



تحلیل مد شکست کششی و سازوکار حاکم بر تخریب کامپوزیت پلیمری

محمد امینی^{1*}، شیرین کلانتری¹، علیرضا خاوندی²

1-دانشجوی دکترا، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

2-دانشیار، مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت، تهران

* تهران، صندوق پستی 13114-16846، m_yarmohammad@azad.ac.ir

اطلاعات مقاله

دریافت: 98/02/11

پذیرش: 98/12/14

چکیده

علیرغم تحقیقات پیشین در زمینه رفتار خوردگی کامپوزیت پلیمری تقویت شده با الیاف شیشه، هنوز بررسی ارتباط مابین میزان تخریب فصل مشترک رزین/الیاف و خواص مکانیکی آن‌ها امری ضروری است. در این پژوهش، تحقیقاتی تجربی به منظور ارزیابی این موضوع انجام می‌شود. بدین منظور، نمونه‌های پلی‌استر/شیشه در هیدروکلریک اسید 10 درصد وزنی با سه دمای مختلف 25 °C، 50 °C و 70 °C غوطه‌ور می‌شوند و تغییرات در خواص مکانیکی نمونه‌ها و تغییرات ظاهری محلول در بازه‌های زمانی یک تا چهار هفته‌ای مورد بررسی قرار می‌گیرند. نتایج نشان داد که استحکام کششی نهایی و مدول یانگ نمونه‌های کامپوزیتی، زمانی که در محلول با دمای بالاتر و یا زمان غوطه‌وری بیشتر قرار می‌گیرد کاهش می‌یابد. بعلاوه، ایجاد ترک ناشی از خوردگی در فصل مشترک رزین/الیاف به کمک عکس‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان داده شد و تخریب رزین پلی‌استر با مشاهده‌ی افزایش ترک‌های سطحی و تغییر در رنگ محلول مورد تأیید قرار گرفت. همچنین، بازرسی چشمی سطوح شکست نمونه بعد از آزمون کشش نشان داد که شکست رخ داده از نوع DGM می‌باشد. در نهایت آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS) به منظور اثبات وقوع سازوکار تبادل یونی انجام پذیرفت. نتایج حاصل از این پژوهش حاکی از رخداد سازوکارهای خوردگی در ناحیه فصل مشترک نمونه‌های کامپوزیتی است.

کلیدواژگان:

کامپوزیت پلیمری
سازوکار خوردگی
فصل مشترک
خواص مکانیکی

Analysis of tensile failure mode and the mechanism dominated over polymer composite degradation

Mohammad Amini^{1*}, Shirin Kalantari¹, Alireza Khavandi²

1-Department of Material Science and Engineering, Khajeh Nasir Toosi University of Technology, Tehran, Iran

2-School of Material Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

* M_aminia@email.kntu.ac.ir

Keywords

Polymer composites
Corrosion mechanisms
Interface
Mechanical properties

Abstract

Despite previous research on the corrosion behavior of glass fiber reinforced polymer composites, the relationship between the degree of weakening of the resin/fiber interface bond and their mechanical properties is still necessary. In this research, empirical research is conducted to evaluate this issue. For this purpose, the polyester/glass samples were immersed in 10% HCl with three different temperatures of 25 °C, 50 °C and 70 °C, and changes in the mechanical properties of the samples and the apparent variations of the solution at time intervals of one up to four weeks are examined. The results showed that the ultimate tensile strength and Young modulus of composite specimens were reduced when placed in a solution with higher temperature or immersion time. Cracking caused by corrosion was shown in the resin/fiber interface using scanning electron microscope (SEM) photographs, and the degradation of the polyester resin was confirmed by observing the increase in surface cracks and changes in the solution color. Furthermore, visual inspection of sample failure surfaces after a tensile test showed that the failure occurred as DGM type. Finally, atomic absorption spectroscopy (AAS) analysis was performed to prove the occurrence of ion exchange mechanism. The results of this study indicate the occurrence of corrosion mechanisms in the interface area of composite specimens.

1-مقدمه

می‌باشد. از آنجایی که پلیمر تقویت شده با الیاف شیشه، مقاومت بهتری در برابر حملات شیمیایی کلر از خود نشان می‌دهد به عنوان جایگزین مناسبی به جای فلزات رایج در زمینه‌های مختلف صنعتی مطرح می‌شود [3]. به عنوان مثال، لوله‌های کامپوزیتی پلی‌استر/الیاف شیشه به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف از جمله صنعت نفت مورد استفاده قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است که در این صنعت، رسوبات آلی و معدنی مختلفی ایجاد می‌شود. به منظور جلوگیری از تشکیل و یا حذف این رسوبات از افزودنی‌های مختلفی استفاده می‌کنند که

رزین پلی‌استر غیراشباع و کامپوزیت‌هایش به علت نسبت استحکام به وزن بالا، خواص مکانیکی مناسب و مقاومت به خوردگی بیشتر نسبت به فولاد کربنی، به حیطه تحقیقاتی مهمی در چند دهه‌ی اخیر تبدیل شده است که می‌تواند در کاربردهای مختلف مهندسی از قبیل سازه‌ها، تانک‌های مایع و گاز و لوله‌های انتقال نفت به کار گرفته شود [1، 2]. مطالعات تجربی اخیر نشان داده‌اند که بسیاری از خوردگی‌های تجهیزات صنعتی ناشی از حضور یون کلر

Please cite this article using:

Amini, M. Kalantari S. and Khavandi, A., "Analysis of tensile failure mode and the mechanism dominated over polymer composite degradation", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 6, No. 4, pp. 601-608, 2020.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

همچنین خوردگی به قدرت اسیدی محیط ذکر شده به عنوان غلظت یون هیدروژن مربوط می شود [16].

در این مطالعه، مقایسه‌ای مابین استحکام کششی و مدول یانگ کامپوزیت‌های پلیمری در دمای پایین و بالا صورت می‌گیرد. علاوه بر این مقادیر عناصر لیچ شده در دماهای مختلف مطالعه خواهد شد. در ادامه به کمک بازرسی چشمی، نوع شکست نمونه کامپوزیتی تعیین شده و به کمک مشاهدات میکروسکوپی، خسارات وارد بر سطح نمونه‌های کامپوزیتی ارزیابی می‌شود. در تحقیقات پیشین، صرفاً بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها و ریزساختار آن‌ها تمرکز شده و مطالعه مد شکست آن‌ها به کمک بازرسی چشمی مورد بررسی واقع نشده است.

