# اثر پیرسازی بر خواص مکانیکی کامپوزیتهای الیاف شیشه و اپوکسی

## Effect of Aging on Mechanical Properties of Epoxy / R-Glass Composites

سید اشرف قاسمپور ، جلیل مرشدیان

پژوهشگاه علوم و تکنولوژی دفاعی، پژوهشکده مواد و فرایندهای ساخت

دریافت : ۱/ ۱۲/ ۱۳۷۲ ، پذیرش : ۲۳/ ۶/ ۱۳۷۳

چکیده

تاثیر پیرسازی یکی از عوامل مهمی است که باید در طراحی مخازن زیر فشار با استفاده از کامپوزیتهای اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه در نظر گرفته شود. از جمله مهمترین خواص مکانیکی و فیزیکی در این سازه‌ها استحکام کششی و خمشی آنهاست. گذشت زمان و شرایط محیطی نمناک باعث تشدید فرسودگی و افت خواص یاد شده در این گونه سازه‌ها می‌شود.

در این پژوهش با به کارگیری روش رشته پیچی سازه‌هایی از جنس اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه-R تهیه شد و تشدید فرسودگی در شرایط محیطی با غوطه‌ورسازی نمونه‌ها در آب جوش مورد بررسی قرار گرفت و معلوم شد که تأثیر قابل توجه رطوبت ، به ویژه همراه با گرما، در شکست پیوند ماتریس و الیاف و نرم شدن ماتریس علت اصلی افت خواص این مواد است.

در این مقاله نتایج آزمایشها و تحلیل افت استحکام کششی و خمشی با گذشت زمان ارائه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پیرسازی ، کامپوزیت الیاف شیشه و اپوکسی ، پیرسازی شتاب یافته، استحکام کششی ، استحکام خمشی

*Key Words : aging , epoxy/R-glass composite, accelerated aging, tensile strength , flexural strength*

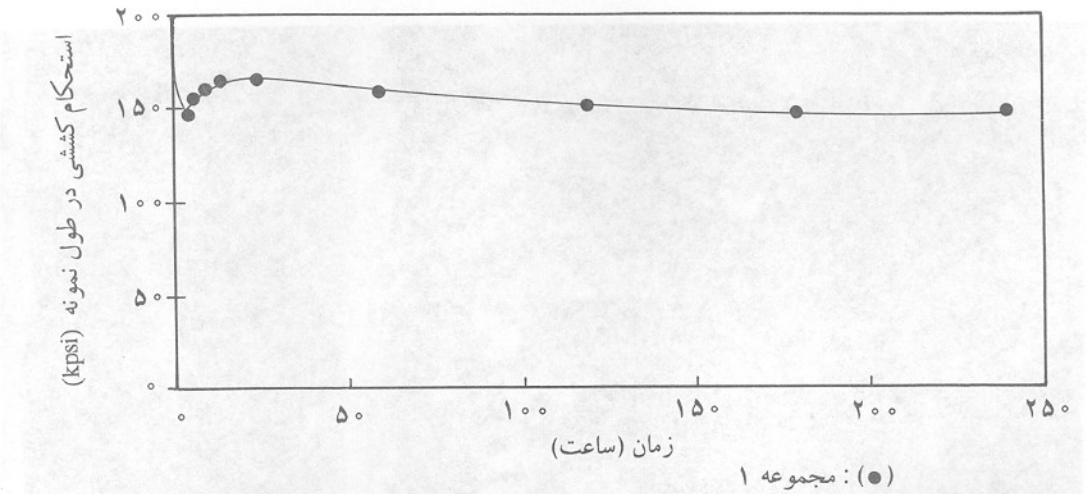
### مقدمه

پیرسازی و شرایط محیط بر خواص بسیاری از مواد مهندسی از جمله کامپوزیتها تاثیر می‌گذارد. تضمین عمر مفید قطعات کامپوزیتی در گرو طراحی و کاهش آثار پیرسازی بر خواص آنهاست. استفاده از مخازن زیر فشار کامپوزیتی بدون در نظر گرفتن اثر پیرسازی در طراحی آنها مشکل آفرین خواهد بود. هدف اصلی در این پژوهش تعیین میزان افت خواص مهم کامپوزیت پلیمری اپوکسی تقویت شده با شیشه-R است. به این منظور از روش تشدید فرسودگی یا پیرسازی شتاب یافته (accelerated aging) توسط غوطه‌ور سازی نمونه‌های مورد آزمایش در محیط آب جوش استفاده شده است. قابلیت تحمل فشار مخازن در طول زمانهای مختلف توسط آزمون ۲۲۹۱ و ASTM D ۲۲۹۰ (آزمون کششی حلقه‌های NOL*) و فرمولی تعیین شده است که در روش تحلیل شبکه‌ای (رابطه میان استحکام کششی کامپوزیت و فشار مخازن ساخته شده) مورد استفاده قرار می‌گیرد. مهمترین ویژگی این روش حذف تعداد زیادی از آزمونهای پر هزینه آب ترکیدگی (hydroburst) و کوتاه کردن مدت انجام آزمونهای پیرسازی است که در طراحی مخازن معمولاً متداول است.

