

ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ (COMPOSITES)

1. ΓΕΝΙΚΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΟΡΙΣΜΟΣ

Για ένα σύστημα ο όρος “σύνθετο” σημαίνει ότι τούτο αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Από γενική άποψη, λοιπόν, ένα υλικό αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί ως *σύνθετο υλικό* (composite material).

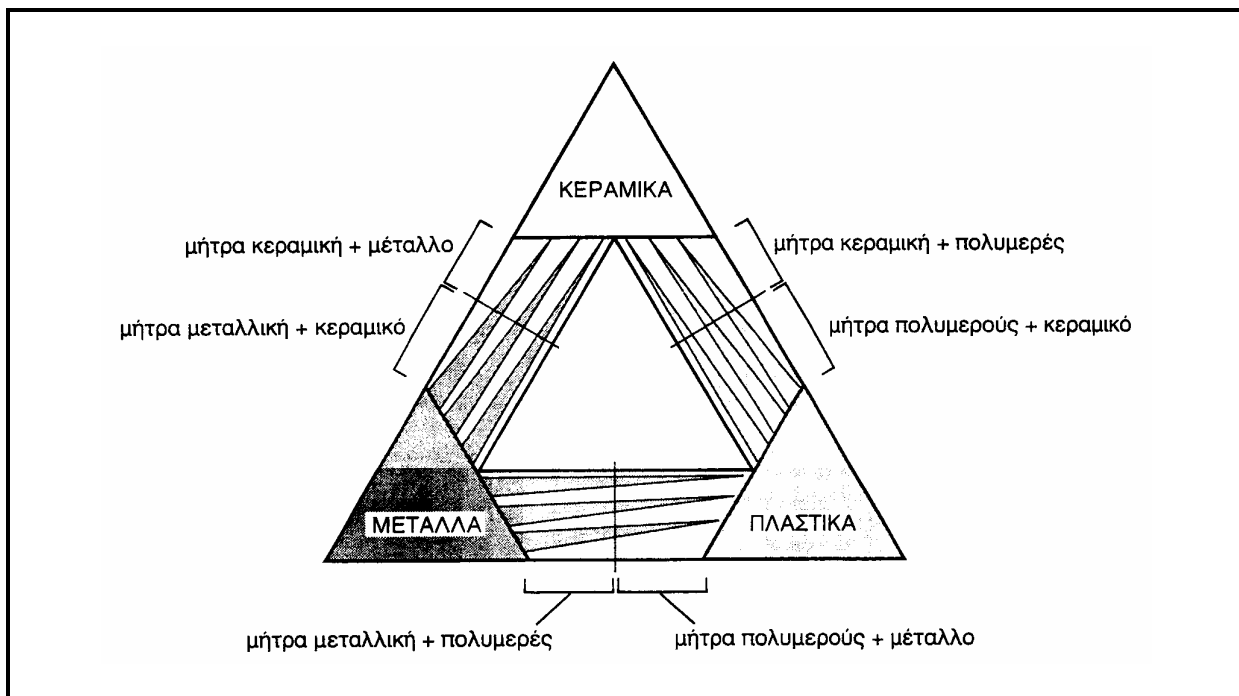
Πιο ειδικά, σήμερα, ως σύνθετα αναγνωρίζονται εκείνα τα υλικά, τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ και το ίδιο το σύνθετο υλικό έχει επίσης σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των συστατικών του.

Για να καταταχθεί ένα υλικό στην κατηγορία των σύνθετων, θα ακολουθείται ο εξής κανόνας: Το υλικό πρέπει να προκύπτει ως συνδυασμός συστατικών μερών, στα οποία οι ιδιότητες του ενός από τα μέρη αυτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από του άλλου (τουλάχιστον 5πλάσιες) και η κατ’ όγκο περιεκτικότητα του ενός να μην είναι πολύ μικρή (> 10 %).

ΟΡΙΣΜΟΣ (Agarwal–1990): *Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους.*

Το ένα, από τα συστατικά μέρη, χαρακτηρίζεται ως **συστατικό ενίσχυσης** και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται **μήτρα**, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης.

Στο Σχ. 1 παρουσιάζεται ο συνδυασμός ανά δύο των βασικών οικογενειών υλικών (μεταλλικά, πολυμερικά και κεραμικά υλικά) και οι ομάδες συνθέτων που προκύπτουν.



Σχήμα 1: Κατηγορίες συνθέτων υλικών

ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΕΞΕΛΙΞΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

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

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

Στη Μεσοποταμία (1000 π.Χ.) εφαρμόστηκε η τεχνική του βερνικώματος των τούβλων και των πλακιδίων με σκοπό τον περιορισμό της επιφανειακής φθοράς, ενώ, κατά τους Ρωμαϊκούς χρόνους, η οδοποιία στηρίχθηκε στην ενίσχυση του οδοστρώματος με τρίμματα κεραμιδιών.

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

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

Η ανάπτυξη των σύνθετων υλικών με ενίσχυση ινών κατά την διάρκεια των τελευταίων 30 ετών υπήρξε ραγδαία και συνδυάστηκε με την προηγούμενη ανάπτυξη των υψηλής αντοχής ινών γυαλιού και των υψηλής δυσκαμψίας ινών βορίου (1960) και την έντονη τάση της αεροδιαστημικής βιομηχανίας για μεγαλύτερη απόδοση με παράλληλη μείωση βάρους αεροσκαφών και διαστημοπλοίων.

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

Το 1971 διατέθηκαν στο εμπόριο οι ίνες αραμιδίου, οι οποίες τώρα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα ελαστικά αυτοκινήτων, καθώς και σε αρκετές αεροδιαστημικές και ναυπηγικές κατασκευές.

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

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

Η μεγάλη ποικιλία ινών και ρητινών, καθώς και οι διάφορες μέθοδοι κατασκευής παρέχουν στο σχεδιαστή τη δυνατότητα να επιλέξει το πιο κατάλληλο σύστημα υλικών που καλύπτει τις απαιτήσεις του, σύστημα που έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, που πολλές φορές μπορεί να είναι και μοναδικά.

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

Μερικά μειονεκτήματα των σύνθετων υλικών, όπως: τα υψηλά επίπεδα ερπυσμού, η μικρή αντίσταση σε μηχανική φθορά, η ιδιαίτερη και πολλές φορές ευαίσθητη συμπεριφορά σε δυσμενείς συνθήκες περιβάλλοντος (θαλάσσιο περιβάλλον, υψηλές θερμοκρασίες, χημικό περιβάλλον, κλπ.) καθώς και το αρκετά υψηλό αρχικό τους κόστος, βαθμιαία αντιμετωπίζονται πιο αποτελεσματικά

μέσω της συνεχούς τεχνολογικής ανάπτυξης στην παραγωγή νέων και καλλίτερων ινών, ρητινών και εξέλιξης των μεθόδων παραγωγής.

ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΤΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ανάλογα με τη μορφή του συστατικού ενίσχυσης, τα σύνθετα κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- **Ινώδη σύνθετα** (fibrous composites): Με ενίσχυση ινών εμποτισμένων σε υλικό μήτρας.
- **Στρωματικά σύνθετα** (laminated composites): Με επάλληλες στρώσεις υλικών.
- **Κοκκώδη σύνθετα** (particulate composites): Με ενίσχυση σωματιδίων διασκορπισμένων στο υλικό της μήτρας.

Τα ινώδη σύνθετα υλικά διακρίνονται περαιτέρω ανάλογα με τον προσανατολισμό και τη διάταξη των ινών μέσα στη μήτρας. Σύμφωνα με την ταξινόμηση αυτή τα ινώδη σύνθετα διακρίνονται σε:

- **Μονοδιευθυντικά σύνθετα**, στα οποία οι ίνες έχουν όλες την ίδια διεύθυνση.
- **Πολυδιευθυντικά σύνθετα**, στα οποία, οι ίνες έχουν διαφορετικές διευθύνσεις.

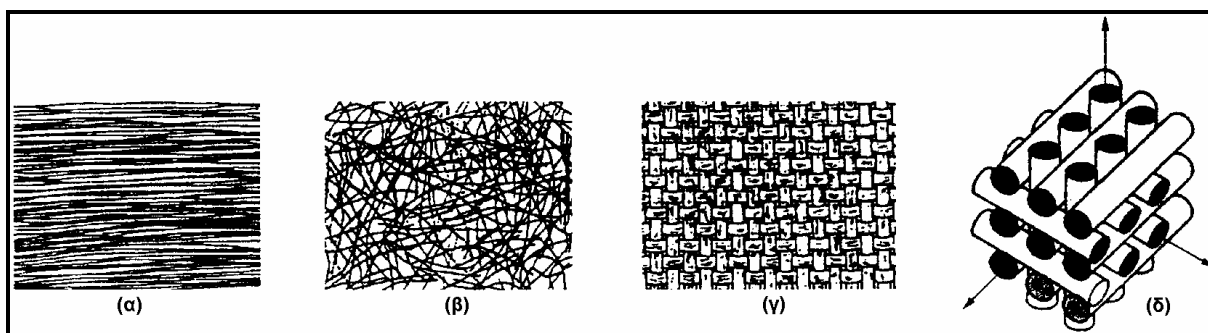
Η ιδιότητα αυτή οδηγεί άμεσα σε ταξινόμηση των πολυδιευθυντικών συνθέτων στις ακόλουθες υπο-ομάδες, βλ. Σχ. 2:

- **Σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης.**
- **Σύνθετα με ίνες σε πλέξη ύφανσης.**
- **Σύνθετα με ίνες σε τρισσορθογώνια ύφανση.**

Μία επιπλέον διάκριση των ινωδών συνθέτων στηρίζεται στο λόγο μήκους προς διάμετρο (ℓ/d) των ινών, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως:

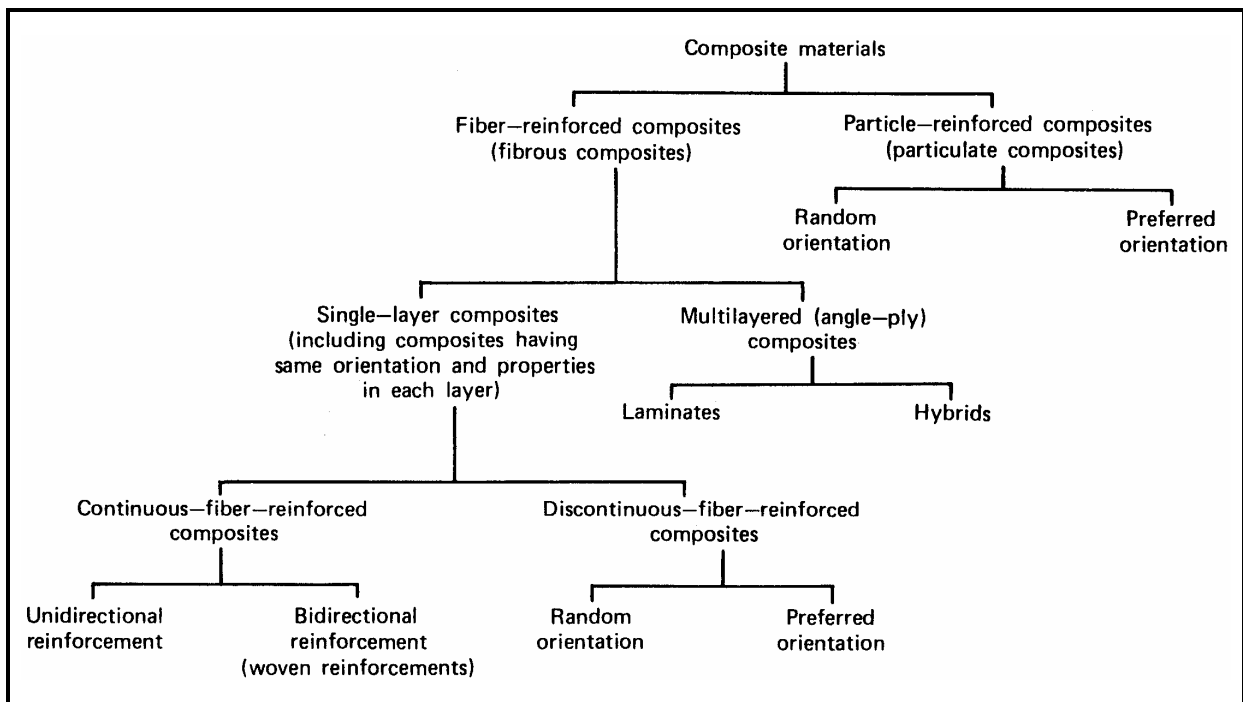
- *Συνεχείς ή μεγάλου μήκους ίνες* (continuous fibers), όταν είναι $\ell/d \geq 100$.
- *Ασυνεχείς ή κοντές ίνες* (discontinuous fibers), όταν είναι $\ell/d < 100$.
- *Νηματίδια ή τριχίτες* (whiskers): Με $d < 1\mu\text{m}$ και $\ell \cong 100\mu\text{m}$ (πρόκειται για λεπτούς μονοκρυστάλλους κεραμικού υλικού).

ΣΗΜΕΙΩΣΗ: Οι κοντές ίνες, λόγω του μικρού μήκους τους, δεν χρησιμοποιούνται ως μονοδιευθυντική ενίσχυση, αλλά εφαρμόζονται συνήθως με τη μορφή πλέγματος ινών τυχαίας διεύθυνσης.