2- مواد و روش تحقیق

در این مطالعه، از کامپوزیت پلی‌استر ایزوفتالیک غیراشباع تقویت شده با الیاف شیشه‌ای از نوع E (ساخته شده در شرکت آسیا کامپوزیت، ایران) استفاده شده است. نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده به روش پالتروژن، از پنج لایه تشکیل شده است. لایه میانی، مت⁵ می‌باشد که توسط دولایه از راولینگ بافته شده⁶ در دو طرف احاطه شده است؛ و در نهایت، دولایه بیرونی مشابه همان لایه میانی می‌باشند. کامپوزیت‌های مورد استفاده شامل الیاف شیشه تک جهت در راستای میله در زمینه پلی‌استر است. شکل 1a مربوط به تصویر سطح مقطع نمونه کامپوزیتی است. همان گونه که در تصاویر مشخص است این کامپوزیت‌ها دارای الیاف هم‌راستا با قطر میانگین حدود 20 میکرومتر هستند که به صورت همگن از سطح تا مرکز پروفیل پخش شده است. شکل 1b نیز تصویر الکترون برگشتی از سطح کامپوزیت پلی‌استر در راستای الیاف است که توزیع الیاف را در این راستا نشان می‌دهد. ماهیت فصل مشترک تقویت کننده و زمینه در کامپوزیت‌ها تأثیر زیادی روی خواص آن‌ها دارد.

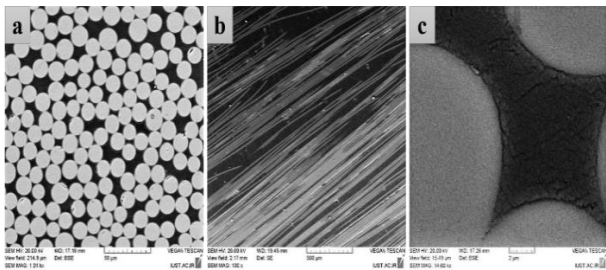


Fig. 1 The images of back scatter electron Perpendicular to the fiber surface (a), in line with fiber surface and (c) resin/fiber interface of polyester composite.

شکل 1 تصاویر الکترون برگشتی از سطح مقطع (a)، سطح در راستای الیاف (b) و فصل مشترک الیاف/زمینه (c) کامپوزیت با زمینه پلی‌استر

در کامپوزیت‌های مورد استفاده در این پژوهش، فصل مشترک از طریق پیوندهای فیزیکی (چسبندگی) ایجاد می‌شود؛ بنابراین اتصال الیاف شیشه با زمینه پلیمر (پلی‌استر) نسبت به کامپوزیت‌هایی که دارای فصل مشترک نفوذی هستند، ضعیف‌تر است و در نتیجه در حین بارگذاری شکست در فصل مشترک اتفاق می‌افتد. در شکل 1c فصل مشترک الیاف و زمینه در کامپوزیت

هیدروکلریک اسید از مهم‌ترین آن‌ها می‌باشد. از آنجایی که حفظ خواص مکانیکی و ایجاد کمترین تخریب برای این مواد کامپوزیتی بسیار حائز اهمیت است، آنالیز عملکرد آن‌ها به هنگام تماس با محیط اسیدی امری ضروری می‌باشد [4]. از آنجایی که فصل مشترک زمینه/الیاف نقش حیاتی در ظرفیت انتقال بار کامپوزیت‌ها ایفا می‌کند یکی از مهم‌ترین نگرانی‌های موجود در این زمینه، اثری است که محیط اسیدی مذکور بر روی استحکام فصل مشترک می‌گذارد. در واقع در حضور محیط‌های اسیدی، این فصل مشترک بواسطه لیچینگ کاتیون‌های فلزی (مانند Na^+) از سطوح الیاف شیشه حذف شده و تخریب آن را در پی خواهد داشت [4, 5].¹ GFRPs اغلب در تماس با سیکل‌های رطوبتی و دمایی‌اند که این امر ملندگاری مورد انتظار آن‌ها را می‌کاهد. این گونه مطرح شده است که نفوذ یون‌های آزاد با وزن اتمی کم مانند H^+ و همچنین یون Cl^- و مولکول‌های آب به داخل زمینه پلیمری منجر به تخریب این کامپوزیت‌ها خواهد شد [6]. عمل جذب، به واسطه‌ی ترک‌ها و حفره‌های موجود در زمینه تسریع شده و منجر به هیدرولیز زمینه می‌شود که کاهش خواص مکانیکی پلیمر را در پی خواهد داشت [7]. به منظور رسیدن به حالت تعادل، پلیمر از نظر ترمودینامیکی گرایش دارد که با اجزایی دیگر مانند مولکول‌های آب بر شود. لازم به ذکر است که خارج شدن یون‌های بازی الیاف شیشه از داخل ساختار آن (لیچینگ)، مهم‌ترین واکنش انحلال این الیاف در آب می‌باشد [8]. به واسطه‌ی غوطه‌وری در آب، مولکول‌های آب می‌توانند به واسطه فضاهای خالی داخل رزین وارد آن شده و سپس به واسطه‌ی نیروهای موئینگی، در راستای فصل مشترک رزین/الیاف نفوذ کنند و افزایش وزن نمونه را در پی داشته باشد. هر چند، غوطه‌وری طولانی مدت، به سبب خارج شدن اجزای قابل حل منجر به کاهش وزن نمونه خواهد شد.

تحقیقات بسیاری به منظور یافتن عوامل اصلی مؤثر بر خوردگی کامپوزیت‌ها، ناشی از تخریب پلیمر در صنایع شیمیایی انجام شده است. از جمله بررسی‌های انجام شده می‌توان به غلظت و دمای محیط خورنده [9]، نوع رزین و الیاف [10]، اعمال بارهای خارجی [11] و رفتار خوردگی و سازوکار تشکیل ترک در محیط اسیدی [12] اشاره کرد. جونز² [13] به بررسی مکانیزم‌های تخریب ناشی از غوطه‌وری در محیط آبی و اسیدی پرداخت و بیان کرد که به واسطه‌ی کاهش قطر حمل بار الیاف که ناشی از لیچینگ³ یون‌هایی از قبیل Ca^{2+} و Al^{3+} می‌باشد، افت خواص مکانیکی را مشاهده خواهیم کرد. همچنین بیان کردند که تفاوت در قطر یون‌های الیاف شیشه و یون H^+ که در ساختار الیاف نفوذ می‌کند، منجر به ایجاد تنش در ساختار الیاف خواهد شد و فرایند تخریب را تسریع خواهد کرد. اسیدها کاتالیست‌های مناسبی برای هیدرولیز کردن پیوندهای (-Si-O-) شکل گرفته مابین زمینه و تقویت کننده که به وسیله عوامل اتصال مانند سیلان‌ها ایجاد می‌شوند، هستند؛ بنابراین در این محیط‌ها، خواص مکانیکی نمونه‌های کامپوزیتی کاهش می‌یابد. در این زمینه، وی⁴ و همکاران [14] وزن و استحکام کششی رزین اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه را مورد بررسی قرار دادند و افزایش در وزن و کاهش در استحکام کششی را با افزایش زمان غوطه‌وری، گزارش کردند. در ادامه با توجه به تحقیقات انجام شده بیان شد که احتمالاً الیاف شیشه مسئول شکست حاصل از خوردگی در GFRP باشد و رزین اثر کمتری داشته باشد، چون رزین در برابر محیط خورنده در نقش یک محافظ ظاهر می‌شود [15].

