

بررسی رفتار استحکامی و سازوکار شکل‌گیری ترک در الیاف شیشه‌ی نوع E تحت شرایط خوردگی

محمود مهرداد شکریه* (استاد)

وحید نصیر (کارشناس ارشد)

دانشکده‌ی مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران

مهندسی مکانیک شریف
دربی ۳-۲۸، سالاری ۱، ص. ۱۰۷-۱۰۱ (پادداشت شریف)

در تحقیق حاضر رفتار استحکامی و سازوکار شکل‌گیری ترک در الیاف شیشه‌ی E در محیط اسید سولفوریک بررسی شده است. به منظور بررسی تغییرات خواص استحکامی الیاف، نمونه‌هایی از نخ شیشه‌ی نوع E در محیط اسید سولفوریک غوطه‌ور شده و کاهش استحکام و سفتی و همچنین کرنش شکست با افزایش زمان غوطه‌وری بررسی شده است. به منظور بررسی سازوکار خوردگی شیشه، آزمایش XRF بر روی نمونه‌های نخ شیشه‌ی سالم و خورده‌شده صورت گرفت. همچنین نمونه‌های فوق تحت آنالیز SEM و آنالیز عنصری EDX قرار گرفتند. نتایج افت استحکام و مدول کششی الیاف شیشه برحسب زمان غوطه‌وری در اسید و همچنین افت کرنش شکست الیاف شیشه را نشان می‌دهد. این پدیده به دلیل خروج یون‌های آلومینیوم و کلسیم از ساختار شیشه است. با افزایش زمان غوطه‌وری در اسید ترک‌های طولی و مارپیچ در سطح الیاف شکل می‌گیرد که ناشی از تخلیه‌ی یونی نخ شیشه است.

واژگان کلیدی: الیاف شیشه، خوردگی تنشی، مدل عمق تخلیه یونی، ترک، اسید سولفوریک.

shokrieh@iust.ac.ir
nasir@mecheng.iust.ac.ir

۱. مقدمه

امروزه در بسیاری از کاربردهای صنایع شیمیایی و پتروشیمی در لوله‌های انتقال‌دهنده و مخازن نگه‌دارنده‌ی مواد شیمیایی از کامپوزیت‌های زمینه‌بستاری با الیاف شیشه استفاده می‌شود. به دلیل تخریب و شکست کامپوزیت‌های زمینه‌بستاری ناشی از خوردگی در مجاورت محیط خورنده، تحقیقات بسیاری در خصوص رفتار و سازوکارهای خوردگی تنشی روی کامپوزیت‌های با الیاف شیشه انجام شده است.^[۵-۷] نتایج اکثر تحقیقات نشان می‌دهد که مقاومت در برابر شکست ناشی از خوردگی تنشی در کامپوزیت، ارتباط تنگاتنگی با تخریب الیاف شیشه در مجاورت محیط اسیدی دارد. این امر بدان دلیل است که محیط اسیدی سبب کاهش خواص استحکامی و تخریب الیاف شیشه می‌شود.^[۶] لوئیس با بررسی زمان تخریب الیاف شیشه بیان کرد که مقاومت در برابر خوردگی تنشی الیاف شیشه‌ی ECR بسیار بالاتر از الیاف شیشه‌ی نوع E است.^[۷] کوموسا در تحقیق خود نشان داده است که استحکام کامپوزیت‌های زمینه‌بستاری ساخته‌شده با الیاف شیشه‌ی ECR در مجاورت محیط اسیدی از کامپوزیت‌های ساخته‌شده با الیاف شیشه‌ی نوع E بالاتر است.^[۸] برهم‌کنش محیط‌های شیمیایی و تک‌رشته‌ی شیشه سبب کاهش استحکام کششی الیاف می‌شود. با بررسی این اثر، تأثیر محیط‌های اسیدی و دمای اسید برافت

* نویسنده مسئول

تاریخ: دریافت ۱۳۸۹/۶/۲۱، اصلاحیه ۱۳۹۰/۳/۳، پذیرش ۱۳۹۰/۵/۳.

خروج به سمت مرکز آن ادامه می‌یابد. این امر سبب می‌شود تا سطح مقطع الیاف به دو ناحیه‌ی سالم و خورده‌شده در هسته و سطح خارجی الیاف تقسیم شود.^[۱۳] خروج یون‌های شیشه از سطوح خارجی سبب انقباض آن ناحیه می‌شود و چون این ناحیه توسط هسته‌ی سالم مقید شده، در سطح الیاف تنش کششی شکل می‌گیرد. این تنش با افزایش میزان جابه‌جایی یون‌های آلومینوم و کلسیم و جابه‌جایی آن‌ها با هیدروژن افزایش می‌یابد، و می‌تواند سبب شکل‌گیری ترک در سطح الیاف شود. مدل بیان‌شده در فوق^[۱۴] به‌منظور توجیه شکل‌گیری ترک‌های سطحی طولی -- جایی که تنش حلقوی نقش عمده را ایفا می‌کند -- ضعیف است. این مدل نقش تنش‌های پسماند درونی شکل‌گرفته در فرایند ساخت الیاف را نیز در نظر نمی‌گیرد. کوموسا سازوکار شکل‌گیری ترک‌های الیاف شیشه در محیط اسیدی را با عمق تخلیه‌ی یونی الیاف شیشه در محیط خورنده تفسیر کرد.^[۱۵] برای این منظور وی ترک‌های روی سطح الیاف شیشه را ناشی از دو دسته تنش‌های پسماند الیاف در حین فرایند ساخت و تنش‌های ناشی از انقباض لایه‌ی خارجی الیاف در برابر مقاومت هسته‌ی سالم در آن دانست. در حین فرایند ساخت الیاف شیشه، توزیع دمایی غیر یکنواخت در سطح و عمق الیاف شیشه سبب ایجاد گرادیان تنش قابل توجه در عمق و سطح الیاف شیشه می‌شود. نهایتاً الیاف شیشه در سطح خود از چگالی پایین‌تری برخوردار می‌شود که باعث می‌شود در برابر حمله‌ی اسید، از سطح دچار تخریب شود.

