βάθη διείσδυσης των τάξεων των 35mN και 5 μm αντίστοιχα. Για να πραγματοποιηθεί μέτρηση, τα δείγματα στερεώνονται πάνω σε κινούμενη τράπεζα, η κίνηση της οποίας ελέγχεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Στη συνέχεια, πάνω από το δείγμα φέρεται ηλεκτρονικά η στήλη στην οποία βρίσκεται η κορυφή του εντυπωτή. Σε αυτό το στάδιο, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Probe Microscopy - SPM) μεγέθους σάρωσης από 10 - 20 μm με ρυθμό σάρωσης 1-2 Hz και να προσδιοριστεί το βέλτιστο σημείο διείσδυσης. Η κίνηση του εντυπωτή καθορίζεται από ένα πηνίο, το οποίο ενεργοποιείται από AC ρεύμα, ενώ όταν η κορυφή του βρεθεί πάνω από το προκαθορισμένο σημείο στο δείγμα όπου θα πραγματοποιηθεί η μέτρηση, εφαρμόζεται φορτίο στο δείγμα ανάλογα με το ρεύμα φόρτισης του πηνίου, σύμφωνα με τις επιλεγμένες συνθήκες εκτέλεσης του πειράματος. Το βάθος διείσδυσης της κορυφής του εντυπωτή προσδιορίζεται από ένα χωρητικό αισθητήρα μετατόπισης, ο οποίος συνδέεται με έναν άλλον αισθητήρα, ο οποίος μετατρέπει το αναλογικό σήμα σε ψηφιακό και μέσω ενός βολτόμετρου λαμβάνεται το σήμα από τον υπολογιστή. Επιπλέον, το φορτίο που ασκείται από την κορυφή του εντυπωτή καταγράφεται από ανιχνευτή ρεύματος, ο οποίος επί της ουσίας καταγράφει το ρεύμα φόρτισης του πηνίου της στήλης του εντυπωτή. Το σήμα αυτό ψηφιοποιείται μέσω ψηφιακού βολτόμετρου και λαμβάνεται και αυτό με τη σειρά του στον ηλεκτρονικό υπολογιστή. Από αυτά τα σήματα και τις συνθήκες του πειράματος που είχαν οριστεί και μέσω των πακέτων προγραμμάτων του οργάνου λαμβάνονται τιμές για τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού. Η κορυφή του εντυπωτή, που βρίσκεται στο κάτω ελεύθερο άκρο της στήλης είναι κατά κανόνα ένα διαμάντι με χαρακτηριστική γεωμετρία. Στην περίπτωση του παρόντος πειράματος χρησιμοποιήθηκε κορυφή γεωμετρίας Berkovich, η οποία είναι μια πυραμίδα τριών επιπέδων που διαθέτει τα εξής χαρακτηριστικά:

- Προβαλλόμενη επιφάνεια  $A_c \simeq 24.5 \cdot h_c^2$
- Γωνία κεντρικού άξονα ίση με  $65.3^\circ$
- Ισοδύναμη κωνική γωνία ίση με  $70.32^\circ$
- Καμπυλότητα 120 nm

Σχηματικά, η κορυφή Berkovich παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.1. Να σημειωθεί ότι ενώ αυτή η γεωμετρία είναι ίσως η πιο κοινή, ανάλογα με το είδος του προς μέτρηση υλικού μπορούν να τοποθετηθούν και κορυφές με άλλη γεωμετρία, όπως cube corner, Vickers, flat-punch, σφαιρική καθώς και πολλές άλλες.



Σχήμα 5.1: Γεωμετρία κορυφής Berkovich

## 5.2 Διαδικασία

Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν εμπορικά σύνθετα υλικά μορφής ράβδου διαμέτρου 12 και 6 mm, ενισχυμένα με UD (UD: Unidirectional) ίνες άνθρακα τύπου T700s της εταιρείας Toray (rod S12 και S6) αντίστοιχα. Οι αρχικές ράβδοι κόπηκαν σε επιμέρους δοκίμια πάχους περίπου 2mm μέσω υδροκοπής. Στη συνέχεια, τα δοκίμια ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες, οι οποίοι πληρώθηκαν με 10ml απεσταγμένου νερού και σφραγίστηκαν. Στη συνέχεια, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 80°C ώστε να πραγματοποιηθεί υδροθερμική γήρανση.

Για να μετρηθεί η υδαταπορρόφηση των δειγμάτων, πραγματοποιείται δειγματοληψία ανα 5 ημέρες και τα δοκίμια αρχικά σκουπίζονται με απορροφητικό χαρτί και στη συνέχεια ζυγίζονται. Η απορροφημένη υγρασία υπολογίζεται από τον τύπο:

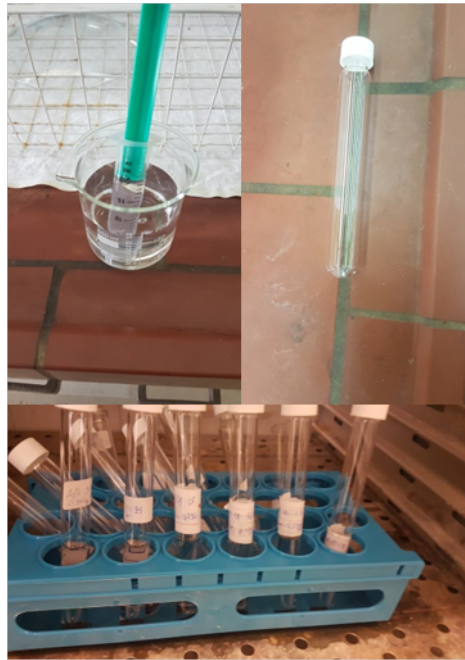
$$W\% = \frac{m_{wet} - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (63)$$

όπου  $m_{wet}$  η μάζα των δοκιμίων μετά την γήρανση και  $m_0$  η αρχική μάζα των δοκιμίων. Παράλληλα, για να μελετηθεί και η επίδραση της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκε και θερμοοξειδωτική γήρανση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα σε θερμοκρασίες 80°C και 200°C. Τα δοκίμια ζυγίστηκαν, τοποθετήθηκαν σε ανοιχτούς δοκιμαστικούς σωλήνες, οι οποίοι με τη σειρά τους τοποθετήθηκαν σε φούρνους, όπου και πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία στις 10, 20, 30 και 45 ημέρες. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η απώλεια μάζας τους σύμφωνα με τον τύπο:

$$\Delta m\% = \frac{m_{age} - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (64)$$

όπου  $m_{age}$  η μάζα των δοκιμίων μετά τη γήρανση και  $m_0$  η αρχική μάζα των δοκιμίων. Για να προετοιμαστούν τα δοκίμια για νανοδιείσδυση, αρχικά ελαττώθηκε το πάχος τους στα περίπου 300μm κάνοντας χρήση του Model 160 Fischione Specimen Grinder και χρησιμοποιώντας χαρτί SiC με μεγάλο μέγεθος κόκκων (FEPA #320) στο μηχάνημα λείανσης Struers LaboPol-2. Στη συνέχεια, για να προετοιμαστεί κατάλληλα η επιφάνεια των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε λείανση με χαρτιά SiC με προοδευτικά μικρότερο μέγεθος κόκκων (FEPA #500, #1000, #2000, #4000) και στίλβωση με πάστες διαμαντιών μεγέθους κόκκων 3μm και 1μm.





Σχήμα 5.2: Εισαγωγή δειγμάτων σε φούρνο για γήρανση



Σχήμα 5.3: Προετοιμασία δείγματος

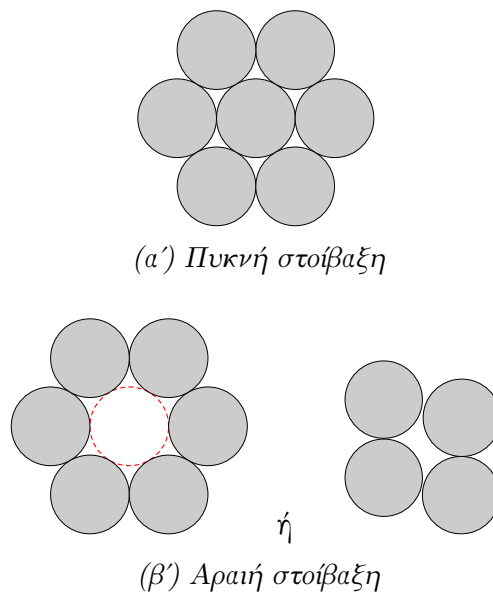
Στη συνέχεια, πραγματοποιείται αξιολόγηση της παραπάνω προετοιμασίας μέσω οπτικής μικροσκοπίας, όπου το δείγμα παρατηρείται σε εύρη μεγεθύνσεων από  $\times 10$  μέχρι  $\times 100$  φορές και εφόσον το δείγμα εμφανίζει λεία επιφάνεια με ελάχιστες ατέλειες, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί νανοδιείσδυση. Για την νανοδιείσδυση, χρησιμοποιήθηκε εντυπωτής Hysitron Tribolab<sup>®</sup> με κορυφή γεωμετρίας Berkovich, σε εύρος φορτίσεων από 1 mN έως 30.0 mN με παράλληλη καταγραφή της μετατόπισης. Το όργανο βαθμονομήθηκε ώστε να είναι δυνατός ο ακριβής προσδιορισμός της τοποθεσίας των νανοδιεισδύσεων στην επιφάνεια των δοκιμίων και εφαρμόστηκε

πολυκυκλική φόρτιση σε πλέγμα  $7 \times 7$  εντυπώσεων, με απόσταση μεταξύ των εντυπώσεων ίση με  $10 \mu\text{m}$ , οπότε το τελικό πλέγμα είχε μέγεθος  $60 \times 60 \mu\text{m}^2$ . Το μοντέλο της πολυκυκλικής φόρτισης αποτελείται από 20 διαδοχικούς κύκλους φόρτισης-εκφόρτισης με προοδευτικά αυξανόμενο μέγιστο φορτίο. Το μέγιστο φορτίο του πρώτου κύκλου είναι ίσο με  $1.5\text{mN}$ , ενώ το μέγιστο φορτίο του τελικού κύκλου είναι ίσο με  $30.0\text{mN}$ , οπότε ανά κύκλο πραγματοποιείται αύξηση του μέγιστου φορτίου κατά  $1.5\text{mN}$ . Οι ρυθμοί φόρτισης και εκφόρτισης ορίστηκαν ίσοι με  $1\text{mN/s}$  ασχέτως του μέγιστου φορτίου, ενώ σε κάθε κύκλο το μέγιστο φορτίο εφαρμόζεται για χρόνο ίσο με  $3\text{s}$ .

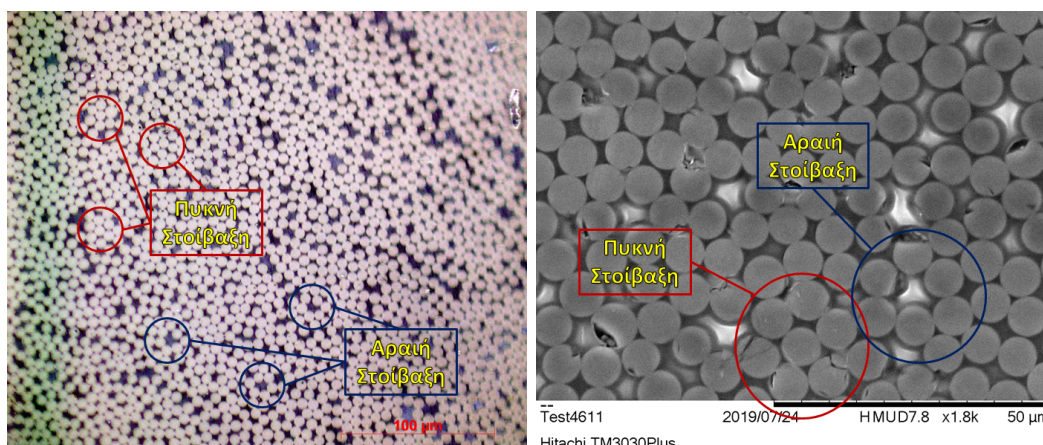
## 5.3 Ανάλυση

### 5.3.1 Μικροδομή

Παρατηρώντας την διατομή του σύνθετου υλικού σε οπτικό μικροσκόπιο καθώς και σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, παρατηρήθηκε ότι οι ίνες ενίσχυσης διατάσσονται σε δύο κύριες μικροδομές. Η πρώτη, που θα αποκαλείται «πυκνή», είναι εξαγωνική πυκνή στοιβάξη, ενώ η δεύτερη που θα αποκαλείται «αραιή», είτε θυμίζει εξαγωνική πυκνή στοιβάξη, μόνο που λείπει το κεντρικό στοιχείο, είτε μοιάζει με τετράγωνη στοιβάξη, ελαφρώς υπό γωνία. Οι τρεις αυτές μικροδομές φαίνονται σχηματικά στο Σχήμα 5.4.



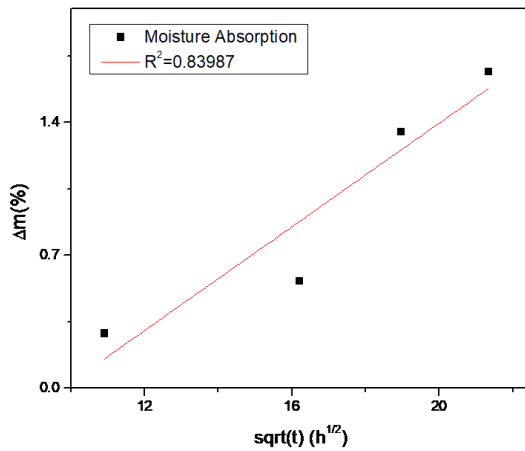
Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση των διαφορετικών τύπων στοιβάξης των ινών εντός του σύνθετου υλικού



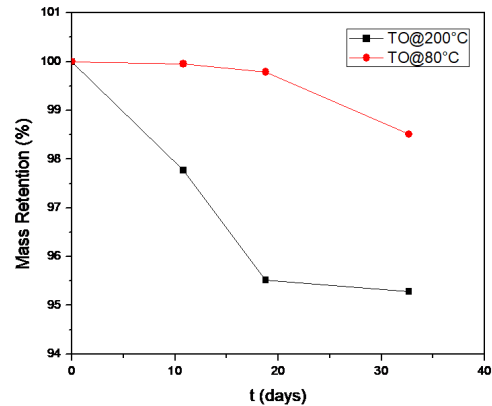
Σχήμα 5.5: Παράδειγμα των διαφορετικών τύπων στοιβάξης των ινών εντός του σύνθετου υλικού όπως φαίνονται από οπτικό μικροσκόπιο (αριστερά) και από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (δεξιά)

### 5.3.2 Επίδραση γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες

Η επίδραση των διαφόρων τύπων γήρανσης στη μάζα του S12 παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.6. Να σημειωθεί πως η καμπύλη υδαταπορρόφησης (5.6α') δεν παρουσιάζει κάποια ασυμπτωτική συμπεριφορά, όπως είναι αναμενόμενο σύμφωνα με το νόμο του Fick καθώς ο χρόνος γήρανσης δεν επαρκούσε για να παρατηρηθεί κάτι τέτοιο. Παρόλα αυτά, η συμπεριφορά είναι γραμμική σε αρκετά καλή προσέγγιση ( $R^2 = 0.84$ ), ακριβώς όπως προβλέπεται από τον νόμο διάχυσης του Fick για μικρούς χρόνους. Επιπλέον, παρατηρείται ότι στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης (5.6β') όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία γήρανσης, τόσο περισσότερη μάζα του υλικού χάνεται, γεγονός απολύτως αναμενόμενο και που θεωρητικά θα έπρεπε να οδηγεί σε μεγαλύτερη υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Εφαρμόζοντας τη μέθοδο Oliver - Pharr στα αποτελέσματα του nanoindenter λαμβάνονται τιμές του ανηγμένου μέτρου ελαστικότητας (Reduced Young's Modulus,  $E_r$ ) και της σκληρότητας του υλικού ( $H$ ). Από αυτές, και κάνοντας χρήση της βιβλιοθήκης `matplotlib` της γλώσσας προγραμματισμού Python 3 εξάγονται τα Σχήματα 5.7 και 5.8, όπου παρουσιάζεται η επίδραση του κάθε τύπου γήρανσης στις μηχανικές ιδιότητες των δύο υλικών που μελετήθηκαν (S12: δείγματα διαμέτρου 12 mm, S6: δείγματα διαμέτρου 6 mm). Η ποσοστιαία διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων συναρτίζεται της χρονικής διάρκειας των επιμέρους χρόνων γήρανσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.9 για την περίπτωση του μέτρου ελαστικότητας και στο Σχήμα 5.10 για την περίπτωση της σκληρότητας. Να σημειωθεί εδώ, ότι στα διαγράμματα όπου αναγράφεται «ΤΟ» αναφέρεται σε θερμο-οξειδωτική γήρανση, ενώ όπου αναγράφεται «ΗΤ» αναφέρεται σε υδροθερμική γήρανση. Εκτενέστερη περιγραφή των συντομεύσεων που αναγράφονται στα Σχήματα και στους Πίνακες παρουσιάζεται στον Πίνακα 4. Στην περίπτωση του S12 παρατηρείται το αναμενόμενο, ότι δηλαδή με αύξηση του χρόνου γήρανσης επιδεινώνεται η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Συγκεκριμένα, όταν η θερμο-οξειδωτική γήρανση πραγματοποιείται στους 80°C, εμφανίζεται μια