⁴ Wei

⁵ Mat

⁶ Woven roving

¹ Glass fibers reinforced polymers (GFRPs)

² Jones

³ Leaching

2-2- مشاهدات ریزساختاری

سطوح نمونه‌های کامپوزیتی قبل و بعد از غوطه‌وری در محلول اسیدی، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (XMU 5136 model, TESCAN-VEGA Company, USA) مشاهده شد. این میکروسکوپ به منظور تشخیص تغییر ساختار فیزیکی ناشی از غوطه‌وری به یک دستگاه طیف‌سنج پراش انرژی پرتو ایکس (EDS³, manufactured by EDAX Inc., USA) مجهز شده است. قبل از مشاهدات میکروسکوپی، یک لایه‌ی ده نانومتری از طلا بر روی سطح نمونه‌ها پاشش شد.

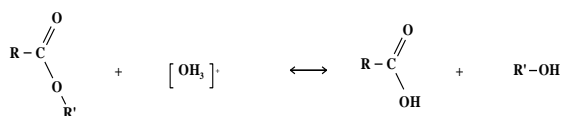
2-3- آزمون طیف‌سنجی جذب اتمی

به منظور حصول اطمینان از وقوع سازوکار تعویض یونی، از هیدروکلریک اسید، بعد از قرارگیری نمونه در آن به مدت چهار هفته، آزمون طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS¹) گرفته شد و مقدار عناصر منیزیم و کلسیم داخل شده به اسید از کامپوزیت، اندازه‌گیری شد. در این روش محلول به میزان لازم رقیق شده و به کمک یک دستگاه پاشنده به داخل شعله پاشیده می‌شود. جریان گاز خروجی از یک محفظه‌ی گاز پرفشار، مایع را به ذرات بسیار ریز تبدیل می‌کند. بعد از تبخیر شدن ذرات جامد بخشی از مولکول‌های گازی شکسته شده اتم‌های آزاد پدید می‌آید. قسمتی از اتم‌های آزاد، در اثر برخورد به اجزای دیگر موجود در شعله، به حالت برانگیخته درمی‌آید. پرتوی حاصل از گراتینگ عبور کرده و بعد از تفکیک شدن، یک طول موج که همان پرتو مورد نظر است از آن خارج می‌شود. این آنالیز با استفاده از دستگاه طیف‌سنج PHI5300 ساخت کشور آمریکا صورت گرفت.

3- نتایج و بحث

اسید رقیق حاوی کاتالیست اسیدی (H_3O^+) و مایع هیدرولیز کننده (H_2O) می‌باشد. در ابتدا، به واسطه‌ی غوطه‌وری، استر یک یون هیدروژن (پروتون) از یون هیدروکسیونیوم (H_3O^+) می‌گیرد. در مرحله‌ی بعدی یون هیدروژن مابین اتم‌های اکسیژن جابجا می‌شود. در نهایت به اکسیژن موجود در گروه R' متصل شده و منجر به جدا شدن $R'OH$ می‌شود. همه‌ی مراحل و سازوکارهای مذکور را می‌توان در قالب واکنش 1 نشان داد. از آنجایی که این واکنش برگشت پذیر است، مخلوطی در تعادل، شامل همه‌ی 4 ماده‌ی موجود در واکنش، تولید می‌شود. این محصولات واکنش پذیر می‌توانند منجر به تخریب بیشتر پلیمر شود و با بریدن زنجیره‌ها، درجه درهم فرورفتگی زنجیره‌ها، وزن مولکولی و استحکام پیوندهای بین‌مولکولی را کاهش دهد [18-20].

واکنش (1)



یکی دیگر از عوامل مؤثر در چسبندگی الیاف و زمینه و افزایش استحکام فصل مشترک، قفل‌های مکانیکی است که به دلیل زبری سطح الیاف به وجود می‌آید. هنگامی که شیشه در تماس با محلول آبی قرار می‌گیرد، یون‌های قلیایی الیاف شیشه وارد محلول شده و بر روی سطح الیاف لایه‌ای غنی از

پلی‌استر نشان داده شده است. همان‌گونه که در شکل 1 نیز مشهود است فصل مشترک فاقد منطقه نفوذی است.

ترکیب شیمیایی نمونه‌های کامپوزیتی و الیاف شیشه که توسط شرکت سازنده ارائه شده است به ترتیب در جدول 1 و 2 قابل مشاهده است. به منظور ارزیابی اثر غوطه‌وری بر خواص GFRP، صفحات کامپوزیتی به ابعاد $260 \times 3 \times 120$ mm در محلول هیدروکلریک اسید 10% wt برای بازه‌های زمانی متفاوت قرار گرفتند. دماهای محیط غوطه‌وری $25^\circ C$ ، $50^\circ C$ و $70^\circ C$ و زمان غوطه‌وری، یک تا چهار هفته در نظر گرفته شد. از آنجایی که کامپوزیت‌های GFRP ویسکوالاستیک می‌باشند، خواص آن‌ها وابسته به زمان و دما می‌باشد [15]؛ بنابراین به منظور مطالعه‌ی دوام کامپوزیت‌ها در زمان لندک، از دماهای بالا به عنوان عامل تسریع کننده استفاده شد [16, 17]. مطابق با استاندارد ASTM C 581 نمونه‌ها با فاصله‌ی 6.35 mm نسبت به هم در داخل محفظه حاوی اسید قرار داده شدند و سپس این محفظه در داخل آون با دمای ثابت قرار گرفت. بعد از گذشت زمان معین نمونه‌ها از محفظه خارج شده، با آب شسته و در ادامه خشک می‌شوند و در نهایت برای آزمون کشش آماده می‌شوند. علاوه بر این، محلول هیدروکلریک اسید نیز بعد از خروج نمونه‌ها تحت آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی¹ قرار می‌گیرد.