جابه‌جایی یونی میان اسید و الیاف در فرایند خوردگی الیاف شیشه، سبب انقباض سطوح خارجی الیاف می‌شود. به‌دلیل اختلاف خواص مکانیکی میان سطوح چروک‌خورده‌ی خارجی و هسته‌ی سالم الیاف، تنش‌های سه‌بعدی در الیاف شکل می‌گیرد. تنش‌های پسماند در الیاف اکثراً در راستای طولی و مقداری نیز در راستای شعاعی هستند و تنش‌های ناشی از انقباض سطوح خارجی الیاف نیز در هر سه راستای طولی، شعاعی و حلقوی مؤلفه دارند. برخلاف تنش‌های پسماند، تنش‌های ناشی از انقباض ذاتاً دینامیکی‌اند و با افزایش عمق تخلیه‌ی یونی الیاف، افزایش می‌یابند. زمانی که عمق تخلیه‌ی یونی اندک است، تنش‌های طولی پسماند در الیاف بیشترین نقش را دارند. در این حالت، ترک در نقطه‌یی از سطح الیاف شروع شده و با زاویه‌ی خاصی به دور تک‌رشته می‌پیچد و ترک‌های مارپیچ شکل می‌گیرد. حال چنانچه عمق تخلیه‌ی یونی قابل ملاحظه باشد، تنش‌های حلقوی ناشی از انقباض ناحیه‌ی خارجی الیاف نیز نقش پررنگ‌تری برعهده خواهند داشت. در این حالت به‌دلیل استحکام کم‌تر ناحیه‌ی تخلیه‌شده‌ی یونی در راستای حلقوی نسبت به راستای طولی، از معیار شکست در راستای حلقوی استفاده می‌شود. تنش‌های حلقوی سبب شکل‌گیری ترک‌های طولی در الیاف می‌شوند. در اکثر موارد به‌دلیل نقش ترکیبی تنش‌های طولی، حلقوی و شعاعی، در عکس‌برداری تنش‌های طولی و مارپیچ هم‌زمان وجود دارند. با این وجود به‌دلیل تأثیر پارامترهایی چون فرایند ساخت الیاف، رفتار محیط‌های اسیدی متفاوت و میزان غلظت اسید، سازوکار شکل‌گیری ترک در الیاف شیشه به‌صورت کامل مشخص نیست.^[۱۶]

در این تحقیق ضمن بررسی کاهش خواص استحکامی الیاف شیشه‌ی نوع E در محیط اسید سولفوریک، سعی شده با مشاهدات کیفی SEM و آنالیز عنصری EDX روی نمونه‌های مختلفی از الیاف شیشه‌ی سالم و خورده‌شده، دست‌یابی به جزئیات بیشتری از سازوکار کاهش استحکام و شکل‌گیری ترک در فرایند خوردگی تنش‌ی الیاف شیشه میسر شود. براساس اطلاعات حاصله، بررسی سازوکار خوردگی نخ شیشه با استفاده از شیوه‌ی EDX تاکنون انجام نشده است. در شیوه‌ی EDX با توجه به تغییرات دقیق عناصر موجود در نخ شیشه، ارتباط میان واکنش عناصر

موجود در نخ شیشه با محیط اسید و رفتار شکل‌گیری ترک در الیاف برحسب زمان غوطه‌وری در اسید به‌وضوح قابل تشخیص است.

۲. روش تحقیق

پیش از قرارگرفتن الیاف شیشه در محیط اسیدی، نمونه‌ها وزن شده و pH محیط اسیدی اندازه‌گیری می‌شود. pH محیط اسیدی پارامتر مهمی است زیرا تغییرات بیش از حد آن، قدرت محیط اسیدی را تغییر داده و بر نتایج آزمایش تأثیر می‌گذارد. نحوه‌ی کنترل PH محیط با توجه به نوع کاربری متفاوت است، به‌طوری‌که برای محیط‌هایی مانند لوله‌ها که سیال رونده و دینامیک در آن‌ها جریان دارد -- چون ماده‌ی در حال جریان تغییر pH چندانی ندارد -- کنترل pH ضروری است. به‌عنوان مثال در یکی از مطالعات انجام‌شده بر روی خوردگی کرنشی لوله‌های کامپوزیتی،^[۱۷] pH محیط مرتباً کنترل شد. همچنین در محیط‌هایی مانند مخازن که سیال استاتیک دارند، از آنجا که محیط در گذر زمان ذاتاً تغییر pH می‌دهد، یا در مطالعاتی که خوردگی در زمان‌های کوتاه در آن رخ می‌دهد، می‌توان pH اولیه‌ی محیط را اندازه گرفت و در طول آزمایش نیازی به اعمال کنترل مقدار آن نیست. تحقیقات کوموسا ازجمله‌ی این نوع روش کنترل pH است.^[۱۸] از آنجا که در آزمایش‌های این تحقیق زمان غوطه‌وری در اسید کوتاه است، می‌توان pH را تنها در ابتدای آزمایش اندازه گرفت. نمونه‌ها در زمان‌های مختلف (۴۸، ۹۶، ۱۹۲، ۲۰۰ و ۱۰۰۰ ساعت) در محیط اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی با pH اولیه‌ی ۳٫۳ غوطه‌ور شده و پس از آن از محیط اسیدی خارج و با آب مقطر شست‌وشو داده شده و در هوا خشک می‌شوند. در این مرحله نخ شیشه‌ی سالم و نمونه‌های خورده‌شده تحت آزمایش کشش قرار می‌گیرند تا تغییرات استحکام کششی و مدول الیاف و همچنین میزان کرنش شکست آن‌ها با گذر زمان در محیط اسیدی مورد بررسی قرارگیرد. دمای محیط اسیدی در طول آزمایش ۲۵ درجه سانتی‌گراد ثابت نگاه داشته می‌شود.

به‌منظور بررسی سازوکار خوردگی الیاف شیشه و بررسی رفتار شکل‌گیری ترک در الیاف، نمونه‌یی از الیاف شیشه‌ی سالم و خورده شده براساس استاندارد ASTM C ۹۸۲-۹۷ تحت آزمایش XRF قرار می‌گیرد، تا درصد تغییرات اکسید کاتیون‌های موجود در نخ شیشه تحت شرایط خوردگی مطالعه شود. پس از آن از نمونه‌های مختلفی از الیاف شیشه‌ی سالم و خورده‌شده، عکس‌برداری SEM و آنالیز عنصری EDX گرفته می‌شود، تا سازوکار شیمیایی تغییر عناصر موجود در نخ شیشه و شکل‌گیری ترک در الیاف خورده‌شده مورد بررسی قرارگیرد.

