

KOROZJA NAPRĘŻENIOWA W KOMPOZYTACH EPOKSYDOWO- SZKLANYCH MONITOROWANA PRZY ZASTOSOWANIU EMISJI AKUSTYCZNEJ

Streszczenie

W budownictwie najczęściej używane są kompozyty z matrycą polimerową wypełnioną włóknami szklanymi, węglowymi, grafitowymi, polipropylenowymi oraz kevlarowymi. Szersze zastosowanie tych materiałów jest jednak ograniczone ze względu na brak dokładnej wiedzy o ich właściwościach i zachowaniu w różnych warunkach ekspozycji i pod różnym typem obciążenia. W literaturze powszechnie istnieje opinia, że kompozyty włókniste na bazie żywic polimerowych są odporne na działanie środowiska zasadowego i kwasowego, co w przypadku uwzględnienia obciążenia tych kompozytów nie jest prawdą. Kompozyty te w wyniku obciążenia mogą ulegać korozji naprężeniowej lub erozji, co powoduje zmniejszenie ich wytrzymałości, a w konsekwencji pękanie. Stosując metodę emisji akustycznej istnieje możliwość wykrywania i śledzenia procesów korozyjnych w kompozytach na bazie żywic epoksydowych i włókien szklanych, co jest niezmiernie ważne dla bezpieczeństwa użytkowanych konstrukcji.

WSTĘP

Kompozyty wzmocnione włóknami ciągłymi są stosowane od wielu lat w lotnictwie, przemyśle zbrojeniowym i chemicznym. W ostatniej dekadzie nastąpił gwałtowny wzrost wykorzystania materiałów kompozytowych w budownictwie. Są one stosowane zarówno, jako materiał wzmacniający oraz jako samodzielne elementy konstrukcyjne. Tendencja ta jest obecnie intensywnie rozwijana w wielu krajach na całym świecie [1], [2], [3].

W kompozytach stosowanych w branży budowlanej, matryce polimerowe (żywice epoksydowe, poliestrowe, fenolowe) są najczęściej wypełnione włóknami szklanymi, węglowymi, grafitowymi, polipropylenowymi, bazaltowymi lub kevlarowymi [4], [5], [6], [7] [8]. Jednakże, należy zauważyć, że szersze zastosowanie kompozytów jest ograniczone ze względu na brak dokładnej wiedzy o ich trwałości i zmiennych właściwościach mechanicznych w różnych warunkach eksploatacji [9], [10].

Na ogół, wybór odpowiedniego zestawu składników kompozytu zależy od aktualnych warunków pracy i wymagań wytrzymałościowych. W związku z tym, uważa się za istotne uzyskanie praktycznej wiedzy o długotrwałej przydatności kompozytów w warunkach ciągłego obciążenia mechanicznego i środowiska agresywnego [2], [3], [4], [5], [6].

Praca w środowisku zasadowym bądź kwasowym pod obciążeniem może mieć znaczny wpływ na trwałość i nośność kompozytów epoksydowo-szklanych. Mogą one ulegać korozji naprężeniowej i wynikającemu z pęknięć zmniejszeniu wytrzymałości kompozytu [11], [12], [13], [14]. Niewystarczająca informacja o naprężeniu korozyjnym takich włókien w aktywnych chemicznie środowiskach jest przeszkodą do szerokiego korzystania z kompozytów z włókna szklanego w budownictwie [15], [16], [17], [18].

Dla kompozytów stosowanych w tej branży, najważniejsze właściwości mechaniczne zależą, w przeważającej mierze, od rodzaju i ilości włókien, sposobu zbrojenia, rodzaju i właściwości matrycy, metod wytwarzania i metody utwardzania [19], [20], [21], [22].

Ze względu na zastosowanie materiałów kompozytowych, jako nowych elementów konstrukcyjnych, w naprawie elementów uszkodzonych podczas eksploatacji oraz we wzmacnianych elementach konstrukcyjnych, których nośność powinna zostać zwiększona z powodu większych obciążeń eksploatacyjnych, bardzo ważne jest,

aby wiedzieć, czy ich nośność nie jest uległa zmniejszeniu z powodu korozji kompozytu.