Σχήμα 2: Τύποι διάταξης των ινών: (α) μονοδιευθυντικές ίνες, (β) ίνες τυχαίου προσανατολισμού, (γ) ίνες με πλέξη ύφανσης και (δ) ίνες σε τρισσορθογώνια πλέξη.

Με βάση όσα έχουν ήδη αναφερθεί για τις κατηγορίες των συνθέτων υλικών, έχει καθιερωθεί η ταξινόμηση τους, όπως φαίνεται στο Σχ. 3.

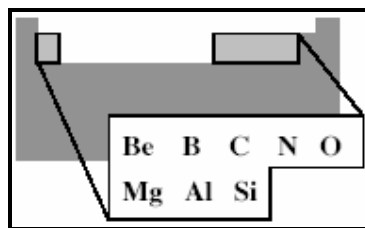


Σχήμα 3: Γενική ταξινόμηση των συνθέτων υλικών

2. ΙΝΕΣ

Προκειμένου οι ίνες να προσφέρουν ικανοποιητική ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων της μήτρας, το υλικό κατασκευής τους επιλέγεται, έτσι ώστε να παρουσιάζει υψηλό μέτρο ελαστικότητας (E), υψηλή τάση θραύσης σε εφελκυσμό (UTS), μεγάλη ακαμψία (stiffness), χαμηλή δυσθραυστότητα (toughness) και επιπλέον να έχει μικρή πυκνότητα (ρ).

Τα περισσότερα ενισχυτικά υλικά βασίζονται κυρίως σε στοιχεία που βρίσκονται στη 2^η και 3^η περίοδο του Περιοδικού Συστήματος (Σχ. 4).



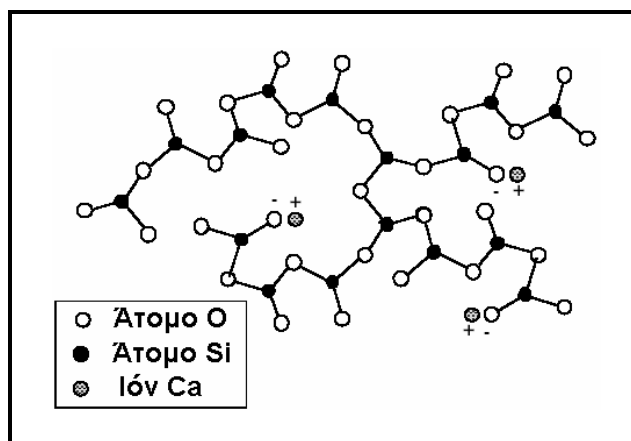
Σχήμα 4

Στα προηγμένα σύνθετα υλικά, οι ενισχυτικές ίνες είναι κατασκευασμένες είτε από ανόργανα υλικά (γυαλί, άνθρακας, μέταλλα, κεραμικά) είτε από οργανικά υλικά (πολυμερή).

ΙΝΕΣ ΓΥΑΛΙΟΥ (GLASS FIBERS)

Οι ίνες γυαλιού χρησιμοποιήθηκαν στα σύνθετα πρώτης γενιάς (1940) και η χρήση τους συνεχίζεται επιτυχώς μέχρι σήμερα. Είναι από τους πλέον διαδεδομένους τύπους ενισχυτικών ινών στα σύνθετα πολυμερικής μήτρας. Η δομική τους βάση είναι τα οξείδια πυριτίου, ασβεστίου, βορίου, αλουμινίου, κ.ά.. Θεωρούνται από τα πιο φθηνά ενισχυτικά υλικά.

Χαρακτηριστική δομή του γυαλιού παρουσιάζεται στο Σχ. 5.



Σχήμα 5: Δομή γυαλιού

Ανάλογα με τη χημική τους σύσταση οι ίνες γυαλιού χαρακτηρίζονται ως τύπου E, C και S, των οποίων οι κύριες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζονται στον Πίν.1.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Χημική σύσταση και ιδιότητες ενισχυτικών ινών γυαλιού.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΤΥΠΟΣ			
	E	C	S	SiO ₂ καθαρή
Χημική σύσταση (%)				
SiO ₂	54	60	65	>99,5
Al ₂ O ₃	16	25	25	-
B ₂ O ₃	8	-	-	-
CaO	17	9	-	-
MgO	5	6	10	-
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	75	80	84	72
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2100-3400	2500-4400	2800-4800	3500-8800
Πυκνότητα (g/cm ³)	2,54	2,50	2,48	2,20
Θερμοκρασία τήξης (°C)	900-1200	1400-1600	1400-1600	1720
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	550	650	650	750

E-glass (E=electrical): Πρόκειται για τα συχνότερα χρησιμοποιούμενα υαλονήματα με καλές ηλεκτρικές ιδιότητες, αντοχή και δυσκαμψία, καθώς και πολύ καλή συμπεριφορά στην αλλαγή των καιρικών συνθηκών, αλλά με μέτρια αντοχή σε χημικά αντιδραστήρια.

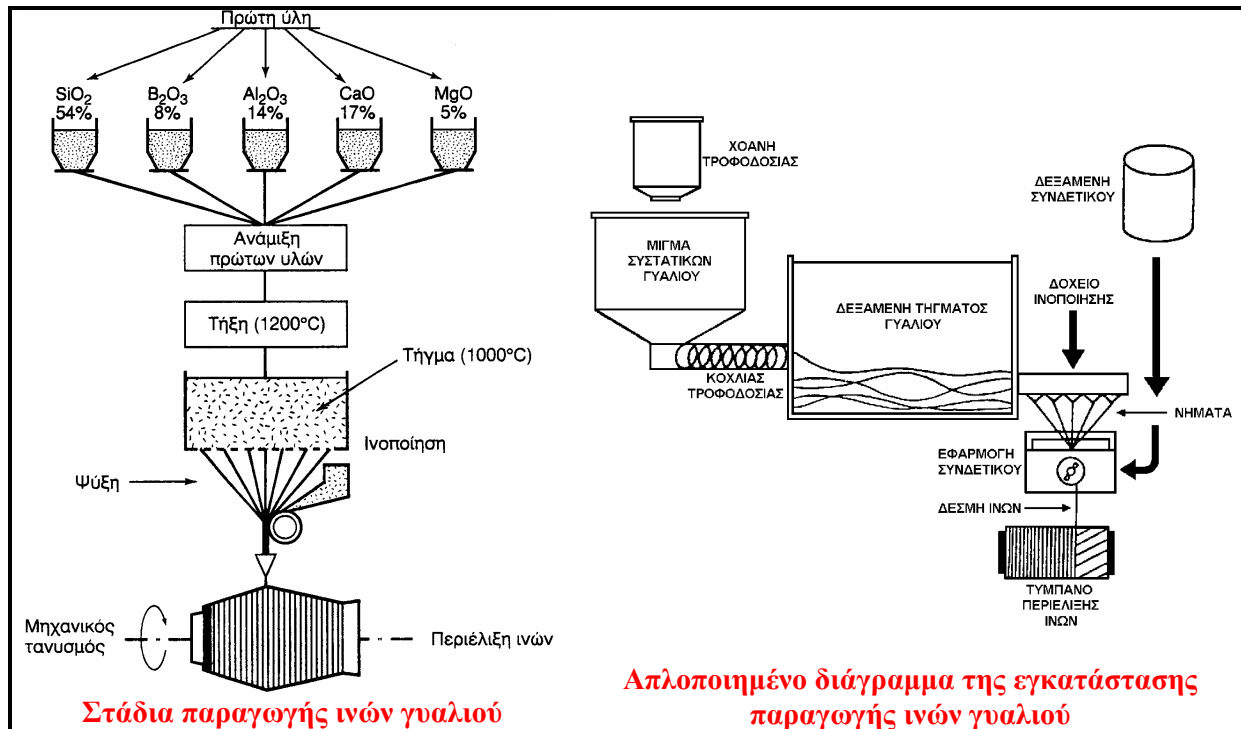
C-glass (C=corrosion): Υαλονήματα με υψηλή αντίσταση στη χημική διάβρωση, αλλά και με καλλίτερες μηχανικές ιδιότητες από τις ίνες τύπου E, από τις οποίες όμως είναι ακριβότερες.

S-glass (S=stiffness): Ακριβότερο υλικό από το E-glass, αλλά με υψηλότερη δυσκαμψία και θερμική αντοχή. Χρησιμοποιείται κυρίως στην αεροπορική βιομηχανία.

Όταν περιέχονται μεγάλα ποσοστά SiO₂ (>99,5%) παρατηρούνται αυξημένες τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων της ίνας και της μέγιστης θερμοκρασίας χρήσης του συνθέτου. Γι' αυτό το λόγο, σε ειδικές εφαρμογές όπου απαιτούνται υψηλές μηχανικές ιδιότητες κάτω από υψηλή θερμοκρασία, χρησιμοποιούνται ίνες από 100% καθαρή πυριτία.

Τα βασικά πλεονεκτήματα των υαλονημάτων είναι το χαμηλό κόστος και η υψηλή αντοχή, ενώ στα κύρια μειονεκτήματα τους εντάσσονται το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας και η μικρή αντοχή τους έναντι φθοράς εκτριβής (λύση της συνέχειας της επιφάνειάς τους). Εγχαράξεις και εκδορές δημιουργούν περιοχές συγκέντρωσης τάσεων στην επιφάνεια της ίνας, με αποτέλεσμα την ταχεία υποβάθμιση των μηχανικών τους ιδιοτήτων και της ικανότητας πρόσφυσης τους στην πολυμερική μήτρα.

Η παραγωγή των ινών γυαλιού γίνεται με εκβολή τήγματος γυαλιού διαμέσου μήτρας με διάτρητο πυθμένα (Σχ. 6) και περιλαμβάνει τις ακόλουθες φάσεις:



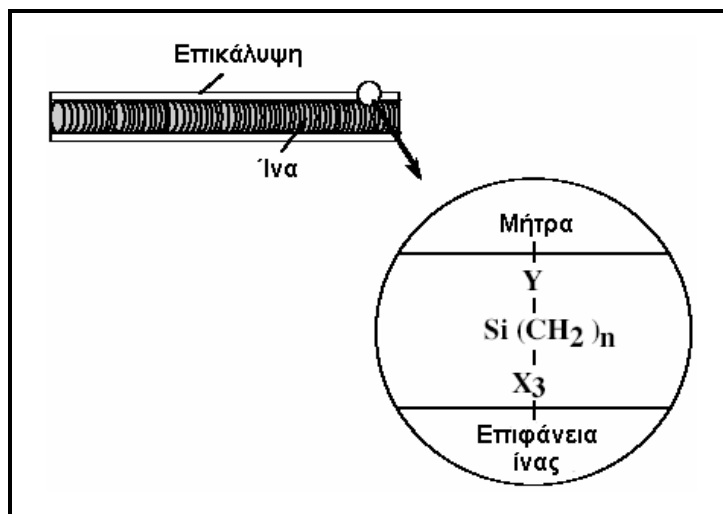
Σχήμα 6: Παραγωγή ενισχυτικών ινών γυαλιού

- Η πρώτη ύλη τοποθετείται σε δεξαμενή, όπου τήκεται.
- Το τήγμα τροφοδοτείται σε σειρά κυλινδρικών δοχείων με διάτρητο πυθμένα (διάμετρος οπών 1-2 mm).
- Το γυαλί ρέει μέσα από τις οπές του πυθμένα υπό την επίδραση της βαρύτητας.
- Οι παραγόμενες ίνες συγκεντρώνονται σε ένα σύνολο και τανύονται μηχανικά μέχρις ότου αποκτήσουν την κατάλληλη διάμετρο (1÷15 μm) και ακολουθεί ελαφρός ψεκασμός τους με νερό (ψύξη).
- Ακολούθως οι ίνες διέρχονται από μάντα που επιβάλλει σ' αυτές προστατευτικό λιπαντικό συνδετικό υλικό (binder) ή ειδικά κολλοειδή πρόσθετα (sizes) που δρουν ως προστατευτικές επικαλύψεις και συνεισφέρουν στην καλλίτερη πρόσφυση ινών-μήτρας.
- Τέλος, οι ίνες περιτυλίσσονται ανά δέσμες (strand ή end) των 204 νηματίων (τυπική τιμή) γύρω από τύμπανο, που περιστρέφεται με μεγάλη ταχύτητα (της τάξης των 50 m/s).
- Οι ρόλοι υαλονήματος υφίστανται ξήρανση πριν υποβληθούν σε οποιαδήποτε περαιτέρω διεργασία μορφής.

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ:

- Ο έλεγχος της διαμέτρου των ινών γίνεται με ρύθμιση της στάθμης του τήγματος μέσα στη δεξαμενή, της πυκνότητας του, της διαμέτρου των οπών και της ταχύτητας περιστροφής του τυμπάνου.
- Κατά τη διάρκεια της παραγωγής των ινών, πρέπει να αποφεύγεται η επαφή ινών μεταξύ τους, καθώς και με άλλα αντικείμενα, που μπορεί να προκαλέσουν επιφανειακές κακώσεις στην ίνα.
- Τα χημικά πρόσθετα (sizes) διακρίνονται σε *προσωρινά* και *συμβατά*. Τα προσωρινά πρόσθετα έχουν κύριο στόχο αφενός την προστασία της ίνας έναντι μείωσης της αντοχής λόγω τριβής της με τις άλλες ίνες και αφετέρου τη σύνδεση των ινών μεταξύ τους στην περίπτωση που διαμορφωθούν σε πλέξη ύφανσης και ακόμη προσδίδουν στην ίνα αντιστατικές ιδιότητες.

