

ΜΕΛΕΤΗ ΑΝΤΟΧΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ PUSH-IN ΜΕΤΑ ΑΠΟ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΑΠΟΝΗΣΗ

Δ.Α. Δραγατογιάννης¹, Μ.Ζ. Παπαδήμας¹, Κ. Χαριτίδης^{1,*}

¹ Εργαστήριο Προηγμένων και Συνθέτων Υλικών, Νανοϋλικών, Νανοδιεργασιών και Νανοτεχνολογίας, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα.

(*charitidis@chemeng.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα πολυμερικά σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα (Carbon Fiber Reinforced Polymer Composites-CFRPs) αποτελούν μια κατηγορία υλικών με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες λόγω των ινών ενίσχυσης. Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και η ανάλυση της επίδρασης της θερμικής και της υδροθερμικής καταπόνησης στις μηχανικές ιδιότητες αυτών των σύνθετων υλικών καθώς και στην τοπική μηχανική συμπεριφορά στη διεπιφάνεια ίνας/μήτρας. Πραγματοποιήθηκε κατάλληλη προετοιμασία των δειγμάτων και διεξήχθη τεχνητή γήρανση σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρόνους επεξεργασίας. Στόχος είναι η ανάπτυξη κατάλληλου πειραματικού πρωτοκόλλου για τη μελέτη της επίδρασης της τεχνητής γήρανσης στην περιοχή της διεπιφάνειας ίνας/μήτρας με την εφαρμογή της τεχνικής της νανοδιείσδυσης.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Εν γένει, η συμπεριφορά ενός σύνθετου υλικού ενισχυμένου με ίνες υπό μηχανική φόρτιση εξαρτάται από τη διεπιφάνεια ίνας/μήτρας και τις ιδιότητες αυτής^[1]. Βιβλιογραφικά, εμφανίζονται δύο όροι για να χαρακτηρίσουν τη διεπιφάνεια. Ο πρώτος είναι ο όρος interface, ο οποίος χαρακτηρίζει το όριο (boundary) μεταξύ ίνας και μήτρας, δηλαδή το όριο μεταξύ δύο διαφορετικών φάσεων ή/και μικροδομών. Ωστόσο, λόγω της ύπαρξης αλληλεπιδράσεων στο όριο ίνας και μήτρας, έχει εισαχθεί και όρος interphase που αποτελεί μια τρίτη ξεχωριστή και από την ίνα και από τη μήτρα φάση. Ως interphase χαρακτηρίζεται η τρισδιάστατη ισότροπη πεπερασμένη περιοχή (region) μεταξύ ίνας και μήτρας, με θερμομηχανικές και ιξωδοελαστικές ιδιότητες διαφορετικές τόσο από αυτές της μήτρας όσο και από εκείνες της ίνας, για αυτό το λόγο και θεωρείται ως διαφορετική φάση του εν λόγω υλικού^[2,3].