Table 1 The chemical composition of composite samples used in this investigation.

کامپوزیت	ترکیبات	درصد وزنی (wt%)
زمینه	رزین پلی‌استر	60-65
	کلسیم کربنات	25-30
تقویت کننده	الیاف شیشه نوع E	55-60

Table 2 Chemical composition of E-glass fiber

جدول 2 اجزاء سازنده الیاف شیشه از نوع E							
ترکیب	MgO	K ₂ O	TiO ₂	Fe _x O _y	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃
درصد	4-5	0-1	0-1	0-0.8	52-55	20-22	13-15
							7-9

1-2- آزمون کشش

خواص کششی نمونه‌ها به وسیله‌ی دستگاه Hounsfield-H100ks (10 تن)، مورد بررسی قرار گرفت. آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM D3032 انجام شد به صورتی که سرعت کشش 2 mm/min و ابعاد نمونه برابر با $250 \times 3 \times 25$ mm در نظر گرفته شدند. به منظور جلوگیری از ایجاد تمرکز تنش و شکست نمونه‌ها از ناحیه فک دستگاه، در دو انتهای همه‌ی نمونه‌ها تب‌هایی به ابعاد $60 \times 25 \times 3$ mm چسبانده شد. تغییرات کرنش در حین آزمون کشش به کمک اکستنسومتر با طول گیج 25 mm به دست آمده و نیرو، استحکام کششی، مدول یانگ و تغییر طول تا نقطه شکست به کمک دستگاه کشش محاسبه شدند. به منظور بررسی تکرارپذیری نتایج، از هر یک از شرایط غوطه‌وری، سه نمونه مورد تست قرار گرفت و میانگین نتایج گزارش شد.

¹ Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

² Tab

³ Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS)

غوطه‌ور شده در دماهای مختلف تقریباً ثابت و بدون تغییر است، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش دما اثر قابل توجهی بر روی مدول یانگ کامپوزیت نداشته و این مدول بیشتر تحت تأثیر زمان غوطه‌وری می‌باشد.

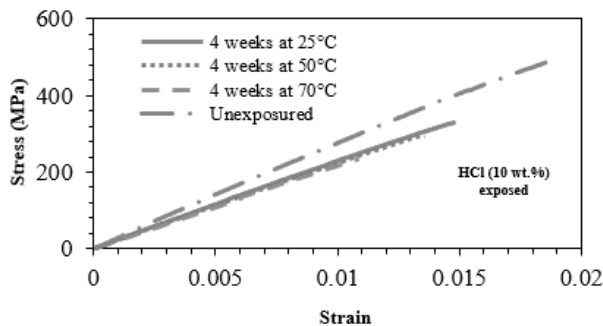


Fig. 2 Tensile stress-strain curves.

شکل 2 منحنی‌های تنش-کرنش آزمون کششی

از آنجایی که نرخ نفوذ آب به داخل کامپوزیت وابسته به زمان می‌باشد، هرچه زمان غوطه‌وری در محلول اسیدی بیشتر شود میزان آب بیشتری به داخل کامپوزیت نفوذ می‌کند؛ بنابراین، استحکام کششی بعد از غوطه‌وری در هیدروکلریک اسید کاهش می‌یابد و میزان این کاهش برای تمامی شرایط غوطه‌وری به جز غوطه‌وری در دمای 70°C، با افزایش زمان غوطه‌وری افزایش می‌یابد.

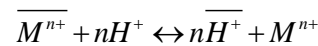
افزایش استحکام کششی کامپوزیت غوطه‌ور در دمای 70°C، می‌تواند به علت تکمیل فرایند پخت منومرها و افزایش وزن مولکولی در دمای بالا رخ دهد. نتایج به دست آمده از آزمون کشش در جدول 3 درج شده است. بعد از چهار هفته غوطه‌وری، بیشترین کاهش در استحکام کششی و مدول یانگ برای نمونه‌های غوطه‌ور در دمای 70°C به دست آمد که این کاهش به ترتیب از 493.69 MPa به 274.07 MPa و از 27.98 GPa به 21.541 GPa می‌باشد.

این نتایج مشابیه نتایج به دست آمده از سایر محققین می‌باشد. به عنوان مثال باقرپور و همکاران¹ اثر جذب آب کامپوزیت‌های GFRP ساخته شده به روش پالترژن را مورد بررسی قرار دادند و کاهش استحکام کششی و مدول یانگ نمونه‌ها را بعد از 7 تا 21 روز غوطه‌وری در هیدروکلریک اسید 33 درصد وزنی گزارش کردند [21]. در پژوهش دیگری، کاهش استحکام کششی رزین وینیل استر و پلی استر تقویت شده با الیاف شیشه غوطه‌ور در آب دریا مشاهده شد [19].

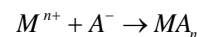
شکل‌های 3 و 4 خواص مکانیکی باقیمانده نمونه‌های کامپوزیتی را به تصویر می‌کشد. با توجه به شکل‌های 3 و 4، در طی هفته اول، دمای محیط تأثیر ویژه‌ای بر روی استحکام کششی و مدول یانگ نمونه‌ها می‌گذارد. ولی با افزایش زمان غوطه‌وری، اختلاف بین مقادیر خواص مکانیکی نمونه‌های غوطه‌ور در دماهای مختلف کاهش می‌یابد.

سیلیس تشکیل می‌شود. طبق تحقیقات پیشین، خوردگی الیاف شیشه از نوع E در محیط اسیدی، به سازوکار انتقال یون نسبت داده شده است؛ ولی نه تنها میزان این خوردگی با غلظت اسید کنترل می‌شود بلکه شکل یون‌های پیچیده یا نمک‌های نامحلول نیز بر آن تأثیرگذار است. کاهش کاتیون بر روی سطح الیاف شیشه می‌تواند پیوستگی شبکه شیشه‌ای را مختل کند و در نتیجه استحکام الیاف کاهش می‌یابد. سازوکار پذیرفته شده برای فرآیند خوردگی الیاف شیشه از نوع E، واکنش تبادل یونی هست که در آن یون فلز با سطح شیشه تعویض می‌شوند. به عنوان مثال Ca^{2+} و Al^{3+} با H^{+} از محیط اسید جایگزین می‌شود که واکنش کلی را می‌توان در قالب واکنش 2 نوشت. خط افقی نشان‌دهنده گونه مربوطه در فاز شیشه است. در ابتدا فرض بر این بود اثر خوردگی مربوط به قدرت اسیدی محلول و غلظت یون هیدروژن است. باین حال در پژوهش‌های بعدی مشخص شد آنیون موجود در اسید نیز می‌تواند با تشکیل یون‌های کمپلکس یا ترکیبات نامحلول با کاتیون‌های شیشه نقش مهمی را ایفا کند که با واکنش 3 مشخص می‌شود. تشکیل چنین کمپلکس‌هایی کاتیون‌های حل شده را به طور مؤثری از سمت راست رابطه قبلی حذف کرده و واکنش به سمت راست می‌رود [18-20].