Συνήθως χρησιμοποιούνται αμυλέλαια, που διευκολύνουν αποτελεσματικά την πρόσφυση ίνας και ρητίνης εμποτισμού. Τα προσωρινά πρόσθετα απομακρύνονται εύκολα με θέρμανση των ινών σε κλιματιζόμενο περιβάλλον σε θερμοκρασία $\geq 340\text{ }^{\circ}\text{C}$ για χρονικό διάστημα 15-20 h. Τα συμβατά πρόσθετα έχουν στόχο τη βελτίωση της αρχικής πρόσφυσης ρητίνης-γυαλιού και τη μείωση των δυσάρεστων επιπτώσεων της υγρασίας ή άλλων περιβαλλοντικών επιδράσεων. Πρόκειται περί οργανοπυριτικών ενώσεων του τύπου $\text{X}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$, όπου Y ομάδα συμβατή προς την πολυμερική μήτρα, X υδρολυόμενη ομάδα στο πυρίτιο και $n=0\div 3$, η δράση των οποίων περιγράφεται στο Σχ. 7.



Σχήμα 7

- Η αντοχή και η δυσκαμψία του γυαλιού προσδιορίζεται από την τρισδιάστατη δομή και διάταξη των συστατικών οξειδίων του. Λόγω αυτής της δομής τα υαλονήματα είναι ισότροπα υλικά και παρουσιάζουν γραμμική ελαστική συμπεριφορά. Η συμμετοχή και των μεταλλικών οξειδίων στη σύνθεση των ινών μπορεί να επιφέρει αλλαγές στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

ΙΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ (CARBON FIBERS)

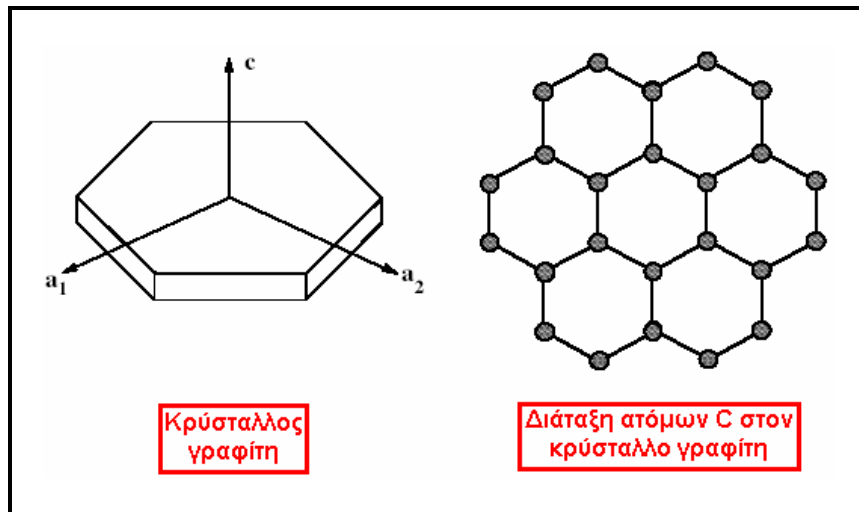
Οι ίνες γραφίτη είναι η επικρατέστερη ενίσχυση υψηλής αντοχής και υψηλού μέτρου ελαστικότητας, η οποία χρησιμοποιείται για την παρασκευή υψηλών επιδόσεων σύνθετων υλικών ρητινικής μήτρας. Γενικά, όταν απαιτείται ο βέλτιστος συνδυασμός μηχανικής συμπεριφοράς και ελάττωσης του βάρους, οι χρησιμοποιούμενες ίνες είναι, συνήθως, ίνες άνθρακα.

Επίσης, οι ίνες άνθρακα προτιμούνται όταν η θερμική διαστολή ενός υλικού πρέπει να συγκρατηθεί σε χαμηλό επίπεδο ή όταν απαιτείται συμβατότητα των χαρακτηριστικών διαστολής δύο συνενωμένων διαφορετικών υλικών.

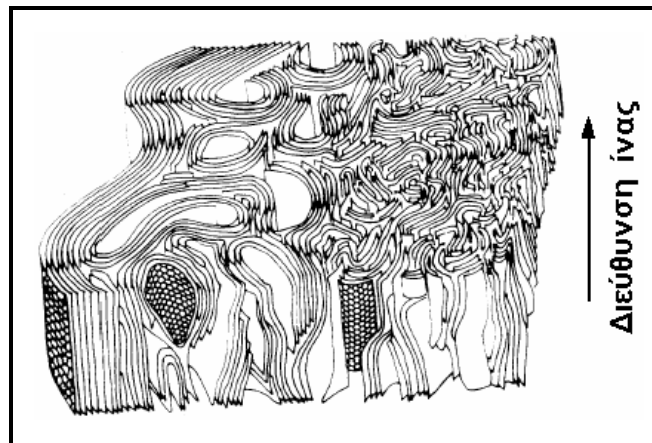
Η υπεροχή αυτή των ανθρακονημάτων οφείλεται στη φύση του άνθρακα (ως στοιχείου) και τους ενδοατομικούς δεσμούς που σχηματίζει με άλλα άτομα άνθρακα. Ο γραφίτης αποτελείται από ανισότροπους πολυκρυσταλλίτες, των οποίων η ανισοτροπία εξαρτάται από τις συνθήκες παρασκευής τους.

Αποτέλεσμα του ισχυρού προσανατολισμού των κρυσταλλιτών παράλληλα στο διαμήκη άξονα των ανθρακονημάτων είναι η υψηλή στιβαρότητα και αντοχή σε θραύση και ο χαμηλός συντελεστής θερμικής διαστολής κατά τη διεύθυνση αυτή. Στη γραφιτική δομή τα άτομα C διατάσσονται πολύ πυκνά με τη μορφή εξαγωνικών επιπέδων, βλ. Σχ. 8. Ο ισχυρός δεσμός μεταξύ των ατόμων C στις επίπεδες αυτές εξαγωνικές στρώσεις οδηγεί σε εξαιρετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας. Αντίθετα, ο ασθενής τύπου Van der Waals δεσμός που υφίσταται μεταξύ γειτονικών στρώσεων, έχει ως αποτέλεσμα ένα χαμηλότερης τιμής μέτρο ελαστικότητας σε αυτή τη

διεύθυνση. Τυπική δομή ανθρακονήματος, όπως έχει ληφθεί από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, παρουσιάζεται στο Σχ. 9.



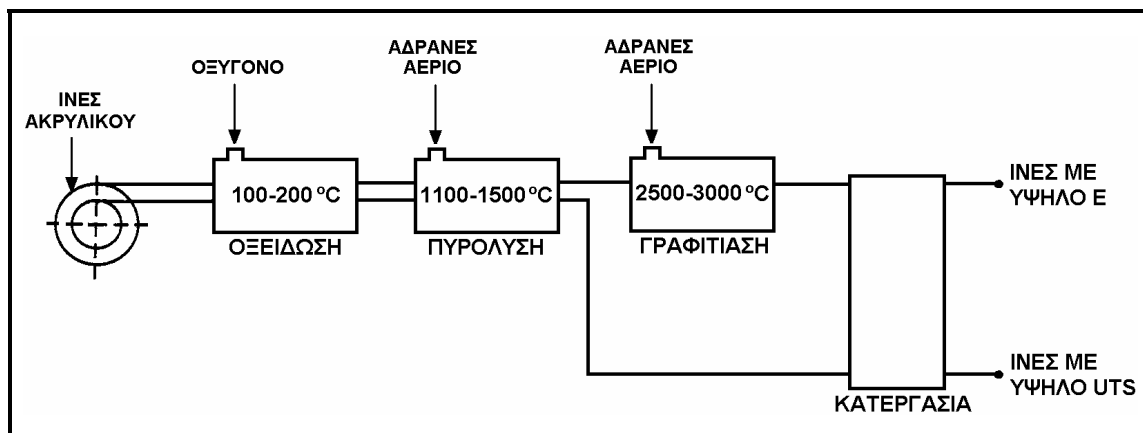
Σχήμα 8



Σχήμα 9

Στην παραγωγή ανθρακονημάτων, ως πρώτη ύλη χρησιμοποιούνται πολυμερικές ίνες πολυακρυλονιτρίλιου (PAN), ίνες τεχνητής μέταξας (rayon) και πίσσα.

Η παραγωγή ινών γραφίτη από ίνες (PAN) πραγματοποιείται σε τρία στάδια (Σχ. 10):



Σχήμα 10: Παραγωγή ενισχυτικών ινών άνθρακα

- *Οξείδωση* των ινών PAN στον αέρα και σε χαμηλή θερμοκρασία (100-200 °C), με ταυτόχρονη εφαρμογή τάσης, η οποία είναι απαραίτητη για την ευθυγράμμιση των αλυσίδων του πολυμερούς.
- *Πυρόλυση*, υπό τάση, σε ουδέτερη ή αναγωγική ατμόσφαιρα και σε θερμοκρασία 1100- 1500°C. Οι παραγόμενες ίνες στο στάδιο χαρακτηρίζονται ως *ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής* (high strength carbon fibers) και η αντοχή τους φτάνει τα 3000 MPa.
- Η θέρμανση σε ουδέτερη ή αναγωγική ατμόσφαιρα συνεχίζεται σε υψηλές θερμοκρασίες (2500-3000°C), οπότε πραγματοποιείται *γραφιτίαση*, με ταυτόχρονη ανακρυστάλλωση, που οδηγεί σε ισχυρό προσανατολισμό των κρυσταλλιτών. Οι παραγόμενες ίνες σε αυτό το στάδιο χαρακτηρίζονται ως *ίνες άνθρακα υψηλού μέτρου ελαστικότητας* (high module carbon fibers) και έχουν μέτρο ελαστικότητας περίπου 400 GPa, η δε διάμετρός τους είναι περίπου 10 μm.

Στον Πίν. 2 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά ινών άνθρακα που έχουν παραχθεί σε δύο στάδια (οξείδωση και πυρόλυση) και σε τρία στάδια (οξείδωση, πυρόλυση, θέρμανση σε υψηλή θερμοκρασία), αντίστοιχα.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Χαρακτηριστικές ιδιότητες ινών άνθρακα.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΙΝΕΣ ΥΨΗΛΗΣ ΑΝΤΟΧΗΣ	ΙΝΕΣ ΥΨΗΛΟΥ ΜΕΤΡΟΥ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ
Μέτρο Ελαστικότητας (GPa)	180-230	350-420
Αντοχή σε εφέλκυσμό (MPa)	2500-3400	1900-2300
% περιεκτικότητα άνθρακα	95-98	99
Πυκνότητα (g/cm ³)	1,8	1,9
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	2000	2500

ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

- Σε οξειδωτική ατμόσφαιρα, η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης των ανθρακονημάτων περιορίζεται στους 500 °C και για τους δύο τύπους ινών. Κατά το σχεδιασμό του συνθέτου πρέπει οπωσδήποτε να λαμβάνεται υπόψη και η μέγιστη θερμοκρασία χρήσης της μήτρας.
- Οι ιδιότητες των χρησιμοποιούμενων ανθρακονημάτων εξαρτώνται σημαντικά από την αρχιτεκτονική των ινών του PAN (μονοδιευθυντικές ίνες, δισδιάστατο πλέγμα, τρισδιάστατο πλέγμα). Ο τρόπος διεύθεσης των ινών αυτών καθορίζει και το βαθμό ανισοτροπίας των ανθρακονημάτων που προκύπτουν και μπορεί να ποικίλλει από την πλήρη ισοτροπία ως την πλήρη ανισοτροπία.
- Η δυνατότητα επιλογής, από ένα μεγάλο εύρος τιμών της θερμοκρασίας κάθε σταδίου παραγωγής ανθρακονημάτων, δίνει την ευχέρεια παραγωγής ανθρακονημάτων διαφορετικού βαθμού γραφιτίασης και διαφορετικών ιδιοτήτων (οι μηχανικές και οι φυσικές ιδιότητες, όπως η θερμική και η ηλεκτρική αγωγιμότητα, εξαρτώνται από το βαθμό γραφιτίασης και το βαθμό ανισοτροπίας). Γενικά, όσο καλύτερα προσανατολισμένες είναι οι ίνες και όσο υψηλότερη περιεκτικότητα σε γραφίτη διαθέτουν τόσο καλύτερες μηχανικές ιδιότητες επιδεικνύουν.
- Τέλος, το κόστος παραγωγής των ινών γραφίτη είναι δέκα φορές τουλάχιστον υψηλότερο από το κόστος παραγωγής των ινών γυαλιού.

ΙΝΕΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ (POLYMER FIBERS)

Οι πιο διαδεδομένες ίνες πολυμερούς είναι οι ίνες από Nylon, πολυαιθυλένιο και Kevlar. Τα νήματα Nylon και πολυεστέρα παράγονται με φυγοκεντρική περιδίνηση τήγματος, ενώ ακρυλικά και κυτταρινικά νήματα παρασκευάζονται με φυγοκεντρική περιδίνηση διαλύματος και συνακόλουθες τεχνικές καθίζησης ιζήματος. Η αντοχή τους δεν ξεπερνά τα 10 Pa, ενώ το μέτρο ελαστικότητας πλησιάζει τα 1000 Pa. Παρόλο που από μηχανικής άποψης δεν κατατάσσονται στις

ίνες υψηλής απόδοσης, εντούτοις το χαμηλό κόστος παραγωγής τους τις καθιστά δημοφιλείς στην αγορά.

Η πρώτη υψηλής απόδοσης οργανική ίνα αραμιδίου παρασκευάστηκε από την DuPont και έγινε γνωστή με την εμπορική ονομασία Kevlar και παράγεται σε τρεις τύπους:

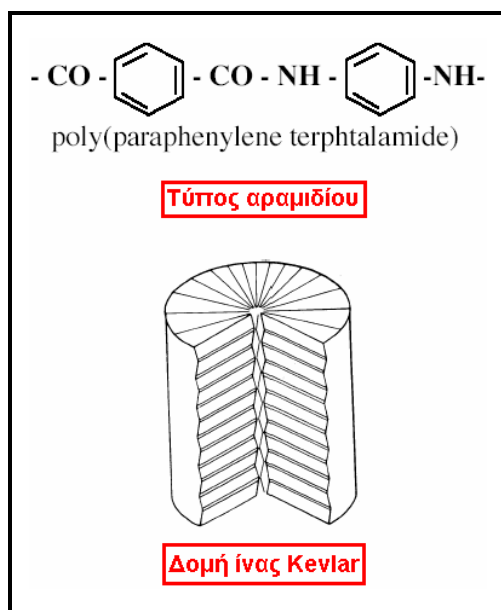
- **Kevlar-29:** Με μέτρο ελαστικότητας 60 GPa και αντοχή σε εφελκυσμό 3.6 GPa.
- **Kevlar-49:** Με μέτρο ελαστικότητας 120 GPa και αντοχή σε εφελκυσμό 3.6 GPa.
- **Kevlar-149:** Με μέτρο ελαστικότητας 180 GPa και αντοχή σε εφελκυσμό 3.4 GPa.

Η πυκνότητα και των τριών τύπων είναι ίδια (1.45 g/cm^3), ενώ η διαφορετική ελαστικότητα οφείλεται στο γεγονός της βελτιωμένης ευθυγράμμισης των μοριακών αλυσίδων, που αυξάνει την δυσκαμψία στη διεύθυνση του άξονα της ίνας. Στον Πίν. 3 παρατίθενται οι βασικές ιδιότητες των ινών Kevlar.

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Χαρακτηριστικές ιδιότητες των ινών Kevlar

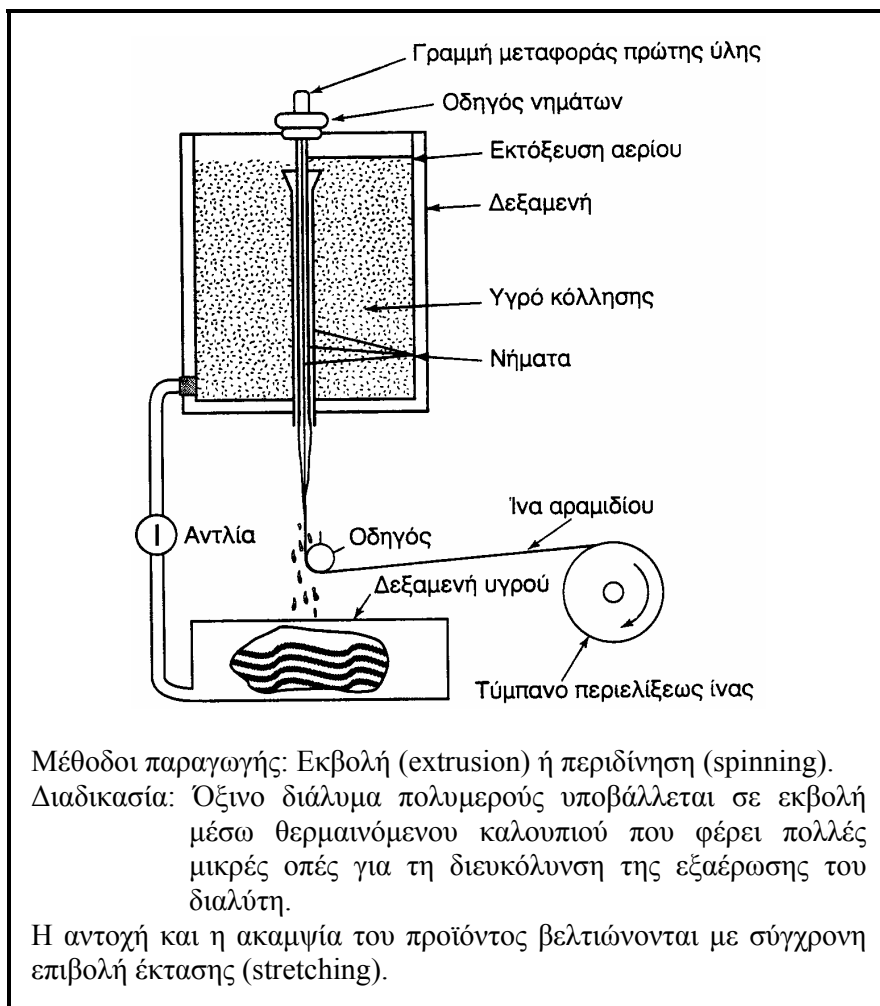
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	Kevlar 29	Kevlar 49
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	60	130
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2700	3600
Επιμήκυνση θραύσης (%)	4.5	2
Πυκνότητα (g/cm^3)	1.45	1.45
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης ($^{\circ}\text{C}$)	200	200
Θερμοκρασία αστοχίας ($^{\circ}\text{C}$)	400	425

Οι υψηλές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων του Kevlar οφείλονται στο γεγονός ότι οι πολυμερικές δομικές αλυσίδες του υλικού είναι αυτές καθ' αυτές πιο ισχυρές και συντάσσονται έτσι, ώστε να δημιουργούν ένα σταθερότερο πλέγμα, σε μορφή επίπεδης ταινίας, βλ. Σχ. 11. Ο κυλινδρικός φλοιός της ίνας περικλείει και συγκρατεί το υλικό του πυρήνα αποδίδοντας στο προϊόν ιδιαίτερα υψηλές επιδόσεις κατά την αξονική διεύθυνση, αλλά φτωχή συμπεριφορά κατά την εγκάρσια διεύθυνση. Επιπλέον, ενώ στην εφελκυστική καταπόνηση το υλικό συμπεριφέρεται ελαστικά με παραμόρφωση έως και 2%, η μεγάλη του αδυναμία εμφανίζεται στη θλίψη, όπου σε 0,3 % θλιπτική παραμόρφωση αναπτύσσεται πλαστικού τύπου αστοχία. Αξιοσημείωτο, όμως, είναι ότι η αστοχία αυτή δεν είναι καταστροφική, αλλά έχει τη μορφή πτυχώσεων (kink bands).



Σχήμα 11

Στο Σχ. 12 φαίνεται η διαδικασία παραγωγής ενισχυτικών ινών πολυαμιδίου.



Σχήμα 12: Διάταξη παραγωγής ινών πολυαμιδίου

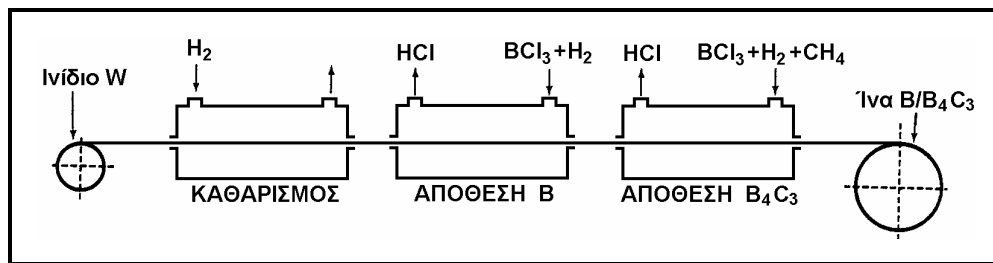
ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΙΝΕΣ

Διάφορα μέταλλα όπως το βόριο (B), το βηρύλλιο (Be) και το βολφράμιο (W) θα μπορούσαν να αποτελέσουν εξαιρετικά ενισχυτικά συνθέτων υλικών, αφού παρουσιάζουν υψηλή τιμή ακαμψίας σε σχέση με το ειδικό βάρος τους (ειδική ακαμψία). Το βόριο είναι το περισσότερο υποσχόμενο υλικό για την κατασκευή ινών ενίσχυσης, ωστόσο οι τεχνικές παραγωγής μεταλλικών ινών ενίσχυσης εξακολουθούν να παραμένουν πολύ δαπανηρές.

Σήμερα χρησιμοποιούνται δύο τεχνικές για την παραγωγή ινών βορίου:

ΑΝΑΓΩΓΗ ΑΠΟ ΑΛΟΓΟΝΙΔΙΟ ΤΟΥ ΒΟΡΙΟΥ

Αλογονίδιο του βορίου (συνήθως BCl_3) ανάγεται από υδρογόνο σε έναν κλειστό θάλαμο υψηλής θερμοκρασίας ($1100\text{ }^\circ\text{C}$) και αποτίθεται σε πολύ λεπτό νήμα βολφραμίου, διαμέτρου 10-15 μm , όπως φαίνεται στο Σχ. 13. Η διάμετρος των παραγόμενων ινών με αυτήν την τεχνική κυμαίνεται μεταξύ $100\div 200\ \mu\text{m}$, ενώ οι ίνες παρουσιάζουν εξαιρετική δυσκαμψία και μηχανική αντοχή.



Σχήμα 13: Παραγωγή ινών βορίου με αναγωγή αλογονιδίου του βορίου

ΑΠΟΘΕΣΗ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΗ CVD

Το βόριο αποτίθεται σε νήμα άνθρακα ή βολφραμίου με την τεχνική της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD). Η τεχνική αυτή είναι οικονομικότερη από την προηγούμενη, αλλά το προϊόν έχει χαμηλότερη μηχανική αντοχή.

Οι ίνες βορίου έχουν υψηλή μηχανική αντοχή ($E = 300\div 420$ GPa, $UTS = 3000\div 3700$ MPa), ενώ οι τιμές των ιδιοτήτων τους διατηρούνται σταθερές ως τους 500 °C. Για τη χρήση τους σε υψηλότερες θερμοκρασίες, θα πρέπει να χρησιμοποιείται προστατευτικό επίστρωμα καρβιδίου του πυριτίου (ίνες Borsic) ή νιτριδίου του βορίου. Τα επιστρώματα αυτά αποτρέπουν την αντίδραση του υλικού ενίσχυσης με αυτό της μήτρας, δεδομένου ότι σε υψηλές θερμοκρασίες, κυρίως σε σύνθετα με μεταλλική μήτρα τιτανίου ή αλουμινίου, ευνοούνται η διάχυση μέσω της διεπιφάνειας ίνας-μήτρας και οι αντιδράσεις σε στερεά κατάσταση που οδηγούν στο σχηματισμό εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων και αστοχία του συνθέτου.

ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΙΝΕΣ

Οι κεραμικές ίνες χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών. Χαρακτηρίζονται από υψηλή αντοχή, στιβαρότητα και θερμική ευστάθεια. Οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες κεραμικές ίνες είναι οι ίνες καρβιδίου του πυριτίου (SiC) και αλούμινας (Al_2O_3), ενώ σπανιότερα συναντώνται και ίνες Si_3N_4 , BeO, B_4C και ZrO_2 .

Το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθεί ως ενισχυτικό υλικό είτε με τη μορφή ινών είτε με τη μορφή φυλλιδίων. Οι ίνες SiC παρουσιάζουν υψηλές τιμές αντοχής και ανώτερες μηχανικές ιδιότητες από τα φυλλίδια.

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

(α) Με χημική εναπόθεση ατμών (CVD) χλωριούχου σιλανίου σε ίνες άνθρακα.

Οι παραγόμενες ίνες έχουν πυρήνα διαμέτρου $10\div 25$ μm και εξωτερική διάμετρο $100\div 150$ μm .

(β) Από πολυμερικές ίνες (Nicalon).

Θέρμανση σε κενό σε θερμοκρασία 850 °C μετατρέπει την πολυμερική ίνα σε ανόργανο SiC, ενώ θέρμανση σε υψηλότερη θερμοκρασία (>1000 °C) προκαλεί κρυστάλλωση σε β -SiC. Οι παραγόμενες ίνες έχουν διάμετρο $10\div 15$ μm .

(γ) Τριχίτες SiC από φλοιό ρυζιού.

Ο φλοιός του ρυζιού περιέχει $\sim 15\%$ κ.β. SiO_2 .

Θέρμανση σε θερμοκρασία $700\div 900$ °C οδηγεί σε υπόλειμμα SiO_2 και ελεύθερο άνθρακα.

Θέρμανση του υπολείμματος σε θερμοκρασία ~ 1500 °C και σε περιβάλλον αζώτου ή αμμωνίας οδηγεί στο σχηματισμό SiC.