### تجربی

در این بخش مشخصات مواد، روش ساخت و آزمون نمونه‌ها به ترتیب

*Naval Ordenance Laboratory




شکل ۱ـ تغییرات استحکام کششی بر حسب مدت زمان قرار گرفتن حلقه‌های NOL در آب جوش.

مورد بحث قرار می‌گیرد.

**مواد**

مواد اولیه مورد استفاده عبارت‌اند از : رزین اپوکسی دی‌گلیسیرید اتربیس فنول A با نام تجاری Araldite LY ۵۵۶ ، سخت کننده (hardner) متیل تترا هیدروفتالیک انیدرید با نام تجاری HY ۹۱۷ و شتابدهنده Nـمتیل ایمیدازول با نام تجاری DY ۰۷۰ از شرکت سیبا ـ گایگی . الیاف شیشه R- از شرکت وتروتکس (Vetrotex) با آماده سازی سطحی (surface treatment) با پوششی از اپوکسی رزین نوع HT و P۹ است.

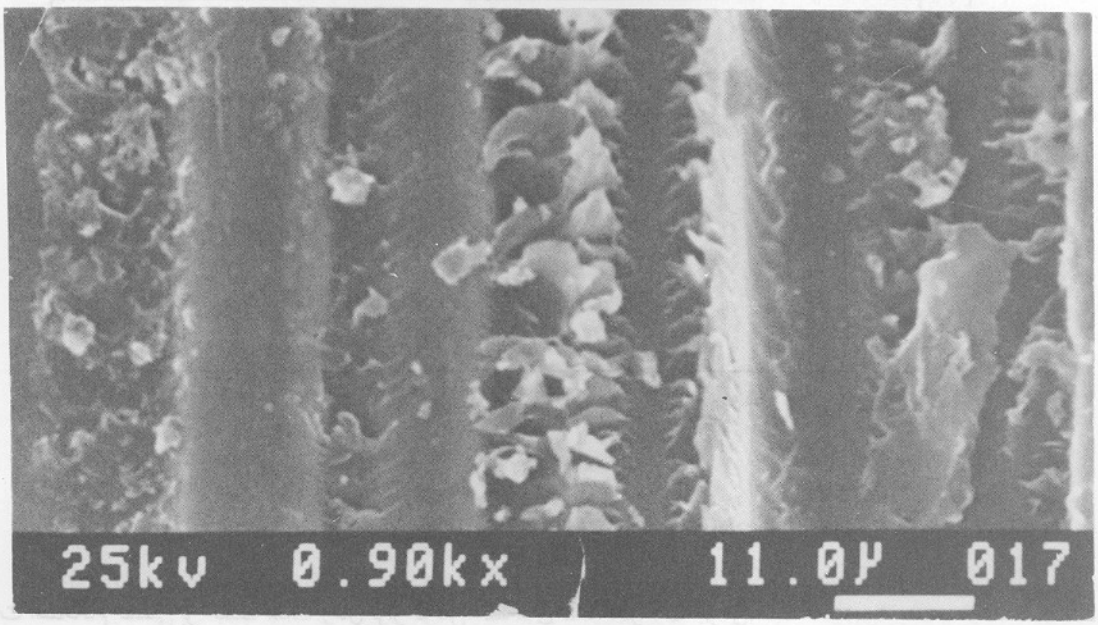
**روش ساخت و آزمون نمونه‌ها**

فرمولبندی رزین به این قرار است : رزین اپوکسی ۱۰۰ ، سخت کننده ۹۰ و شتابدهنده ۵ قسمت وزنی . برای ساخت حلقه‌های NOL ۶ لایه ۹۰ درجه از یک دسته رشته نتابیده با استفاده از رشته پیچی تهیه و در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱۲ ساعت پخت شد. برش حلقه‌ها از قطعه استوانه‌ای در جهت الیاف صورت گرفت . جهت ساخت نمونه‌ها برای آزمون خمشی، ۴ لایه ۹۰ درجه از ۵ رشته نتابیده به ضخامت ۳/۲ میلی‌متر تهیه و در دمای ۱۲۰°C به مدت ۱۲ ساعت پخت شد. برشکاری کامپوزیت در جهت الیاف (صفر درجه) صورت گرفت.