Η διεπιφάνεια δρα ως μέσο μεταφοράς φορτίου από την πολυμερική μήτρα, η οποία εμφανίζει χαμηλές μηχανικές ιδιότητες και αντοχές, στις ίνες, οι οποίες διαθέτουν πολλαπλάσιες αντοχές συγκριτικά με τη μήτρα. Η ικανότητα της διεπιφάνειας να παραλαμβάνει φορτία εξαρτάται από την καλή πρόσφυση μεταξύ ίνας και μήτρας, η οποία σε μοριακό επίπεδο αποκτά είτε φυσικοχημικό χαρακτήρα, λόγω χημικών αντιδράσεων ή διαμοριακών δυνάμεων, είτε μηχανικό, λόγω τριβής^[1]. Ως λογικό επακόλουθο προκύπτει ότι η αντοχή της διεπιφάνειας καθορίζει και τη συνολική αντοχή του σύνθετου υλικού^[4,5]. Υπάρχει πληθώρα τεχνικών μέτρησης της αντοχής της διεπιφάνειας, τόσο μικρομηχανικές όσο και μακρομηχανικές, παρόλα αυτά όμως, δεν έχει καθιερωθεί μέχρι στιγμής ένα κοινώς αποδεκτό βέλτιστο πρωτόκολλο μέτρησης^[6]. Οι μακρομηχανικές δοκιμές, όπως το πρότυπο ASTM D2344, δύνανται να δώσουν μόνο ποιοτικά αποτελέσματα όσον αφορά την αντοχή της διεπιφάνειας^[7]. Από την άλλη, οι μικρομηχανικές δοκιμές αποσκοπούν στην ποσοτικοποίηση των αποτελεσμάτων και για αυτό το λόγο πολλές φορές προτιμώνται από τις μακρομηχανικές δοκιμές. Οι μικρομηχανικές δοκιμές χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες, σε αυτές που πραγματοποιούνται σε σύνθετα υλικά μονής ίνας ειδικά κατασκευασμένα για την εκάστοτε δοκιμή και σε αυτές που πραγματοποιούνται σε πραγματικά σύνθετα. Στις πρώτες δοκιμές κατατάσσονται τεχνικές όπως το fragmentation test, το microdroplet test και το pull-out test, ενώ στη δεύτερη κατηγορία κατατάσσονται οι δοκιμές νανοδιείσδυσης (nanoindentation, push-in/push-out test) και το multiple fiber pull-out test^[6,8].

Όσον αφορά την επίδραση της υδροθερμικής γήρανσης, στην περίπτωση των εποξειδικών μητρών έχουν παρατηρηθεί δύο είδη μηχανισμών υποβάθμισης. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του νερού και του πλέγματος της ρητίνης όπου και παρατηρούνται φαινόμενα όπως πλαστικοποίηση της μήτρας, καθώς και υδρόλυση του πλέγματος, τα οποία οδηγούν σε υποβάθμιση των θερμομηχανικών ιδιοτήτων της ρητίνης. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν φαινόμενα τα οποία είναι άμεση συνέπεια του ροφημένου νερού στο σύνθετο υλικό, όπως αποδέσμευση ίνας/μήτρας και δημιουργία μικρορωγμών λόγω διόγκωσης. Αυτά τα φαινόμενα αυξάνουν επιπροσθέτως το ρυθμό ρόφησης νερού με αποτέλεσμα να επιταχύνουν την υποβάθμιση των ιδιοτήτων του υλικού. Τέλος, πειραματικά έχει διαπιστωθεί ότι η έκθεση του υλικού σε υγρό περιβάλλον επηρεάζει αρνητικά τη διεπιφάνεια ίνας/μήτρας και ως συνέπεια εμφανίζεται μείωση της αντοχής της διεπιφάνειας και υποβάθμιση της δυνατότητας μεταφοράς φορτίου από τη μήτρα στις ίνες^[9].

Στην παρούσα εργασία, εμπορικά σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες άνθρακα υποβλήθηκαν σε θερμική και υδροθερμική γήρανση με στόχο τη μελέτη της επίδρασής τους στην αντοχή της διεπιφάνειας εφαρμόζοντας τη μέθοδο push-in.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα υλικά που μελετήθηκαν ήταν εμπορικά σύνθετα υλικά, μορφής κυλινδρικής ράβδου και διαμέτρου 12 mm, μονό-διευθυντικής ενίσχυσης με ίνες άνθρακα τύπου T700s της εταιρείας Toray (Rebar rod S12). Οι αρχικές ράβδοι κόπηκαν σε επιμέρους δοκίμια πάχους περίπου 2mm μέσω υδροκοπής, τα οποία ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε δοκιμαστικούς σωλήνες, πληρώθηκαν με 10ml απεσταγμένου νερού και σφραγίστηκαν. Στη συνέχεια, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 80°C. Για να μετρηθεί η υδαταπορρόφηση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ανά 5 ημέρες και υπολογισμός της απορροφημένης υγρασία με βάση τον τύπο:

$$W\% = \frac{m_{wet} - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

όπου m_{wet} η μάζα των δοκιμίων μετά τη γήρανση και m_0 η αρχική μάζα των δοκιμίων.