(α') Καμπύλη υδαταπορρόφησης του S12



(β') Διατήρηση μάζας του S12 μετά από θερμο-οξειδωτική (TO) γήρανση

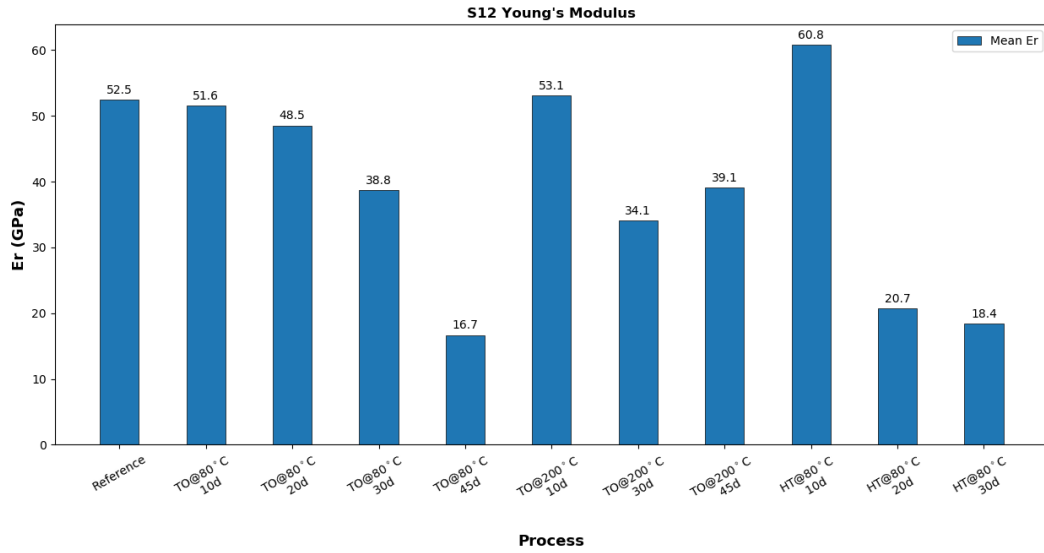
Σχήμα 5.6: Διαφορά μάζας του S12 μετά από τη γήρανση

Ξεκάθαρη πορεία μείωσης των μηχανικών ιδιοτήτων, γεγονός που συνάδει με την απώλεια μάζας του δείγματος που είχε παρατηρηθεί πρωτίτερα. Παρόμοια αποτελέσματα, μολονότι πιο έντονα παρατηρούνται και στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στους 200°C. Συγκριτικά με την προαναφερθέντα γήρανση, παρατηρείται ότι για τον ίδιο χρόνο γήρανσης (30 ημέρες), η θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 200°C εμφανίζει μια περεταίρω ελάττωση του μέτρου ελαστικότητας της τάξης του 13.7% σε σχέση με το μέτρο ελαστικότητας στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στους 80°C. Παρόλα αυτά, η πιο χαρακτηριστική διαφορά μεταξύ των δύο αυτών θερμοκρασιών γήρανσης παρατηρείται στη σκληρότητα των υλικών. Ειδικότερα, παρατηρείται ότι με μόλις 10 ημέρες γήρανσης στους 200°C, εμφανίζονται παραπλήσιες τιμές σκληρότητας με αυτές μετά από 45 ημέρες γήρανσης στους 80°C, με την τάση αυτή να επιδεινώνεται όσο αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης. Εν τέλει, στις 45 ημέρες γήρανσης στους 80°C διατηρείται περίπου το 80% της αρχικής σκληρότητας του υλικού, ενώ στους 200°C διατηρείται μόλις το 60% της αρχικής σκληρότητας, δηλαδή μεταξύ των δύο θερμοκρασιών παρατηρείται πάνω από 20% διαφορά στην παρατηρούμενη τιμή σκληρότητας. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί αν αναλογιστεί κανείς ότι η μείωση της σκληρότητας του υλικού οφείλεται κυρίως στην οξείδωση της ρητίνης, η οποία όσο μεγαλύτερη θερμοκρασία επικρατεί, τόσο πιο γρήγορα πραγματοποιείται, οπότε όταν η θερμοκρασία υπερβαίνει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ , ~ 100° C) της μήτρας η οξείδωση δρά πολύ πιο γρήγορα απ' ό,τι όταν η θερμοκρασία είναι αρκετά κάτω από αυτήν. Τέλος, στην περίπτωση της υδροθερμικής γήρανσης στους 80°C για το δείγμα S12 παρατηρείται σημαντική υποβάθμιση και των δύο μελετούμενων μηχανικών ιδιοτήτων -του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας-. Με το πέρας των 30 ημερών γήρανσης παρατηρείται 72.8% και 72.5% μείωση στο μέτρο ελαστικότητας και τη σκληρότητα του υλικού αντίστοιχα, γεγονός ενδεικτικό της ραγδαίας επίδρασης που είχε η υδροθερμική γήρανση. Η μείωση του μέτρου ελαστικότητας εξηγείται αν αναλογιστεί κανείς ότι η διάχυση των μορίων

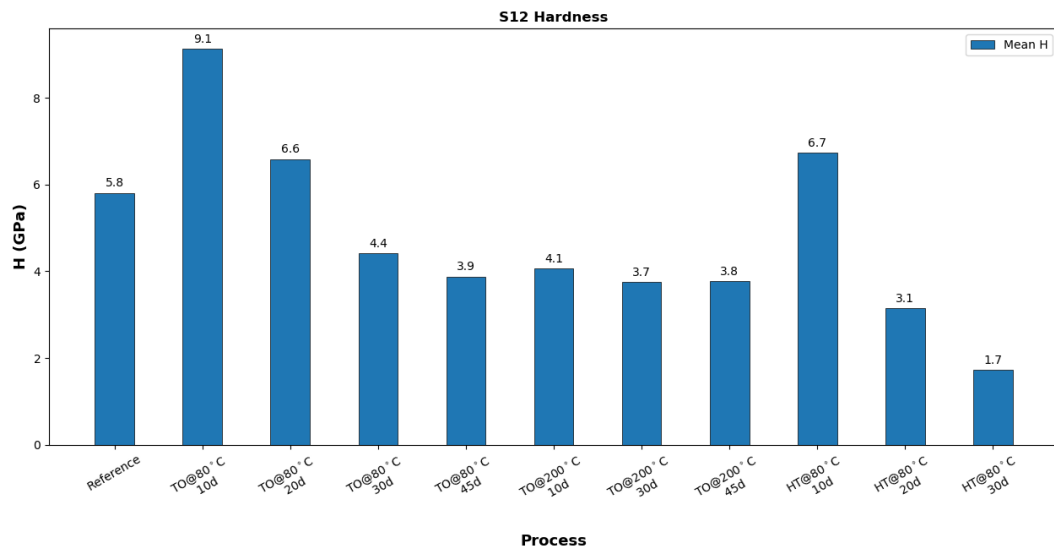
του νερού πραγματοποιείται δια μέσω της διεπιφάνειας ίνας - μήτρας, γεγονός που εξασθενεί τις μηχανικές της ιδιότητες και οδηγεί σε αδυναμία μεταφοράς του φορτίου από τη μήτρα στις ίνες. Η μείωση της σκληρότητας είναι πολύ πιθανόν να οφείλεται σε πλαστικοποίηση της εποξικής μήτρας λόγω των μορίων του νερού, όπου και οι μοριακές αλυσίδες της ρητίνης γίνονται πιο ευκίνητες και κατά συνέπεια μειώνεται η ολική σκληρότητα του υλικού [94, 95].

Συνοτομογραφία	Επεξήγηση
Reference	Αναφοράς
TO@80°C 10d	Θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 80°C για 10 ημέρες
TO@80°C 20d	Θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 80°C για 20 ημέρες
TO@80°C 30d	Θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 80°C για 30 ημέρες
TO@80°C 45d	Θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 80°C για 45 ημέρες
TO@200°C 10d	Θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 200°C για 10 ημέρες
TO@200°C 20d	Θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 200°C για 20 ημέρες
TO@200°C 30d	Θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 200°C για 30 ημέρες
TO@200°C 45d	Θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 200°C για 45 ημέρες
HT@80°C 10d	Υδροθερμική γήρανση στους 80°C για 10 ημέρες
HT@80°C 20d	Υδροθερμική γήρανση στους 80°C για 20 ημέρες
HT@80°C 30d	Υδροθερμική γήρανση στους 80°C για 30 ημέρες

Πίνακας 4: Επεξήγηση των συνοτομογραφιών στους παρακάτω Πίνακες και Σχήματα

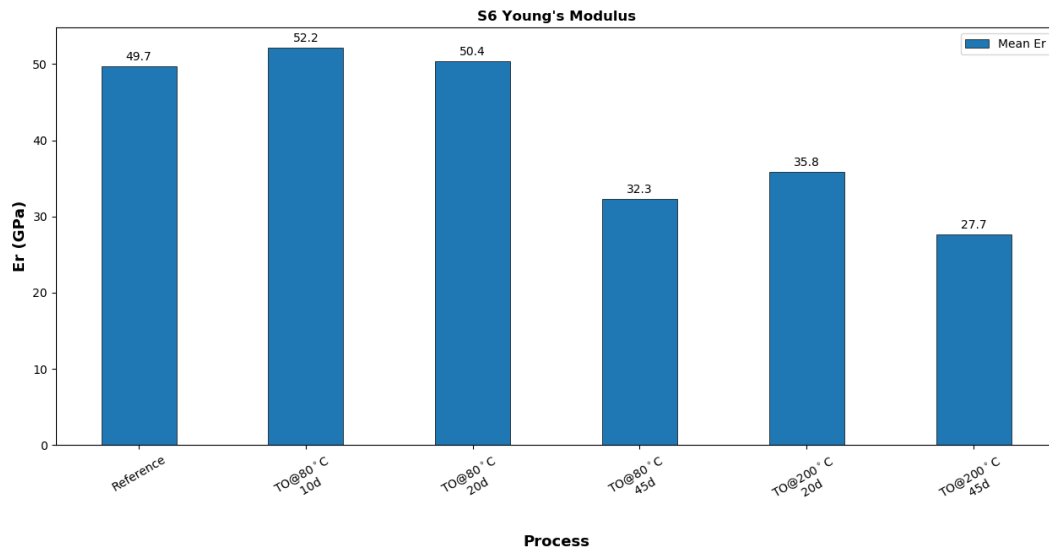


(α) Επίδραση στο μέτρο ελαστικότητας του S12

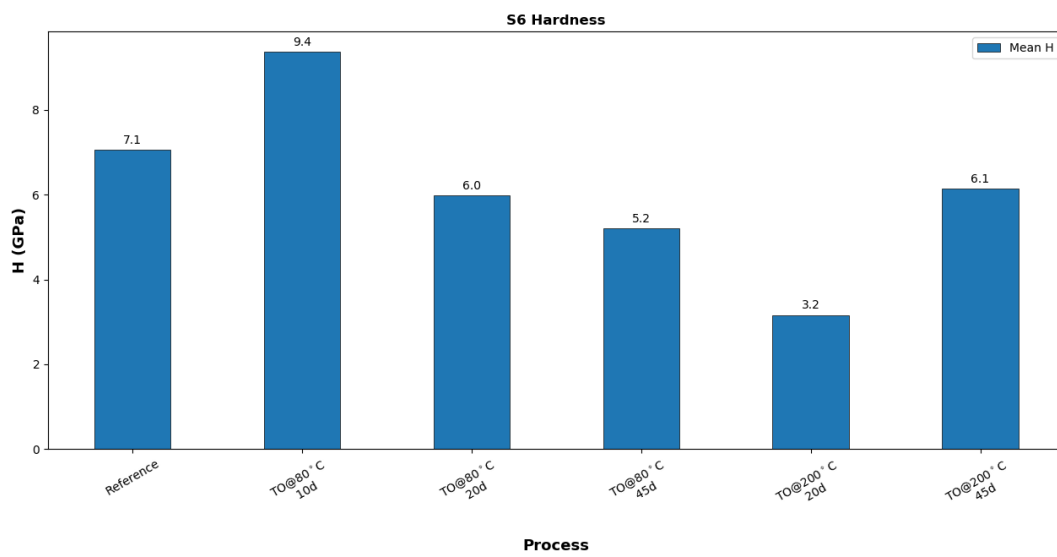


(β) Επίδραση στη σκληρότητα του S12

Σχήμα 5.7: S12

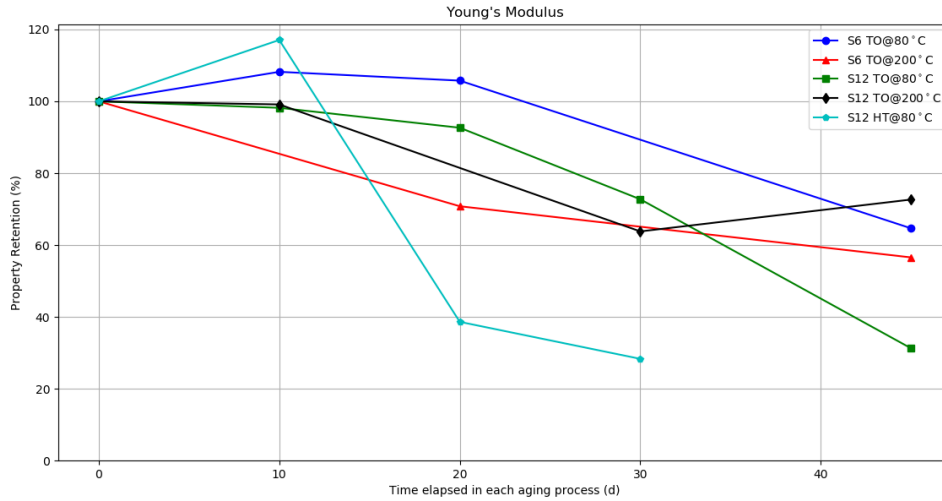


(α') Επίδραση στο μέτρο ελαστικότητας του S6

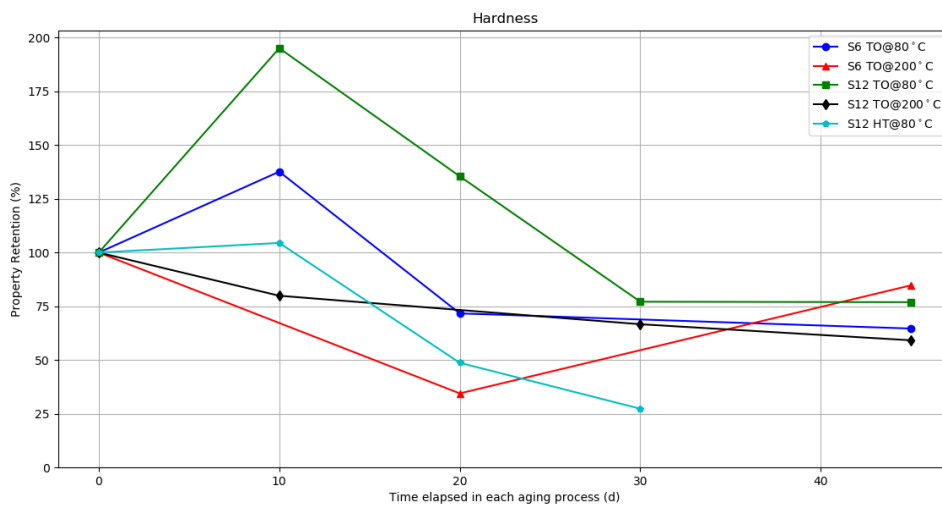


(β') Επίδραση στη σκληρότητα του S6

Σχήμα 5.8: S6



Σχήμα 5.9: Ποσοστιαία διατήρηση του μέτρου ελαστικότητας των υλικών συναρτήσει χρόνου γήρανσης.



Σχήμα 5.10: Ποσοστιαία διατήρηση της σκληρότητας των υλικών συναρτήσει χρόνου γήρανσης.