W kompozytach polimerowych z reguły, wytrzymałość jest mniejsza od zakładanej z powodu zbyt dużej ilości mikrowad (pory) i zbyt słabego wiązania pomiędzy włóknami a matrycą. Stopień wadliwości produktu zależy przeważnie od metody wytwarzania.

W kompozytach zbrojonych jednokierunkowo, wytrzymałość na rozciąganie zależy głównie od kierunku ułożenia włókien, podczas gdy wytrzymałość na zginanie, ściskanie, ścinanie oraz odporność na pękanie w kompozytach o różnych typach zbrojenia zależy zasadniczo od własności żywic oraz włókien.

W tej pracy została przedstawiona metoda pozwalająca określić początek i intensywność pęknięcia korozyjnego włókien w elemencie kompozytowym poddanym obciążeniu [14]. Jest to istotne dla funkcjonowania konstrukcji z punktu widzenia bezpiecznej eksploatacji i możliwości diagnostycznych.

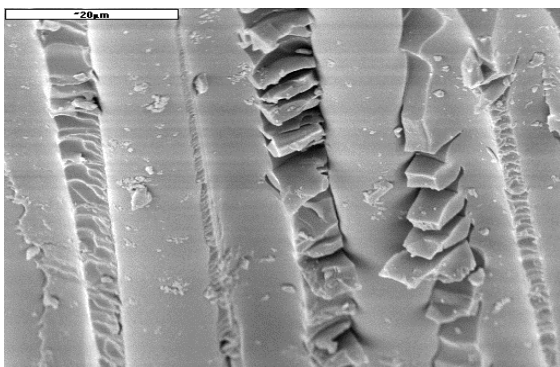
1. WPŁYW KOROZJI NA ZMIANĘ PODATNOŚCI KOMPOZYTÓW EPOKSYDOWO-SZKLANYCH

Badaniom poddano kompozyt na bazie włókien szklanych typu E i żywicy epoksydowej o napełnieniu na poziomie 72%. Moduł Younga badanego kompozytu wynosił ok. 42 GPa. Badania wykonano na próbkach rozciąganych o wymiarach 1,5x20x200 mm.

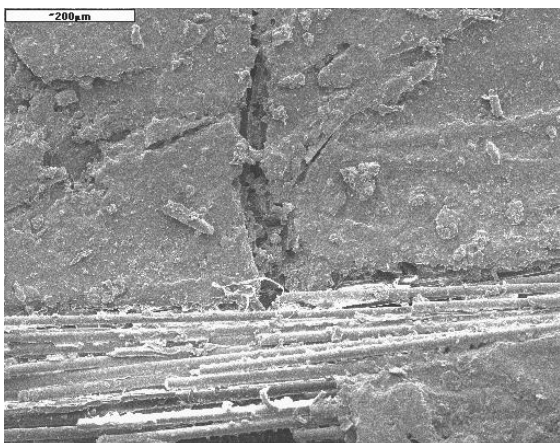
Wyniki obserwacji mikroskopowej korozyjnych pęknięć polimerowego kompozytu wzmocnionego równolegle ułożonymi włóknami szklanymi typu E pod wpływem jednoosiowego naprężenia w roztworze wodorotlenku wapnia $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o wartości pH w zakresie od 8 do 12 i w 1N kwasie solnym HCl przedstawiono na rysunkach 1-4.

Wysokie obciążenie powoduje pękanie matrycy (prostopadle do kierunku wzmocnienia), które w związku z tym ułatwia przepływ roztworu przez kompozyt (Rys. 1) albo kruszenie żywicy i odsłonięcie włókien. Oba zjawiska powodują utratę ochrony włókna zapewnianej przez matrycę.

Ponieważ coraz więcej włókien może być odsłonięte na skutek pęknięcia matrycy, proces penetracji środowiska korozyjnego w materiał pogłębia się, co powoduje wzrost pęknięć w kierunku poprzecznym do zbrojenia (Rys. 2A) oraz zerwanie ciągłości włókien i całego kompozytu.