۳. نتایج

۳.۱. نتایج رفتار استحکامی الیاف شیشه

در شکل‌های ۱ و ۲ منحنی‌های افت استحکام و مدول کششی الیاف شیشه نسبت به زمان غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود میانگین استحکام کششی الیاف پس از ۱۹۲ ساعت غوطه‌وری از ۲۱۵۸ MPa، به ۱۲۱۰ MPa کاهش یافته است. همچنین مدول کششی الیاف شیشه پس از گذشت ۱۹۲ ساعت غوطه‌وری از ۷۳ GPa، به ۴۵ گیگا پاسکال کاهش یافته است. این مسئله بیان‌گر افت شدید خواص استحکامی الیاف شیشه در محیط اسید سولفوریک است.

جدول ۱. تغییرات وزن الیاف و pH محلول اسیدی پس از گذشت ۱۹۲ ساعت.

پارامتر	الیاف شیشه سالم	۱۹۲ ساعت تحت شرایط خوردگی	درصد کاهش
وزن (گرم)	۱۰/۸۵	۱۰/۳۷	۴/۴۲
pH محلول اسیدی	۰/۳۳	۰/۲۲	۳۳/۳

الیاف شیشه در محلول اسیدی و همچنین pH محلول اسید سولفوریک که الیاف شیشه در آن قرار داشته، با گذر زمان کاهش می‌یابد.

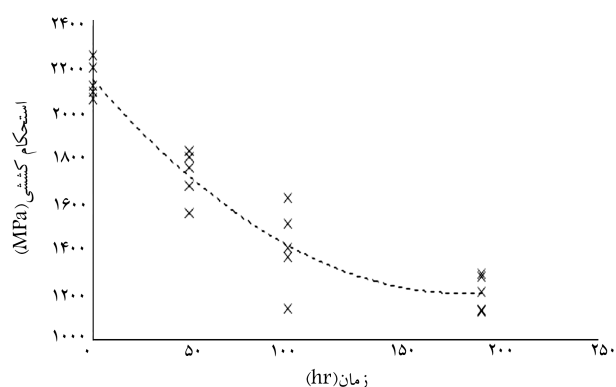
۲.۳. سازوکار خوردگی الیاف شیشه

به منظور بررسی سازوکار خوردگی الیاف، نمونه‌ی الیاف شیشه سالم و الیافی که به مدت ۲۰۰ ساعت در محیط اسیدی قرار داشته تحت آزمایش XRF قرار گرفت. این آزمایش توسط دستگاه PW ۲۴۰۴ ساخت شرکت فیلیپس انجام گرفت. نتایج آنالیز اکسیدهای اصلی الیاف شیشه سالم و خورده شده در جدول ۲ آورده شده است.

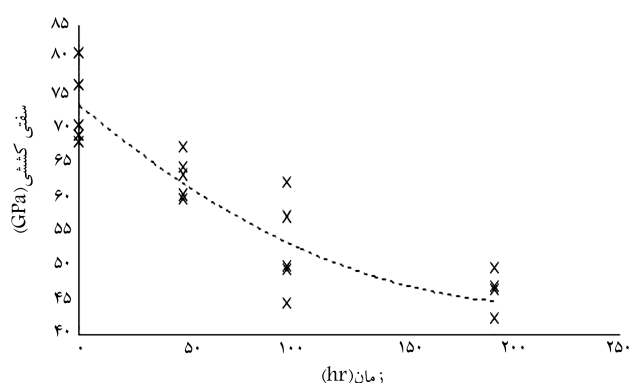
چنان که مشاهده می‌شود حدود ۳۰ درصد وزنی نمونه‌های الیاف شیشه سالم را اکسیدهای آلومینیوم و کلسیم تشکیل می‌دهند که پس از قرار گرفتن در محیط اسید سولفوریک ۵٪ وزنی، هریک از آن‌ها به ترتیب ۲۱٪ و ۲۲٪ کاهش وزن داده‌اند. این مسئله بیان‌گر خروج Al_2O_3 و CaO از ساختار شیشه و وارد شدن آن‌ها در اسید سولفوریک است. نماد L.O.I معرف میزان مواد فرار در نمونه‌هاست. از نتایج ثبت شده در جدول ۲ چنین برمی‌آید که میزان مواد فرار در نمونه‌های خورده شده از الیاف شیشه ۴/۷٪ به ۲۰/۸٪ افزایش یافته است. این پدیده مؤید جایگزینی هیدروژن در ساختار الیاف شیشه است. نکته‌ی جالب در بین نتایج جدول ۲ آن است که با وجود درصد وزنی بالاتر اکسید کلسیم در نمونه‌های الیاف شیشه نسبت به اکسید آلومینیوم، میزان کاهش وزن آن‌ها در نمونه‌ی خورده شده تقریباً برابرند. علت این رفتار را می‌توان مربوط به توزیع غیر یکنواخت یون‌های آلومینیوم و کلسیم در ساختار الیاف شیشه دانست.^[۱۷] رامچاندرا ن در تحقیق خود بیان کرده است که توزیع یون‌های آلومینیوم در ساختار الیاف شیشه در راستای شعاعی غیر یکنواخت است.^[۱۷] بدین صورت که سطح خارجی تک رشته شده حاوی درصد بالایی از اکسید آلومینیوم است. این امر خروج اکسید آلومینیوم از تک رشته‌ی شیشه را آسان کرده و مشاهده می‌شود که با درصد وزنی کم‌تری نسبت به اکسید کلسیم، به اندازه‌ی CaO کاهش وزن می‌دهد. به جز آزمایش XRF، میزان واکنش یونی الیاف شیشه و اسید را می‌توان با کنترل میزان غلظت هیدروژن موجود در اسید و همچنین میزان رسوب نمک میان آنیون‌های اسید و کاتیون‌های الیاف شیشه کنترل کرد. مثلاً در واکنش الیاف شیشه با اسید سولفوریک، آنیون سولفات (SO_4^{2-}) موجود در اسید با کاتیون کلسیم (Ca^{2+}) الیاف شیشه واکنش داده و تشکیل نمک غیر محلول می‌دهند.