Οι παραγόμενοι τριχίτες έχουν διάμετρο $\sim 0.1\div 1$ μm και μήκος ~ 50 μm .

Συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων των ινών που παράγονται από κάθε μέθοδο παρουσιάζεται αμέσως παρακάτω (Πίν. 4).

Γενικά, οι μέθοδοι παρασκευής κεραμικών ινών είναι ιδιαίτερα δαπανηρές.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων ινών SiC (μέσες τιμές)

Μέθοδος Ιδιότητα	CVD	Nicalon	Τριχίτες
Πυκνότητα, ρ (g/cm ³)	3.3	2.6	-
Αντοχή, UTS (MPa)	3500	2000	7000
Μέτρο ελαστικότητας, E (GPa)	430	180	480
Διάμετρος ίνας, d (μ m)	140	15	<1

Το SiC παρουσιάζει σταθερή μηχανική αντοχή ως τους 1400 °C, ωστόσο η μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία χρήσης του, περιορίζεται στους 900 °C, λόγω της σημαντικής δραστηριότητάς του πάνω από τη θερμοκρασία αυτή.

Οι μονοκρυσταλλικές ίνες αλούμινας (Al₂O₃) διαμέτρου 250 μ m έχουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες. Λόγω της ισχυρής φύσεως των χημικών δεσμών, η σταθερότητα των μηχανικών τους ιδιοτήτων διατηρείται ως τους 800 °C. Οι μονοκρυσταλλικές ίνες αλούμινας είναι εξαιρετικά ευαίσθητες έναντι επιφανειακής φθοράς που οδηγεί ταχύτατα σε αστοχία.

ΤΡΙΧΙΤΕΣ (WHISKERS)

Οι τριχίτες είναι νηματικοί μονοκρύσταλλοι που παράγονται με αποσύνθεση άλατος μετάλλου σε αναγωγική ατμόσφαιρα, κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Η διάμετρος τους είναι της τάξης του 1 μ m, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα μερικά χιλιοστά και παρουσιάζουν τις μηχανικές ιδιότητες ενός τέλειου κρυστάλλου. Οι εξωτερικές τους επιφάνειες είναι λείες και δεν παρουσιάζουν ζώνες συγκέντρωσης τάσεων.

Οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενοι τριχίτες είναι από αλούμινα, γραφίτη, καρβίδιο του πυριτίου, βηρυλλία και νιτρίδιο του πυριτίου. Η παραγωγή τριχιδίων σε βιομηχανική κλίμακα είναι δύσκολη. Στον Πίνακα 5 γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων ινών και τριχιδίων από SiC και Al₂O₃.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων και τριχιδίων από SiC και Al₂O₃

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	SiC _{INA}	SiC _{ΤΡΙΧΙΤΗΣ}	Al ₂ O ₃ _{INA}	Al ₂ O ₃ _{ΤΡΙΧΙΤΗΣ}
Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	480	840	500	755
Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	2300	21000	2000	19500
Πυκνότητα (g/cm ³)	3,2	3,2	4,0	4,0
Μέγιστη θερμοκρασία χρήσης (°C)	900	1600	800	1300

ΙΝΕΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Αρκετά ορυκτά που βρίσκονται σε ινώδη ή φυλλώδη μορφή, μπορούν να αποτελέσουν φθινό ενισχυτικό υλικό, αλλά χαμηλών προδιαγραφών. Ευρύτερα χρησιμοποιούμενα τέτοια ορυκτά είναι ο αμίαντος και η μαρμαρυγία (mica).

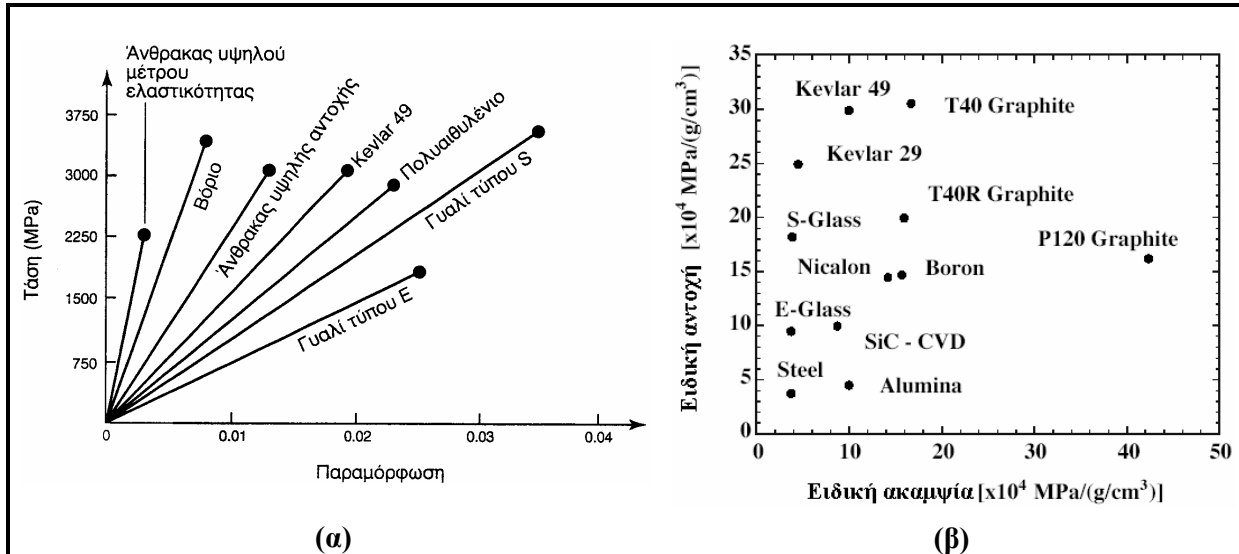
Οι ίνες αμιάντου αποτελούνται από 500 περίπου στοιχειώδη ινίδια, διαμέτρου ~20 nm, και έχουν διάμετρο ~10 μ m και μήκος αρκετά cm. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν μέχρι θερμοκρασία 500°C, οπότε η μηχανική αντοχή του υλικού μειώνεται σημαντικά. Το μέτρο ελαστικότητας της ίνας είναι της τάξης των 160 GPa, ενώ η μηχανική αντοχή μπορεί να φτάσει μέχρι 5500 GPa. Ο αμίαντος λόγω του χαμηλού του κόστους χρησιμοποιείται ευρύτατα.

Οι μαρμαρυγίες ανήκουν στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών, χαρακτηρίζονται από τέλειο σχισμό και αποχωρίζονται εύκολα από το πέτρωμα με μορφή φυλλιδίων, τα οποία χρησιμοποιούνται ως συστατικό ενίσχυσης του συνθέτου υλικού. Η αντοχή σε εφελκυσμό μπορεί να φτάσει μέχρι 2500 MPa (τέλεια φυλλίδια), ενώ, λόγω ατελειών στις άκρες των φυλλιδίων, οι

συνήθεις τιμές της αντοχής κυμαίνονται στην περιοχή 700÷900 MPa. Το μέτρο ελαστικότητας των μαρμαρυγιών είναι περίπου 220 GPa και η πυκνότητα τους 2.8 g/cm³.

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΕΝΙΣΧΥΤΙΚΩΝ ΙΩΝ

(α) Ως προς την ειδική αντοχή και ειδική ακαμψία (Σχ. 14)



Σχήμα 14: (α) Χαρακτηριστικές καμπύλες σ-ε, (β) Συσχετισμός ειδική αντοχής και ειδικής ακαμψίας για διάφορα υλικά ενισχυτικών ιών.

(β) Ως προς τη θερμική ευστάθεια (Πίν. 6)

ΠΙΝΑΚΑΣ 6: Σύγκριση θερμικής ευστάθειας ιών

Ύα	T _{max} (°C)
Spectra	150
Kevlar	250
Glass	800
SiC	1000
Alumina	1370
Carbon	2000*

* Παρουσία οξυγόνου: T_{max}=500 °C

(γ) Ως προς την παραμόρφωση θραύσης (Πίν. 7)

ΠΙΝΑΚΑΣ 7: Σύγκριση παραμόρφωσης θραύσης ιών

Ύα	Παραμόρφωση θραύσης (%)
Kevlar	3-4
Glass	2
Carbon	1
Ceramic	<1

3. ΜΗΤΡΑ

Ο ρόλος της μήτρας συνίσταται σε:

- Συγκράτηση των ινών μεταξύ τους.
- Προστασία των ινών από περιβαλλοντικές φθορές και προσβολές.
- Μεταβίβαση των μηχανικών τάσεων που ασκούνται συνολικά στο σύνθετο υλικό προς τις ίνες.
- Ανακοπή της διάδοσης των ρωγμών, που ξεκινούν από θραύση των ινών.

Για να ικανοποιεί το ρόλο, με τον οποίο είναι επιφορτισμένη η μήτρα, πρέπει να χαρακτηρίζεται από:

- Ολκιμότητα.
- Ανθεκτικότητα.
- Σχετική ευκαμψία.
- Σημείο τήξης μεγαλύτερο από τη μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του συνθέτου υλικού.

Οι ιδιότητες αυτές πρέπει επίσης να παρουσιάζουν «συμβατότητα» με τις αντίστοιχες ιδιότητες των ενισχυτικών ινών.

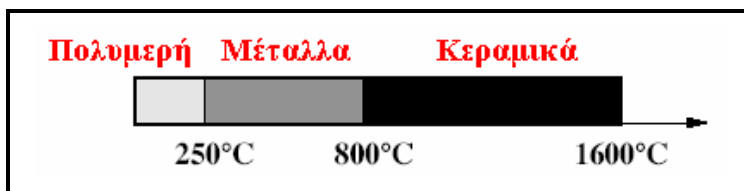
Συνήθως, το υλικό της μήτρας έχει χαμηλότερη πυκνότητα, αντοχή και δυσκαμψία από τις ίνες.

Τέλος, για τη σωστή λειτουργία του συνθέτου υλικού, καθοριστικός παράγοντας είναι η καλή πρόσφυση ίνας – μήτρας.

Ανάλογα με το υλικό της μήτρας διακρίνουμε τις ακόλουθες ομάδες υλικών μήτρας για σύνθετα υλικά:

- Οργανικές.
- Μεταλλικές.
- Κεραμικές.

Η επιλογή κατάλληλης μήτρας εξαρτάται από τη θερμοκρασία και το περιβάλλον χρήσης του συνθέτου. Μία γενική οδηγία αναφορικά με τα θερμοκρασιακά όρια για κάθε ομάδα υλικών παρουσιάζεται στο Σχ. 15.



Σχήμα 15: Θερμοκρασιακά όρια χρήσης των υλικών

Τα αντίστοιχα σύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται με τις ακόλουθες συντμήσεις:

PMC: Polymer Matrix Composite

MMC: Metal Matrix Composite

CMC: Ceramic Matrix Composite

ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

Οι οργανικές μήτρες διακρίνονται σε:

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

Λόγω του χαμηλού τους κόστους, χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές ευρείας κατανάλωσης. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα αποτελούν οι μήτρες πολυαιθυλενίου (PE) και πολυστυρενίου (PS).

Ως ενισχυτικά υλικά θερμοπλαστικών μητρών χρησιμοποιούνται φθηνά υλικά (αμίαντος, μαρμαρυγίες, κ.α.), ώστε και το τελικό προϊόν να είναι χαμηλής τιμής.

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

- **Πολυεστερικές ρητίνες** που ενισχύονται με ίνες γυαλιού.
- **Εποξυδικές ρητίνες** με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους 200° C, καλλίτερες μηχανικές ιδιότητες από τις προηγούμενες και χρήση στη αεροναυπηγική.
- **Φαινολικές ρητίνες**, οι οποίες έχουν χαμηλή πλαστικότητα και μέτριες μηχανικές ιδιότητες. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας τους φτάνει τους 400°C.

ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

Μέταλλα, όπως το αλουμίνιο, το τιτάνιο και το νικέλιο, χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο ως υλικά μήτρας προσφέροντας σημαντικά πλεονεκτήματα. Για εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών επιβάλλεται η χρήση μεταλλικών ή κεραμικών μήτρων, αφού η μέγιστη επιτρεπτή θερμοκρασία χρησιμοποίησης οργανικών μήτρων είναι πολύ χαμηλή (~300 °C), ενώ οι ανθρακούχες μήτρες οξειδώνονται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη από 500 °C.

Σε σχέση με τις οργανικές μήτρες, οι μεταλλικές παρουσιάζουν πλεονεκτήματα, αλλά και μειονεκτήματα, τα σπουδαιότερα των οποίων φαίνονται στον Πίν. 8.

ΠΙΝΑΚΑΣ 8: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των μεταλλικών μητρών (έναντι των οργανικών μητρών).

ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ	ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ
<ul style="list-style-type: none"> • Μεγαλύτερη ολκιμότητα και καλλίτερες μηχανικές ιδιότητες. • Βελτίωση μηχανικών ιδιοτήτων του συνθέτου σε καταπονήσεις ασκούμενες σε διευθύνσεις διαφορετικές από αυτές του προσανατολισμού των ινών. • Βελτίωση της ακαμψίας και αύξηση του μέτρου ελαστικότητας του συνθέτου. • Μείωση της ευαισθησίας του συνθέτου στην παρουσία διαλυτών και διεύρυνση των θερμοκρασιακών ορίων χρήσης του συνθέτου. • Βελτίωση της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συνθέτου για ειδικές εφαρμογές. • Ευκολότερη σύνδεση τεμαχίων του συνθέτου υλικού (συγκόλληση, κόλληση). 	<ul style="list-style-type: none"> • Δημιουργία εύθραυστων μεσομεταλλικών ενώσεων στη διεπιφάνεια μετάλλου-ίνας συμβάλλουν στην αποκόλληση ινών από τη μήτρα που οδηγεί στη μικρορωγμάτωση και τη θραύση των ινών. • Μεγαλύτερη πυκνότητα και επομένως μεγαλύτερο βάρος της συνολικής κατασκευής. • Φαινόμενα διάλυσης ινών στη μήτρα, σε υψηλές θερμοκρασίες (π.χ. διάλυση ινών SiO₂ σε μήτρα Al). • Ασυνέχεια της καμπύλης εφελκυσμού των συνθέτων υλικών στο όριο διαρροής της μήτρας. • Δύσκολη παραγωγή συνθέτου υλικού και μεγαλύτερο κόστος.

ΚΕΡΑΜΙΚΕΣ ΜΗΤΡΕΣ

Τα κεραμικά υλικά είναι σκληρά, δύστηκτα, μεγάλης στιβαρότητας και μεγάλης αντοχής στη διάβρωση και την χημική προσβολή.

Στην περίπτωση της κεραμικής μήτρας, οι ίνες αποβλέπουν αφενός στη βελτίωση της αντοχής του κεραμικού στους θερμικούς αιφνιδιασμούς και αφετέρου στην αύξηση της μηχανικής του αντοχής. Η ολκιμότητα και το ποσοστό των ινών επιδρούν ευνοϊκά στη βελτίωση της αντοχής της μήτρας.

Το σημαντικότερο πρόβλημα στη χρήση κεραμικών μητρών εντοπίζεται στη συνάφεια ινών-μήτρας και οφείλεται στη μεγάλη διαφορά μεταξύ των συντελεστών γραμμικής διαστολής της κεραμικής μήτρας και των συνήθων ενισχυτικών ινών.

Μεγάλη εφαρμογή βρίσκουν, επίσης, οι μήτρες άνθρακα, ενώ ειδική περίπτωση κεραμικής μήτρας αποτελεί το τσιμέντο. Είναι γνωστές οι οικοδομικές κατασκευές τσιμέντου με ενίσχυση χάλυβα (οπλισμένο σκυρόδεμα), ινών αμιάντου (ελενίτ), ινών γυαλιού, καθώς επίσης και οι κατασκευές από γύψο με ενίσχυση ινών γυαλιού ή αμιάντου.

4. ΕΠΙΛΟΓΗ ΙΝΩΝ ΚΑΙ ΜΗΤΡΑΣ ΣΤΗΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΙΝΩΔΩΝ ΣΥΝΘΕΤΩΝ

Κατά την επιλογή των υλικών ενίσχυσης και μήτρας, κατά το σχεδιασμό ενός σύνθετου υλικού, είναι αναγκαίο να λαμβάνονται υπόψη και άλλες παράμετροι όπως: η διάμετρος, το μήκος, η κατ' όγκο περιεκτικότητα των ινών στο σύνθετο υλικό, η ευθυγράμμιση και χωρική διάταξη των ινών εντός του υλικού της μήτρας και η συμβατότητα των υλικών ινών και μήτρας. Όλες αυτές οι ιδιότητες συντιθέμενες προσδιορίζουν και τις τελικές ιδιότητες του ινώδους σύνθετου υλικού.

ΓΕΩΜΕΤΡΙΑ ΙΝΩΝ

Βασική παράμετρος είναι ο *συντελεστής σχήματος* της ίνας (s) (aspect ratio) που είναι ο λόγος του μήκους (l) προς την ακτίνα (r) των ινών και αποτελεί κριτήριο για το χαρακτηρισμό των ινών ως συνεχών ή ασυνεχών. Οι πρώτες προσδίδουν στο σύνθετο μεγαλύτερη αντοχή από τις δεύτερες. Γενικά, η αντοχή των ινών αυξάνεται με αύξηση του μήκους και μείωση της διαμέτρου τους.

Στις ασυνεχείς ίνες υπάρχει ένα κρίσιμο μήκος (l_c), για δεδομένη διάμετρο ίνας (d), που ορίζεται από τη σχέση

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_i}$$

όπου: σ_f η αντοχή της ίνας σε εφελκυσμό και τ_i η διατμητική τάση στη διεπιφάνεια ίνας-μήτρας.

Αν το μήκος της ίνας είναι μικρότερο του κρίσιμου μήκους l_c , η ενίσχυση που προσφέρει στο σύνθετο είναι πολύ μικρή, ενώ, αν είναι μεγαλύτερο ($> 15l_c$), η ίνα συμπεριφέρεται ως συνεχής.

ΠΟΣΟΣΤΟ ΙΝΩΝ

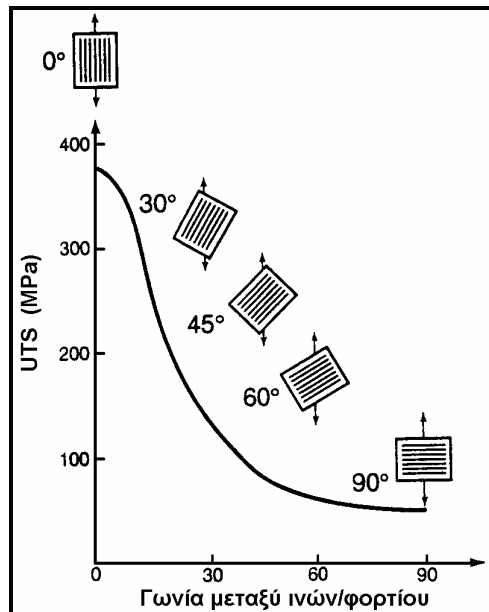
Η αντοχή και η στιβαρότητα ενός σύνθετου υλικού, αυξάνονται, με αύξηση της κατ' όγκο αναλογίας των περιεχόμενων ινών. Για ποσοστά υψηλότερα του 80%, τίθενται προβλήματα στην κατασκευή του σύνθετου, αφού οι ίνες δεν μπορούν να καλυφθούν πλήρως από το υλικό της μήτρας.

Πολλές φορές, για την καλύτερη ενίσχυση της μήτρας δεν χρησιμοποιείται ένας, μόνον, τύπος ινών, αλλά μίγμα δύο ή περισσότερων τύπων. Τα παραγόμενα ονομάζονται *υβριδικά σύνθετα* (hybrid composites).

ΠΡΟΣΑΝΑΤΟΛΙΣΜΟΣ ΤΩΝ ΙΝΩΝ

Οι συνεχείς, μονοδιευθυντικές ίνες παρουσιάζουν ισχυρή ανισοτροπία και η μηχανική τους αντοχή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διεύθυνση επιβολής του φορτίου. Ίνες διαφόρων προσανατολισμών είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν, ώστε η προσφερόμενη ενίσχυση του σύνθετου να είναι όσο το δυνατόν ισότροπη.

Από το Σχ. 16 συνάγεται ότι για σύνθετο υλικό με μονοδιευθυντικές ίνες, η βέλτιστη στιβαρότητα (μέτρο της οποίας είναι το μέτρο ελαστικότητας, E) και η βέλτιστη αντοχή, UTS επιτυγχάνονται εάν η εφαρμοζόμενη τάση είναι πάντοτε παράλληλη προς τον προσανατολισμό των ινών.



Σχήμα 16: Επίδραση του προσανατολισμού των ινών στην αντοχή σε εφελκυσμό συνθέτου υλικού εποξειδικής μήτρας με ίνες E-γυαλιού.

Συνήθως, όμως, ένα σύνθετο υλικό δεν είναι μονοστρωματικό, αλλά πολυστρωματικό. Όταν οι ίνες κάθε στρώσης έχουν τον ίδιο προσανατολισμό, το σύνθετο συμπεριφέρεται ως ανισότροπο, ενώ, όταν η ενίσχυση μονοδιευθυντικών ινών βρίσκεται υπό τη μορφή διαδοχικών στρώσεων διαφορετικού προσανατολισμού, το σύνθετο αποκτά ισότροπη συμπεριφορά.

ΣΥΝΑΦΕΙΑ ΙΝΩΝ-ΜΗΤΡΑΣ

Η καλή συνάφεια ινών-μήτρας είναι πολύ σημαντική για την καλή λειτουργία του συνθέτου. Η διεπιφάνεια ίνας-μήτρας, ορίζεται ως η κοινή επιφάνεια μεταξύ των δύο συστατικών υλικών, καθώς και η περιοχή στα σύνορα αυτής της επιφάνειας. Οι αναπτυσσόμενοι δεσμοί στη διεπιφάνεια ίνας-μήτρας πρέπει να είναι αρκετά ισχυροί, ώστε να εξασφαλίζεται η μεταφορά των τάσεων μεταξύ των δύο συστατικών του συνθέτου.

Η κακή συνάφεια έχει ως αποτέλεσμα την εκρίζωση (pull out) των ινών από τη μήτρα, που οδηγεί σε ταχύτερη αστοχία του υλικού. Γι' αυτό το λόγο, κατά το σχεδιασμό του συνθέτου, πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι συντελεστές θερμικής διαστολής μήτρας και ίνας και η αναγκαιότητα επικάλυψης των ινών με κάποιο συνδετικό υλικό:

- Οι ίνες γυαλιού επενδύονται με ουσίες που εξασφαλίζουν τη συνάφεια με τη μήτρα και την αντίσταση του συνθέτου στην υγρασία.
- Οι ίνες άνθρακα επικαλύπτονται με οργανικές ουσίες, για αύξηση της συνάφειάς τους με τη μήτρα ή με Ni, όταν χρησιμοποιούνται με μεταλλικές μήτρες (Ag, Al).
- Οι ίνες βορίου επικαλύπτονται με BN ή SiC, όταν συνδυάζονται με μήτρα αλουμινίου. Ίνες B με επικάλυψη SiC αναφέρονται ως Borsic.

ΤΕΛΙΚΗ ΕΠΙΛΟΓΗ ΥΛΙΚΩΝ

Στους Πίν. 9-11 δίνονται παραδείγματα των συνηθέστερων συνθέτων υλικών οργανικής, μεταλλικής και κεραμικής μήτρας με ενίσχυση διαφόρων τύπων ινών και οι εφαρμογές τους στην κατασκευαστική βιομηχανία.

ΠΙΝΑΚΑΣ 9: Χαρακτηριστικά παραδείγματα συνθέτων υλικών οργανικής μήτρας

ΜΗΤΡΑ	ΙΝΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Εποξειδική	Kevlar	Αεροναυπηγική και ναυπηγική βιομηχανία. Βιομηχανία αθλητικών ειδών (ρακέτες τέννις, μπαστούνια golf, είδη τοξοβολίας, καλάμια ψαρέματος)
Πολυεστερική	Γραφίτη	Αεροναυπηγική και αυτοκινητο - βιομηχανία. Μέρη αεροσκαφών, πλοιαρίων και αυτοκινήτων, μικρού βάρους και υψηλής αντοχής σε διάβρωση.
Πολυμερική	Γυαλιού	Αθλητικός εξοπλισμός

ΠΙΝΑΚΑΣ 10: Χαρακτηριστικά παραδείγματα συνθέτων υλικών μεταλλικής μήτρας

ΜΗΤΡΑ	ΙΝΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Al	Borsic	Πτερύγια στροβιλοκινητήρων αεροσκαφών.
	Al ₂ O ₃	Εμβολα μηχανών Diesel.
	SiC	Πτερύγια εκτόξευσης βλημάτων.
	Γραφίτη	Ιστοί κεραίων τηλεσκοπίου Hubble.
Κραμάτων Cu	SiC	Υψηλής αντοχής προπέλες σκαφών.
Κράματα Ti και W	SiC & B ₄ N	Πτερύγια και δίσκοι στροβίλων.

ΠΙΝΑΚΑΣ 11: Χαρακτηριστικά παραδείγματα συνθέτων υλικών κεραμικής μήτρας

ΜΗΤΡΑ	ΙΝΕΣ	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
Άνθρακα	Άνθρακα	Μέρη αεροσκαφών και διαστημοπλοίων υψηλών προδιαγραφών (επιτρεπτή η λειτουργία ως τους 3000 °C). Δισκόφρενα σε αγωνιστικά αυτοκίνητα
Al ₂ O ₃ , SiC, ZrO ₂ , Si ₃ N ₄ και κεραμικά γυαλιά	Al ₂ O ₃ & SiC	Αγωγοί εναλλακτών θερμότητας, συστήματα θερμομόνωσης.

5. ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΟΡΦΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η μορφοποίηση ινωδών συνθέτων υλικών περιλαμβάνει συνήθως τα ακόλουθα τρία στάδια:

- Παραγωγή των ινών.
- Διάταξη-διευθέτηση των ινών σε ιστό, πλέγμα ή πακέτα (yarn, tow, roving), όπου οι μεμονωμένες ίνες ομαδοποιούνται κατάλληλα ανά 100-100.000.
- Εισαγωγή των ινών στη μήτρα.