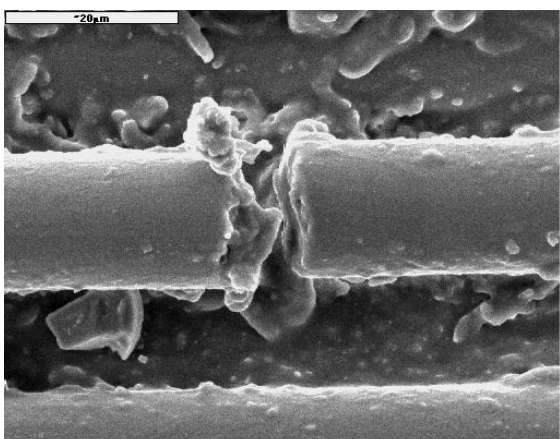
Rys. 1. Pęknięcia osnowy spowodowane wysokim obciążeniem



Rys. 2A. Pogłębione pęknięcia wynikające z dalszej penetracji roztworu w kompozyt

W wyniku wnikania alkaliów do przekroju kompozytu, włókna tworzące zbrojenie ulegają stopniowej degradacji i w końcu łamią się ze względu na korozję naprężeniową [13]. Rysunek 2B przedstawia powierzchnię pęknięcia kompozytu będącą skutkiem obciążenia i działania $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w środowisku o pH około 12.

Sedymentacja, która pojawia się na powierzchni połamanych włókien prawdopodobnie jest produktem reakcji alkaliów z krzemem zawartym we włóknach.

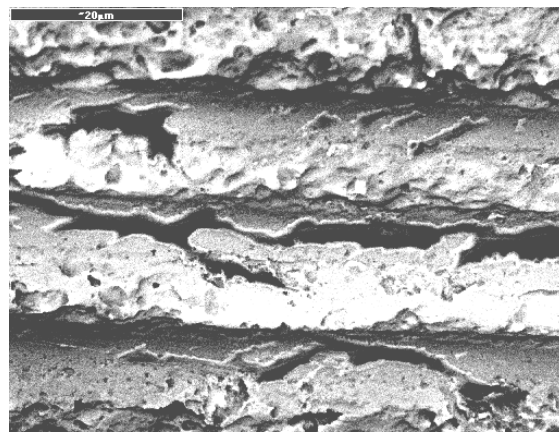


Rys. 2B. Powierzchnia pęknięcia kompozytu

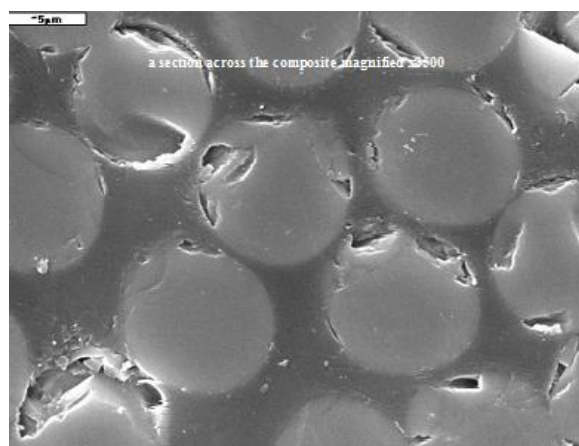
Wpływ środowiska alkalicznego o stężeniu pH 8 jest inny. Na powierzchni badanych próbek pojawiają się duże ilości skośnych szczelin. Po powiększeniu (Rys. 3) zaobserwować można, że są to zagłębienia, które pojawiły się na skutek korozji włókien

i odspojenia się żywicy. Wgłębienia na powierzchni zbrojenia odpowiadają sposobowi niszczenia pojedynczych włókien.

Stożek stężenia roztworu i poziom obciążenia mogą przyspieszyć lub spowolnić proces korozyjnego pęknięcia.