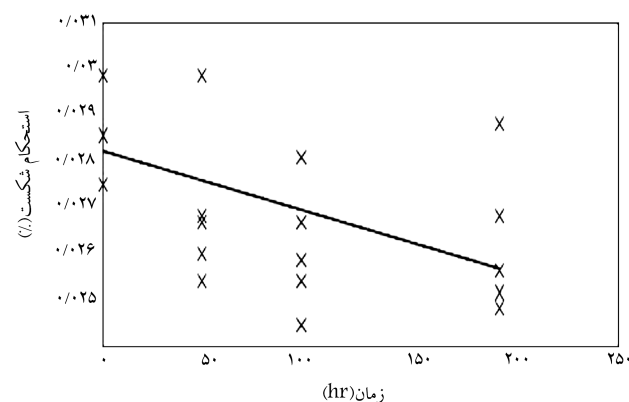
این مسئله سبب می‌شود که Ca^{2+} از سمت راست معادله‌ی فوق حذف شود. برای تعادل واکنش، خروج کاتیون‌های کلسیم از الیاف شیشه شدت می‌یابد. کاتیون اکسید آلومینیوم نمی‌تواند با سولفات واکنش دهد و از این رو علت خروج Al^{3+} از ساختار شیشه در محیط اسید سولفوریک به درستی مشخص نیست. برخی از محققین خروج کاتیون‌های کلسیم و آلومینیوم را از ساختار شیشه، وابسته به هم می‌دانند؛ خروج



شکل ۱. منحنی تغییرات استحکام کششی الیاف شیشه نسبت به زمان غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی.



شکل ۲. منحنی تغییرات مدول کششی الیاف شیشه نسبت به زمان غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی.



شکل ۳. منحنی تغییرات کرنش شکست الیاف شیشه نسبت به زمان غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی.

در شکل ۳ نمودار تغییرات کرنش شکست الیاف شیشه برحسب زمان غوطه‌وری در اسید نشان داده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، در هر زمان از آزمایش تعداد ۵ نمونه مورد آزمایش قرار گرفته است. از نتایج نمودار چنین مشاهده می‌شود که میانگین کرنش شکست الیاف پس از ۱۹۲ ساعت زمان غوطه‌وری در اسید از مقدار ۰/۰۲۹۴ به ۰/۰۲۶۸ کاهش می‌یابد. به منظور بررسی میزان تغییر وزن الیاف شیشه در محیط اسید سولفوریک، نمونه‌ی الیاف شیشه به مدت ۱۹۲ ساعت در محلول اسیدی قرار گرفته و تغییرات وزن نمونه و pH محلول اسیدی پس از گذشت این زمان بررسی شده است (جدول ۱). چنان که مشاهده می‌شود، وزن نمونه‌ی

جدول ۲. نتایج آنالیز XRF اکسیدهای اصلی الیاف شیشه سالم و خورده شده.

درصد عناصر	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Br	Sr	SO ₃	L.O.I
الیاف شیشه سالم	۰/۷۷۸	۳/۲۶	۱۲/۱۹	۵۸/۹	۱۸/۵۸	۰/۲۵۷	۱/۱۳۷	۰/۰۷۸	-	۴/۷
الیاف شیشه خورده شده	۰/۵۷۳	۲/۶۶	۹/۵۱	۴۶/۳	۱۴/۳۸	۱/۰۱۵	۰/۹۹۷	۰/۰۵۴	۳/۶۴	۲۰/۸

جدول ۳. نتایج آنالیز عنصری (EDX) الیاف شیشه.

توضیحات	درصد عناصر						شماره شکل
	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	
نخ شیشه‌ی سالم	۱/۶۳	۳۴/۲۳	۰/۷۷	۵۵/۶۳	۱۲/۵۱	۲/۴۴	۴
نخ شیشه‌ی سالم	۱/۰۹	۳۰/۹۲	۱/۰۶	۵۲/۹۷	۱۲/۰۱	۱/۹۴	-
نخ شیشه‌ی سالم	۱/۵۵	۳۳/۹۴	۱/۷۶	۴۷/۶۹	۱۳/۲۶	۱/۸	-
نخ شیشه‌ی ۹۶ ساعت در اسید	۸/۴۴	۲۰/۹۴	۰/۰	۵۴/۱۶	۱۲/۵۳	۳/۹۲	۵
نخ شیشه‌ی ۱۹۲ ساعت در اسید	۶/۰۲	۲۳/۴۶	۰/۵۸	۵۵/۳۳	۱۱/۸۸	۲/۷۲	۶الف
نخ شیشه‌ی ۱۹۲ ساعت در اسید	۴/۷۶	۲۵/۵۴	۱/۷۷	۵۴/۳۲	۱۱/۲۴	۲/۳۷	۶ب
نخ شیشه‌ی ۱۹۲ ساعت در اسید	۲۵/۴۶	۲۶/۸۵	۰/۹	۲۹/۷۷	۱۳/۷	۳/۳۲	۸الف
نخ شیشه‌ی ۱۹۲ ساعت در اسید	۴/۲۵	۲۷/۹۶	۱/۱۷	۵۲/۲۱	۱۱/۰۷	۳/۳۴	۸ب
۱۹۲ ساعت در اسید (اولتراسونیک)	۲/۹۹	۲۸/۸۸	۰/۵۷	۵۵/۵	۹/۴۱	۲/۶	-
۱۹۲ ساعت در اسید (اولتراسونیک)	۱۳/۰	۲۳/۶۷	۲/۹۵	۵۱/۱۵	۸/۲۶	۰/۹۷	-
نخ شیشه‌ی ۱۰۰۰ ساعت در اسید	۸/۹۶	۷۵/۸۹	۲/۹۲	۹/۰۸	۰/۰	۳/۱۴	۱۱الف
نخ شیشه‌ی ۱۰۰۰ ساعت در اسید	۴/۹۷	۲۹/۲۷	۰/۳۵	۵۴/۷۶	۹/۶۲	۱/۰۲	۱۱ب