واکنش (2)



واکنش (3)



هنگام ساخت کامپوزیت، به منظور ایجاد اتصال بین رزین و الیاف شیشه از یک عامل جفت کننده مانند سیلان استفاده می‌شود که شامل یک گروه آلی است که با رزین و الیاف اتصال برقرار می‌کند. این گروه آلی نیز در اثر قرار گرفتن در محیط آبی می‌تواند هیدرولیز شود که باعث می‌شود چسبندگی فصل مشترک کاهش یابد. در محیط‌های اسیدی، سرعت واکنش هیدرولیز نسبت به آب بیشتر است. از این رو تخریب و در نتیجه افت استحکام کششی در این محیط با سرعت بیشتری اتفاق می‌افتد.

3-1- خواص کششی

نمودارهای تنش-کرنش برای نمونه‌های غوطه‌ور در هیدروکلریک اسید 10 درصد وزنی به مدت چهار هفته در سه دمای متفاوت در شکل 2 مشاهده می‌شود. با توجه به شکل می‌توان پی برد که رفتار کلی نمودارهای تنش-کرنش متأثر از زمان و دمای غوطه‌وری نمی‌باشد.

بعلاوه، این نمودارها نشان می‌دهد که تمامی نمونه‌های اولیه و نمونه‌های در معرض اسید قرار گرفته، صرف نظر از زمان و دمای غوطه‌وری، در تنش بیشینه می‌شکنند. مقادیر تنش شکست بیشینه و کمینه، به ترتیب از نمونه‌های اولیه و نمونه‌های به مدت 4 هفته غوطه‌ور شده به دست می‌آید. علاوه بر این، نتایج نشان می‌دهد که نمونه‌های کامپوزیتی اولیه، به سبب داشتن بیشترین مقادیر کرنش، داکتیلیته بیشتری از نمونه‌های غوطه‌ور دارند. شایان ذکر است، از آنجایی که شیب نمودار تنش-کرنش برای نمونه‌های

¹ Bagherpour et al.

جدول ۳ خواص کششی نمونه‌های کامپوزیتی در شرایط غوطه‌وری مختلف

Table 3 Tensile properties of the composite samples at various exposure conditions.

شماره	نمونه	زمان (هفته)	نیرو (N)	ازدیاد طول (mm)	کرنش	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (GPa)
1	نمونه اولیه	0	37027	0.468	0.019	493.691	27.980
2	HCl (10% wt.)(25°C)	1	33060	0.487	0.019	440.802	25.208
3	HCl (10% wt.)(25°C)	2	30670	0.433	0.017	408.934	25.297
4	HCl (10% wt.)(25°C)	3	26645	0.395	0.016	355.270	23.433
5	HCl (10% wt.)(25°C)	4	21100	0.321	0.013	307.011	22.163
6	HCl (10% wt.)(50°C)	1	27517	0.382	0.015	366.892	23.448
7	HCl (10% wt.)(50°C)	2	26511	0.418	0.017	353.484	23.620
8	HCl (10% wt.)(50°C)	3	25098	0.375	0.015	344.640	22.727
9	HCl (10% wt.)(50°C)	4	22100	0.353	0.014	294.676	22.117
10	HCl (10% wt.)(70°C)	1	22890	0.425	0.017	305.201	22.597
11	HCl (10% wt.)(70°C)	2	24941	0.396	0.016	332.552	22.587
12	HCl (10% wt.)(70°C)	3	24005	0.409	0.016	320.071	22.520
13	HCl (10% wt.)(70°C)	4	20555	0.355	0.014	274.072	21.541

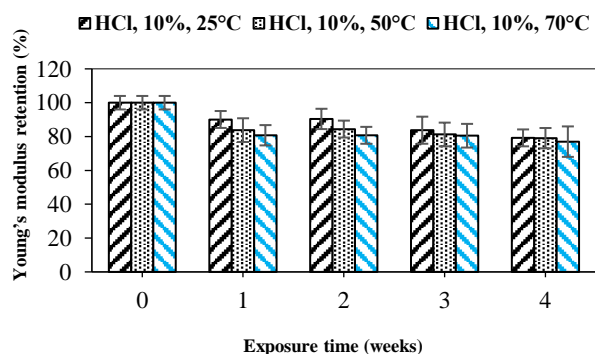


Fig. 4 Young's modulus retention values of exposed and unexposed GFRP specimens.

شکل 4 مقادیر مدول یانگ باقیمانده برای نمونه‌های کامپوزیتی اولیه و غوطه‌ور شده.

در این تحقیق از مت به‌عنوان لایه‌های بیرونی نمونه‌های GFRP استفاده شد. این لایه خواص ضد خوردگی و ضد ترک مناسبی دارد؛ اما به علت اینکه منجر به حبس هوا و همچنین ایجاد غیریکنواختی در ساختار کامپوزیت می‌شود، می‌تواند محل مناسبی برای ایجاد و اشاعه ترک شود [22]. بعد از غوطه‌وری در محلول آبی، خارجی‌ترین لایه که مت می‌باشد، به‌شدت در معرض

به‌عبارت‌دیگر با ادامه‌ی فرایند تخریب، پارامتر زمان اهمیت بیشتری نسبت به دما خواهد داشت. همانطور که در جدول 3 و شکل‌های 3 و 4 نشان داده شده است، مقادیر نهایی مدول و استحکام کششی نمونه‌های کامپوزیتی، بعد از چهار هفته غوطه‌وری در دماهای مختلف، بسیار به هم نزدیک هستند؛ به این صورت که در دماهای 25°C و 50°C و 70°C استحکام کششی باقی‌مانده به ترتیب برابر با 62%، 60% و 56% و همچنین مدول یانگ باقی‌مانده به ترتیب برابر با 79%، 79% و 77% می‌باشد.