Rys. 3. Powiększony element ze wgłębieniami korozyjnymi



Rys. 4. Przekrój poprzeczny elementu z wgłębieniami korozyjnymi na powierzchni włókien

Widok przekroju poprzecznego badanego kompozytu (Rys. 4) wskazuje, że 1 N kwas solny HCl spowodował wystąpienie dużej ilości ubytków korozyjnych na powierzchni włókien. Ponadto widoczne jest oddzielenie włókien od matrycy. Umożliwia to przenikanie roztworu w głąb kompozytu. Powierzchniowa korozja włókien występuje najczęściej na styku matrycy i włókien. W miejscu pęknięcia żywicy, 1 N kwas solny HCl powoduje znaczne ubytki na powierzchni włókien zmniejszając ich powierzchnię a tym samym wytrzymałość i odporność na pęknięcie.

Jak widać, podczas badania wpływu korozji naprężeniowej na zachowanie się kompozytu epoksydowo-szklanego, można zaobserwować trzy mechanizmy uszkodzenia:

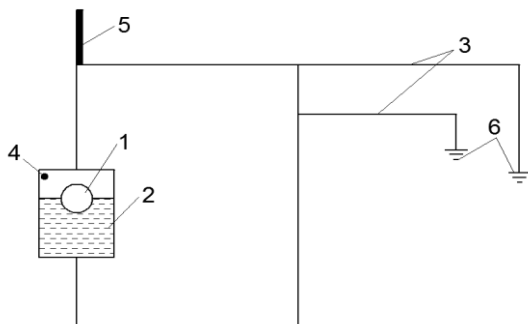
- spękanie żywicy,
- erozję (zmniejszenie powierzchni czynnej) włókien,
- pęknięcie włókien.

Proces uszkodzeń można generalnie zaobserwować dopiero w testach laboratoryjnych pod mikroskopem scaningowym, co utrudnia lub nawet uniemożliwia diagnostykę konstrukcji pracujących w warunkach rzeczywistych. Dlatego też tak istotnym problemem jest znalezienie metody NDT, która pozwalałaby na wykrywanie, lokalizowanie i śledzenie zachodzących procesów destrukcyjnych w użytkowanych konstrukcjach z kompozytu. Taką metodą

może być technika emisji akustycznej. Przykład jej zastosowania zostanie omówiony w dalszej części artykułu.

2. POMIAR I OCENA INTENSYWNOŚCI KOROZYJNEGO PĘKANIA KOMPOZYTU EPOKSYDOWO-SZKLANEGO PRZY ZASTOSOWANIU METODY EMISJI AKUSTYCZNEJ

Test quasistatyczny przeprowadzono przy użyciu maszyny do badania pełzania przedstawionej na rys. 5. Zastosowanie tego układu umożliwiło uzyskanie stałej wartości obciążenia w trakcie całej próby oddziaływania środowiska na kompozyt.



Rys. 5. Schemat maszyny do prób rozciągania

Układ składał się z zestawu dźwigni (3), próbki typu NOL (1) zanurzonej w naczyniu zawierającym roztwór $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2). Na powierzchni próbki został zamocowany szerokopasmowy czujnik emisji akustycznej (4). Czujnik do pomiaru wydłużenia "Peltron" został umieszczony na początku ramienia dźwigni (5). Cały system został wyposażony w zestaw ciężarków (6). Do pomiarów wykorzystano dwukanałowy procesor emisji akustycznej MISTRAS 2001 wraz z oprogramowaniem, czujnik szerokopasmowy o zakresie pomiarowym 100 – 1200 kHz oraz przedwzmacniacz o wzmacnieniu 40 dB.

Zastosowano próbki typu NOL w kształcie pierścienia o średnicy wewnętrznej 42,25 mm i grubości ścianki 5,5 mm, z udziałem włókien o objętości $V_1 = 0,50$. Średnia siła niszcząca kompozyt wynosiła $P_n = 10$ kN. Moduły Younga dla próbki oszacowano na poziomie $E_1 = 37$ GPa. Wstępne pomiary akustyczne zostały przeprowadzone przy dwóch poziomach obciążenia równego 0,5Pn i 0,7Pn w roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dla dwóch poziomów stężeń pH 8 i pH 12. Ich wyniki zostały przedstawione na rys. 6A i 6B, gdzie Δl oznacza przemieszczenie a EA wskazują sumę zdarzeń akustycznych.