برای تعیین اثر رطوبت و گرمای محیط بر خواص کامپوزیت ده مجموعه نمونه که هر مجموعه شامل ۷ نمونه بود، در زمانهای مختلف بین صفر تا ۲۴۰ ساعت به صورت غوطه‌ور در محیط آب جوش قرار داده شد و پس از سردسازی تدریجی در دمای محیط آزمونهای کششی و خمشی روی آنها انجام گرفت. برای تهیه نمونه NOL و آزمایشهای مربوط از آزمونهای D- ۲۲۹۱ و D- ۲۲۹۰ ASTM استفاده شد. آزمونهای ASTM D- ۷۹۰ I برای اندازه‌گیری استحکام خمشی سه نقطه‌ای مورد استفاده قرار گرفت و با توجه به محدودیتهای ساخت، نمونه‌هایی با مشخصات زیر انتخاب شد:

| | |
|---|---|
| ضخامت اسمی نمونه (mm) | ۳/۲ |
| پهنای نمونه (mm) | ۲۵ |
| طول نمونه (mm) | ۱۸۰ |
| فاصله بین دو تکیه‌گاه (mm) | ۱۳۰ |
| سرعت ماشین برای خم کردن (mm/min) | ۸/۴ |
| نسبت فاصله نگهداره به ضخامت (L/D) | ۱ تا ۴۰ |

به منظور همانند سازی شرایط و حذف دخالت عوامل ناشی از




شکل ۲ـ عکس SEM از سطح شکست کامپوزیت پیر نشده.

تغییر فرمولبندی و شرایط رشته پیچی ، ساخت، پخت و برشکاری تهیه تمام نمونه‌ها در یک مرحله انجام گرفت و سعی شد که شرایط ساخت‌نمونه‌ها در حد امکان مشابه شرایط ساخت مخازن تحت فشار رشته‌پیچی باشد.

## نتایج و بحث

با انجام آزمونهای کششی و خمشی، استحکام کششی و خمشی کامپوزیت تا استحکام نهایی (ultimate strength) کامپوزیت برای هر نمونه و میانگین آنها به دست آمد. نتایج حاصل در جدول ۱ ارائه شده است.

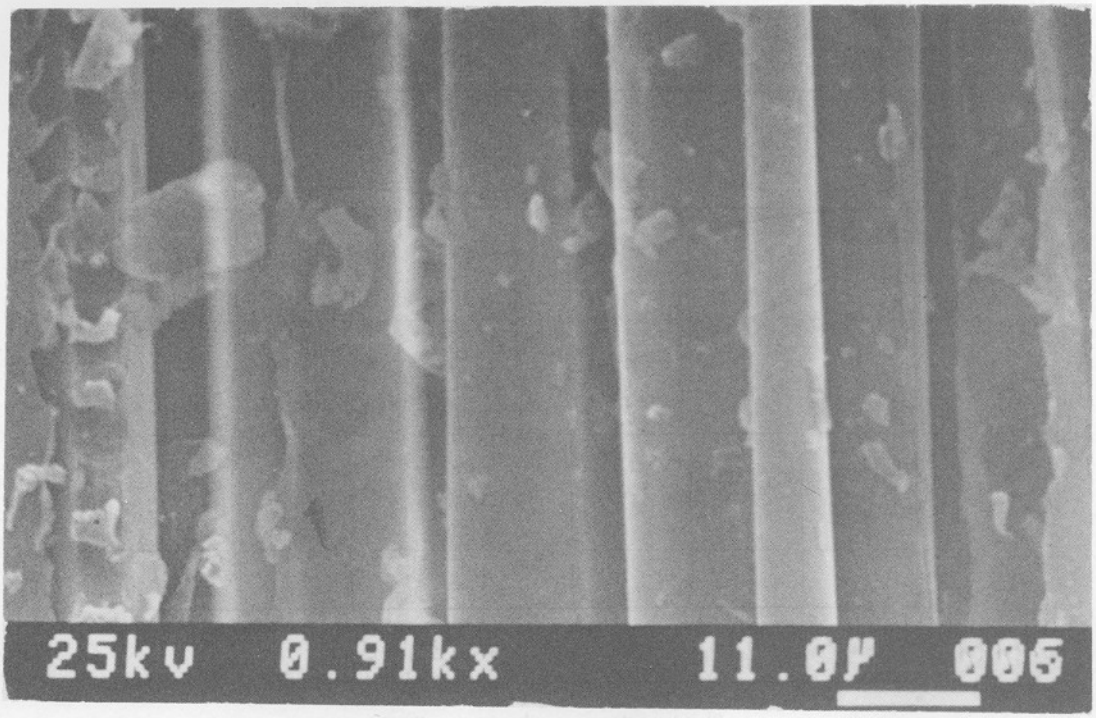
### بررسی آثار پیرسازی بر استحکام کششی حلقه‌های NOL کامپوزیت