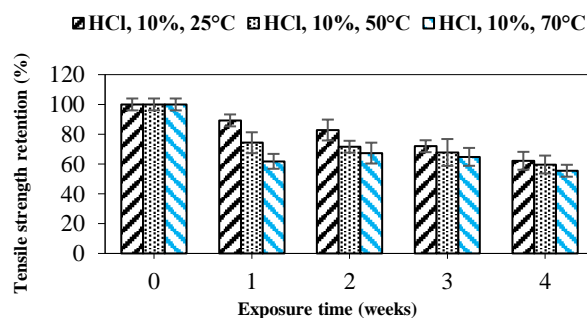


Fig. 3 Tensile strength retention values of exposed and unexposed GFRP specimens.

شکل 3 مقادیر استحکام کششی باقیمانده برای نمونه‌های کامپوزیتی اولیه و غوطه‌ور شده.

نمایانگر نوع شکست، سطح شکست و موقعیت شکست می‌باشد. با مشاهده سطوح مختلف نمونه‌های کامپوزیتی بعد از آزمون کششی می‌توان پی برد که حالت شکست رخ داده از نوع DGM بوده است. به عبارت دیگر، لایه‌لایه شدن نمونه در وسط ناحیه گیب رخ داده است. شایان ذکر است که افزایش زمان و دمای غوطه‌وری، موجب تغییر در نوع شکست نخواهد شد و فقط میزان شدت تخریب را بیشتر خواهد کرد.

تخریب‌هایی از قبیل لایه‌لایه شدن¹ قرار می‌گیرد که به‌طور قلیل توجهی از استحکام مکانیکی نمونه می‌کاهد. ارزیابی سطوح شکست می‌تواند تأییدی بر این مطلب باشد. شکل‌های 5 و 6 سطوح نمونه‌های کامپوزیتی را در راستای طول و ضخامت، بعد از تخریب نمونه در اثر آزمون کششی، نشان می‌دهد. بعلاوه، حالت‌های مختلف شکست در جدول 4 درج شده است. هر حالت با یک کد سه‌حرفی شناخته می‌شود که این سه حرف از چپ به راست به ترتیب

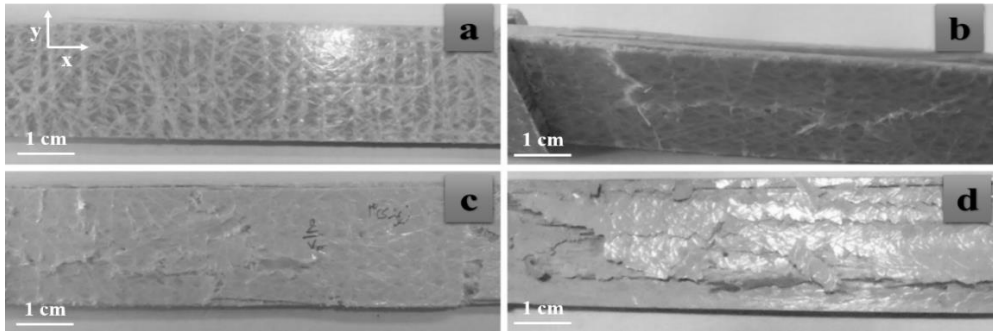


Fig. 5 The surface areas of the samples after fracture in the length direction. Neat specimen (a, b) and the exposed specimen after 4 weeks of immersion at 70 °C (c, d).

شکل 5 سطح کامپوزیت در راستای طولی بعد از شکست کششی. نمونه اولیه (a و b) و نمونه غوطه‌ور در اسید 70 °C به مدت چهار هفته (c و d)

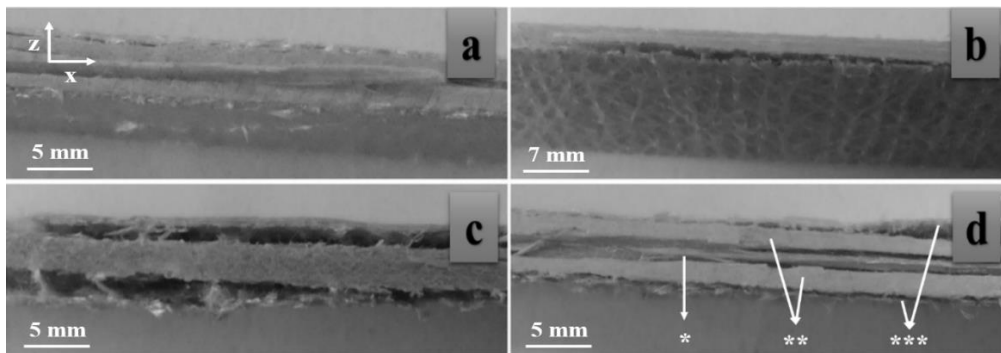


Fig. 6 The tensile fracture surfaces of the neat specimen (a, b) and exposed specimen after 4 weeks of immersion at 70 °C (c, d) in the thickness zone. The middle layer-a mat (*), woven roving glass fiber layer (**), and outermost mat layer (***)

شکل 6 سطوح شکست کششی نمونه اولیه (a و b) و نمونه غوطه‌ور در اسید 70 °C به مدت چهار هفته (c و d). لایه وسط از مت (*), لایه الیاف شیشه راوینگ بافته شده (**), و بیرونی‌ترین لایه از مت (***) می‌باشد.

جدول 4 کدهای سه‌حرفی مرتبط با نوع شکست کششی کامپوزیت پلیمری (بر اساس استاندارد ASTM D3039)

Table 4 Three letter codes related to tensile failure modes (based on ASTM D3039).

حرف سوم		حرف دوم		حرف اول	
Code	Failure type	Code	Failure Area	Code	Failure location
B	Bottom	I	Inside grip/tab	A	Angled
T	Top	A	At grip/tab	D	Edge delamination
L	Left	W	<1W from grip/tab	G	Grip/tab
R	Right	G	Gage	L	Lateral
M	Middle	M	Multi areas	M(xyz)	Multi-mode
V	Various	V	Various	S	long-Splitting
U	Unknown	U	Unknown	X	eXplosive
---	---	---	---	O	Other

اسیدی شدند، آنالیز طیف‌سنجی جذب اتمی بعد از چهار هفته غوطه‌وری برای همه شرایط انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون که در جدول 5 درج شده است به‌وضوح نشان می‌دهد که بعد از خارج کردن نمونه‌های

2-3- نتایج آزمون طیف‌سنجی جذب اتمی به‌منظور حصول اطمینان از وقوع سازوکار تبادل یونی و همچنین مقایسه مقادیر عناصر مختلف موجود در الیاف شیشه (Mg, Ca, Mg) که وارد محلول

¹ Delamination

EDS (جدول 6) نشان می‌دهد که مقادیر عنصرهای Ca, Mg, Al بعد از غوطه‌وری کاهش یافته و این کاهش، با افزایش دمای غوطه‌وری، افزایش می‌یابد.