Με βάση το υλικό της μήτρας, οι μέθοδοι μορφοποίησης ινωδών συνθέτων υλικών μπορούν να καταταγούν στις εξής κατηγορίες:

A. Μορφοποίηση συνθέτου οργανικής μήτρας

A1. Ασυνεχής μορφοποίηση συνθέτου (Σχ. 17)

- Χειροποίητη στρώση (hand lay-up)
- Χύτευση θαλάμου πίεσης (pressure bag)
- Χύτευση σε διαιρετό καλούπι (matched die-moulding)

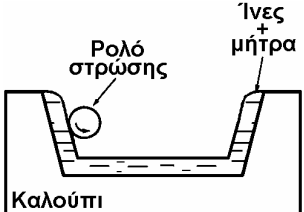
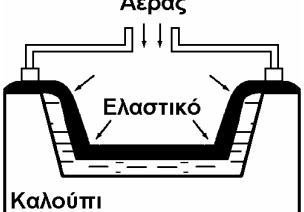
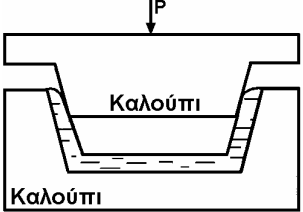
A2. Συνεχής μορφοποίηση συνθέτου (Σχ. 18-20)

- Περιέλιξη νήματος (filament winding)
- Συνεχής μορφοποίηση ελάσματος (sheet moulding process, SMC)
- Μορφοποίηση με εμβάπτιση (pultrusion)

B. Μορφοποίηση συνθέτου μεταλλικής μήτρας (Σχ. 21-23)

- Συνδιέλαση (co-extrusion)
- Μορφοποίηση με χύτευση (casting process)
- Συμπύεση σε στερεή κατάσταση
- Απόθεση υλικού μήτρας

Γ. Μορφοποίηση συνθέτου κεραμικής μήτρας

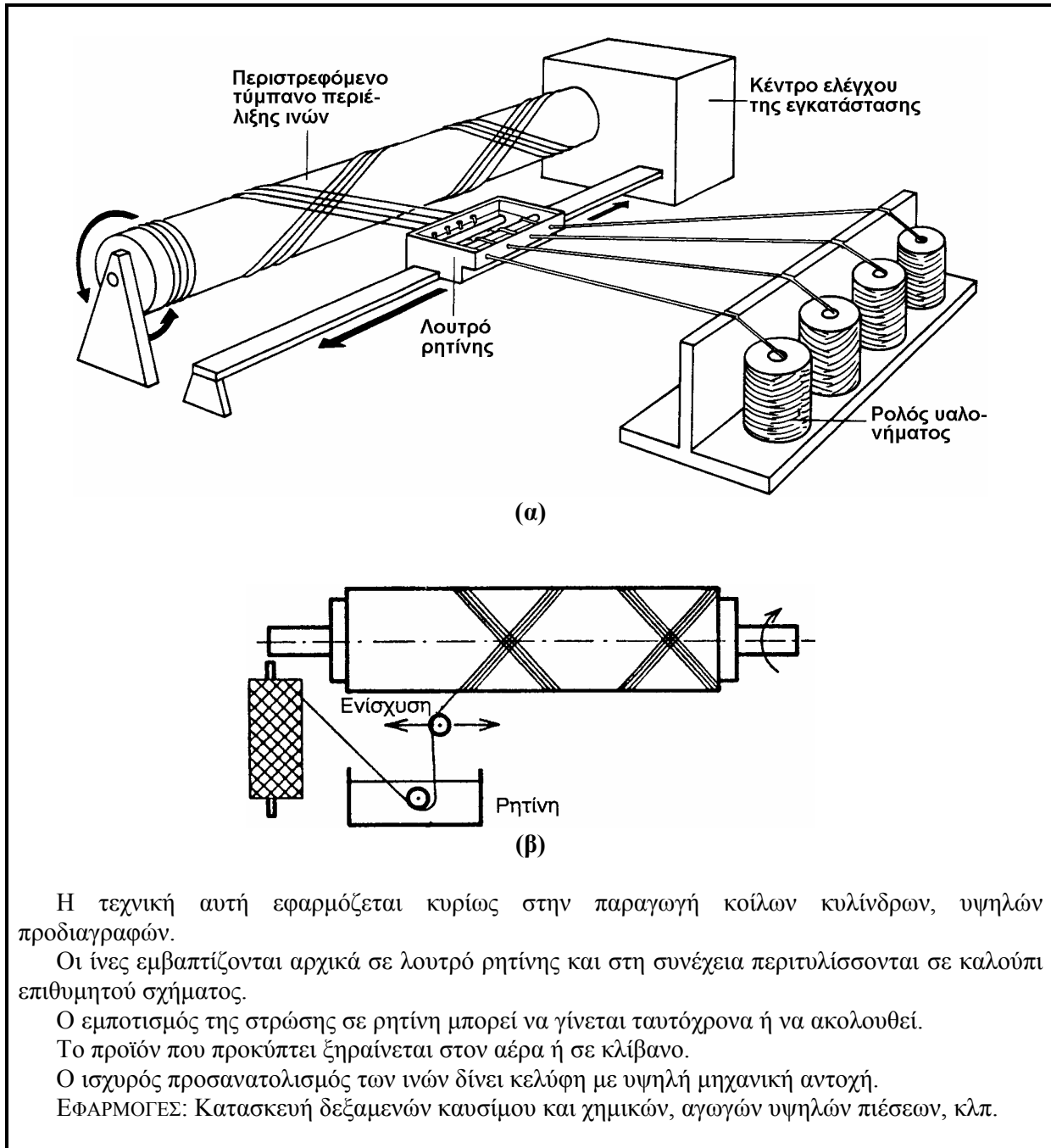
 <p>Χειροποίητη στρώση (hand lay-up) (α)</p> <p>Απλή τεχνική, αλλά αργή και επίπονη. Πλέγματα ινών τοποθετούνται κατά στρώσεις σε καλούπι.</p> <p>Η ρητίνη (μαζί με τους καταλύτες και επιταχυντές) απλώνεται στις ίνες (με έγχυση ή επάλειψη ή ψεκασμό).</p> <p>Ακολουθεί συμπίεση με ρολό προς μείωση πορώδους και εξασφάλιση καλής συνάφειας ινών-μήτρας.</p> <p>Η πλάκα συνθέτου υποβάλλεται σε ξήρανση.</p>	 <p>Χύτευση θαλάμου πίεσης (pressure bag) (β)</p> <p>Παραλλαγή της χειροποίητης στρώσης. Το πιεστικό μέσο της μήτρας είναι αέριο υπό πίεση.</p>	 <p>Χύτευση σε διαιρετό καλούπι (match die-moulding) (γ)</p> <p>Η όλη διαδικασία μορφοποίησης του συνθέτου λαμβάνει χώρα μέσα σε διμερές καλούπι με την αντίστοιχη τεχνική χύτευσης.</p>
--	---	--

Σχήμα 17: Ασυνεχής μορφοποίηση συνθέτου: (α) χειροποίητη στρώση, (β) χύτευση θαλάμου πίεσης, (γ) χύτευση σε διαιρετό καλούπι.

Οι ίνες διατίθενται στην αγορά σε δεσμίδες τυλιγμένες γύρω από ένα κυλινδρικό οδηγό. Μπορεί να είναι ευθυγραμμισμένες ή πεπλεγμένες.

Οι ασυνεχείς (μικρού μήκους) ίνες συνδυάζονται με το υλικό μήτρας είτε σε τυχαία διάταξη, είτε όσο το δυνατόν προσανατολισμένες.

Οι συνεχείς (μεγάλους μήκους) ίνες είτε ευθυγραμμίζονται σε μία διεύθυνση σε μορφή ταινίας είτε διατάσσονται σε πλεγμένα στρώματα (υαλοϋφασμα).



Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται κυρίως στην παραγωγή κοίλων κυλίνδρων, υψηλών προδιαγραφών.

Οι ίνες εμβαπτίζονται αρχικά σε λουτρό ρητίνης και στη συνέχεια περιτυλίσσονται σε καλούπι επιθυμητού σχήματος.

Ο εμποτισμός της στρώσης σε ρητίνη μπορεί να γίνεται ταυτόχρονα ή να ακολουθεί.

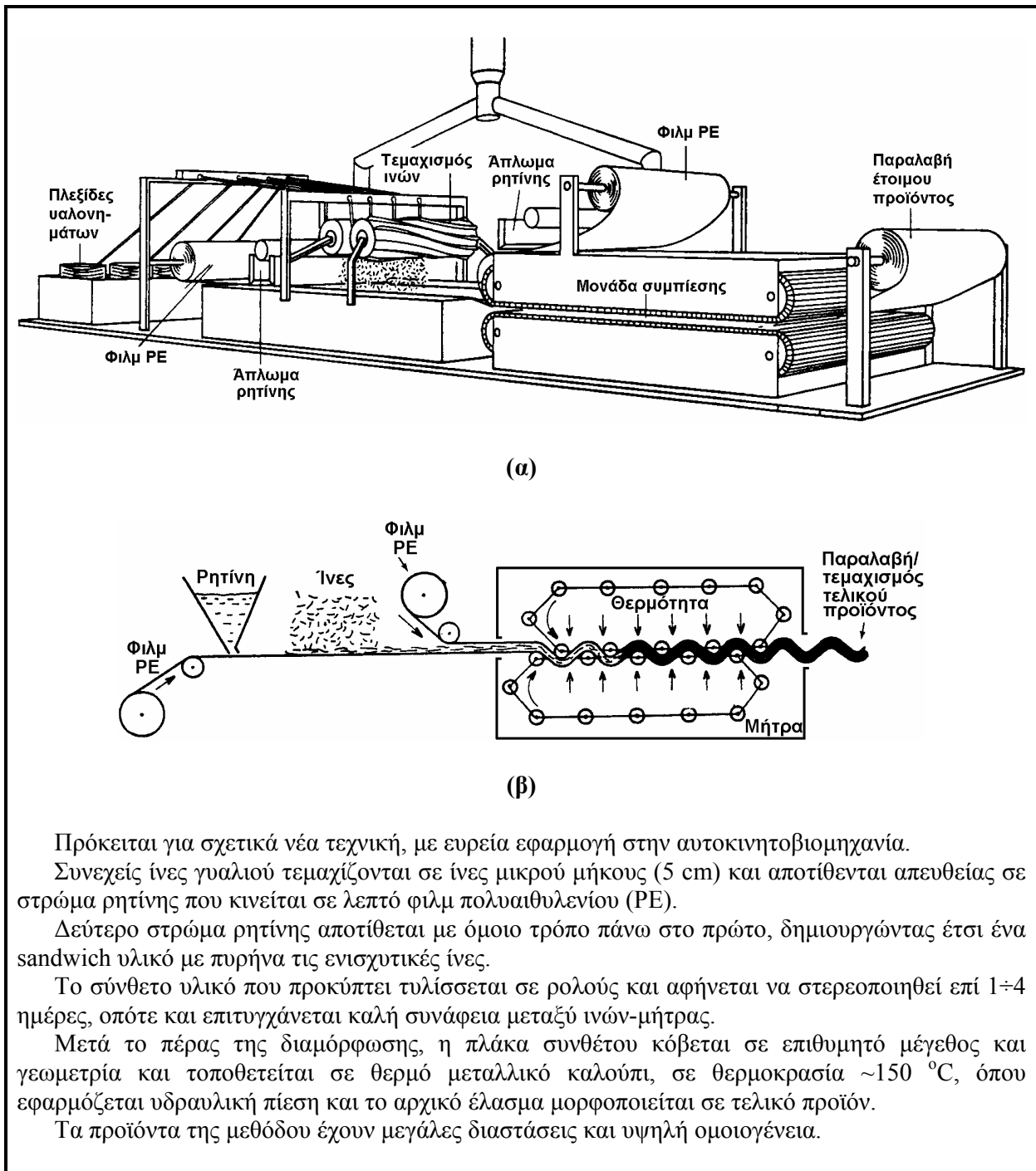
Το προϊόν που προκύπτει ξηραίνεται στον αέρα ή σε κλίβανο.

Ο ισχυρός προσανατολισμός των ινών δίνει κελύφη με υψηλή μηχανική αντοχή.

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ: Κατασκευή δεξαμενών καυσίμου και χημικών, αγωγών υψηλών πιέσεων, κλπ.