Παράλληλα, για να μελετηθεί η επίδραση της θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκε και θερμο-οξειδωτική γήρανση σε περιβάλλον ατμοσφαιρικού αέρα σε θερμοκρασίες 80 °C και 200 °C . Τα δοκίμια ζυγίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε φούρνους, όπου και πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ανά 10 ημέρες. Στη συνέχεια, υπολογίστηκε η απώλεια μάζας τους σύμφωνα με τον τύπο:

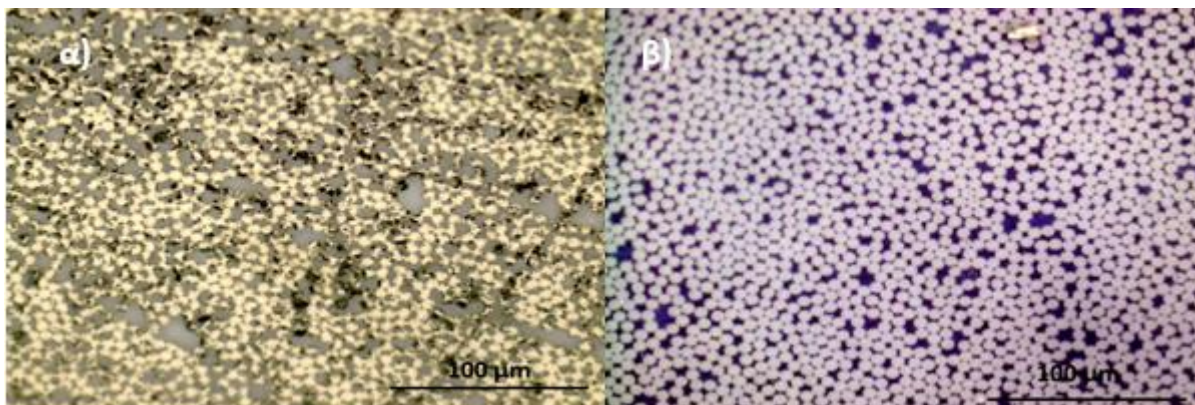
$$\Delta m\% = \frac{m_{age} - m_0}{m_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

όπου m_{age} η μάζα των δοκιμίων μετά τη γήρανση και m_0 η αρχική μάζα των δοκιμίων.

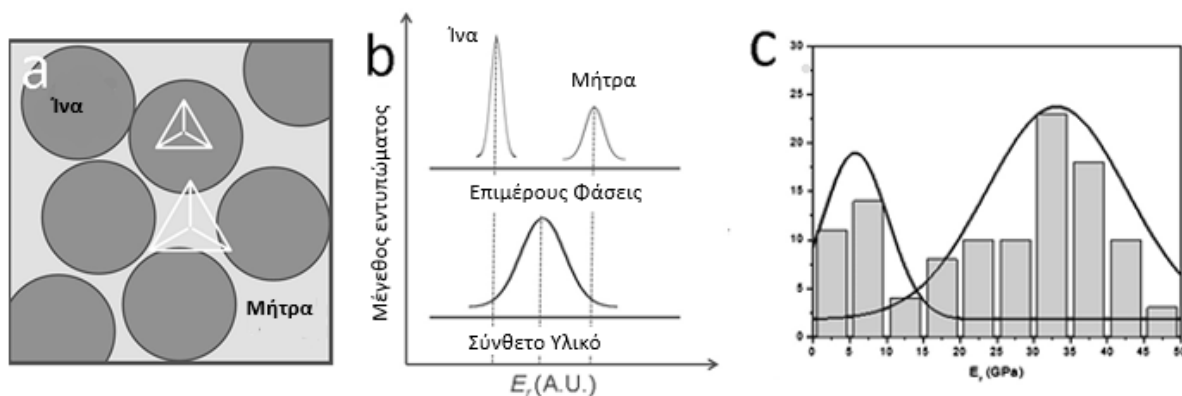
Για να προετοιμαστούν τα δοκίμια για νανοδιείσδυση, αρχικά ελαττώθηκε το πάχος τους στα 300μm και στη συνέχεια επιλεκτικά χρησιμοποιώντας γυαλόχαρτο SiC με μεγάλο μέγεθος κόκκων (FEPA #320) στο μηχάνημα λείανσης Struers LaboPol-2. Ακολούθως, για να προετοιμαστεί κατάλληλα η επιφάνεια των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε λείανση με χαρτιά SiC με προοδευτικά μικρότερο μέγεθος κόκκων (FEPA #500, #1000, #2000, #4000) και στίλβωση με πάστες διαμαντιών μεγέθους κόκκων 3μm και 1μm.