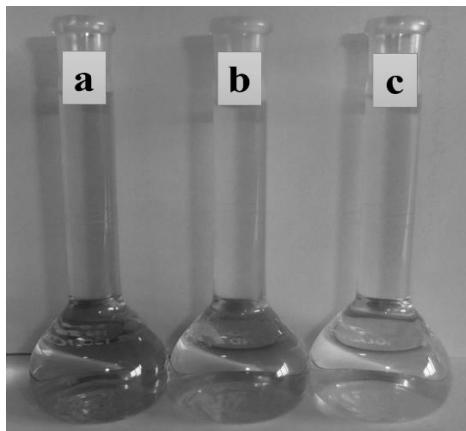


Fig. 7 Color change of HCl solution at (a) 70°C, (b) 50°C, and (c) room temperature after four weeks exposure.

شکل 7 تغییر رنگ محلول هیدروکلریک اسید در دمای 70°C (a) و 50°C (b) و دمای اتاق (c) بعد از چهار هفته غوطه‌وری.

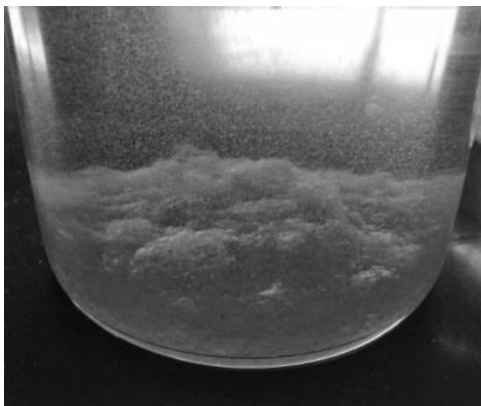


Fig. 8 Leached and deposited glass fibers from the composite specimen surfaces.

شکل 8 الیاف شیشه لیچ شده و ته‌نشین شده از سطوح نمونه‌های کامپوزیتی.

کامپوزیتی از داخل هیدروکلریک اسید، عناصر جدیدی از قبیل کلسیم و آلومینیوم در آن پدیدار شده است. با مقایسه این نتایج می‌توان پی برد که مقدار این عناصر با افزایش دمای غوطه‌وری افزایش یافته است. به عنوان مثال مقدار کلسیم حل شده در داخل محلول در دمای 50 و 70 به ترتیب 1.87 برابر و 3.1 برابر دمای اتاق می‌باشد. همین روند برای آلومینیوم و منیزیم نیز مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد که حجم هیدراته¹ بالاتر و ظرفیت شیمیایی² کمتر باعث می‌شود که جدا شدن یون آلومینیوم از الیاف شیشه با سختی بیشتری نسبت به یون کلسیم انجام شود [23]. در نتیجه لیچینگ آلومینیوم به میزان بسیار کمتری رخ می‌دهد و بنابراین مقدار این عنصر در داخل محلول کمتر از کلسیم می‌باشد. مقدار کم منیزیم در داخل محلول نیز به علت کم بودن مقدار آن در الیاف شیشه است.

جدول 5 غلظت عناصر موجود در اسید بر طبق آزمون طیف‌سنجی جذب اتمی.

Table 5 Concentration of the elements by AAS test.

مقدار در محلول (ppm)	ماده مورد تجزیه	نمونه
1.68	Mg Al Ca	HCl (Room Temp.)
9.53		
79.28		
2.16	Mg Al Ca	HCl (50°C)
21.44		
148.48		
6.48	Mg Al Ca	HCl (70°C)
33.96		
246.56		

به واسطه‌ی غوطه‌وری نمونه‌های کامپوزیتی، به مرور زمان محلول اسیدی سطح رزین را اچ می‌کند و باعث جدایش رزین از سطح نمونه و حل شدن در داخل محلول اسیدی می‌شود. همانطور که در شکل 7 مشاهده می‌شود، برای همه‌ی شرایط غوطه‌وری، رنگ هیدروکلریک اسید از حالت بی‌رنگ اولیه به زرد تغییر می‌کند و هرچه دمای محلول بیشتر باشد، تغییر رنگ انجام شده بیشتر خواهد بود که این نشان‌دهنده‌ی افزایش میزان تخریب و لیچینگ نمونه‌های کامپوزیتی می‌باشد. در ادامه‌ی مشاهدات مبتنی بر خوردگی کامپوزیت، شکل 8 نشان می‌دهد که بعد از چهار هفته غوطه‌وری، الیاف از روی سطح نمونه لیچ شده و در پایین ظرف ته‌نشین شدند. علاوه بر این، نتایج حاصل از آزمون

Table 6 Element weight percent of E-glass fibers before and after immersion.

عنصر	الیاف اولیه	خورده شده (در دمای اتاق)	خورده شده (در دمای 50°C)	خورده شده (در دمای 70°C)
Al	4.04	4	3.98	3.56
Ca	13.36	13.25	12.94	12.28
Mg	23.18	22.46	21.84	21.03

جدول 6 درصد وزنی عناصر موجود در الیاف شیشه، قبل و بعد از غوطه‌وری

4- نتیجه‌گیری

با توجه به قابلیت کاربرد کامپوزیت‌های پلی‌استر/الیاف شیشه در صنایع شیمیایی و نفت، در این تحقیق، خواص کششی این کامپوزیت‌ها را بعد از

غوطه‌وری در محلول اسیدی مورد بررسی قرار می‌دهیم. نتایج، مبنی بر آن است که پارامترهای زمان و دمای غوطه‌وری مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر کاهش خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها هستند. به طوری که کامپوزیت‌ها استحکام کششی و مدول ینگ کمتری را بعد از غوطه‌وری در دماهای بالاتر و