در شکل ۱ میانگین استحکام کششی نهایی از ۷۰ نمونه بر حسب مدت زمان قرارگرفتن آنها در آب جوش نشان داده شده است. در این منحنی افت اولیه در استحکام کششی از ۱۷۱,۲۰۰ psi به ۱۴۵,۴۰۰ psi مشاهده می‌شود که نشان دهنده آن است که کامپوزیت حدود ۸۵/۹٪ استحکام کششی خود را پس از گذشت ۲ ساعت در آب جوش از دست می‌دهد. کاهش استحکام کششی مربوط به آثار جذب رطوبت است. پارامترهایی که بر میزان جذب رطوبت اثر می‌گذارند، عبارت‌اند از : ضخامت کامپوزیت، سطح تماس با آب و دمای محیط.

سیر صعودی بعدی منحنی مربوط به اثر کوتاه مدت آب جوش است. دمای آب جوش در کوتاه مدت و بلند مدت به دو گونه متفاوت

جدول ۱ـ مقادیر استحکام کششی و خمشی کامپوزیت پس از پیرسازی.

| نمونه | مدت زمان قرار گرفتن در آب جوش (h) | میانگین استحکام کششی (psi) | میانگین استحکام خمشی (psi) |
|---|---|---|---|
| S۰ | ۰ | ۱۷۱,۲۰۵/۴۴ | ۲۲۱,۱۸۱/۷ |
| S۱ | ۲ | ۱۴۶,۹۹۲/۹۶ | ۲۱۴,۳۹۹/۷ |
| S۲ | ۴ | ۱۴۸,۴۳۱/۰۵ | ۲۰۸,۴۷۹/۷ |
| S۳ | ۶ | ۱۵۴,۹۸۵/۰۳ | ۲۳۶,۳۰۹/۷ |
| S۴ | ۱۰ | ۱۶۱,۹۶۳/۷۸ | ۲۱۳,۰۷۹/۴ |
| S۵ | ۱۴ | ۱۶۷,۹۲۹/۶۰ | ۲۱۲,۱۶۳/۸ |
| S۶ | ۲۴ | ۱۶۵,۷۷۸/۸۵ | ۲۰۷,۹۵۷/۳ |
| S۷ | ۶۰ | ۱۶۰,۷۸۶/۱۳ | ۲۰۶,۰۱۳ |
| S۸ | ۱۲۰ | ۱۵۱,۶۲۱/۴۱ | ۲۰۲,۸۴۲/۶ |
| S۹ | ۱۸۰ | ۱۴۵,۳۲۵/۷۴ | ۱۹۰,۳۸۵/۷ |
| S۱۰ | ۲۴۰ | ۱۴۵,۲۴۱/۵۸ | ۱۸۱,۷۳۷/۸ |




شکل ۳ـ عکس SEM از سطح شکست کامپوزیت پیر شده در آب جوش به مدت ۲۴۰ ساعت.

عمل می‌کند. در کوتاه مدت اگر نمونه به طور کامل پخت نشده باشد،عمل پخت ادامه می‌یابد و در ضمن تنشهای باقیمانده در کامپوزیت آزاد می‌شود. نتیجه این دو عمل افزایش استحکام کششی کامپوزیت به میزان ۲۱,۰۰۰ psi است.