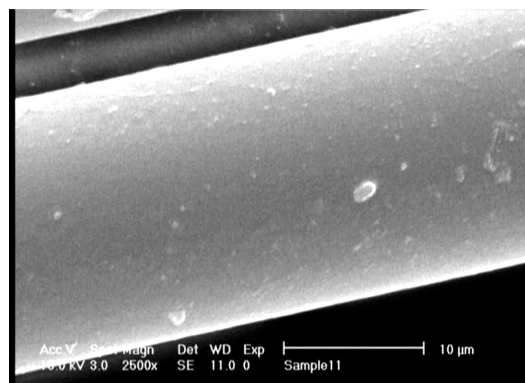
نخ شیشه در جدول ۳ آورده شده است. تصویر SEM نمونه‌های نخ‌های شیشه که به مدت ۹۶ ساعت در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی قرار گرفته‌اند در شکل ۵ نشان داده شده است. چنان که ملاحظه می‌شود، پس از گذشت ۹۶ ساعت در الیاف شیشه ترکی مشاهده نمی‌شود، اما در این زمان روی سطوح خارجی الیاف شیشه ذرات رسوب آرام آرام شکل‌گرفته که نشان‌دهنده واکنش میان اسید و نخ شیشه است. آنالیز عنصری نقطه‌ی نشان داده شده در شکل ۵، افزایش چشمگیر درصد میزان آهن و کاهش درصد کلسیم را نشان می‌دهد. از آنجا که آنالیز EDX هر نقطه اندازه‌ی عمق نقطه را نیز شامل می‌شود، درصد عناصر دیگری چون Si تغییر چندانی نکرده است. با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در محلول اسید سولفوریک، ترک‌های نامنظم و پراکنده‌ی در سطوح آن‌ها دیده می‌شود. در شکل ۶ تصاویر SEM نمونه‌های نخ‌های شیشه -- که مدت ۱۹۲ ساعت در اسید بوده‌اند -- ارائه شده است. چنان که مشاهده می‌شود، در سطح الیاف ترک‌های نامنظم و پراکنده‌ی شکل‌گرفته و میزان تشکیل رسوب نیز به شدت افزایش یافته است. در شکل ۶ مشاهده می‌شود که پیرامون رسوب‌های تشکیل شده در سطح الیاف با ترک احاطه شده است. نتایج آنالیز عنصری دو نقطه‌ی نشان داده شده علاوه بر اشکال ۶ در جدول ۳ نیز آورده شده است. با دقت در نتایج EDX دو نقطه‌ی نشان داده شده، مشاهده می‌شود که اختلاف فاحش میان آنالیز عنصری دو نقطه‌ی نشان داده شده، در میزان درصد یون آهن است. ضمن این که در هر دو حالت درصد کلسیم موجود نسبت به کلسیم موجود در نخ شیشه‌ی سالم کاهش یافته است.

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که خروج یون‌های آهن و جایگزینی آن‌ها با هیدروژن

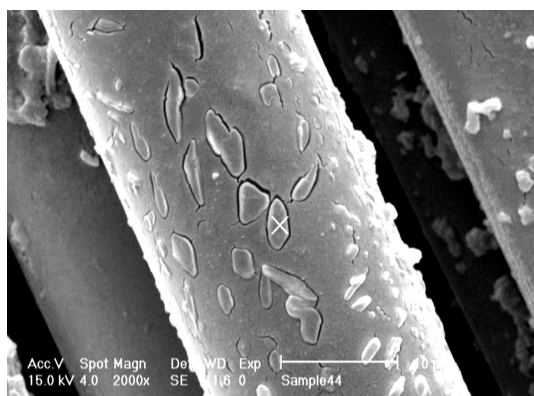
Ca^{2+} ساختار شیشه را ناپایدار می‌کند و این امر سبب خروج کاتیون‌های آلومینیوم از ساختار تضعیف شده‌ی شیشه در محیط اسید سولفوریک می‌شود. [۱۷، ۱۸]

۳.۳. سازوکار شکل‌گیری ترک و شکست الیاف شیشه

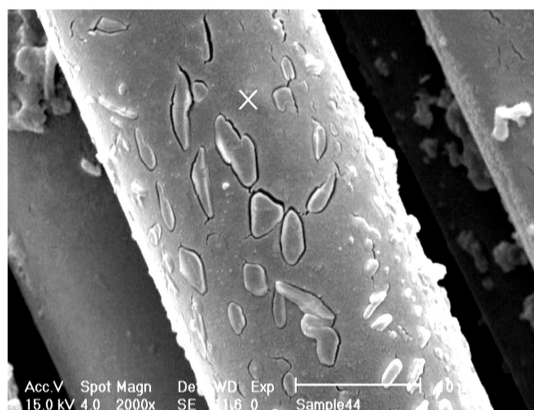
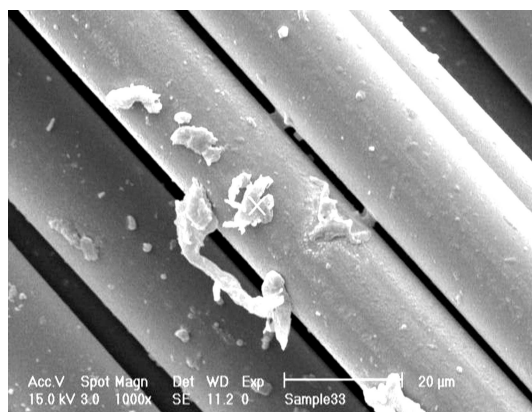
در شکل ۴ تصویر نخ شیشه‌ی سالم، پیش از قرارگرفتن در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی نشان داده شده است. در این حالت در سطح خارجی نخ شیشه هیچ‌گونه ترکی وجود نداشته و رسوبی نیز بر روی نخ دیده نمی‌شود. نتایج آنالیز عنصری از سطح نخ شیشه‌ی تصویر ۴ به همراه آنالیز عنصری دو نمونه‌ی سالم دیگر



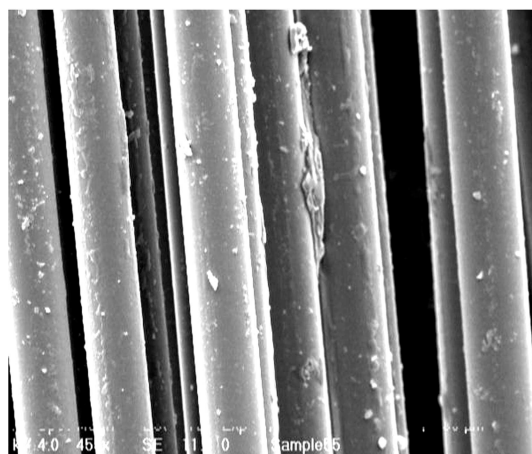
شکل ۴. تصویر SEM نخ شیشه‌ی سالم.



الف) ناحیه‌ی رسوب؛

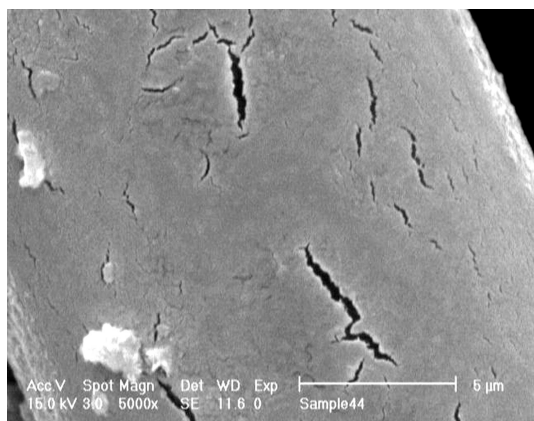


ب) ناحیه‌ی اطراف رسوب.