Για τη νανοδιείσδυση, χρησιμοποιήθηκε εντυπωτής Hysitron Tribolab® με κορυφή γεωμετρίας Berkovich, σε εύρος φορτίσεων από 0.5 mN έως 9.881 mN με παράλληλη καταγραφή του βάθους διείσδυσης. Για τη βαθμονόμηση του οργάνου χρησιμοποιήθηκε πρότυπο δείγμα Fused Quartz. Το μοντέλο της πολυκυκλικής φόρτισης-αποφόρτισης που εφαρμόστηκε αποτελείται από 20

διαδοχικούς κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης με προοδευτικά αυξανόμενο μέγιστο φορτίο σε κάθε πλήρη κύκλο. Το μέγιστο φορτίο του πρώτου κύκλου είναι ίσο με 0.5 mN, ενώ το μέγιστο φορτίο του τελευταίου κύκλου είναι ίσο με 9.881 mN, οπότε ανά κύκλο πραγματοποιείται αύξηση του μέγιστου φορτίου κατά 0.5mN.



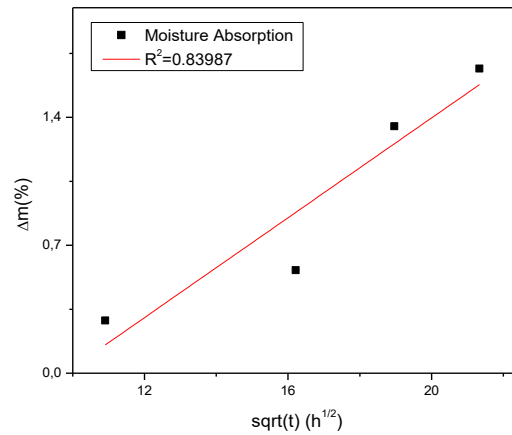
Σχήμα 1. α) Εικόνα σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες άνθρακα σε μεγέθυνση x50 από οπτικό μικροσκόπιο. Οι ίνες (λευκό-μπέζ χρώμα) φαίνεται ότι επικαλύπτονται ακόμη από ρητίνη και δεν είναι εμφανής η πλήρης διατομή τους. Η προετοιμασία του δείγματος έχει αποτύχει. β) Εικόνα σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες άνθρακα σε μεγέθυνση x50 από οπτικό μικροσκόπιο μετά από λείανση και στίλβωση. Οι ίνες έχουν αποκαλυφθεί πλήρως και φαίνεται ξεκάθαρα η δομή του υλικού. Η προετοιμασία του δείγματος είναι επιτυχής.



Σχήμα 2. α) Σχηματικό διάγραμμα περιοχής 20 x 20 μm του δείγματος όπου πραγματοποιείται νανοδείσδυση. β) Θεωρητικό διάγραμμα της μορφής των στατιστικών ραβδογραμμάτων του σύνθετου υλικού και των επιμέρους φάσεων. γ) Χαρακτηριστικό ραβδόγραμμα του μέτρου ελαστικότητας σε ένα δείγμα που μετρήθηκε^[4].