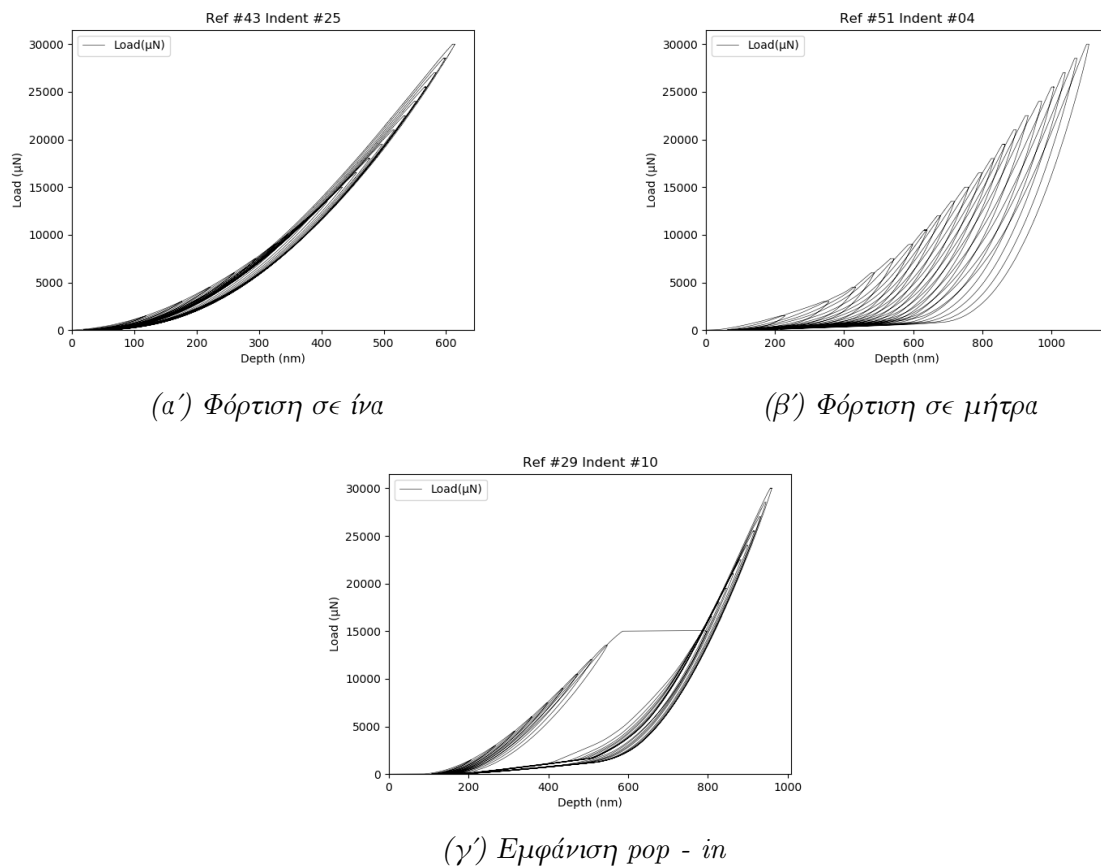
Είδος δείγματος	Χρόνος γήρανσης (d)	Διατήρηση $E_r$ (%)	Διατήρηση $H$ (%)
S6 Reference	0	100.0	100.0
S6 TO 80°C	10	108.2	137.6
S6 TO 80°C	20	105.7	71.7
S6 TO 80°C	45	64.6	64.7
S6 TO 200°C	20	70.8	34.5
S6 TO 200°C	45	56.6	84.8
S12 Reference	0	100.0	100.0
S12 TO 80°C	10	98.2	195.1
S12 TO 80°C	20	92.6	135.5
S12 TO 80°C	30	72.7	77.1
S12 TO 80°C	45	31.3	76.9
S12 TO 200°C	10	99.1	79.9
S12 TO 200°C	30	63.8	66.7
S12 TO 200°C	45	72.8	59.2
S12 HT 80°C	10	117.1	104.2
S12 HT 80°C	20	38.7	48.9
S12 HT 80°C	30	28.4	27.6

Πίνακας 5: Ποσοστιαία διατήρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών έπειτα από γήρανση

Η γενική συμπεριφορά των δειγμάτων υποδεικνύει ότι η σκληρότητα των υλικών επηρεάζεται περισσότερο από το μέτρο ελαστικότητας με την πάροδο της γήρανσης. Το φαινόμενο αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι η σκληρότητα εξαρτάται ως επί το πλείστον από την επιφάνεια του υλικού, στην οποία δρά άμεσα η γήρανση και οι επιπτώσεις της γίνονται άμεσα αισθητές. Εν αντιθέσει, για την εξαγωγή του μέτρου ελαστικότητας μετράται η τοπική απόκριση του όγκου του υλικού που βρίσκεται υπό φόρτιση. Στις διαδικασίες γήρανσης που ακολουθήθηκαν η επίδραση της γήρανσης διαδίδεται σταδιακά από το εξωτερικό προς το εσωτερικό του υλικού, καθώς αμφοότερες η θερμο-οξειδωτική και η υδροθερμική γήρανση ελέγχονται από τη διάχυση του οξυγόνου και της υγρασίας από το περιβάλλον αντίστοιχα. Έτσι, για δεδομένο χρόνο γήρανσης, η επιφάνεια του υλικού, η οποία βρίσκεται σε άμεση έκθεση με το περιβάλλον, θα υφίσταται εντονότερη υποβάθμιση σε σύγκριση με τον πλήρη όγκο του υλικού. Επιπλέον, λόγω του μεγάλου κλάσματος όγκου των ιών στα υλικά, οι ιδιότητές τους ανά μονάδα όγκου θα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες των ιών, οι οποίες δεν επηρεάζονται όσο η ρητίνη κατά τη γήρανση. Συνεπώς, η επίδραση της γήρανσης ανά μονάδα όγκου δεν είναι τόσο έντονη όσο ανά μονάδα επιφάνειας και άρα η σκληρότητα, που εξαρτάται άμεσα από την επιφάνεια του υλικού, επηρεάζεται περισσότερο από το μέτρο ελαστικότητας, που εξαρτάται από την ογκομετρική απόκριση του υλικού.

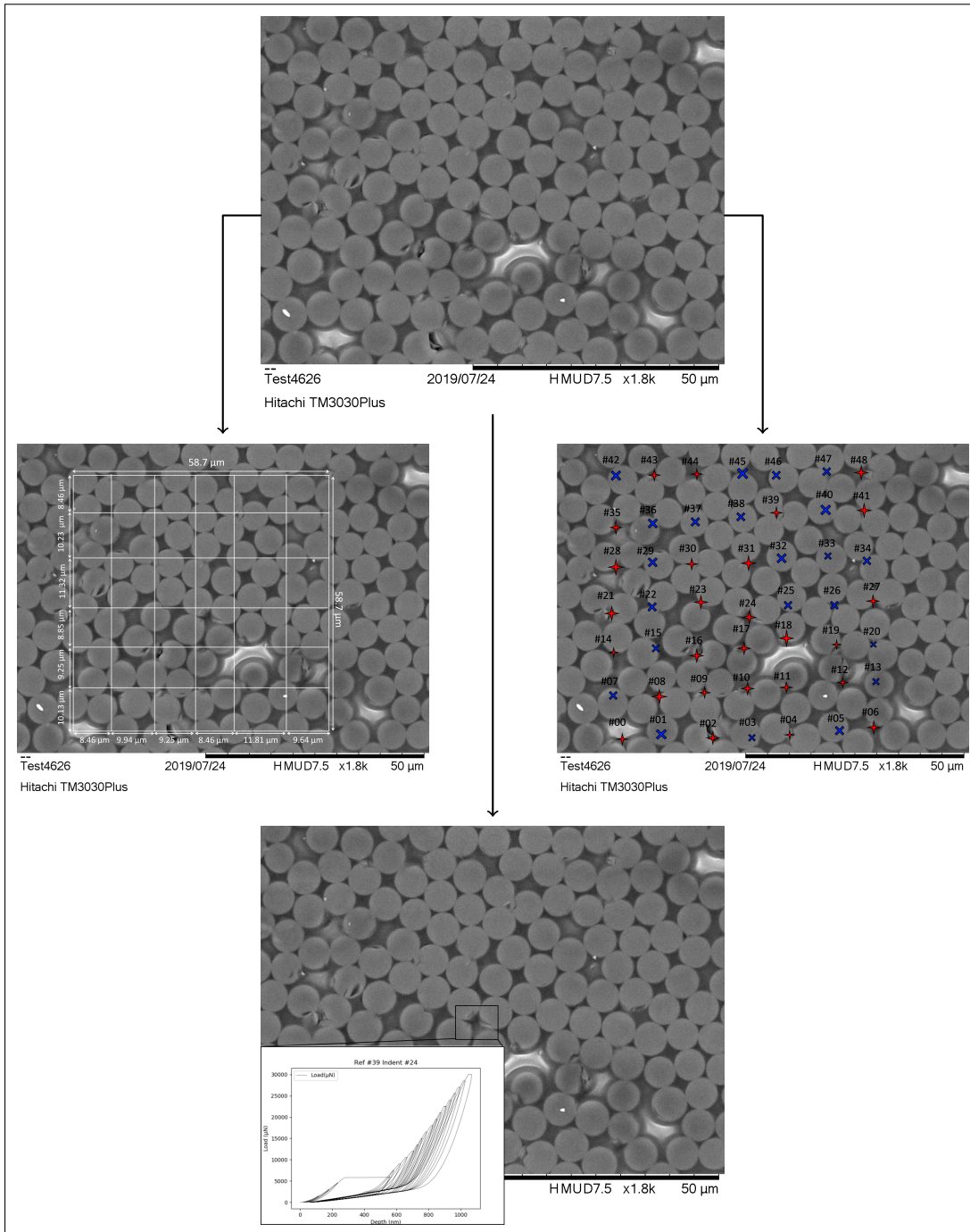
### 5.3.3 Αποτελέσματα Πολυκυκλικών Μετρήσεων

Η τοποθεσία του πλέγματος πάνω στα δείγματα επιλέχθηκε ανάλογα με την περιοχή που είχε τις λιγότερες ατέλειες και κατα συνέπεια δεν πραγματοποιήθηκε εσκεμμένη επιλογή ανάλογα με την τοπική μικροδομή των ινών. Παρόλα αυτά, το πλέγμα νανοδιείσδυσης διαθέτει επαρκές μέγεθος ώστε να περιέχονται και οι δύο μικροδομές των ινών εντός του, οπότε πραγματοποιήθηκε μελέτη αμφότερων. Ενδεικτικές καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.11. Έπειτα από παρατήρηση των δειγμάτων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM)



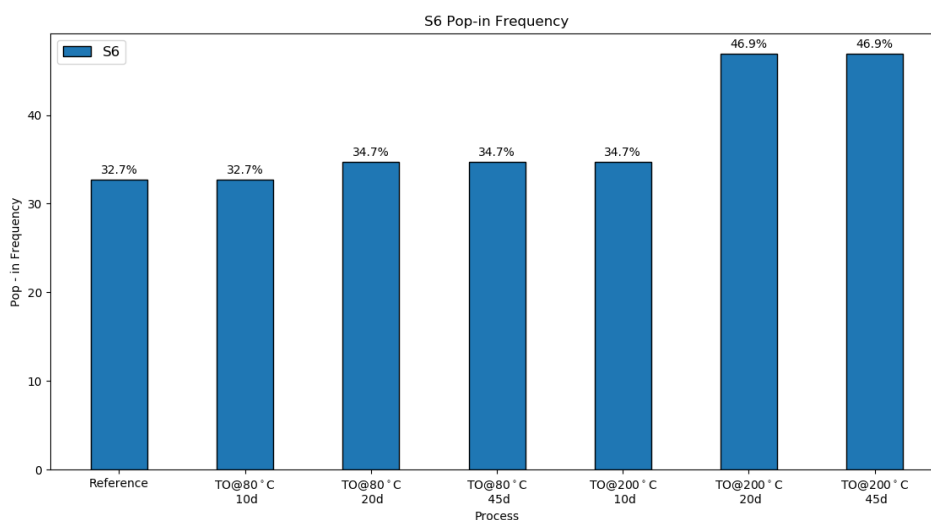
Σχήμα 5.11: Ενδεικτικές καμπύλες πολυκυκλικής φόρτισης - αποφόρτισης

στην περιοχή του πλέγματος εντυπώσεων, πραγματοποιήθηκε αντιστοίχιση των προκύπτουσων καμπυλών φόρτισης - αποφόρτισης με τα σημεία του πλέγματος. Από αυτή την αντιστοίχιση, κατέστη δυνατή η συσχέτιση των δεδομένων (των καμπυλών που προέκυψαν δηλαδή) με το φυσικό αποτελεσμά τους (αστοχία διεπιφάνειας, θραύση ίνας κλπ). Γενικά, στα δείγματα εμφανίζονται καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης ενδεικτικής μορφής (5.11γ') στις οποίες σε κάποιον από τους κύκλους φόρτισης - αποφόρτισης, κατά τη φόρτιση παρατηρείται σταθεροποίηση του φορτίου (άξονας  $y$ ) μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή του βάθους διείσδυσης της κορυφής του ε-



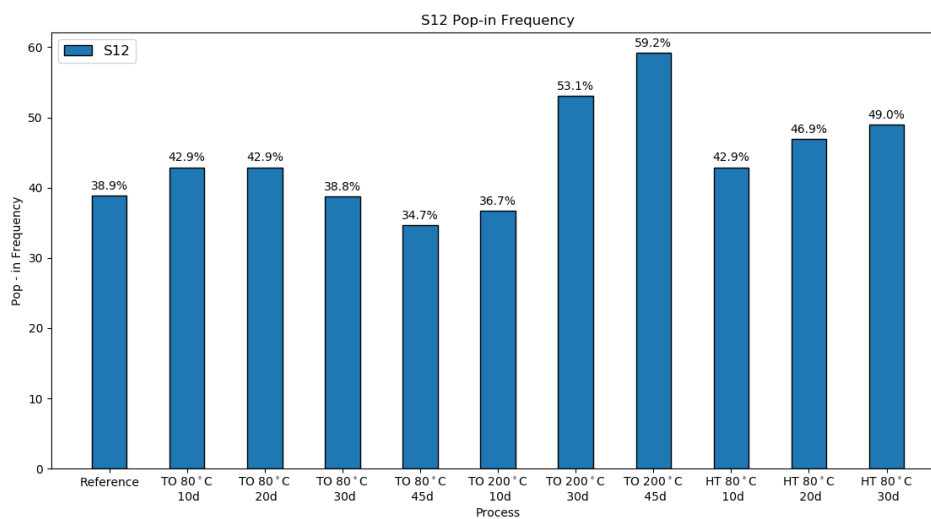
Σχήμα 5.12: Αντιστοίχιση στο δείγμα S12 μετά από θερμοοξειδωτική γήρανση στους 80 °C για 20 ημέρες

ντυπωτή (άξονας  $x$ ), όπου στη συνέχεια παρατηρείται αύξηση του βάρους διείσδυσης μέχρι το μέγιστο φορτίο και έπειτα αποφόρτιση. Τα φαινόμενα αυτά ονομάζονται φαινόμενα *pop-in* και συνδέονται με την εμφάνιση κάποιου φαινομένου τοπικά, όπως αποδέσμευση ίνας - μήτρας ή θραύση ίνας κλπ. [37]. Στο σύνολο των δειγμάτων που μετρήθηκαν, υπολογίστηκε η συχνότητα εμφάνισης τέτοιου είδους καμπυλών και στη συνέχεια συσχετίστηκε αυτή με την τοπική μικροδομή του σύνθετου υλικού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 5.13 - ; ; .