سیر نزولی بعد از ۱۴ ساعت مربوط به شکسته شدن زنجیرهای طولی و اتصالات ماتریس و الیاف و احتمالاً ایجاد ترکهای میکروسکوپی در رزین است. این نتیجه‌گیری با مشاهده عکسهایی که توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح شکست کامپوزیت پیر نشده گرفته شده است و مقایسه آن با کامپوزیت پیر شده (پس از قرار گرفتن به مدت ۲۴۰ ساعت در آب جوش) تایید می‌شود (شکلهای ۲ و ۳). پیش بینی می‌شود که شرایط پخت بهینه و پس پخت و عدم وجود تنشهای ساخت ، استحکام کششی کامپوزیت را به مقدار ۲۱,۰۰۰ psi افزایش می‌دهد و به میزان ۱۹۲,۰۰۰ psi می‌رساند. کاهش استحکام کششی این کامپوزیت با سایر سیستمهای کامپوزیتی مقایسه شده که نتایج در جدول ۲ ارائه شده است [۱].

شکل ۴ نتایج آزمونهای آب ترکیدگی را روی مخازنی از جنس اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه -S که در شهر پاناما صورت گرفته است نشان می‌دهد [۲]. در این آزمونها سه روش پیرسازی در نظر گرفته شده است که عبارت‌اند از :

۱ـ قرار گرفتن در محیط کانال پاناما به مدت ۵ سال ،

جدول ۲ـ اثر آماده سازی سطحی بر حفظ استحکام کششی ترکیبات بعد از عمل آوری با آب جوش[الف].

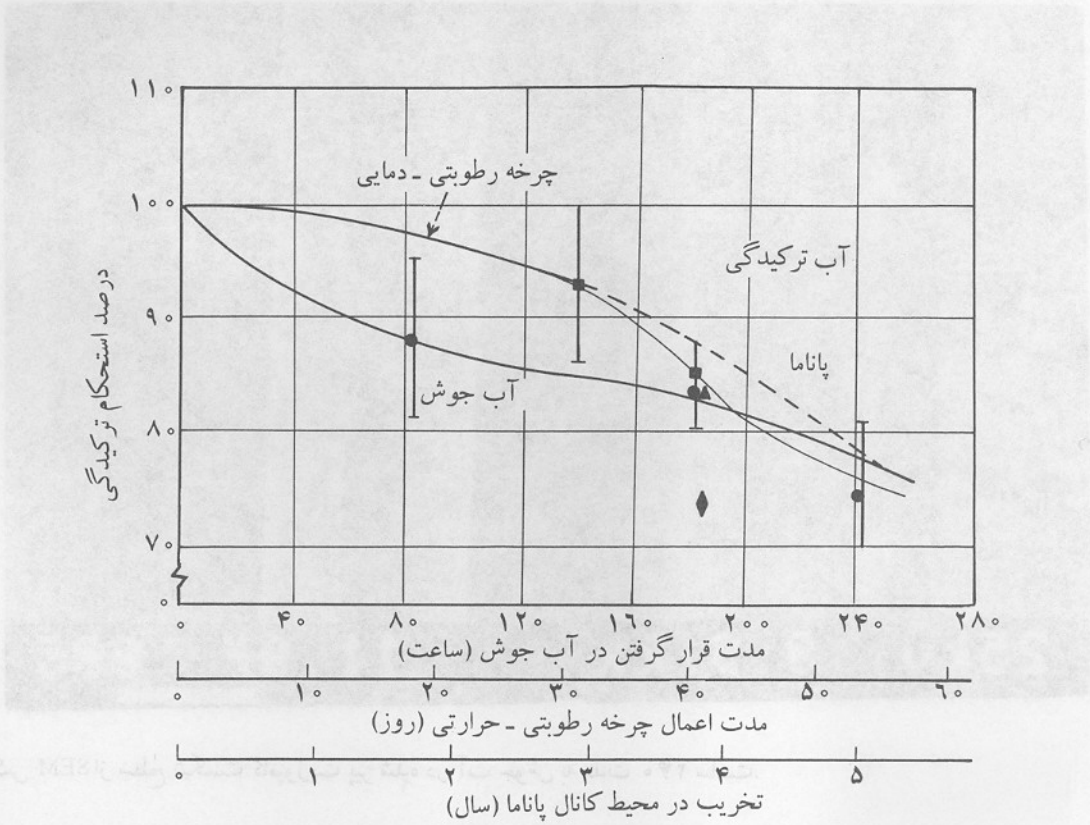
| شماره | آماده سازی سطحی | استحکام کششی (kpsi) | | افت استحکام کششی (%) |
|---|---|---|---|---|
| | | خشک ب | تر ج | |
| ۱ | — | ۱۵۰ | ۵۱ | ۶۶/۷ |
| ۲ | نیکل | ۱۷۵ | ۱۳۰ | ۲۵/۷ |
| ۳ | HTS و سیلان -A | ۱۳۷ | ۱۳۲ | ۳/۷ |
| ۴ | HTS و سیلان -A | ۱۷۸ | ۱۶۴ | ۷/۸۵ |
| ۵ | — | ۲۰۳ | ۹۷ | ۵۲ |
| ۶ | اپوکسی سیلان ـ بوتون | ۲۲۴ | ۱۳۷ | ۳۸/۸ |
| | اپوکسی ـ یورتان | ۲۱۳ | ۹۲ | ۵۶/۸ |
| ۷ د | — | ۱۷۱ | ۱۴۷ | ۱۴/۱ |