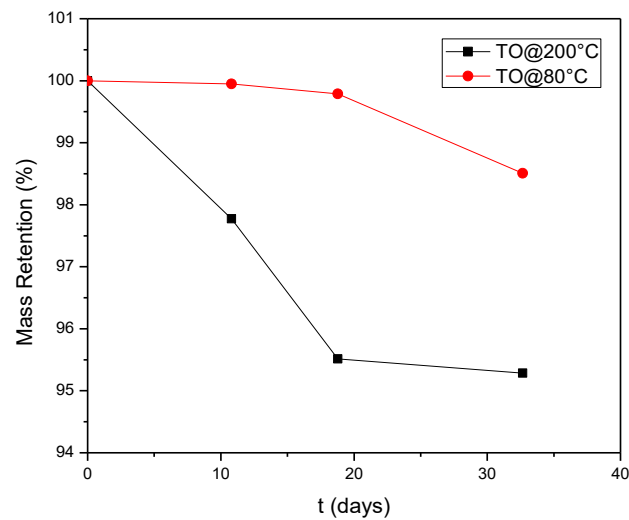
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η καμπύλη υδαταπορρόφησης των δοκιμίων. Να σημειωθεί ότι δεν παρατηρείται ασυμπτωτική προσέγγιση κάποιας τιμής, όπως είναι αναμενόμενο, καθώς ο χρόνος μελέτης δεν επαρκούσε για να επέλθει κορεσμός. Επιπλέον, η καμπύλη δεν ξεκινάει από την αρχή των αξόνων καθώς δεν είχε πραγματοποιηθεί ξήρανση πριν την έναρξη των πειραμάτων. Παρόλα αυτά, παρατηρείται γραμμική αύξηση του ποσοστού απορροφώμενης υγρασίας σε σχέση με τη ρίζα του χρόνου γήρανσης, όπως προβλέπει και το μοντέλο της διάχυσης του Fick για μικρούς χρόνους.



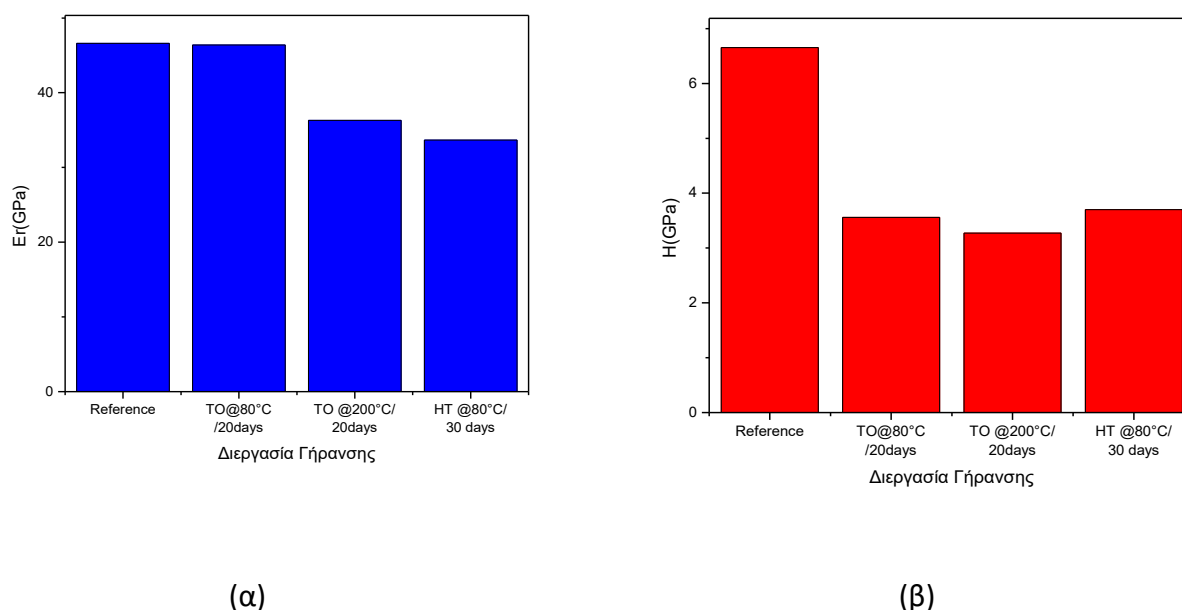
Σχήμα 3. Καμπύλη υδαταπορρόφησης για το σύνθετο υλικό υπό συνθήκες υδροθερμικής καταπόνησης σε θερμοκρασία 80°C.