² Valence

¹ Hydrated volume

- [13] Jones, F. R., "Durability of reinforced plastics in liquid environments," Reinforced plastics durability, pp. 70-110, 1999.
- [14] Wei, B., Cao, H., and Song, S., "Degradation of basalt fibre and glass fibre/epoxy resin composites in seawater," Corrosion Science, Vol. 53, No. 1, pp. 426-431, 2011.
- [15] Shokrieh, M. M., Omid, M. J., "The Impact Resistance of Fiber-Reinforced Polymer Composites: A Review," In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 24, Issue 4, pp. 255-277, 2011.
- [16] Alsayed, S., Al-Salloum, Y., Almusallam, T., El-Gamal, S., and Aqel, M., "Performance of glass fiber reinforced polymer bars under elevated temperatures," Composites Part B: Engineering, Vol. 43, No. 5, pp. 2265-2271, 2012.
- [17] Marru, P., Latane, V., Pujá, C., Vikas, K., Kumar, P., and Neogi, S., "Lifetime estimation of glass reinforced epoxy pipes in acidic and alkaline environment using accelerated test methodology," Fibers and Polymers, Vol. 15, No. 9, pp. 1935-1940, 2014.
- [18] Amini, M., & Khavandi, A., "Degradation of polymer-based composites in corrosive media: experimental attempts towards underlying mechanisms," Mechanics of Time-Dependent Materials, pp. 1-20, 2019.
- [19] Pour-Ghaz, M., Miller, B. L., Alla, O. K., and Rizkalla, S., "Do mechanical and environmental loading have a synergistic effect on the degradation of pultruded glass fiber reinforced polymers?," Composites Part B: Engineering, Vol. 106, pp. 344-355, 2016.
- [20] Visakh, P. M., and Nazarenko, O. B., "Thermal degradation of polymer blends, composites and nanocomposites. In Thermal Degradation of Polymer Blends," Composites and Nanocomposites, pp. 1-16, 2015.
- [21] Bagherpour, S., Bagheri, R., and Saatchi, A., "Effects of concentrated HCl on the mechanical properties of storage aged fiber glass polyester composite," Materials & Design, Vol. 30, No. 2, pp. 271-274, 2009.
- [22] Fereidoon, A., Sabet, A.R., Dolati, S.H., and Esmaeeli, M.R., "The influence of stacking sequence on mode I interlaminar fracture toughness of glass fiber/epoxy composite panels," In Persian, Journal of Solid and Fluid Mechanics, Vol. 4, No. 2, pp. 183-187, 2014.
- [23] Li, H., Yan, M., Qi, D., Zhang, S., Ding, N., Cai, X., ... and Deng, J., "Corrosion of E-glass fiber in simulated oilfield environments," Journal of Petroleum Science and Engineering, Vol. 78, No. 2, pp. 371-375, 2011.

زمان‌های طولانی‌تر از خود نشان می‌دهند. با توجه به نتایج می‌توان چنین برداشت کرد که افزایش دما تأثیر کمی بر روی مدول یلنگ داشته و این خاصیت بیشتر تحت تأثیر زمان غوطه‌وری می‌باشد. بازرسی چشمی از سطوح شکست نمونه‌ها بعد از آزمون کشش نشان داد که تنش، منجر به لایه‌لایه شدن کامپوزیت در ناحیه‌ی وسط طول گیج شده است. به‌منظور درک سازوکارهای مربوطه، برخی از تجهیزات تعیین خواص میکرو ساختاری بکار گرفته شد تا پدیده‌های رخ داده در فصل مشترک زمینه‌الیاف ارزیابی شود. متعاقباً، تصاویر SEM و آنالیز EDS به‌منظور تشخیص نفوذ اسید به داخل کامپوزیت و تخریب آن‌ها مورد استفاده واقع شد. با توجه به تصاویر SEM، ترک‌های زیادی در فصل مشترک رزین/الیاف ایجاد شده است که نشان‌دهنده‌ی تخریب نمونه‌های کامپوزیتی می‌باشد. سازوکار حاکم بر این تخریب‌ها، تبادل یونی، به‌ویژه در ناحیه فصل مشترک بوده و نتایج حاصل از آزمون AAS تأییدیه‌ای برای وقوع این سازوکار است. با توجه به نتایج حاصل، یون‌های کلسیم و آلومینیوم از سطح الیاف شیشه در طی غوطه‌وری لیچ شده و لایه‌ای غنی از سیلیس بر روی آن ایجاد می‌شود. مطابق با نتایج آزمون AAS، به علت حجم هیدراته بزرگ‌تر و والانس کمتر، مقدار Ca^{2+} در محلول‌ها بیشتر از Al^{3+} می‌باشد.

7- مراجع

- [1] Lila, M. K., Saini, G. K., Kannan, M., and Singh, I., "Effect of fiber type on thermal and mechanical behavior of epoxy based composites," Fibers and Polymers, Vol. 18, No. 4, pp. 806-810, 2017.
- [2] Movhed, H.R., Arefazar, A., Eskandarnejad, S., Beheshty, M.H., "Study of the Effect of Core-Twist Hybrid Yarn Glass/PET on Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin," In Persian, Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 16, Issue 1, 2003.
- [3] Mouritz, A. P., Gallagher, J., and Goodwin, A. A., "Flexural strength and interlaminar shear strength of stitched GRP laminates following repeated impacts," Composites Science and Technology, Vol. 57, No. 5, pp. 509-522, 1997.
- [4] Groysman, A., "Corrosion problems and solutions in oil refining and petrochemical industry," Cham: Springer, 2017.
- [5] Kajorncheappunngam, S., Gupta, R. K., and GangaRao, H. V., "Effect of aging environment on degradation of glass-reinforced epoxy," Journal of composites for construction, Vol. 6, No. 1, pp. 61-69, 2002.
- [6] Selvan, M. G. A., and Athijayamani, A., "Mechanical properties of fragrant screwpine fiber reinforced unsaturated polyester composite: Effect of fiber length, fiber treatment and water absorption," Fibers and Polymers, Vol. 17, No. 1, pp. 104-116, 2016.
- [7] Amini, M., and Khavandi, A., "Evaluation of the electrical properties and mechanical behavior of insulator's composite core in harsh environments," Material Research Express., Vol. 5, 2018.
- [8] Solis-Ramos, E., and Kumosa, M., "Synergistic effects in stress corrosion cracking of glass reinforced polymer composites," Polymer Degradation and Stability, Vol. 136, pp. 146-157, 2017.
- [9] Sopalidis, S. N., Hogg, P. J., and Youd, S. J., "High temperature acidic stress corrosion of glass fibre composites: Part I Effect of fibre type," Journal of Materials Science, Vol. 32, No. 2, pp. 309-316, 1997.
- [10] Ely, T., and Kumosa, M., "The stress corrosion experiments on an E-glass/epoxy unidirectional composite," Journal of composite materials, Vol. 34, No. 10, pp. 841-878, 2000.
- [11] Hogg, P. J., Hull, D., and Spencer, B., "Stress and strain corrosion of glass-reinforced plastics" Composites, Vol. 12, No. 3, pp. 166-172, 1981.
- [12] Qiu, Q., & Kumosa, M., "Corrosion of E-glass fibers in acidic environments. Composites Science and Technology, Vol. 57, No. 5, pp. 497-507, 1997.