شکل ۶. تصاویر SEM نمونه‌های نخ شیشه که به مدت ۱۹۲ ساعت در محلول اسید سولفوریک قرار گرفته‌اند.

شکل ۵. تصاویر SEM نمونه‌های نخ شیشه که به مدت ۹۶ ساعت در محلول اسید سولفوریک قرار گرفته‌اند.



شکل ۷. تصویر SEM ریز ترک‌های سطحی شکل گرفته در سطح الیاف پس از ۱۹۲ ساعت غوطه‌وری در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی.

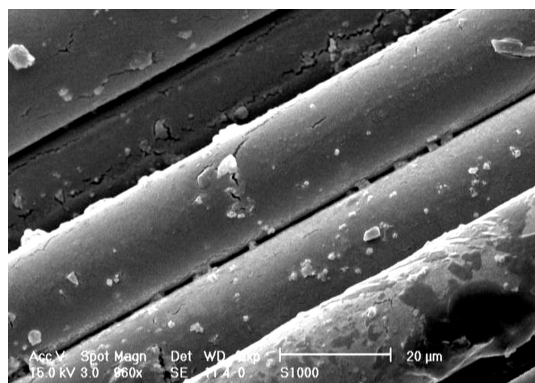
EDX نمونه‌های خورده شده‌ی که تحت اولتراسونیک قرار گرفته‌اند، مشاهده می‌شود که درصد آلومینیوم موجود در نخ شیشه‌ی که تحت اولتراسونیک قرار گرفته‌اند، کاهش قابل ملاحظه‌ی پیدا کرده است. این امر مؤید خروج یون‌های آلومینیوم از تک رشته‌ی شیشه، تحت حمله‌ی اسیدی است. بنابراین می‌توان دریافت که درصدی آلومینیوم نیز از سطح تک رشته‌ی شیشه خارج شده که به صورت پکتواخت در سطح شیشه پخش شده و از این رو تجمع خاصی از آلومینیوم در ناحیه‌ی رسوب‌های شکل گرفته

موجود در اسید، سبب شکل‌گیری ریز ترک‌هایی در محل خروج یون‌های آهن در سطح نخ شیشه می‌شود. این نتیجه‌ی است که در تفسیر تحقیق^[۷] لویس به عنوان حدسی در جهت توجیه سازوکار شکل‌گیری ترک در سطح نخ شیشه بیان شده بود. تصاویر دیگری از ترک‌های سطحی شکل گرفته در سطح الیاف که به مدت ۱۹۲ ساعت در محلول اسید سولفوریک قرار گرفته‌اند، در شکل‌های ۷ و ۸ آورده شده است. چنان که مشاهده می‌شود، ترک‌ها بسیار ریز و پراکنده‌اند و مود خاصی به عنوان مود اصلی شکست در سطح الیاف دیده نمی‌شود. در شکل ۸ مقایسه‌ی میان آنالیز EDX دو نقطه از سطح تک رشته‌ی شیشه صورت گرفته است. نتایج حاصله نشان می‌دهد که ناحیه‌ی سفید رنگ روی سطح شیشه حاوی درصد بسیار بالایی آهن بوده و میزان Si بسیار کمی نیز دارد.

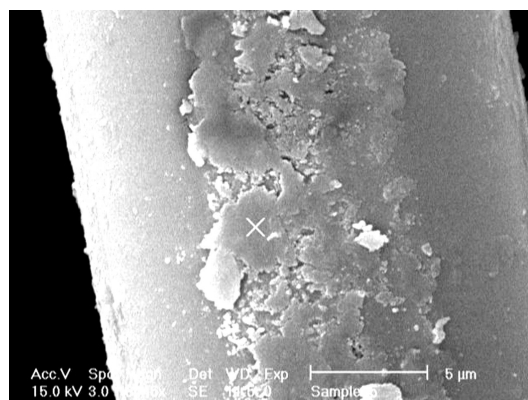
اما در نتایج آنالیز عنصری تصاویر شکل‌های ۷ و ۸، تفاوتی میان درصد آلومینیوم موجود مشاهده نمی‌شود. در اینجا این سؤال مطرح می‌شود که آیا در فرایند خوردگی نخ شیشه خروج یون‌های آلومینیوم نیز مشاهده می‌شود و نتایج مشابه نتایج آزمایش XRF نخ شیشه به دست می‌آید یا خیر. به منظور پاسخ به این سؤال، نمونه‌هایی از نخ‌های شیشه‌ی خورده شده در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی، در حمام اولتراسونیک قرار داده شد، تا پس از زدودن تمامی رسوب‌های آن‌ها آنالیز عنصری نخ شیشه‌ی خورده شده‌ی باقی مانده به دست آید. دو نمونه از نتایج به دست آمده در جدول نتایج آنالیز EDX آورده شده است.

با مقایسه‌ی میان نتایج EDX دو نمونه‌ی مشخص شده در شکل ۸ و نتایج

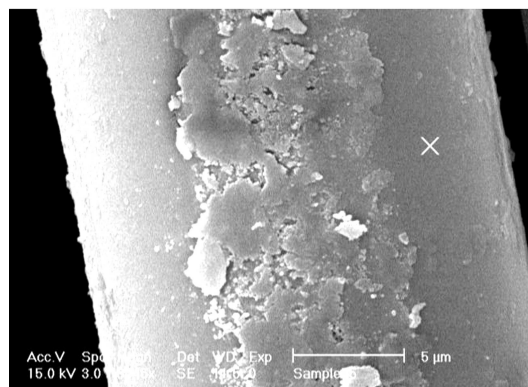
ساعت در محیط خورنده بوده، ارائه شده است؛ مشاهده می‌شود که در این نمونه‌ها ترک‌های طولی بسیار رشد کرده و همین ترک‌ها باعث شکست نمونه‌ها طی آزمایش می‌شود. البته مؤلفه‌ی طولی تنش‌های شکل‌گرفته در الیاف نیز در این حالت سبب شده که در برخی از الیاف ترک‌های مارپیچ ناپیوسته‌یی تشکیل شود (شکل ۱۰)، اما از آنجا که عمده‌ی سهم تنش‌های حاصل از چروک‌خوردگی الیاف در راستای حلقوی است، در بیشتر نمونه‌ها ترک‌های طولی قوی‌تری مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز عنصری دو نقطه‌ی مشخص‌شده در شکل ۱۱ در جدول ۳ آورده شده است. چنان‌که ملاحظه می‌شود، در این حالت برخلاف نمونه‌هایی که ۹۶ ساعت و ۱۹۲ ساعت در اسید بوده‌اند، رسوب کلسیم نیز در کنار رسوب آهن مشاهده



شکل ۱۰. تصویر SEM ترک‌های طولی رشدیافته و ترک‌های مارپیچ ناپیوسته، شکل‌گرفته در سطح الیاف (۱۰۰۰ ساعت در اسید).