Η επίδραση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης στη μάζα των δειγμάτων παρουσιάζεται στο Σχήμα 4. Γενικά, παρατηρείται πως για μεγαλύτερες θερμοκρασίες γήρανσης, η απώλεια μάζας του δείγματος αυξάνει και η υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού αναμένεται να είναι εντονότερη^[10].



Σχήμα 4. Ποσοστιαία διατήρηση μάζας των δοκιμών έπειτα από θερμο-οξειδωτική (TO:Thermo-oxidative) γήρανση για διαφορετικούς χρόνους.

Έπειτα από στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων της νανοδιείσδυσης, βρέθηκε η διάμεσος του μέτρου ελαστικότητας (E_r) και της σκληρότητας (H) από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο κάθε δοκίμιο. Τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.



(α)

(β)

Σχήμα 4. Επίδραση διαφόρων τύπων γήρανσης στο α) μέτρο ελαστικότητας και τη β) σκληρότητα. TO:Thermo-oxidative treatment, HT:Hydrothermal treatment.

Στον Πίνακα 1 παρουσιάζεται η μεταβολή των ιδιοτήτων αυτών σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς (reference). Παρατηρείται πως στην περίπτωση της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης, η επίδρασή στο μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία της γήρανσης. Συγκεκριμένα, όταν η γήρανση πραγματοποιείται στους 80°C η μεταβολή στο μέτρο ελαστικότητας είναι πρακτικά αμελητέα, ενώ όταν πραγματοποιείται στους 200°C εμφανίζεται σημαντική μείωση. Για το εμπορικό υλικό που μελετήθηκε, ήταν γνωστό ότι η μήτρα εμφανίζει θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης $T_{g,min}=100$ °C. Το παραπάνω αποτέλεσμα μπορεί να συσχετιστεί με το T_g της μήτρας, καθώς για $T_{γήρανσης}<T_g$ παρατηρείται ελάχιστη υποβάθμιση των ελαστικών ιδιοτήτων του σύνθετου υλικού, ενώ για $T_{γήρανσης}>T_g$ εμφανίζεται σημαντική μείωση του μέτρου ελαστικότητας. Από την άλλη, η επίδραση στη σκληρότητα της θερμο-οξειδωτικής γήρανσης φαίνεται να εξαρτάται πιο πολύ από το χρόνο γήρανσης, παρά από τη θερμοκρασία, καθώς παρατηρήθηκε παραπλήσια μείωση στη σκληρότητα όταν τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε γήρανση για 20 ημέρες, ανεξαρτήτως της θερμοκρασίας.

Πίνακας 1. Ποσοστιαία μεταβολή της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας στα δοκίμια μετά από κάθε είδος γήρανσης.