الف) رزین : سیبا ـ گایگی و شیشه : رشته نتابیده از نوع شیشه ـ E، ب) حلقه‌های NOL ، ج ) بعد از قرار گرفتن در آب جوش به مدت دو ساعت ،د) رزین : سیبا آرالدیت ، شیشه : اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه -R و حلقه‌های NOL بعد از قرار گرفتن در آب جوش به مدت ۲ ساعت.

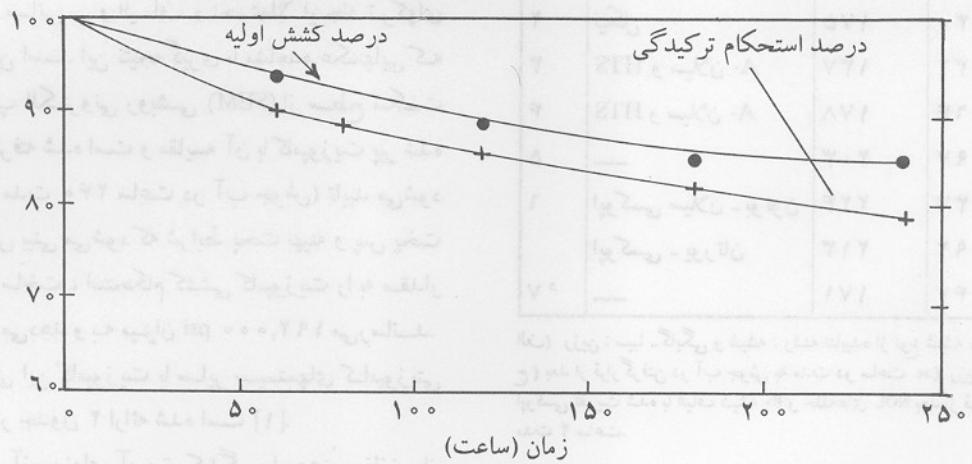
۲ـ قرار دادن در محیط آب جوش تا ۲۴۰ ساعت ،

۳ـ روش اعمال چرخه‌های رطوبتی و گرمایی به مدت ۶۰ روز.

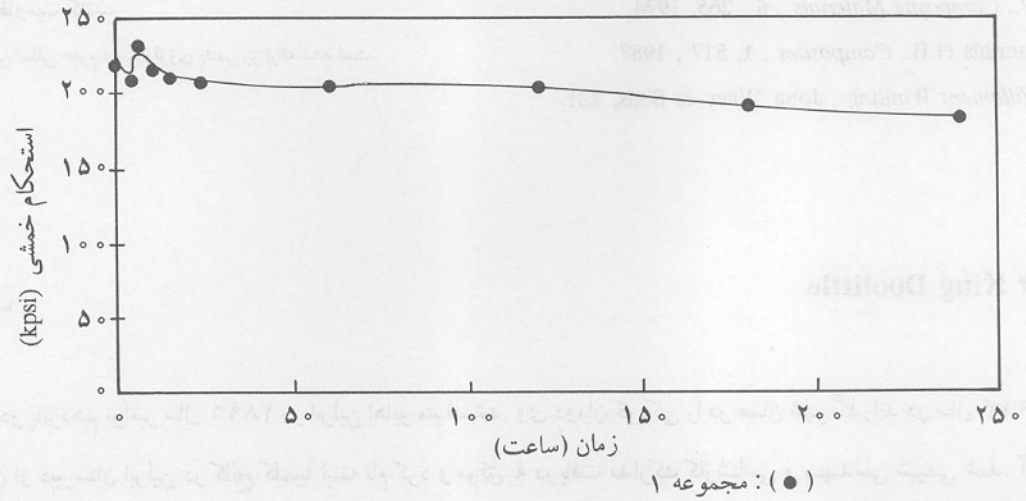
در این شکل مشاهده می‌شود که ۲۴۰ ساعت پیرشدن در آب جوش برابر ۵ سال پیر شدن در شرایط آب و هوایی گرم و مرطوب