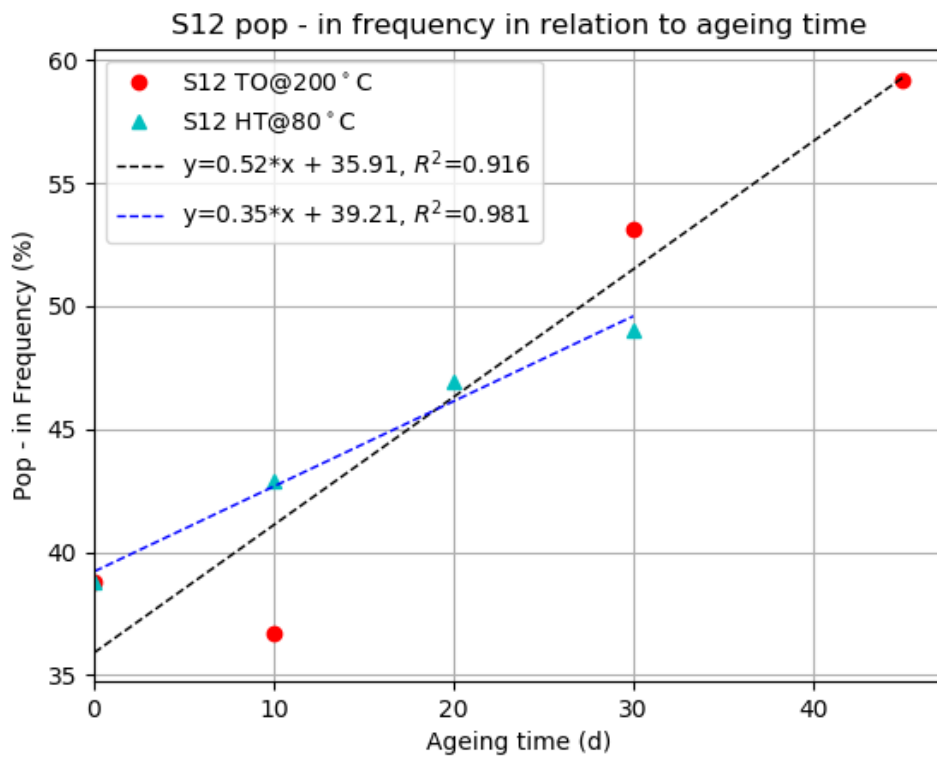
Σχήμα 5.13: Συχνότητα εμφάνισης *pop-ins* στα δείγματα τύπου S6

Από τα παραπάνω διαγράμματα, γίνεται εμφανές ότι η συχνότητα εμφάνισης *pop-ins* αυξάνεται όσο τα δείγματα υπόκεινται σε τεχνητή γήρανση, γεγονός που δικαιολογεί επίσης και την μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων του εκάστοτε υλικού. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του S6, παρατηρήθηκε ότι η συχνότητα εμφάνισης *pop-ins* ήταν ίση με 32.7% στην περίπτωση του δείγματος αναφοράς. Ίδια συχνότητα εμφάνισε και το δείγμα που υπέστη θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 80°C για 10 ημέρες με αμελητέα αύξηση (34.7%) να παρατηρείται με αυξανόμενο χρόνο γήρανσης. Στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στους 200°C, τα φαινόμενα αυτά φαίνεται να εντείνονται ελαφρώς, και συγκεκριμένα στις 10 ημέρες γήρανσης η συχνότητα ήταν ίση με 34.7%, δηλαδή ίση με τη συχνότητα που εμφάνισαν δείγματα του ίδιου υλικού όταν υπέστησαν θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 80°C για 45 ημέρες, ενώ με περαιτέρω αύξηση του χρόνου γήρανσης, το φαινόμενο εντείνεται ακόμη περισσότερο καθώς εμφανίζεται ραγδαία αύξηση της συχνότητας, στο 46.9%. Αυτό σημαίνει ότι σχεδόν μία στις δύο εντυπώσεις εμφανίζει *pop-in*, γεγονός ενδεικτικό της υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού. Στην περίπτωση του S12, παρατηρείται πως η επίδραση της γήρανσης είναι πιο έντονη. Αρχικά, όταν η γήρανση πραγματοποιείται στους 80°C, η συχνότητα εμφάνισης *pop-in* από 34.7-42.9%. Από την άλλη, όταν η θερμοκρασία γήρανσης αυξάνεται στους 200°C, δηλαδή πάνω από την θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ( $T_g$ ) της μήτρας παρατηρείται απότομη αύξηση της συχνότητας



Σχήμα 5.14: Συχνότητα εμφάνισης pop-ins στα δείγματα τύπου S12

όσο αυξάνεται ο χρόνος γήρανσης. Συγκεκριμένα, όταν η γήρανση πραγματοποιήθηκε για 45 ημέρες, η συχνότητα έφτασε στο 59.2%, δηλαδή εμφάνισε 52.5% αύξηση σε σχέση με αυτή του δείγματος αναφοράς. Τέλος, στην περίπτωση της υδροθερμικής γήρανσης, με αύξηση του χρόνου γήρανσης παρατηρείται γραμμική αύξηση της συχνότητας εμφάνισης pop - ins, η οποία δεν είναι τόσο ραγδαία όσο στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στους 200°C, αλλά είναι πολύ πιο έντονη απ ό τι στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στους 80°C. Η γραμμική φύση της αύξησης της συχνότητας εμφάνισης pop - in συναρτήσε του χρόνου γήρανσης στην περίπτωση της υδροθερμικής γήρανσης στους 80°C ( $R^2 = 0.981$ ) καθώς και της θερμο-οξειδωτικής στους 200°C ( $R^2 = 0.916$ ) για το δείγμα S12 παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.15.



Σχήμα 5.15: Συχνότητα εμφάνισης pop - ins συναρτήσει του χρόνου γήρανσης στην περίπτωση της υδροθερμικής στους 80°C και της θερμο-οξειδωτικής στους 200°C για το δείγμα S12

## 5.4 Αποσυνέλιξη κατανομών

Σύμφωνα με τη γνωστή θεωρία, όταν ένα υλικό αποτελείται από δύο (ή παραπάνω) φάσεις, είναι δυνατόν να αναγνωριστούν οι μηχανικές ιδιότητες των φάσεων αυτών όταν το βάθος διείσδυσης είναι επαρκώς μικρό. Θεωρώντας ότι η εκάστοτε μηχανική ιδιότητα της κάθε φάσης ακολουθεί την κανονική κατανομή  $p_j$  εντός του υλικού, μπορεί τότε η συνολική κατανομή της κάθε μηχανικής ιδιότητας να εκφραστεί ως ένας γραμμικός συνδυασμός των παραπάνω κανονικών κατανομών, σταθμισμένος με το κλάσμα της κάθε φάσης στο υλικό. Συνεπώς, για  $n$  φάσεις, η κατανομή της ιδιότητας  $x$  στο υλικό δίνεται από τον τύπο [96]:

$$P(x) = \sum_{k=1}^n f_k \cdot p_k(x) \quad (65)$$

με:

- $p_k$  την κανονική κατανομή της ιδιότητας  $x$  της φάσης  $k$  στο υλικό

$$p_k(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_k^2}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu_k)^2}{2\sigma_k^2}}$$

- $f_k$  το κλάσμα όγκου της φάσης  $k$  στο υλικό και κατά συνέπεια υπόκειται στον περιορισμό

$$\sum_{k=1}^n f_k = 1$$

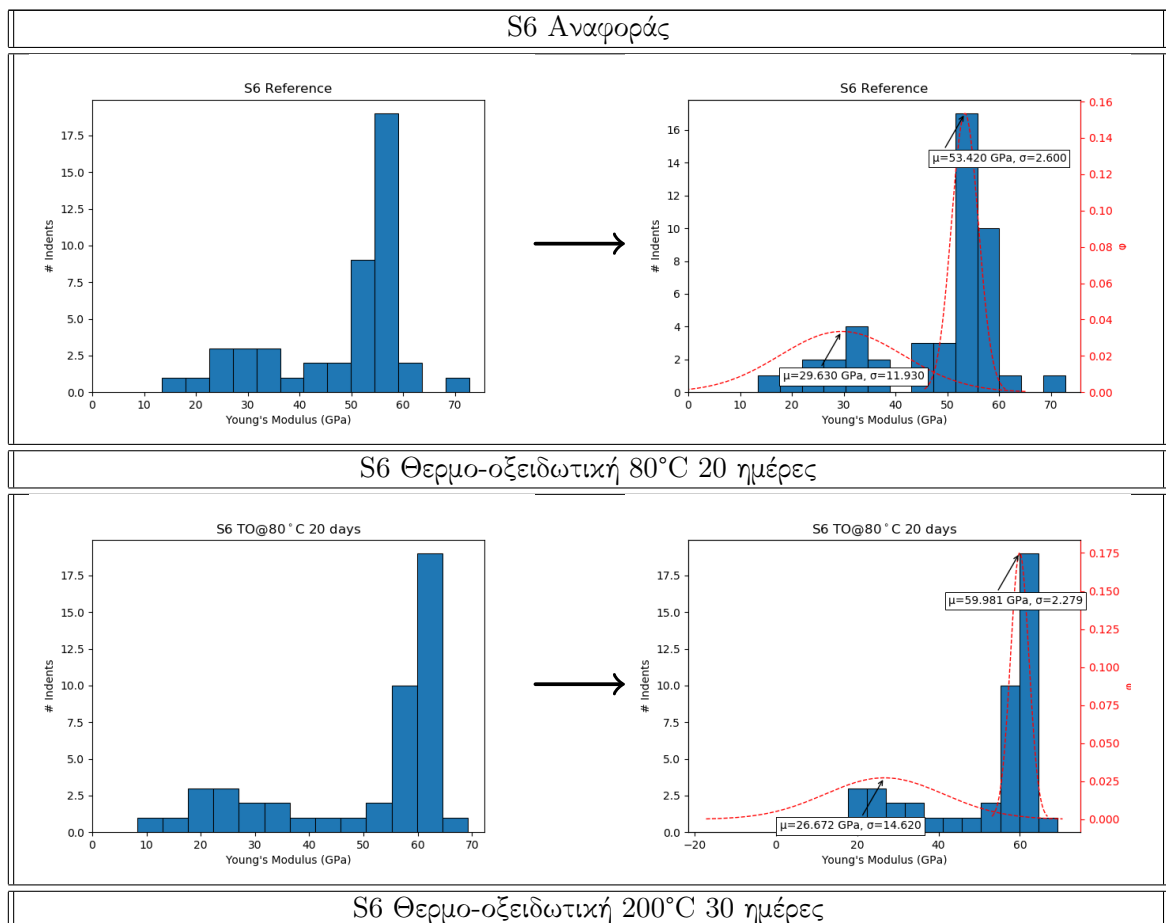
Επομένως, για υλικό με  $n$  διαφορετικές φάσεις χρειάζεται ο προσδιορισμός  $3n - 1$  ανεξάρτητων μεταβλητών  $[\mu_k, \sigma_k, f_k]$  ( $3n$  άγνωστοι, μειωμένοι κατά 1 λόγω του περιορισμού για το κλάσμα όγκου φάσεων) ώστε να είναι δυνατόν να καθοριστεί η κατανομή της ιδιότητας  $x$  για κάθε φάση. Αυτό στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ελαχιστοποιώντας το τυπικό σφάλμα

$$\min \sum_{k=1}^m \frac{(p_k - P(x_k))^2}{m} \quad (66)$$

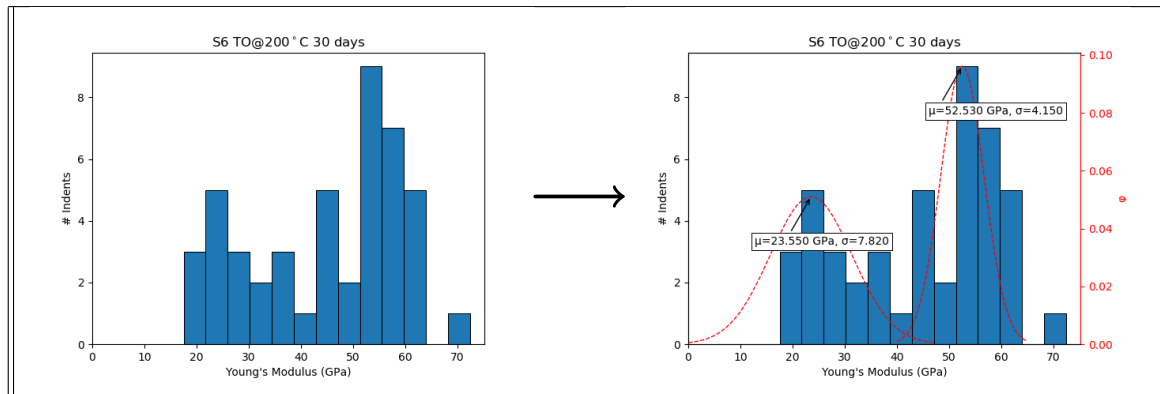
όπου

- $m$  ο αριθμός των bins, δηλαδή ο αριθμός των διαστημάτων στα οποία διαιρέθηκε το συνολικό εύρος των δεδομένων κατά την κατασκευή του κανονικοποιημένου ιστογράμματος κατανομής της εκάστοτε ιδιότητας του υλικού
- $p_i$  η τιμή του πειραματικού κανονικοποιημένου ιστογράμματος συχνότητας για τιμή ιδιότητας ίση με  $x_k$
- $P(x_k)$  η τιμή της εξίσωσης 65 για τιμή ιδιότητας  $x_k$  [37, 96]

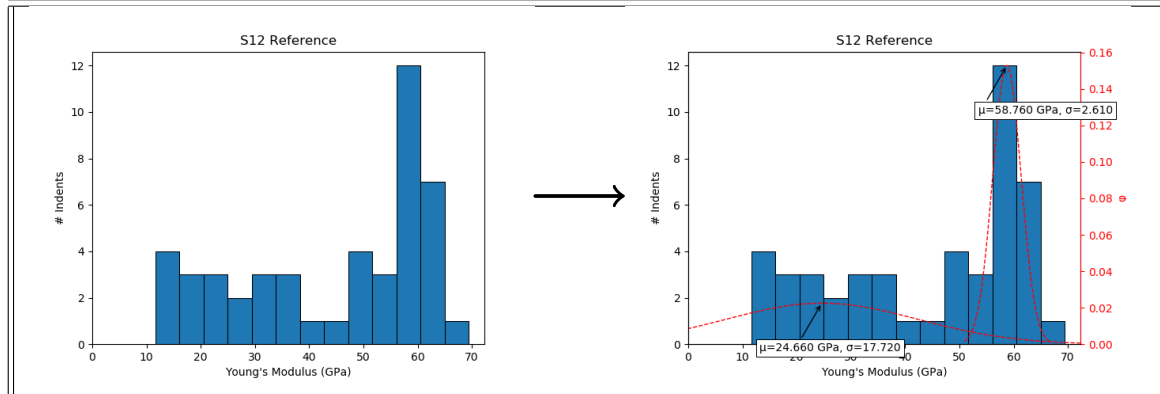
Εφαρμόζοντας τα παραπάνω σε κώδικα Python 3 και κάνοντας χρήση της βιβλιοθήκης `scipy` και της ρουτίνας `scipy.optimize.minimize` με χρήση της μεθόδου Powell [97] λαμβάνονται τιμές για τα  $[\mu_k, \sigma_k, f_k]$  της κάθε φάσης (ο κώδικας μπορεί να βρεθεί στο Παράρτημα Α'). Επειδή όμως τα βάθη διείδυσης στον τελευταίο κύκλο των πολυκυκλικών φορτίσεων είναι πολύ μεγάλα για να γίνουν διακριτές οι διαφορετικές φάσεις του υλικού, δηλαδή το υλικό σε τέτοια βάθη διείδυσης συμπεριφέρεται ως ομογενές μέσο, κατασκευάζονται τα ιστογράμματα για τους πρώτους κύκλους φόρτισης - αποφόρτισης, όπου τα βάθη διείδυσης δεν είναι τόσο μεγάλα. Έτσι, προκύπτουν τα παρακάτω αποτελέσματα:



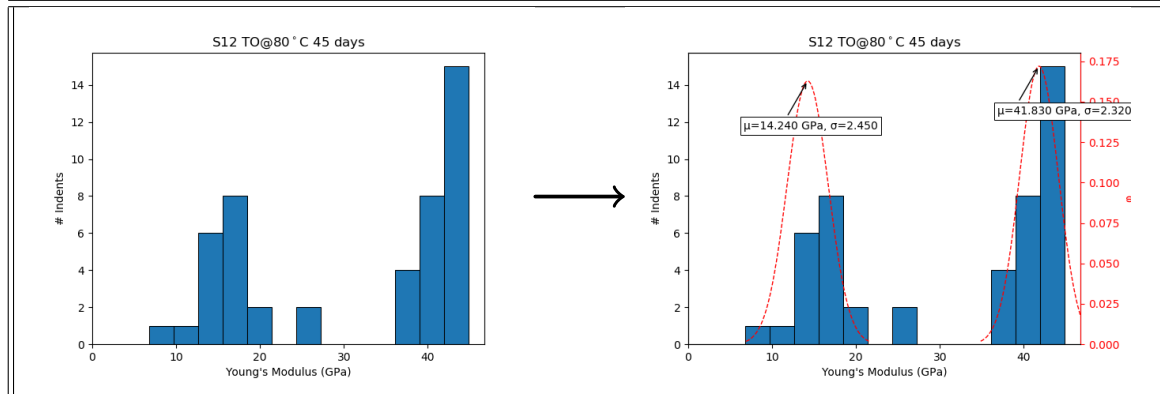




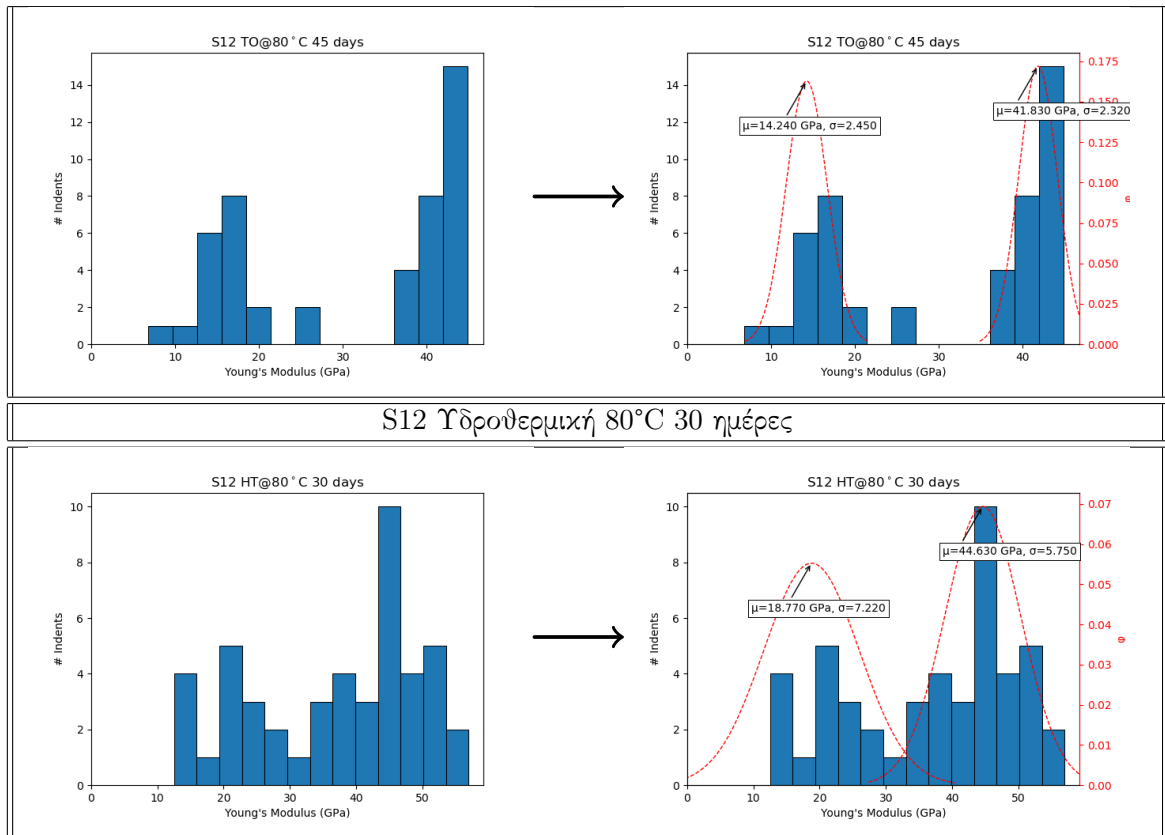
S12 Αναφοράς



S12 Θερμο-οξειδωτική 80°C 45 ημέρες

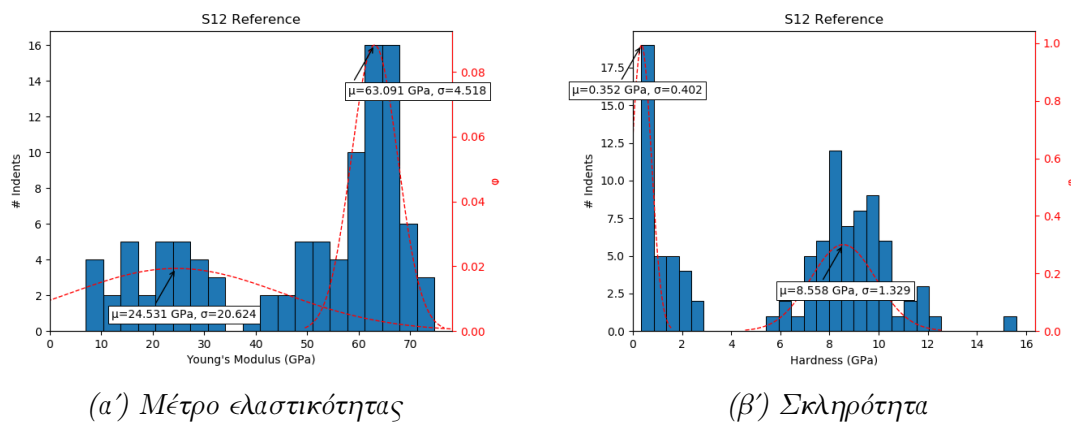


S12 Θερμο-οξειδωτική 200°C 45 ημέρες

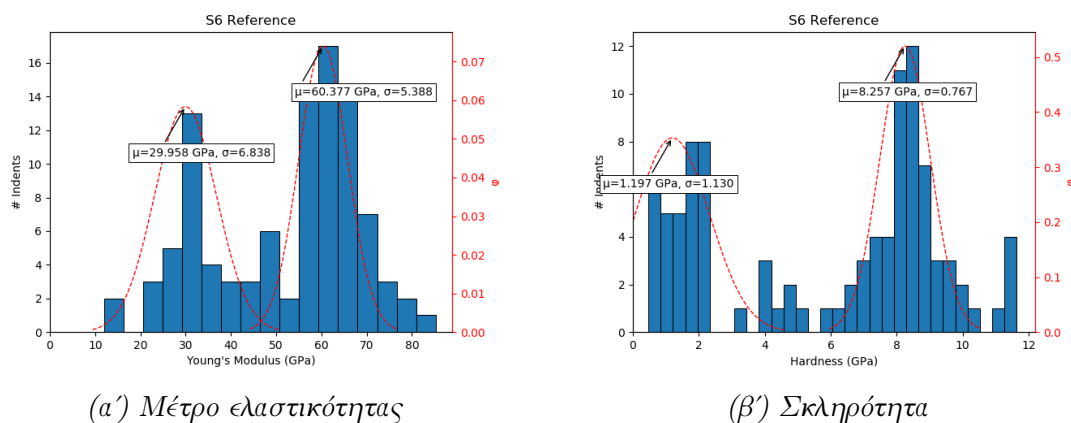


Πίνακας 6: *Fitting κανονικών κατανομών στα ιστογράμματα μέτρου ελαστικότητας για επιλεγμένα δείγματα στους πρώτους κύκλους φόρτισης - αποφόρτισης*

Για να διαπιστωθούν καλύτερα οι μηχανικές ιδιότητες της κάθε φάσης, πραγματοποιήθηκε μονοκυκλική νανοδιείσδυση σε πλέγμα  $10 \times 10$  σε χαμηλά φορτία (μέχρι  $500 \mu N$ ) και από τις προκύπτουσες τιμές για τη σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας, οι οποίες εξάχθηκαν με τη μέθοδο Oliver - Pharr κατασκευάστηκαν τα ιστογράμματα συχνότητας για την κάθε μηχανική ιδιότητα. Τα δείγματα που μετρήθηκαν ήταν δείγματα αναφοράς (Reference), δηλαδή δεν είχαν υποστεί κάποιου είδους γήρανση. Εφαρμόζοντας τον κώδικα που προαναφέρθηκε, προκύπτουν τα Σχήματα 5.16 και 5.17. Σε αυτή την περίπτωση, παρατηρείται πως το fitting είναι καλύτερο, το οποίο μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο γεγονός ότι το εφαρμοζόμενο φορτίο κατά τη νανοδιείσδυση ήταν πολύ χαμηλότερο απ' ότι προηγουμένως, με αποτέλεσμα να γίνεται καλύτερος εντοπισμός των δύο φάσεων του υλικού, καθώς και στο μεγαλύτερο πλήθος των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν (100 εναντίον των 49 προηγουμένως). Στους Πίνακες 7 και 8 παρουσιάζονται τα κυριότερα αποτελέσματα από την αποσυνέλιξη των κατανομών στην περίπτωση του μέτρου ελαστικότητας (Πίνακας 7) και της σκληρότητας (Πίνακας 8). Να σημειωθεί πως τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στη μορφή  $\mu \pm \sigma$ , όπου  $\mu$  το κέντρο της προκύπτουσας κατανομής και  $\sigma$  η τυπική απόκλιση.



Σχήμα 5.16: Προσαρμογή κατανομών στα ιστογράμματα των μηχανικών ιδιοτήτων του δείγματος τύπου S12 για χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία



Σχήμα 5.17: Προσαρμογή κατανομών στα ιστογράμματα των μηχανικών ιδιοτήτων του δείγματος τύπου S6 για χαμηλά εφαρμοζόμενα φορτία

Με πρώτη ματιά παρατηρείται πως οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας της φάσης της μήτρας είναι υπερβολικά υψηλές. Παρόλα αυτά, αν αναλογιστεί κανείς το πολύ μεγάλο ποσοστό πλήρωσης από ίνες του σύνθετου υλικού (~ 70%) γίνεται προφανές ότι δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί αποκλειστικά η φάση της μήτρας με τη μέθοδο που ακολουθήθηκε, καθώς οι περιοχές όπου βρίσκεται αποκλειστικά ρητίνη βρίσκονται πολύ κοντά στις ίνες άνθρακα και άρα οι ιδιότητές τους θα επηρεάζονται από τις ιδιότητες της διεπιφάνειας και των ινών. Έτσι στους παραπάνω Πίνακες ακολουθήθηκε η σύμβαση ότι η φάση με τις χαμηλότερες τιμές αντιστοιχεί στη μήτρα του σύνθετου υλικού, όμως στην πραγματικότητα αντιστοιχεί στη μήτρα και στην επίδραση της διεπιφάνειας ίνας-μήτρας. Τα αποτελέσματα αυτά, λοιπόν, επιβεβαιώνουν την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων που είχε παρατηρηθεί και πειραματικά μέσω νανοδιείσδυσης. Αρχικά,

Είδος Δείγματος	Χρόνος Γήρανσης ( $d$ )	$E_r$ Μήτρας (GPa)	$E_r$ Ινών (GPa)
S6 Reference, MC	0	29.6±11.9	53.4±2.6
S6 Reference, LL	0	29.9±6.8	60.4±5.4
S6 TO@80°C	45	23.3±5.4	48.4±3.4
S6 TO@200°C	45	22.1±9.3	48.4±1.4
S12 Reference, MC	0	24.6±17.7	58.8±2.6
S12 Reference, LL	0	24.5±20.6	63.1±4.5
S12 TO@80°C	30	21.1±2.6	55.2±1.4
S12 TO@200°C	45	16.7±8.6	48.9±6.5
S12 HT@80°C	30	18.8±7.2	44.6±5.7

Πίνακας 7: Συνοπτικά αποτελέσματα από την εφαρμογή του κώδικα για το μέτρο ελαστικότητας των δύο φάσεων. (MC: Multicyclic, το αποτέλεσμα από τους πρώτους κύκλους των πολυκυκλικών φορτίσεων | LL: Low Load, τα αποτελέσματα από τις μονοκυκλικές φορτίσεις χαμηλού φορτίου)

Είδος Δείγματος	Χρόνος Γήρανσης ( $d$ )	$H$ Μήτρας (GPa)	$H$ Ινών (GPa)
S6 Reference, MC	0	0.9±0.4	7.1±0.3
S6 Reference, LL	0	1.0±1.1	8.2±0.7
S6 TO@80°C	45	0.9±0.6	7.0±0.4
S6 TO@200°C	45	1.0±0.4	7.6±0.3
S12 Reference, MC	0	0.6±0.7	7.9±0.5
S12 Reference, LL	0	0.35±0.4	8.6±1.3
S12 TO@80°C	30	1.1±0.9	7.1±0.2
S12 TO@200°C	45	0.3±0.8	7.6±0.3
S12 HT@80°C	30	0.9±0.4	6.5±1.0

Πίνακας 8: Συνοπτικά αποτελέσματα από την εφαρμογή του κώδικα για τη σκληρότητα των δύο φάσεων. (MC: Multicyclic, το αποτέλεσμα από τους πρώτους κύκλους των πολυκυκλικών φορτίσεων | LL: Low Load, τα αποτελέσματα από τις μονοκυκλικές φορτίσεις χαμηλού φορτίου)

παρατηρείται μείωση του μέτρου ελαστικότητας και των δύο φάσεων, με τη φάση της εποξικής μήτρας να είναι πιο επιρρεπής. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του δείγματος S6, έπειτα από θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 80°C για 45 ημέρες προκύπτει μείωση του μέτρου ελαστικότητας της μήτρας κατά 21.3%, ενώ για τον ίδιο χρόνο και τις ίδιες συνθήκες η μείωση του μέτρου ελαστικότητας των ινών είναι μόλις 9.5%. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζει και η θερμο-οξειδωτική γήρανση στους 200°C, όπου εντείνεται η μείωση του μέτρου ελαστικότητας της μήτρας, άλλα το μέτρο ελαστικότητας των ινών παραμένει σταθερό και ίδιο με αυτό που προέκυψε στην προηγούμενη περίπτωση. Η παρατήρηση αυτή προκύπτει φυσικά από το γεγονός ότι οι ίνες άνθρακα δεν παρουσιάζουν μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους σε τόσο χαμηλές θερμοκρασίες γήρανσης καθώς είναι φαινομενικά αδρανής σε διεργασίες οξείδωσης και γήρανσης σε αυτές τις συνθήκες. Στην περίπτωση του δείγματος S12 και συγκεκριμένα στην

περίπτωση της γήρανσης στους 80°C εμφανίζονται παρόμοια αποτελέσματα, δηλαδή για κάθε τύπο γήρανσης οι μηχανικές ιδιότητες των ινών παραμένουν σχεδόν σταθερές ή ελαττώνονται ελάχιστα, ενώ παρατηρείται υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας. Ενδιαφέρον παρουσιάζει ακόμη η περίπτωση της υδροθερμικής γήρανσης έπειτα από 30 ημέρες, όπου εμφανίζεται μείωση του μέτρου ελαστικότητας των ινών από 58.76 *GPa* σε 44.63 *GPa*, δηλαδή μια μείωση της τάξης του 24%, το οποίο οφείλεται πιθανόν στη διάχυση των μορίων του νερού δια μέσω της διεπιφάνειας ίνας-μήτρας, με αποτέλεσμα να υποβαθμίζεται η διεπιφάνεια ίνας-μήτρας, καθώς και το πλέγμα της ρητίνης λόγω υδρόλυσης ή πλαστικοποίησης από τα μόρια του νερού. Τέλος, όσον αφορά τη σκληρότητα των ινών παρατηρείται πως παραμένει πρακτικά σταθερή, όπως και το μέτρο ελαστικότητας, το οποίο υποστηρίζει το γεγονός ότι κατά τη γήρανση δεν γηράσκονται οι ίνες, αλλά η μήτρα και η διεπιφάνεια ίνας-μήτρας.