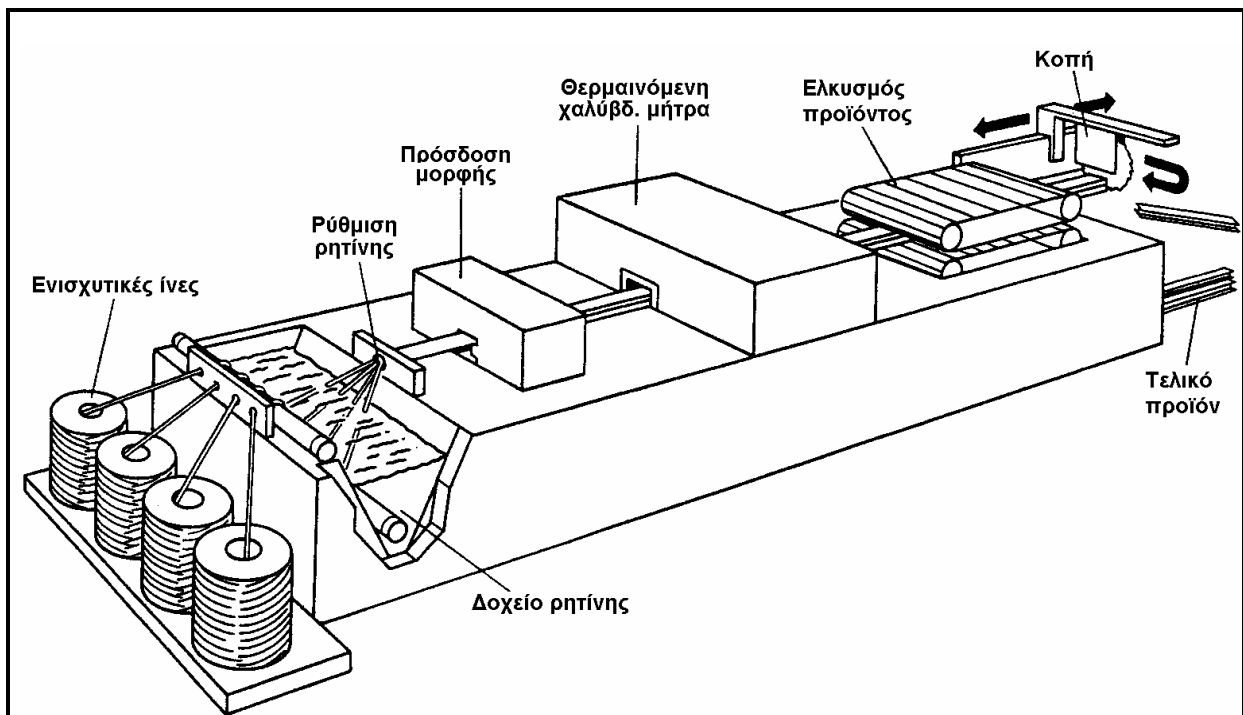
Σχήμα 18: Συνεχής μορφοποίηση συνθέτου με περιέλιξη νήματος (filament winding)

**(α) Διάταξη μορφοποίησης,
(β) Σχηματική παράσταση διαδικασίας.**

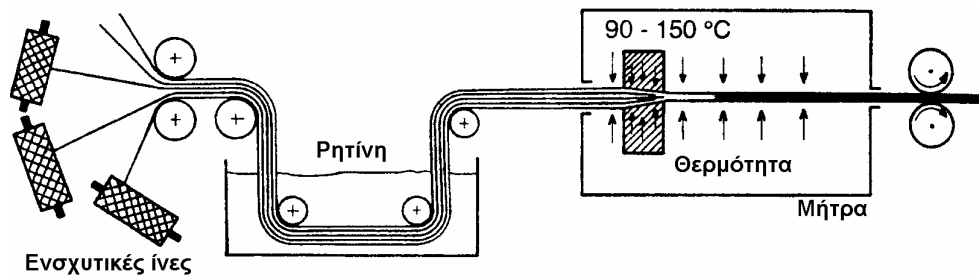


Σχήμα 19: Συνεχής μορφοποίηση ελάσματος (sheet moulding process, SMC)

**(α) Διάταξη μορφοποίησης,
 (β) Σχηματική παράσταση διαδικασίας.**



(α)



(β)

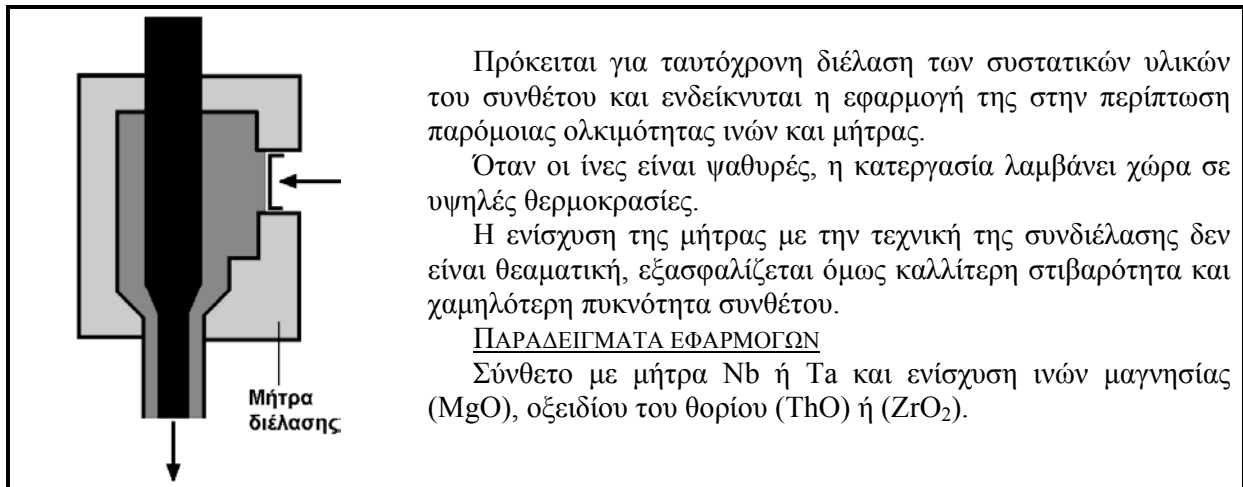
Η παρούσα τεχνική μορφοποίησης εφαρμόζεται όταν απαιτείται σταθερή διατομή προϊόντος (σωλήνες, αγωγοί, δοκοί, κλπ.).

Ίνες μεγάλου μήκους, διευθετημένες παράλληλα μεταξύ τους εμβαπτίζονται κατά τρόπο συνεχή σε λουτρό ρητίνης και οδηγούνται σε θερμαινόμενη χαλύβδινη μήτρα, όπου το προϊόν λαμβάνει την τελική του διατομή.

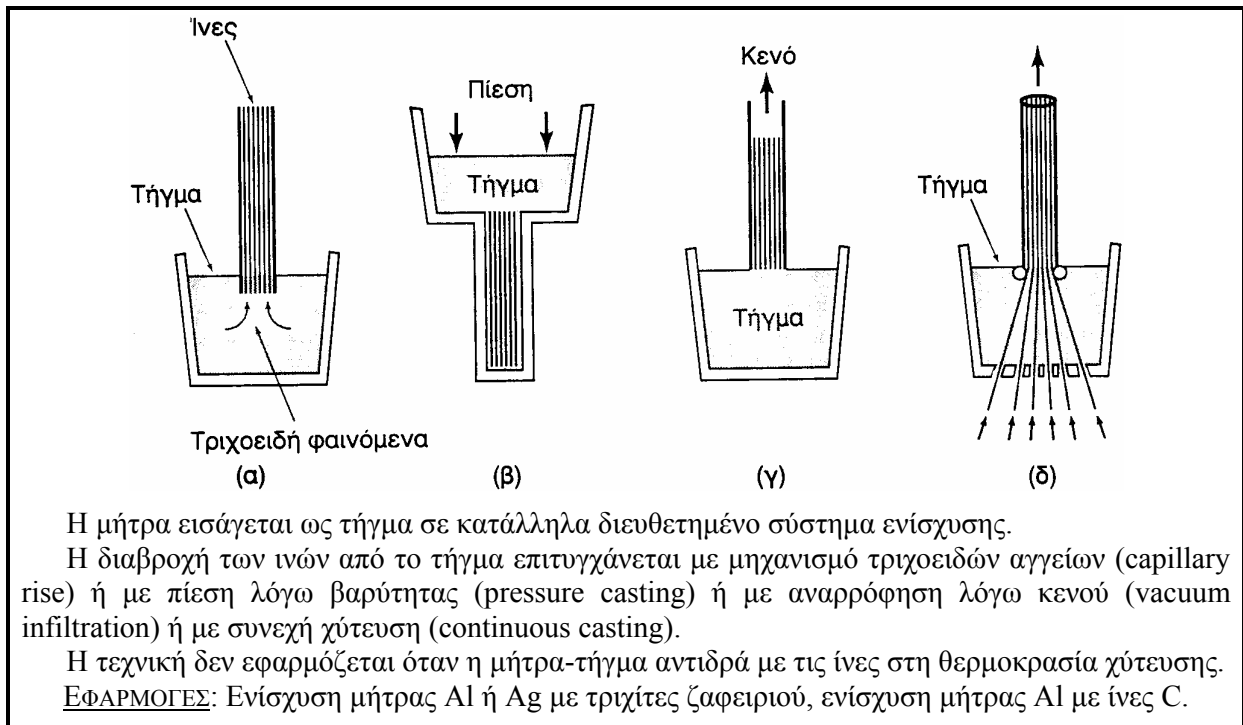
Λόγω της υψηλής συγκέντρωσης ινών και του ισχυρού προσανατολισμού τους παράλληλα προς τον επιμήκη άξονα του προϊόντος, παρατηρείται υψηλή μηχανική αντοχή κατά τη διεύθυνση αυτή.

Σχήμα 20: Μορφοποίηση με εμβάπτιση (pultrusion)

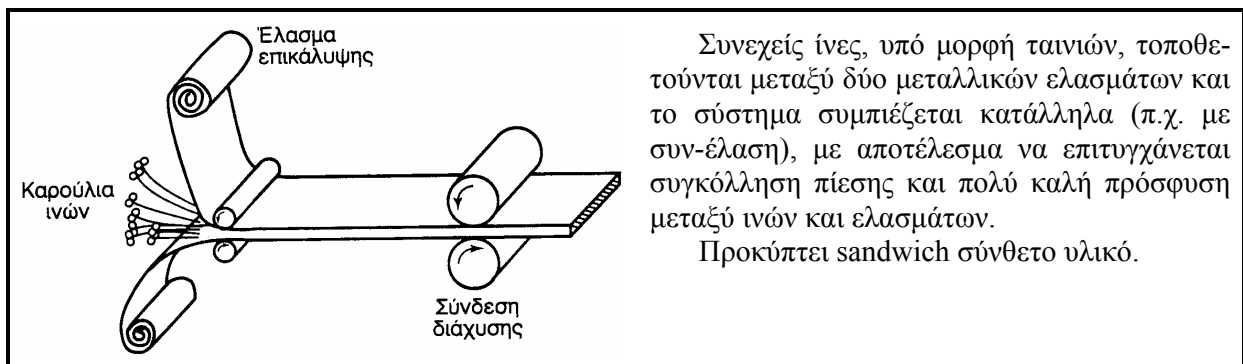
**(α) Διάταξη μορφοποίησης,
(β) Σχηματική παράσταση διαδικασίας.**



Σχήμα 21: Συνδιέλαση (co-extrusion)



Σχήμα 22: Μορφοποίηση με: (α) χύτευση με τη βοήθεια τριχοειδών φαινομένων, (β) πίεση βαρύτητας, (γ) εφαρμογή κενού και (δ) συνεχή χύτευση.



Σχήμα 23: Μορφοποίηση συνθέτων μεταλλικής μήτρας με συμπίεση.

Η απόθεση υλικού μήτρας στις ενισχυτικές ίνες γίνεται με τη μέθοδο της χημικής εναπόθεσης ατμών (CVD) ή με ηλεκτραπόθεση.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

Με CVD αποτίθενται Al και Ni σε ίνες C.

Με ηλεκτραπόθεση από διάφορα διαλύματα τους αποτίθενται Al, Cu και Ni σε ενισχυτικές ίνες κάθε τύπου.

Μετά την απόθεση υλικού οι επικαλυμμένες ίνες υποβάλλονται σε έψηση που εξασφαλίζει καλλίτερη συνάφεια μεταξύ ινών-μήτρας.

Οι τεχνικές μορφοποίησης συνθέτων κεραμικής μήτρας στηρίζονται στις τεχνικές μορφοποίησης των κεραμικών υλικών με διαδικασίες έψησης.

Η κεραμική μήτρα, υπό τη μορφή σκόνης, το συνδετικό υλικό (για εξασφάλιση καλής πρόσφυσης ινών-μήτρας) και οι ίνες υποβάλλονται σε έψηση σε υψηλή θερμοκρασία.

Στην περίπτωση υαλωδών κεραμικών, οι ενισχυτικές ίνες προστίθενται στη μήτρα, η οποία ευρίσκεται υπό μορφή τήγματος.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ

Σύνθετα κεραμικής μήτρας με ενισχυτικές ίνες SiC.

Σύνθετα με μήτρα νιτρίδιο του πυριτίου και ενίσχυση ινών W, SiC ή C.

Όταν το παραγόμενο σύνθετο υλικό πρέπει να λαμβάνει μη επίπεδη μορφή, η στρωματοποίηση επιτελείται μέσα σε καλούπια με ειδικές μεθόδους μορφοποίησης, π.χ. με έγχυση (injection moulding) ή με ψεκασμό (spray moulding).

Πιο πρόσφατα, με την ανάπτυξη 3-D (τριδιάστατων) συνθέτων υλικών, έχουν εξελιχθεί πιο πολύπλοκες διαδικασίες, ελεγχόμενες με υπολογιστή. Αφού το τριδιάστατο πλέγμα ινών στηθεί, το υλικό της μήτρας διαχέεται με πίεση εντός της διάταξης, όπου τελικά υφίσταται σκλήρυνση και παραδίδεται προς χρήση.