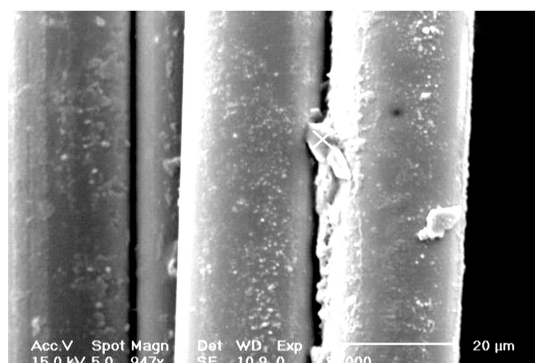


الف) ناحیه‌ی روی رسوب؛

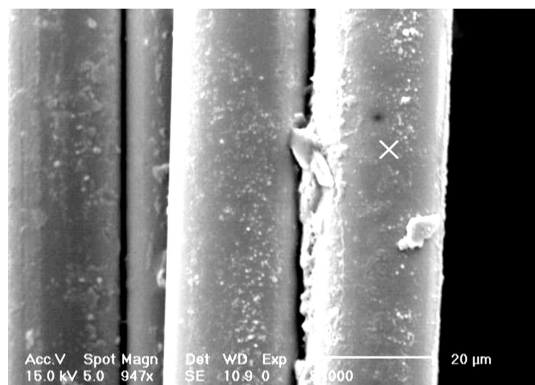


ب) ناحیه‌ی اطراف رسوب.

شکل ۸. تصاویر SEM رسوب بالای آهن در سطح الیاف (۱۹۲ ساعت در اسید).

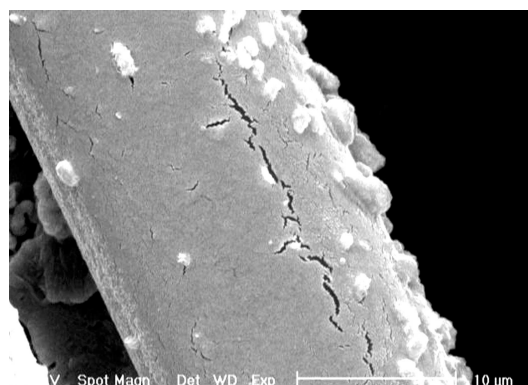


الف) ناحیه‌ی روی رسوب کلسیم؛



ب) ناحیه‌ی اطراف رسوب کلسیم.

شکل ۱۱. تصویر SEM رسوب بالای کلسیم در سطح الیاف (۱۰۰۰ ساعت در اسید).



شکل ۹. تصویر SEM ترک‌های طولی درشت شکل‌گرفته در سطح الیاف (۱۰۰۰ ساعت در اسید).

ملاحظه نمی‌شد. همچنین درصد کلسیم موجود در نمونه‌های خورده‌شده که تحت اولتراسونیک بوده‌اند با دیگر نمونه‌های خورده‌شده تفاوت چندانی پیدا نکرده است. از این رو نتیجه می‌گیریم که یون کلسیم که تحت حمله‌ی اسیدی از سطح شیشه خارج شده بود، روی سطح شیشه نشست نکرده است. با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در اسید، با توجه به سازوکار شکل‌گیری ترک‌های ناشی از چروک‌خوردگی تک‌رشته‌ی شیشه به دلیل سازوکار تخلیه‌ی یونی، میزان ترک‌ها در سطح نمونه‌ها بسیار رشد می‌کند. چنان‌که پیش‌تر بحث شد، عمده‌ی تنش‌های حاصل از چروک‌خوردگی ناشی از تخلیه‌ی یونی الیاف، تنش‌هایی حلقوی‌اند که سبب شکل‌گیری ترک‌های طولی می‌شوند.^[۱۰] در شکل‌های ۹ و ۱۰ تصاویر SEM نمونه‌یی که به مدت ۱۰۰۰

۳. پس از گذشت ۲۰۰ ساعت از زمان غوطه‌وری، اکسید آلومینیوم و کلسیم موجود در نمونه‌های نخ شیشه هریک به اندازه‌ی ۲۱ و ۲۲ درصد وزنی در ساختار شیشه کاهش یافته‌اند، که با توجه به درصد بیشتر اکسید کلسیم موجود در نخ شیشه، این کاهش را می‌توان ناشی از توزیع غیر یکنواخت این عناصر در ساختار شیشه دانست.

۴. با افزایش زمان غوطه‌وری به مدت ۱۹۲ ساعت، تنش‌های ناشی از چروک خوردگی سطح شیشه به دلیل سازوکار تخلیه‌ی یونی الیاف در محیط اسیدی، سبب شکل‌گیری ترک‌های جزئی پراکنده و نامنظمی در نمونه‌ها می‌شود.

۵. با توجه به نتایج آزمایش EDX (شکل ۶)، پس از گذشت ۱۹۲ ساعت از غوطه‌وری نمونه‌ها، درصد کلسیم در نقاط مشخص‌شده کاهش و میزان درصد آهن افزایش یافته است. از آنجا که دو نقطه‌ی مشخص‌شده در شکل ۶ درصد کلسیم برابری دارند، نتیجه می‌گیریم که خروج یون‌های آهن و جایگزینی آن‌ها با هیدروژن موجود در اسید می‌تواند سبب شکل‌گیری ریزترک‌هایی در محل خروج یون‌های آهن در سطح نخ شیشه شود.

۴. نتیجه‌گیری

۱. با افزایش زمان غوطه‌وری نمونه‌های الیاف شیشه در محلول اسید سولفوریک ۵ درصد وزنی، خواص استحکامی الیاف کاهش می‌یابد که این امر به دلیل خروج یون‌های آلومینیوم و کلسیم از ساختار شیشه است.