## 6 Συμπεράσματα και μελλοντική μελέτη

### 6.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων

Συνοψίζοντας, μελετήθηκε η επίδραση των διαφόρων τύπων γήρανσης (θερμο-οξειδωτική και υδροθερμική) στις μηχανικές ιδιότητες ενός CFRP μέσω νανοδιείσδυσης. Οι μηχανικές ιδιότητες που μελετήθηκαν ήταν το μειωμένο μέτρο ελαστικότητας ( $E_r$ ) και η σκληρότητα ( $H$ ), οι οποίες υπολογίστηκαν από τις καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης σύμφωνα με το μέθοδο Oliver - Pharr. Η θερμο-οξειδωτική γήρανση πραγματοποιήθηκε σε δύο θερμοκρασίες, πάνω και κάτω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης της μήτρας ( $T_g$ ), και παρατηρήθηκε πως η απώλεια μάζας των δειγμάτων που μετρήθηκε με το πέρασ της βρίσκεται σε συμφωνία με το θεωρητικό μοντέλο, καθώς σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται εντονότερη απώλεια. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην οξείδωση της μήτρας και συγκεκριμένα στη διαφυγή των ελαφρών αέριων ενώσεων που παράγονται σε αυτή την αντίδραση. Η οξείδωση πραγματοποιείται όταν το διαχυμένο οξυγόνο στο εσωτερικό και στην επιφάνεια του υλικού αντιδρά με το πλέγμα της ρητίνης. Η διάχυση του οξυγόνου στο εσωτερικό του υλικού ακολουθεί κινητική Fick, συνεπώς με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο συντελεστής διάχυσης και κατά συνέπεια ο ρυθμός διάχυσης. Έτσι, σε υψηλές θερμοκρασίες το οξυγόνο διαχέεται ταχύτερα και σε ίδιο χρόνο μεγαλύτερη ποσότητα εποξικής ρητίνης οξειδώνεται, με αποτέλεσμα να εντείνεται η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων της. Ακριβώς αυτό το αποτέλεσμα παρατηρήθηκε στην περίπτωση του δείγματος S12, όπου για διάρκεια γήρανσης ίση με 45 ημέρες, η σκληρότητα του υλικού μειώθηκε κατά περίπου 23% όταν γηράνθηκε σε θερμοκρασία κάτω από το  $T_g$  της μήτρας, ενώ όταν η γήρανση πραγματοποιήθηκε στους 200°C, δηλαδή πολύ υψηλότερα από το  $T_g$  της μήτρας, η μείωση της σκληρότητας ξεπέρασε το 40%. Στην περίπτωση της υδροθερμικής γήρανσης, από την καμπύλη υδαταπορρόφησης, διαπιστώθηκε ότι η διάχυση υγρασίας στο υλικό ακολουθεί παρομοίως κινητική Fick και η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου γήρανσης. Αναφορικά, με την πάροδο 30 ημερών γήρανσης παρατηρήθηκε μείωση του μέτρου ελαστικότητας του υλικού από 53.2 GPa σε 15.1 GPa, δηλαδή μία μείωση της τάξης του 72%, ενώ παρόμοια αποτελέσματα εμφανίστηκαν και στη σκληρότητα του υλικού. Γενικά, παρατηρήθηκε πως η σκληρότητα των υλικών επηρεάζεται περισσότερο από το μέτρο ελαστικότητας, γεγονός που αποδόθηκε στο ότι η σκληρότητα ελέγχεται από την επιφάνεια του υλικού, στην οποία η επίδραση της γήρανσης είναι περισσότερο αισθητή, ενώ το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από τον όγκο του υλικού που βρίσκεται υπό φόρτιση, ο οποίος επηρεάζεται λιγότερο από τη γήρανση και οι ιδιότητές του βελτιώνονται από τις παρακείμενες ίνες στο σημείο της μέτρησης. Όπως παρουσιάστηκε από τα αποτελέσματα της αποσυνέλιξης των κατανομών των μηχανικών ιδιοτήτων και των δύο δειγμάτων, η γήρανση δρά ως επί το πλείστον στη διεπιφάνεια ίνας - μήτρας και στην εποξική μήτρα, ενώ οι ίνες άνθρακα εμφανίζουν πολύ καλύτερη συμπεριφορά, καθώς η υποβάθμιση που παρουσιάζουν είναι πολύ μικρότερη. Από τις καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης μελετήθηκε η συχνότητα εμφάνισης pop - ins στα δείγματα πριν και μετά τη γήρανση και εξήχθη γραμμική συσχέτιση μεταξύ του χρόνου γήρανσης και της συχνότητας εμφάνισης pop - ins στη περίπτωση της υδροθερμικής γήρανσης και της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στους 200°C.

## 6.2 Μελλοντική Μελέτη

Στα πλαίσια μελλοντικής μελέτης, θεωρείται σκόπιμο να πραγματοποιηθεί θερμική ανάλυση με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC) ώστε να διαπιστωθεί η επίδραση της γήρανσης στο σημείο υαλώδους μετάπτωσης της μητρας. Επιπλέον, θα ήταν ωφέλιμο να πραγματοποιηθεί αντίστοιχη διαδικασία μονοκυκλικής νανοδιείσδυσης χαμηλού φορτίου σε πλέγμα με αυτή που πραγματοποιήθηκε στην Ενότητα 5.4 στα γηρασμένα δοκίμια, ώστε να προκύψει μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα της υποβάθμισης των μηχανικών ιδιοτήτων της κάθε φάσης. Τέλος, φυσική συνέχεια της παραπάνω μελέτης είναι η εφαρμογή των εξισώσεων της μεθόδου push - in, ώστε να δοθούν ποσοτικά αποτελέσματα σχετικά με την IFSS και το πώς αυτή μεταβάλλεται με αύξηση της θερμοκρασίας και του χρόνου γήρανσης.



## Αναφορές

- [1] Jie Wen, Zhenhai Xia, and Fred Choy. Damage detection of carbon fiber reinforced polymer composites via electrical resistance measurement. *Composites Part B: Engineering*, 42(1):77 – 86, 2011.
- [2] J.R. Fekete and J.N. Hall. Design of auto body: Materials perspective. In Radhakanta Rana and Shiv Brat Singh, editors, *Automotive Steels*, pages 1 – 18. Woodhead Publishing, 2017.
- [3] J. M. Corum, R. L. Battiste, K. C. Liu, and M. B. Ruggles. Basic properties of reference cross-ply carbon-fiber composite. Technical Report ORNL/TM-2000/29, Oak Ridge National Laboratory, February 2000.
- [4] W.D. Callister and D.G. Rethwisch. *Materials Science and Engineering: An Introduction, 8th Edition*. Wiley, 2009.
- [5] K Schulte and Ch Baron. Load and failure analyses of cfrp laminates by means of electrical resistivity measurements. *Composites science and technology*, 36(1):63–76, 1989.
- [6] Alireza Shirazi and A Varvani-Farahani. A stiffness degradation based fatigue damage model for frp composites of (0/θ) laminate systems. *Applied Composite Materials*, 17:137–150, 04 2010.
- [7] Prince Engineering. Fiber reinforced polymers characteristics and behaviors. <https://www.build-on-prince.com/fiber-reinforced-polymers.html>, 2018. Online; accessed 03 June 2019.
- [8] CompositesWorld. The making of carbon fiber. <https://www.compositesworld.com/articles/the-making-of-carbon-fiber>.
- [9] Zoltek. How is carbon fiber made? <https://zoltek.com/carbon-fiber/how-is-carbon-fiber-made/>, 2019. Online; accessed 14 June 2019.
- [10] Amaninder Singh Gill, Darian Visotsky, Laine Mears, and Joshua D Summers. Cost estimation model for polyacrylonitrile-based carbon fiber manufacturing process. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, 139(4):041011, 2017.
- [11] Suresh G Advani and Kuang-Ting Hsiao. *Manufacturing techniques for polymer matrix composites (PMCs)*. Elsevier, 2012.
- [12] CompositesWorld. Injection molding. <https://www.compositesworld.com/zones/lfrt-injection-molding>.

- [13] Dominick V Rosato and Marlene G Rosato. *Injection molding handbook*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [14] Scott W Beckwith and Craig R Hyland. Resin transfer molding: a decade of technology advances. *Resin Transfer Molding. SAMPE Monograph*, (3):1–14, 1999.
- [15] RTM Composites. Vacuum assisted resin transfer molding process (vartm). <https://www.rtmcomposites.com/process/vacuum-assisted-resin-transfer-molding-vartm>.
- [16] CSIR National Aerospace Laboratories. Resin transfer moulding process. <https://www.nal.res.in/en/techniques/resin-transfer-moulding-processes>.
- [17] Coventive Composites. What is compression moulding? <https://coventivecomposites.com/explainers/compression-moulding/>.
- [18] Sejin Han, Xiaoshi Jin, Jin Wang, Franco Costa, and Roy Bendickson. The three dimensional numerical analysis and validation of compression molding process. 04 2012.
- [19] Mohammad Jawaid, Mohamed Thariq, and Naheed Saba. *Durability and Life Prediction in Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. Woodhead Publishing, 2018.
- [20] Sathish Udipi and Lewlyn Rodrigues. Detecting safety zone drill process parameters for uncoated hss twist drill in machining gfrp composites by integrating wear rate and wear transition mapping. *Indian Journal of Materials Science*, 2016:1–8, 07 2016.
- [21] Sanjay Mazumdar. *Composites manufacturing: materials, product, and process engineering*. CrC press, 2001.
- [22] Stanley T Peters. *Composite filament winding*. ASM International, 2011.
- [23] Quanjin Ma, R Rejab, Bo Zhang, and Nallapaneni Manoj Kumar. Filament winding technique: Swot analysis and applied favorable factors. 3, 04 2019.
- [24] Liberty Pultrusions. The pultrusion process. <https://www.libertypultrusions.com/pultrusion-process/>.
- [25] Alpa Tapan Bhatt, Piyush P Gohil, and Vijaykumar Chaudhary. Primary manufacturing processes for fiber reinforced composites: History, development & future research trends. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 330:012107, mar 2018.
- [26] Justin Hale. Boeing 787 from the ground up. *AERO QTR 4.06*, pages 17–23, 2006.
- [27] PORA Jérôme. Composite materials in the airbus a380-from history to future.
- [28] Jamie Brown. Carbon fibre composites in aerospace and aviation, 08 2017.

- [29] Zoltek. Zoltek applications: Sporting goods applications. <https://zoltek.com/applications/sporting-goods/>, 2019. Online; accessed 29 September 2019.
- [30] Takashi Ishikawa, Kazuaki Amaoka, Yuichi Masubuchi, Tetsuya Yamamoto, Atsuhiko Yamanaka, Masahiro Arai, and Jun Takahashi. Overview of automotive structural composites technology developments in japan. *Composites Science and Technology*, 155:221 – 246, 2018.
- [31] CompositesWorld. The markets: Automotive (2019). <https://www.compositesworld.com/articles/the-markets-automotive>, 2018. Online; accessed 20 September 2019.
- [32] 3MB Co. Ltd. Use of carbon fiber in construction industry. <http://www.3mb.asia/use-of-carbon-in-construction/>, 2016. Online; accessed 02 October 2019.
- [33] Shoukai Wang and DDL Chung. Mechanical damage in carbon fiber polymer-matrix composite, studied by electrical resistance measurement. *Composite interfaces*, 9(1):51–60, 2002.
- [34] József Karger-Kocsis, Haroon Mahmood, and Alessandro Pegoretti. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Progress in Materials Science*, 73:1–43, 2015.
- [35] GC Papanicolaou, SA Paipetis, and PS Theocaris. The concept of boundary interphase in composite mechanics. *Colloid and Polymer Science*, 256(7):625–630, 1978.
- [36] David A Jesson and John F Watts. The interface and interphase in polymer matrix composites: effect on mechanical properties and methods for identification. *Polymer Reviews*, 52(3):321–354, 2012.
- [37] P. Kavouras, D.A. Dragatogiannis, D.I. Batsouli, and C.A. Charitidis. Effect of local microstructure on the indentation induced damage of a fiber reinforced composite. *Polymer Testing*, 61:197–204, 2017.
- [38] D Esque-De Los Ojos, R Ghisleni, A Battisti, G Mohanty, J Michler, J Sort, and AJ Brunner. Understanding the mechanical behavior of fiber/matrix interfaces during push-in tests by means of finite element simulations and a cohesive zone model. *Computational Materials Science*, 117:330–337, 2016.
- [39] Carlos Medina M, Jon M Molina-Aldareguía, Carlos González, Manuel F Melendrez, Paulo Flores, and Javier LLorca. Comparison of push-in and push-out tests for measuring interfacial shear strength in nano-reinforced composite materials. *Journal of Composite Materials*, 50(12):1651–1659, 2016.
- [40] ASTM International. *Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates*. ASTM International, 2013.

- [41] Padmanabhan Krishnan. Evaluation and methods of interfacial properties in fiber-reinforced composites. In *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*, pages 343–385. Elsevier, 2019.
- [42] GA Schoeppner, GP Tandon, and KV Pochiraju. Predicting thermooxidative degradation and performance of high-temperature polymer matrix composites. In *Multiscale modeling and simulation of composite materials and structures*, pages 359–462. Springer, 2008.
- [43] James B Nelson. Thermal aging of graphite/polyimide composites. In *Long-term behavior of composites*. ASTM International, 1983.
- [44] JD Nam and JC Seferis. Anisotropic thermo-oxidative stability of carbon fiber reinforced polymeric composites. *Sampe Quarterly*, 24(1):10–18, 1992.
- [45] X Colin, C Marais, and J Verdu. Kinetic modelling and simulation of gravimetric curves: application to the oxidation of bismaleimide and epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability*, 78(3):545–553, 2002.
- [46] X Colin and J Verdu. Thermal ageing and lifetime prediction for organic matrix composites. *Plastics, rubber and composites*, 32(8-9):349–356, 2003.
- [47] Kishore V Pochiraju. Modeling thermo-oxidative aging and degradation of composites. In *Long-term durability of polymeric matrix composites*, pages 383–425. Springer, 2012.
- [48] K. V. Pochiraju and G. P. Tandon. Modeling Thermo-Oxidative Layer Growth in High-Temperature Resins. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 128(1):107–116, 08 2005.
- [49] H Parvatareddy, JZ Wang, DA Dillard, TC Ward, and andM E Rogalski. Environmental aging of high-performance polymeric composites: Effects on durability. *Composites Science and Technology*, 53(4):399–409, 1995.
- [50] Wei Fan, Jia-lu Li, and Dandan Guo. Effect of thermo-oxidative aging on three-dimensional and four-directional braided carbon fiber/epoxy composite. *Journal of Composite Materials*, 49(25):3189–3202, 2015.
- [51] Lin Sang, Chuo Wang, Yukai Wang, and Zhiyong Wei. Thermo-oxidative ageing effect on mechanical properties and morphology of short fibre reinforced polyamide composites—comparison of carbon and glass fibres. *RSC advances*, 7(69):43334–43344, 2017.
- [52] B Dewimille and AR Bunsell. The modelling of hydrothermal aging in glass fibre reinforced epoxy composites. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 15(10):2079, 1982.
- [53] Anshu Anjali Singh. Effect of water absorption on interface and tensile properties of jute fiber reinforced modified polyethylene composites developed by palsule process. *App Polym Compos*, 2:113–124, 2013.

- [54] Lawrence W McKeen. Chapter 3 - production of films. *Film properties of plastics and elastomers. 3rd ed. Boston, MA: William Andrew Publishing*, pages 57–71, 2012.
- [55] Zike Wang, Guijun Xian, and Xiao-Ling Zhao. Effects of hydrothermal aging on carbon fibre/epoxy composites with different interfacial bonding strength. *Construction and Building Materials*, 161:634–648, 2018.
- [56] P Moy and FE Karasz. Epoxy-water interactions. *Polymer Engineering & Science*, 20(4):315–319, 1980.
- [57] A Chateauminois, L Vincent, B Chabert, and JP Soulier. Study of the interfacial degradation of a glass-epoxy composite during hygrothermal ageing using water diffusion measurements and dynamic mechanical thermal analysis. *Polymer*, 35(22):4766–4774, 1994.
- [58] Chi-Hung Shen and George S Springer. Moisture absorption and desorption of composite materials. *Journal of composite materials*, 10(1):2–20, 1976.
- [59] Harris G Carter and Kenneth G Kibler. Langmuir-type model for anomalous moisture diffusion in composite resins. *Journal of Composite Materials*, 12(2):118–131, 1978.
- [60] Xue Zhang, Yanlei Wang, Baolin Wan, Gaochuang Cai, and Yuan Qu. Effect of specimen thicknesses on water absorption and flexural strength of cfrp laminates subjected to water or alkaline solution immersion. *Construction and Building Materials*, 208:314–325, 2019.
- [61] Noamen Guerhazi, Amira Ben Tarjem, Imen Ksouri, and Hassine Ferid Ayedi. On the durability of frp composites for aircraft structures in hygrothermal conditioning. *Composites Part B: Engineering*, 85:294 – 304, 2016.
- [62] Carlos González and Javier LLorca. Mechanical behavior of unidirectional fiber-reinforced polymers under transverse compression: microscopic mechanisms and modeling. *Composites Science and Technology*, 67(13):2795–2806, 2007.
- [63] M Rodríguez, Jon M Molina-Aldareguía, C González, and J LLorca. A methodology to measure the interface shear strength by means of the fiber push-in test. *Composites Science and Technology*, 72(15):1924–1932, 2012.
- [64] Serge Zhandarov and Edith Mäder. Characterization of fiber/matrix interface strength: applicability of different tests, approaches and parameters. *Composites Science and Technology*, 65(1):149–160, 2005.
- [65] Serge F Zhandarov and Elena V Pisanova. The local bond strength and its determination by fragmentation and pull-out tests. *Composites Science and Technology*, 57(8):957–964, 1997.