شکل ۴ـ روند تخریب اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه ـ S در اثر پیرشدگی طبیعی و پیرشدگی شتاب یافته [۲] : (●) داده‌های مربوط به آب جوش، (■) داده‌های رطوبتی و دمایی ، (▲) داده‌های میکوم در دمای ۸۰°C و ۹۵% RH (بدون تسلیم) و (◆) داده‌های میکوم در ۸۰°C و ۹۵% RH (با تسلیم).




شکل ۵ـ مدت زمان قرار گرفتن نمونه در آب جوش : (●) مجموعه ۱ ، سرعت تخریب اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه ـ R و (+) مجموعه ۲ ، سرعت تخریب اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه ـ S.




شکل ٦ـ تغییرات استحکام خمشی بر حسب مدت زمان قرار گرفتن کامپوزیت اپوکسی تقویت شده با الیاف شیشه ـ R در آب جوش.

است. میزان افت خواص برای کامپوزیتها، صرف نظر از اثر عوامل جفت شونده، به نوع رزین و تقویت کننده بستگی دارد، در حالی که سرعت افت خواص برای هر کامپوزیت باید توسط آزمونهای کوتاه مدت آزمایشگاهی به دست آید.

برای کاهش هزینه‌ها، آزمون کششی حلقه NOL به جای آزمونهای آب ترکیدگی انجام گرفت. بر اساس فرمول زیر که از روش تحلیل شبکه‌ای (netting anlysis) با استفاده از استحکام کششی این کامپوزیت به دست آمده است، افت فشار مخازن طراحی شده پس از گذشت ۵ سال محاسبه می‌شود[۳]:

$$T = \frac{3PD}{4S} \rightarrow P = \frac{4ST}{3D}$$

که در آن S استحکام کششی کامپوزیت، T ضخامت نمونه، D قطر لوله و P فشار است. در شکل ۵ نتایج آزمونهای پیرسازی حلقه‌های NOL در آب جوش را با نتایج آزمونهای آب جوش و آب ترکیدگی که از منحنی شکل ۴ به‌دست آمده است ، مقایسه می‌کند. همان طور که از این منحنی پیداست، کاهش استحکام کششی نهایی برای این کامپوزیت حدود ۱۵/۲ % است. بدین ترتیب نمونه ۸۴/۸% از استحکام کششی خود را حفظ کرده است. با توجه به اینکه استحکام کششی با فشار قابل تحمل توسط نمونه رابطه مستقیم دارد، در نتیجه به همین نسبت از میزان قابلیت تحمل فشار توسط مخزن هم کاسته می‌شود.

**بررسی آثار پیرسازی بر استحکام و مدول خمشی کامپوزیت**

علت انتخاب آزمون خمش این است که پیرسازی بر خواص ماتریس کامپوزیت اثری قابل اندازه گیری دارد. ماهیت آزمون خمشی کامپوزیتها به گونه‌ای است که ماتریس باید نیروهای برشی بین لایه‌ای را تحمل کند. شکل ٦ اثر آب جوش را بر استحکام خمشی کامپوزیت نشان می‌دهد. در قسمت اول منحنی تغییرات بیشتری به دلایل زیر مشاهده می‌شود:

۱ـ ضخامت و پهنای بیشتر نمونه‌ها در مقایسه با حلقه‌های NOL،

۲ـ جذب آب در سطح و عدم جذب در عمق کامپوزیت در مراحل اولیه جوشانیدن،

۳ـ پخت ناکامل رزین.

استحکام خمشی نمونه‌های پیرشده به مدت ۲۴۰ ساعت در آب جوش، کاهشی به میزان ۱,۷۰۸% نشان می‌دهد. در این شرایط حدود ۸۰% مدول اولیه کامپوزیت حفظ می‌شود.