Μέθοδος Γήρανσης	$\Delta H(\%)$	$\Delta E_r(\%)$
TO@80 °C /20days	-46,55	-0,46
TO@200 °C /20days	-50,85	-22,15
HT@80 °C /30days	-44,39	-27,80

Η υδροθερμική γήρανση παρατηρείται ότι επηρεάζει σημαντικά τόσο την ελαστικότητα όσο και την πλαστικότητα του υλικού. Συγκεκριμένα, εμφανίστηκε η μεγαλύτερη μείωση στο μέτρο ελαστικότητας σε σύγκριση με τις υπόλοιπες περιπτώσεις τεχνητής γήρανσης, αλλά παράλληλα εμφάνισε και σημαντική μείωση στη σκληρότητα του υλικού. Η μείωση της ελαστικότητας του

υλικού πιθανότατα οφείλεται στη διάχυση της υγρασίας στο εσωτερικό του υλικού, καθώς αυτό οδηγεί σε μείωση της πρόσφυσης ίνας/μήτρας και κατά συνέπεια σε υποβάθμιση της δυνατότητας της διεπιφάνειας να μεταφέρει τα φορτία από τη μήτρα στις ίνες. Τέλος, η μείωση της σκληρότητας του υλικού πιθανώς οφείλεται είτε σε πλαστικοποίηση της μήτρας λόγω της διάχυσης της υγρασίας διαμέσου της, είτε σε υδρόλυση του πλέγματός της, και άρα υποβάθμιση των ιδιοτήτων της.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Μελετήθηκε η συμπεριφορά ενός μόνο-διευθυντικού εμπορικού σύνθετου υλικού ενισχυμένο με ίνες άνθρακα έπειτα από θερμική και υδροθερμική καταπόνηση. Η θερμο-οξειδωτική γήρανση οδηγεί σε απώλεια μάζας λόγω της οξείδωσης της ρητίνης, γεγονός το οποίο παράλληλα οδηγεί σε μείωση της σκληρότητας του υλικού. Όταν αυτή πραγματοποιείται σε θερμοκρασίες κάτω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, επηρεάζεται κυρίως η σκληρότητα του υλικού, ενώ για θερμοκρασίες γήρανσης πάνω από τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης επηρεάζεται εξίσου και το μέτρο ελαστικότητας. Στην περίπτωση της υδροθερμικής γήρανσης παρατηρείται εξίσου μείωση της σκληρότητας, η οποία πιθανόν οφείλεται σε πλαστικοποίηση της μήτρας, αλλά πιο έντονη είναι η μείωση στο μέτρο ελαστικότητας, η οποία οφείλεται στην υποβάθμιση της διεπιφάνειας λόγω της διάχυσης της υγρασίας διαμέσου της και οδηγεί στην αδυναμία μεταφοράς φορτίου από τη μήτρα στις ίνες.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] J. Karger-Kocsis, H. Mahmood, A. Pegoretti. *Progress in Materials Science* 73 (2015), 1–43.
- [2] G.C. Papanicolaou, S.A. Paipetis, P.S. Theocaris. *Colloid and Polymer Science* 256(7) (1978), 625-630.
- [3] D.A. Jesson, J.F. Watts. *Polymer Reviews* 52(3) (2012), 321-354
- [4] P. Kavouras, D.A. Dragatogiannis, D.I. Batsouli, C.A. Charitidis. *Polymer Testing* 61 (2017), 197–204.
- [5] D. Esque-de los Ojos, R.Ghisleni, A.Battisti, G.Mohanty, J.Michler, J.Sort, A.J. Runner. *Computational Materials Science* 117 (2016), 330–337.
- [6] M.C. Medina, J.M. Molina-Alareguia, C. Gonzalez, M.F. Melendrez, P.Flores, J. LLorca. *Journal of Composite Materials* 50(12) (2015), 1651-1659.
- [7] ASTM D2344, ASTM International (2013).
- [8] P.Krishnan, *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites* (2019), 343-385.
- [9] A. Chateauminois, L. Vincent, B. Chabert, J.P. Soulier. *Polymer* 35(22) (1994), 4766-4774.
- [10] C. Shenghu, W. Zhishen, W. Xin. *Journal of Polymer Materials* 43(4), 315-330.