- [66] Serge F Zhandarov, Edith Mäder, and Oleg R Yurkevich. Indirect estimation of fiber/polymer bond strength and interfacial friction from maximum load values recorded in the microbond and pull-out tests. part i: local bond strength. *Journal of adhesion science and technology*, 16(9):1171–1200, 2002.
- [67] Adnan H Nayfeh. Thermomechanically induced interfacial stresses in fibrous composites. *Fibre Science and Technology*, 10(3):195–209, 1977.
- [68] John A Nairn. Analytical fracture mechanics analysis of the pull-out test including the effects of friction and thermal stresses. *Advanced Composites Letters*, 9(6):096369350000900601, 2000.
- [69] E Pisanova, S Zhandarov, and E Mäder. How can adhesion be determined from micromechanical tests? *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 32(3-4):425–434, 2001.
- [70] MR Piggott. Why interface testing by single-fibre methods can be misleading. *Composites Science and Technology*, 57(8):965–974, 1997.
- [71] Li Liu, Chuyuan Jia, Jinmei He, Feng Zhao, Dapeng Fan, Lixin Xing, Mingqiang Wang, Fang Wang, Zaixing Jiang, and Yudong Huang. Interfacial characterization, control and modification of carbon fiber reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*, 121:56–72, 2015.
- [72] A Fukunaga, S Ueda, and M Nagumo. Air-oxidation and anodization of pitch-based carbon fibers. *Carbon*, 37(7):1081–1085, 1999.
- [73] Qingyu Peng, Xiaodong He, Yibin Li, Chao Wang, Rongguo Wang, PingAn Hu, Yongda Yan, and Thirumany Sritharan. Chemically and uniformly grafting carbon nanotubes onto carbon fibers by poly (amidoamine) for enhancing interfacial strength in carbon fiber composites. *Journal of Materials Chemistry*, 22(13):5928–5931, 2012.
- [74] YD Huang, HL Cao, and ZQ Zhang. Effects of anodic oxidation treatment for three dimensional carbon fibre braided fabric on properties of its composite. *Materials science and technology*, 17(11):1459–1464, 2001.
- [75] Ulises Galan, Yirong Lin, Gregory J Ehlert, and Henry A Sodano. Effect of zno nanowire morphology on the interfacial strength of nanowire coated carbon fibers. *Composites Science and Technology*, 71(7):946–954, 2011.
- [76] G.M. Pharr. Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation. *Materials Science and Engineering: A*, 253(1-2):151–159, 1998.
- [77] Ronald F. Gibson. A review of recent research on nanoindentation of polymer composites and their constituents. *Composites Science and Technology*, 105:51–65, 2014.

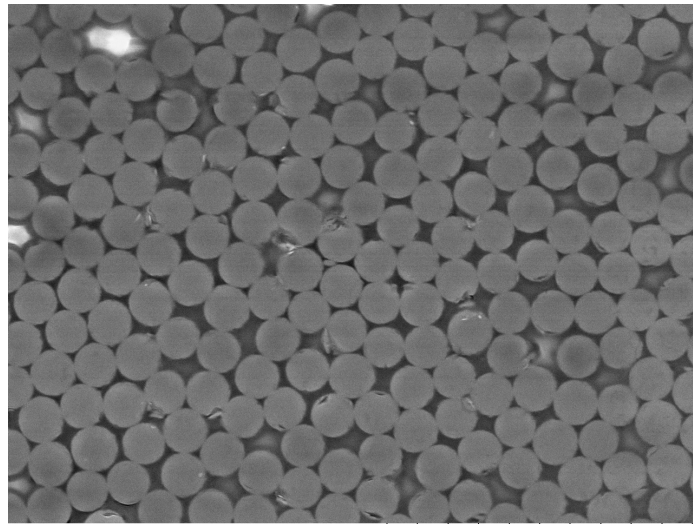
- [78] Esteban Broitman. Indentation hardness measurements at macro-, micro-, and nanoscale: a critical overview. *Tribology Letters*, 65(1):23, 2017.
- [79] Saber Samandari Lab. Nanoindentation instrument. <https://crlab.ir/index.php/nanoindentation-instrument/>.
- [80] Li H He and Michael V Swain. Nanoindentation derived stress–strain properties of dental materials. *Dental materials*, 23(7):814–821, 2007.
- [81] Warren Carl Oliver and George Mathews Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 7(6):1564–1583, 1992.
- [82] Elias P Koumoulos, Costas A Charitidis, Nikolaos M Daniolos, and Dimitrios I Pantelis. Determination of onset of plasticity (yielding) and comparison of local mechanical properties of friction stir welded aluminum alloys using the micro-and nano-indentation techniques. *International Journal of Structural Integrity*, 4(1):143–158, 2013.
- [83] Metallic Materials — Instrumented indentation test for hardness and materials parameters. Standard, International Organization for Standardization, Geneva, CH, March 2015.
- [84] Thomas Chudoba. Measurement of hardness and young’s modulus by nanoindentation. In *Nanostructured coatings*, pages 216–260. Springer, 2006.
- [85] Bharat Bhushan. *Nanotribology and nanomechanics: an introduction*. Springer, 2017.
- [86] M.F. Doerner and W.D. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*, 1(4):601–609, 1986.
- [87] Ian N Sneddon. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *International journal of engineering science*, 3(1):47–57, 1965.
- [88] Mark Vanlandingham, John Villarrubia, William Guthrie, and Greg Meyers. Nanoindentation of polymers: An overview. *Macromolecular Symposia*, 167, 03 2001.
- [89] RB King. Elastic analysis of some punch problems for a layered medium. *International Journal of Solids and Structures*, 23(12):1657–1664, 1987.
- [90] J H Strader, Sanghoon Shim, Hongbin Bei, Warren C Oliver, and George Mathews Pharr. An experimental evaluation of the constant  $\beta$  relating the contact stiffness to the contact area in nanoindentation. *Philosophical Magazine*, 86(33-35):5285–5298, 2006.
- [91] J Woirgard and JC Dargenton. An alternative method for penetration depth determination in nanoindentation measurements. *Journal of materials research*, 12(9):2455–2458, 1997.

- 
- [92] Richard E. Chinn. *Ceramography: preparation and analysis of ceramic microstructures*. ASM International, 2002.
- [93] Stuers. About grinding and polishing, mechanical preparation. <https://www.struers.com/en-GB/Knowledge/Grinding-and-polishing#grinding-polishing-about>, 2019. Online; accessed 03 June 2019.
- [94] P Nogueira, C Ramirez, A Torres, MJ Abad, J Cano, J Lopez, I López-Bueno, and L Barral. Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system. *Journal of Applied Polymer Science*, 80(1):71–80, 2001.
- [95] Oleg Startsev, Anatolii Krotov, and Galina Mashinskaya. Climatic ageing of organic fiber reinforced plastics: water effect. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 37(3-4):161–171, 1997.
- [96] Georgios Constantinides, KS Ravi Chandran, F-J Ulm, and KJ Van Vliet. Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation. *Materials Science and Engineering: A*, 430(1-2):189–202, 2006.
- [97] Michael JD Powell. An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *The computer journal*, 7(2):155–162, 1964.

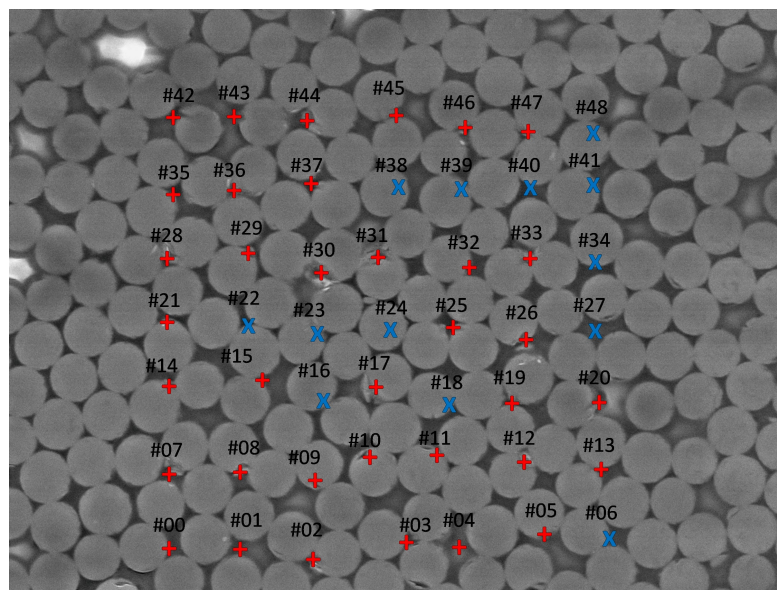




## B' Αντιστοίχιση εικόνων SEM με καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης

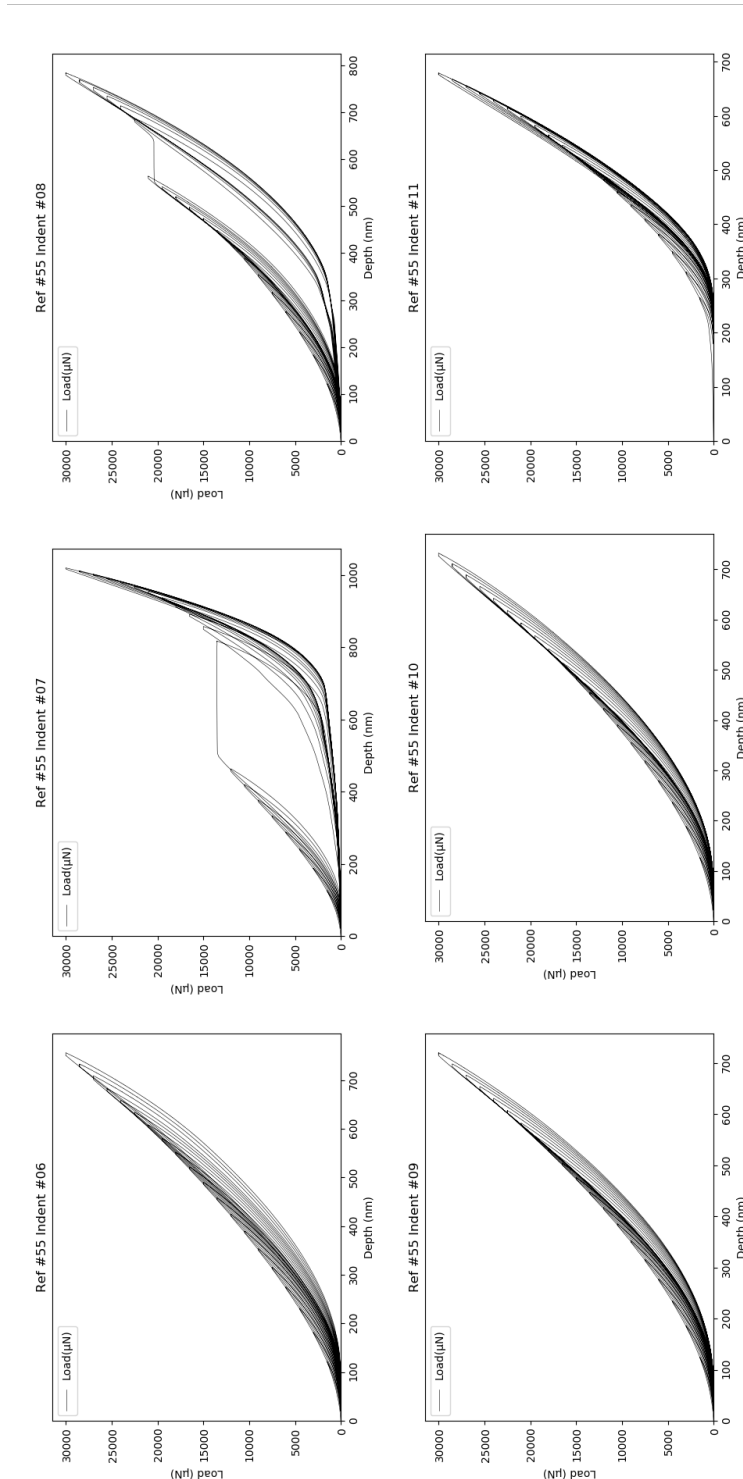


Test4475 2019/07/18 HMUD7.4 x1.5k 50 μm  
Hitachi TM3030Plus

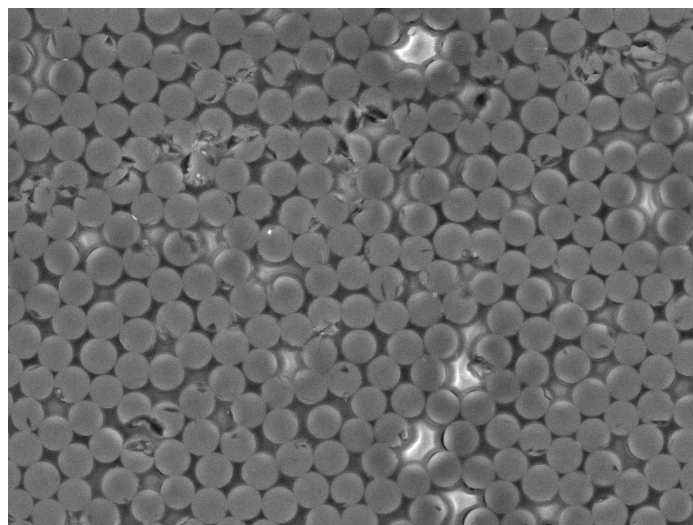


Test4475 2019/07/18 HMUD7.4 x1.5k 50 μm  
Hitachi TM3030Plus

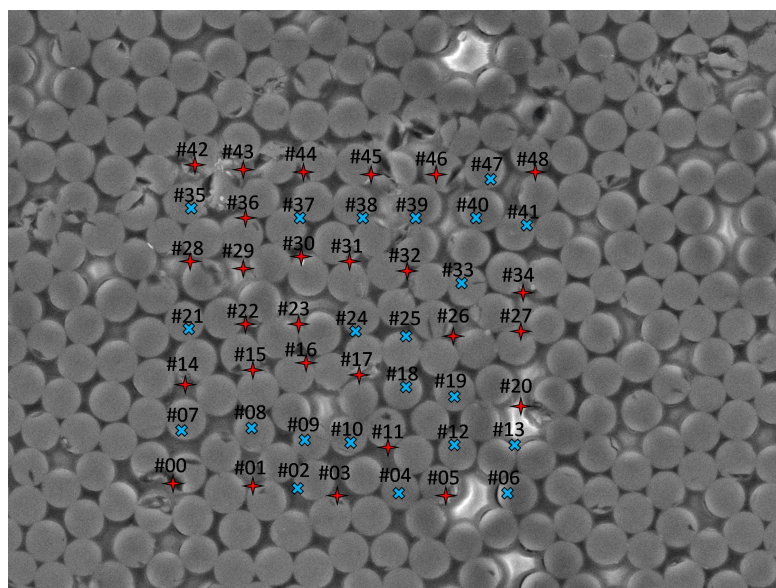
Σχήμα B.1: S6 αναφοράς



Σχήμα Β'2: Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τις νανοδιεσόδους 6-11 για το δείγμα S6 αναφοράς