۲. چون در نمونه‌های الیاف سالم و نمونه‌های الیاف خورده‌شده به مدت ۹۶ ساعت هیچ‌گونه ترک خاصی وجود نداشته، سهم تنش‌های طولی پسماند الیاف در حین فرایند ساخت آن -- که منجر به شکل‌گیری ترک‌های مارپیچ در نخ شیشه می‌شود -- در نمونه‌های آزمایش‌شده بسیار ناچیز است.

منابع (References)

- Price, J.N. and Hull, D. "Effect of matrix toughness on crack propagation during stress corrosion of glass reinforced composites", *Composites Science and Technology*, **28**, pp. 193-210 (1987).
- Price, J.N. and Hull, D. "Propagation of stress corrosion cracks in aligned glass fiber composite materials", *Journal of Materials Science*, **18**, pp. 2798-2810 (1983).
- Kumosa, L.; Armentrout, D. and Kumosa, M. "An evaluation of the critical conditions for the initiation of stress corrosion cracking in unidirectional E-glass/polymer composites", *Composites Science and Technology*, **61**, pp. 615-623 (2001).
- Megel, M.; Kumosa, L.; Ely, T.; Armentrout, D. and Kumosa, M. "Initiation of stress corrosion cracking in unidirectional glass/polymer composite materials", *Composites Science and Technology*, **61**, pp. 231-246 (2001).
- Kumosa, L.; Armentrout, D. and Kumosa, M. "The effect of sandblasting on the initiation of stress corrosion cracking in unidirectional E-glass/polymer composites used in high voltage composite (non-ceramic) insulators", *Composites Science and Technology*, **62**, pp. 1999-2015 (2002).
- Metcalfe, A.G. and Schmitz, G.K. "Mechanisms of stress corrosion in E-glass filaments", *Glass Technology*, **13**, pp. 5-16 (1972).
- Lewis, G.; Bedder, S.W. and Reid, I. "Stress corrosion of glass fibers in acidic environments", *Journal of Materials Science Letters*, **3**, pp. 728-732 (1984).
- Armentrout, D.L.; Kumosa, M. and McQuarrie, T.S. "Boron-free fibers for prevention of acid induced brittle

fracture of composite insulator GRP rods", *IEEE Transactions on Power Delivery*, **18**, pp.684-693 (2003).

- Ehrenstein, G.W. and Spaude, R. "A study of the corrosion resistance of glass fiber reinforced polymers", *Composite Structures*, **2**, pp. 191-200 (1984).
- Qiu, Q. and Kumosa, M. "Corrosion of E-glass fibers in acidic environments", *Composites Science and Technology*, **57**, pp. 497-507 (1997).
- Jones, F.R. and Rock, J.W. "On the mechanism of stress corrosion of E-glass fibers", *Journal of Materials Science Letters*, **2**, pp. 415-418 (1983).
- Das, B.; Tucker B.D. and Watson, J.C. "Acid corrosion analysis of fiber glass", *Journal of Materials Science*, **26**, pp. 6606 (1991).
- Bin, W.; Hailin, C. and Shenhua, S. "Environmental resistance and mechanical performance of basalt and glass fibers", *Materials Science and Engineering A* **527**, pp. 4708-4715 (2010).
- Metcalfe, A.G.; Gulden, M.E. and Schmitz, G.K. "Spontaneous cracking of glass filaments", *Glass Technology*, **12**, pp. 15 (1971).
- Farshad, M. and Necola, A. "Effect of aqueous environment on the long-term behavior of glass fiber-reinforced plastics pipes", *Polymer Testing*, **23**, pp. 517-521 (2004).
- Kumosa, L.; Kumosa, M. and Armentrout, D. "Resistance to stress corrosion cracking of unidirectional ECR-glass/polymer composites for high voltage composite insulator applications", *Composites, Part A*, **34**, pp. 1-15 (2003).
- Ramachandran, B.E.; Pai, B.C. and Balasubramanian, N. "Studies on the acid resistance of E-glass", *Journal Am. Ceram. Soc.*, **63**, pp. 1 (1980).

A STUDY ON THE STRENGTH BEHAVIOR AND CRACK FORMATION MECHANISM IN E-GLASS FIBER UNDER CORROSION CONDITIONS

M. M. Shokrieh*

shokrieh@iust.ac.ir

V. Nasir

nasir@mecheng.iust.ac.ir

School of Mechanical Engineering
Iran University of Science and Technology

Sharif Mechanical Engineering Journal
Volume 28, Issue 3, Page 101-107, Research Note

© Sharif University of Technology

Abstract

In this study, the strength behavior and crack formation mechanisms of E-glass fiber exposed to a sulfuric acid environment for different immersion times were investigated. In order to study strength degradation, E-glass fibers were immersed in sulfuric acid. The strength reduction, stiffness and fracture strain of fibers versus immersion times was studied. The corrosion mechanism of E-glass fiber exposed to acid was examined by a quantitative X-Ray Fluorescence (XRF) method. The results showed that the corrosion of E-glass fiber was accompanied by removal of Al, Ca and Fe ions from the fibers. Moreover, intact and degraded fibers were examined by Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive x-ray Microanalysis (EDX) methods to

show the relation between the reaction of E-glass fiber elements and the acid environment. The ion-depletion-depth model was used to study the fracture process. The results showed that by increasing the immersion time in acid, the spiral stress, induced due to the shrinkage of the E-glass fiber surface, caused axial cracks in the fibers. Different points of the fibers in which cracks were generated were examined by the EDX method. The results were used to explain the role of Al, Ca and Fe ions in the creation of surface cracks on E-glass fibers subjected to sulfuric acid for different immersion times. By increasing the immersion time of the glass fiber in sulfuric acid, the magnitude of strength of the glass fiber was reduced. Strength degradation was caused by depletion of Al and Ca ions of the glass fiber. Moreover, this degradation depends on fiber fabrication, type and concentration of acid, and immersion time. After 192 h exposure time, based on the results of EDX, it could be seen that the depletion of Fe ions and their replacement with the hydrogen of acid caused micro-crack initiation on the glass fiber surface, where Fe ions were leached out. According to the ion-depletion-depth-model, by increasing immersion time, the crack formation mechanism was caused by the ion depletion of the E-glass fiber.

Key Words: glass fibers, stress corrosion, ion-depletion-depth model, crack, sulfuric acid.

* corresponding author

Received 12 September 2010; received in revised form 24 May 2011; accepted 25 July 2011.