## نتیجه گیری

استحکام کششی کامپوزیت اپوکسی تقویت شده با شیشه بر اثر پیرسازی به کمک دما و رطوبت به طور محسوسی کاهش می‌یابد. مقدار این کاهش برای ۲۴۰ ساعت پیرسازی شتاب یافته حدود ۱۵% است. استحکام خمشی در این شرایط ۱,۷۰۸% و مدول کشسانی خمشی حدود ۲۰% کاهش می‌یابد. علت اصلی افت خواص کامپوزیت شکست اتصال ماتریس ـ الیاف است. با انجام آزمونهای کششی در شرایط پیرسازی شتاب یافته و مقایسه آن با آزمایشهای پیرسازی طبیعی بلند مدت، میزان قابلیت تحمل فشار مخازن کامپوزیتی را می‌توان بعد از گذشت ۵ سال محاسبه کرد. با استفاده از نتایج به دست آمده می‌توان

مخازنی طراحی کرد که در برابر اثر پیرسازی در محیط گرم و مرطوب به مدت ۵ سال مقاومت کنند.

این مقاله در سمینار بین‌المللی علوم و تکنولوژی پلیمر نیز ارائه شده است.

## مراجع

1-Plueddemann P., *Composite Materials* , **6** , 265, 1974.

2-Engineered Materials H.B., *Composites* , **1**, 517 , 1987.

3-Rosato D.V., *Fillament Winding* , John Wiley & Sons, 221, 1984.

## آرتورکینگ‌دلیتل

## Arthur King Doolittle

آرتورکینگ‌دلیتل در پانزدهم نوامبر سال ۱۸۹۶ در ابرلین اهایو متولد شد. وی دوران کودکی را در همان شهر گذراند در سال ۱۹۱۴ پس از فارغ‌التحصیل شدن از دبیرستان ابرلین در کالج کلمبیا ثبت نام کرد و موفق به دریافت مدارک کارشناسی و مهندسی شیمی شد. آن‌گاه در شرکتهای دور و شروین ویلیامز به ترتیب با سمت مهندس پژوهشگر و مهندس خط تولید مشغول به کار شد. در سال ۱۹۳۰ کار خود را در بخش پژوهشی شرکت باون ادامه داد. وی یک سال نیز سرپرستی واحد لاک شرکت برادلی و رومن را به‌عهده داشت و سرانجام به شرکت شیمیایی کاربید و کربن ملحق شد که به عنوان معاون پژوهشی و پژوهشگر ارشد تا هنگام بازنشستگی (سال ۱۹۶۱) در آنجا به کار خود ادامه داد.

دلیتل در سال ۱۹۵۹ مؤسسه کاردیا را برای پژوهشهای علمی در فیلادلفیا بنیان نهاد و طی سالهای ۱۹۶۱ تا ۱۹۶۴ به عنوان استاد شیمی در مؤسسه درکسل مشغول به کار بود. آرتور کینگ دلیتل عضو بسیاری از انجمنهای علمی آمریکا از جمله انجمن شیمی ،مؤسسه مهندسی شیمی ،انجمن آزمون و مواد و مجمع توسعه علوم نیز بود. وی سالها به عنوان رئیس بخش رنگ ،پلاستیک و مرکب چاپ انجمن شیمی آمریکا (PMSE) ،مشاور ملی و عضو هیئت مدیره متخصصان شیمی صنعتی و مهندسی شیمی خدمت کرد و از دولت ایتالیا لقب شوالیه گرفت. همچنین شرکت یونیون کاربید به افتخار وی جایزه PMSE را با نام آرتورکینگ دلیتل برای بهترین مقاله درنظر گرفت.

دلیتل به دلیل پژوهشهایش روی پوششهای سطحی ،حلالها ،نرم کننده‌ها ،رزینها ،فیزیک حالت مایع و نظریه‌های مایعات ،اثر حلال و گرانروی کاملا شناخته شده است.

دلیتل دارای ۲۲ اختراع ثبت شده در آمریکا و سایر کشورها و مؤلف بیش از ۸۰ گزارش علمی در مجلات فنی است. وی همچنین کتاب " تکنولوژی حلالها و نرم کننده‌ها " را در سال ۱۹۵۴ تالیف کرد که همچنان از جمله معتبرترین کتابها در این زمینه است.آرتورکینگ‌دلیتل سرانجام در ۱۹ ژوئن سال ۱۹۸۲ پس از ۱۰ ماه بیماری در صومعه‌ای واقع در برومال پنسیلوانیا چشم از جهان فروبست.

POLYMER NEWS

Vol.17, No.9.