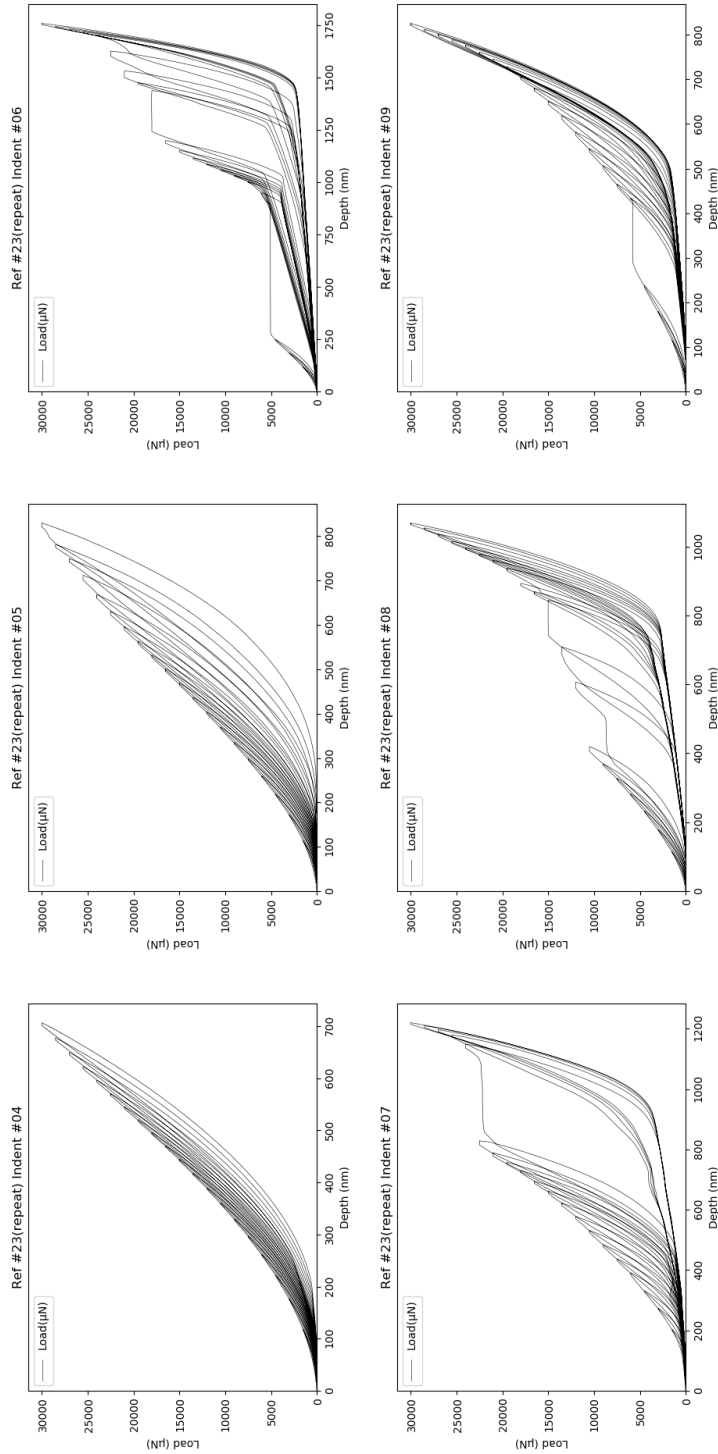


Test4656 2019/07/25 HMUD8.0 x1.2k 50 μm  
Hitachi TM3030Plus

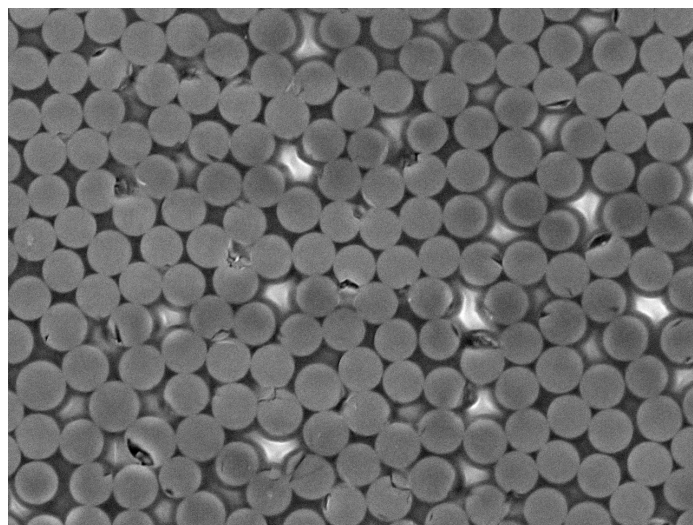


Test4656 2019/07/25 HMUD8.0 x1.2k 50 μm  
Hitachi TM3030Plus

Σχήμα Β'.3: S12 αναφοράς

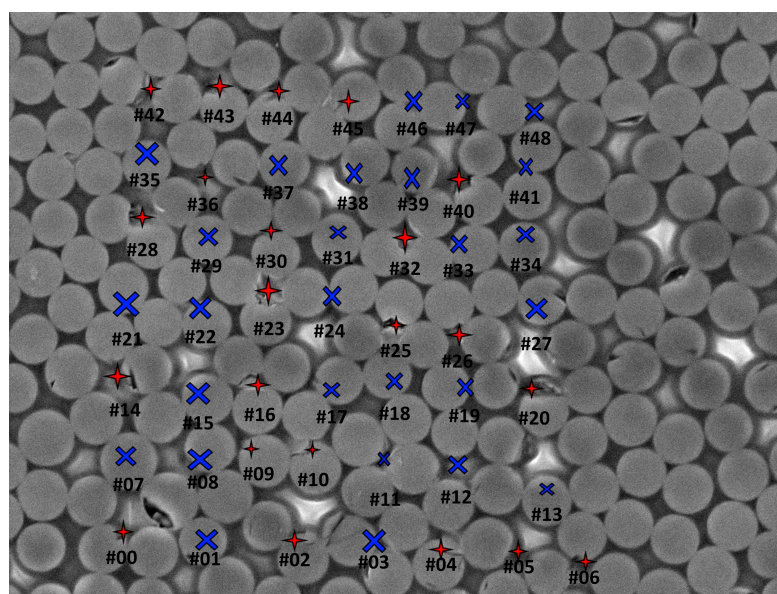


Σχήμα Β'4: Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τις νανοδιεσόδους 4-9 για το δέγμα S12 αναφοράς



Test4613 2019/07/24 HMUD7.8 x1.5k 50 μm

Hitachi TM3030Plus

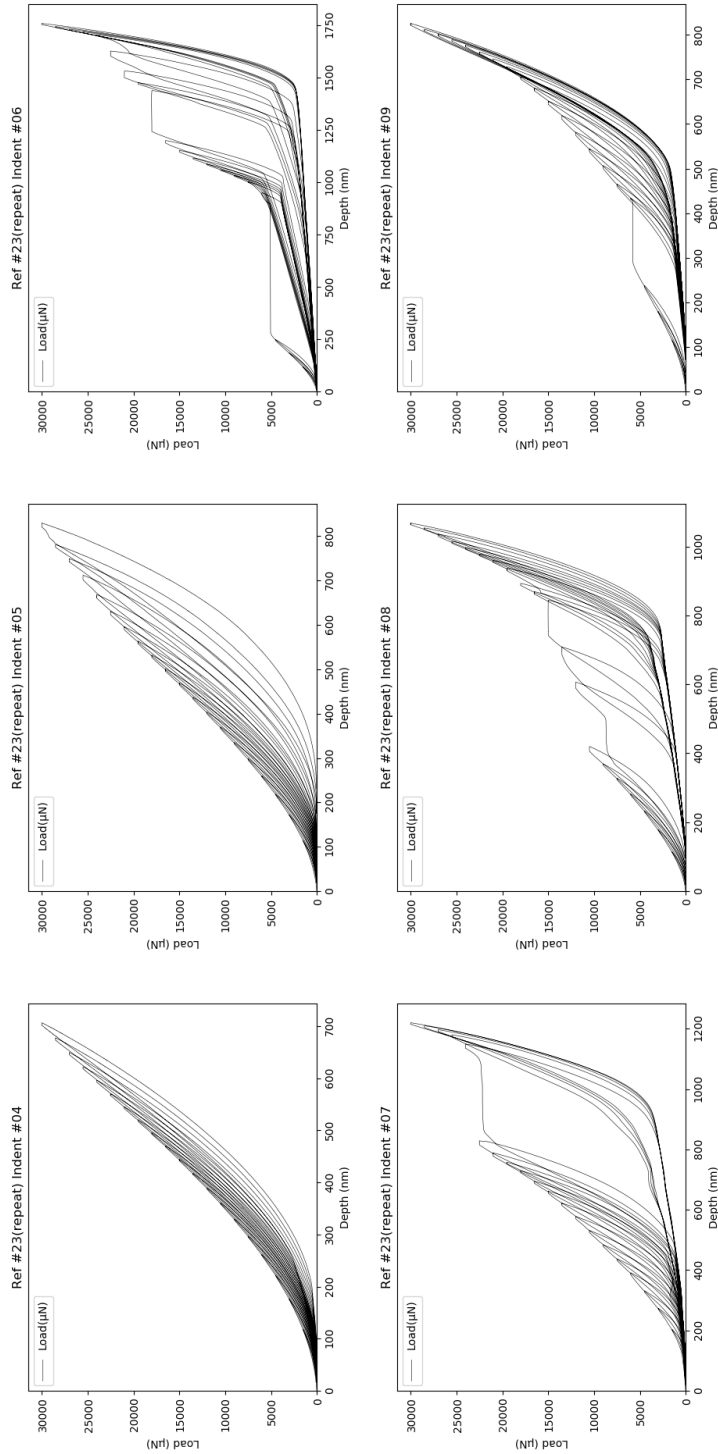


Test4613 2019/07/24 HMUD7.8 x1.5k 50 μm

Hitachi TM3030Plus

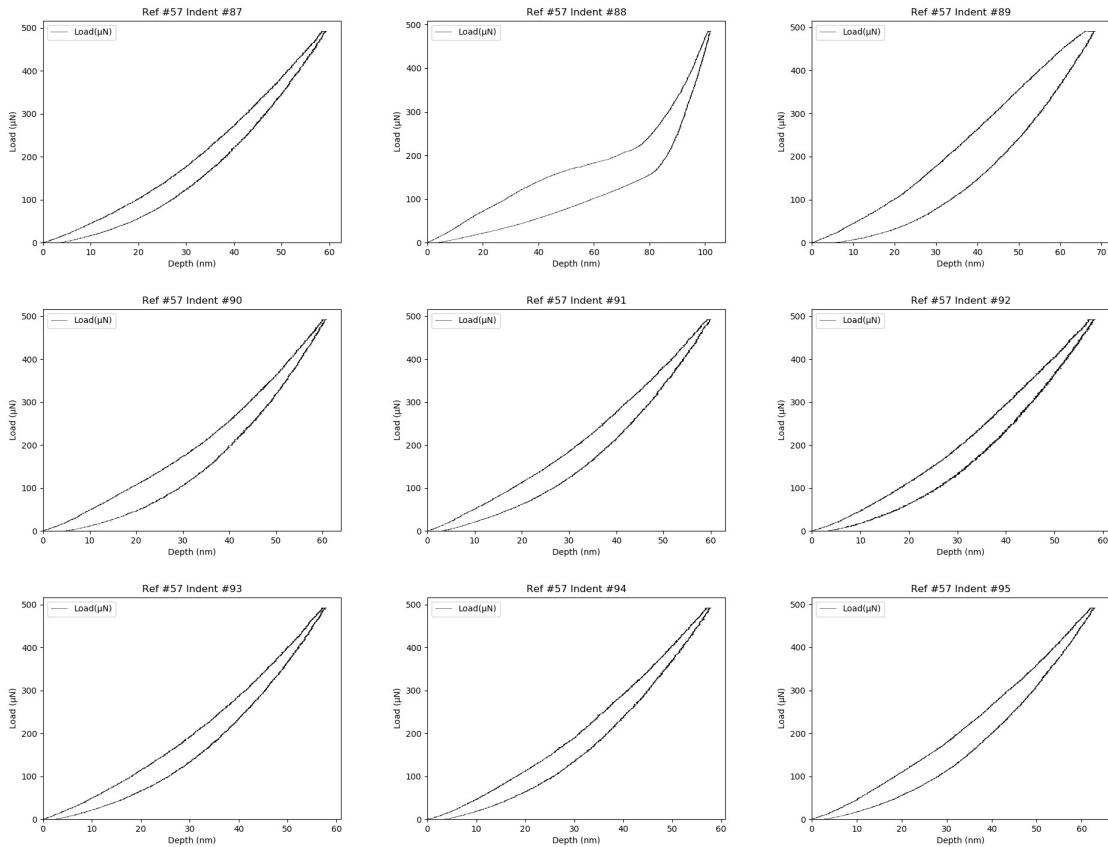
Σχήμα Β'.5: S12 Υδροθερμική στους 80°C για 10 ημέρες





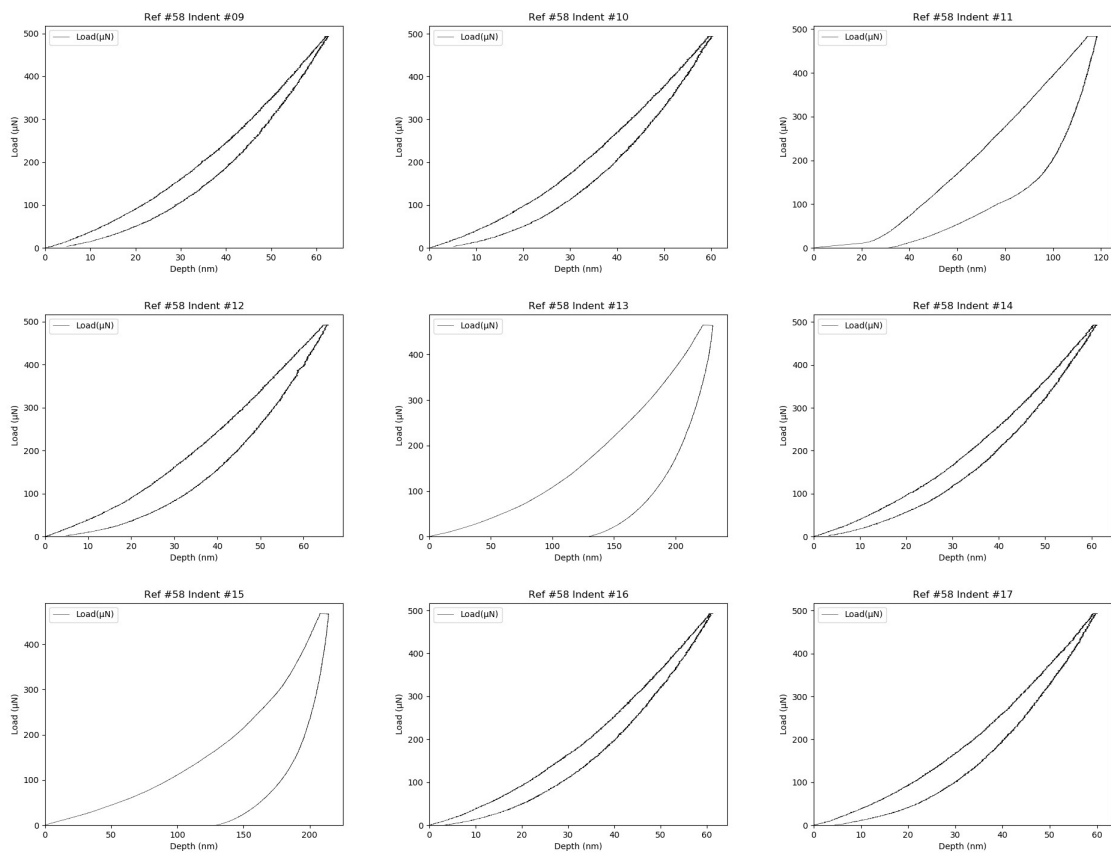
Σχήμα Β'6: Καμπύλες φόρτισης-αποφόρτισης για τις νανοδιεσόδους 41-46 για το δείγμα S12 αναφοράς

## Γ' Καμπύλες μονοκυκλικής φόρτισης - αποφόρτισης



Σχήμα Γ'.1: Μονοκυκλικές καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης χαμηλού φορτίου για το δείγμα S12 αναφοράς

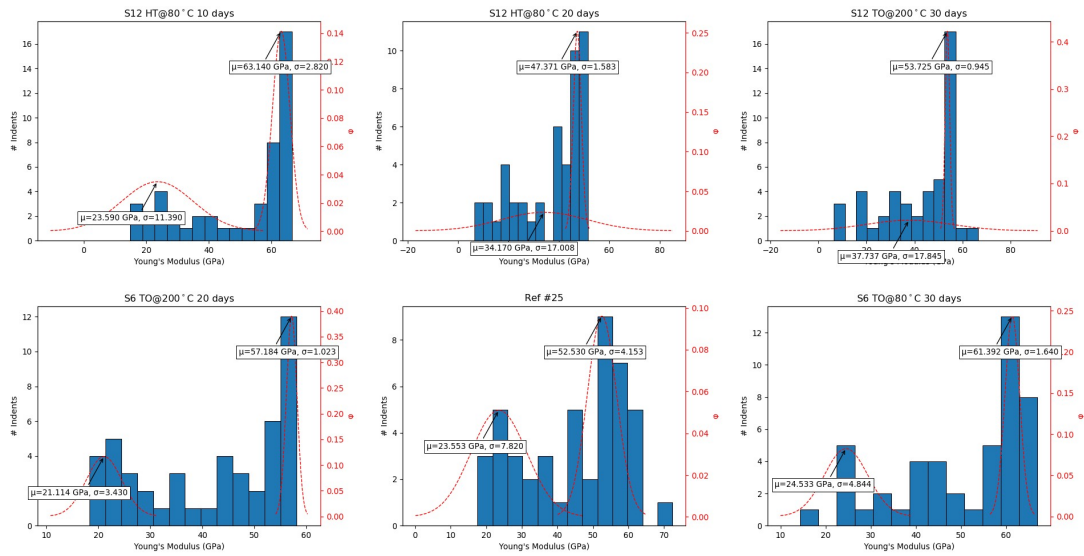




Σχήμα Γ'.2: Μονοκυκλικές καμπύλες φόρτισης - αποφόρτισης χαμηλού φορτίου για το δείγμα S6 αναφοράς

## Δ΄ Αποσυνελίξεις κατανομών

### Δ΄.1 Μέτρο ελαστικότητας



### Δ΄.2 Σκληρότητα