Można zauważyć, że nagłemu wzrostowi sumy zdarzeń podczas obciążenia towarzyszy wzrost przemieszczenia połączony z pękaniem pojedynczych włókien kompozytu i wzrost naprężenia w badanej próbce. Wykresy pokazują, że zmiany cech kompozytu są w tym przypadku procesem dyskretnym i występują w sposób gwałtowny, co jest charakterystyczne dla materiałów kruchych.

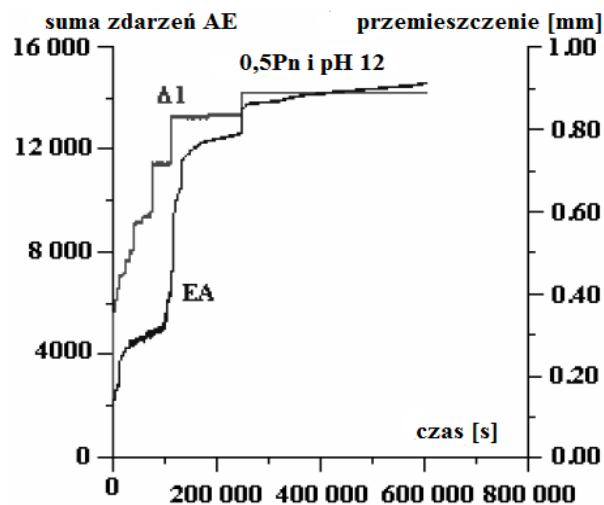
Jeżeli zmiana wydłużenia następuje w sposób stabilny to ilość sygnałów AE nie wzrasta gwałtownie. Wynika z tego fakt, że przyrosty sygnałów emisji i przemieszczenia są ze sobą połączone.

Można zauważyć (Rys. 6A), że przy 0,5Pn, w pierwszym etapie pracy kompozytu wzrost sygnałów EA i przemieszczenia jest ciągły i liniowy. Wraz ze wzrostem czasu oddziaływania roztworu i siły proces zaczyna przebiegać skokowo, choć intensywność tego procesu nie jest duża.

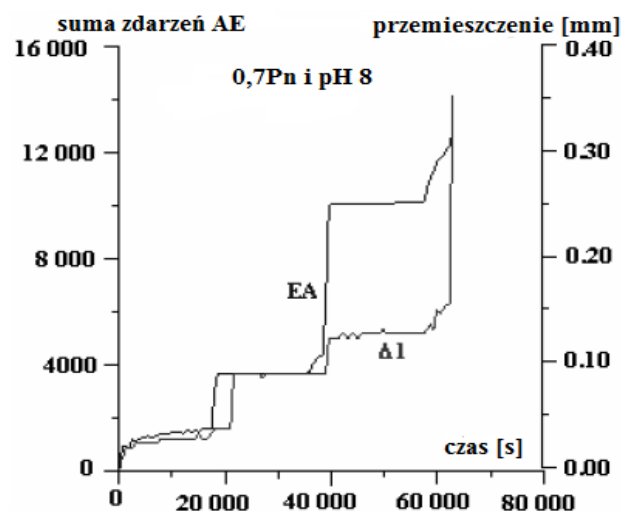
Na poziomie obciążenia kompozytu 0,7Pn proces korozji naprężeniowej, patrząc zarówno na wykres przemieszczenia i sygna-

łów EA, jest nieliniowy, nieciągły i skoki zmian rejestrowanych parametrów są wyraźnie widoczne.

Pozwala to na stwierdzenia, że analizując sumę sygnałów EA możliwe jest dokonanie oceny postępu rozwoju procesów destrukcyjnych w kompozycie w wyniku jednoczesnego oddziaływania obciążenia i czynnika korozyjnego.



Rys. 6A. Wyniki wstępnych testów akustycznych dla obciążenia 0,5Pn w roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o pH 12



Rys. 6B. Wyniki wstępnych testów akustycznych dla obciążenia 0,7Pn w roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o pH 8

3. WNIOSKI I UWAGI KOŃCOWE

Na podstawie analizy uzyskanych wyników mogą być określone następujące wnioski:

- pęknięcie korozyjne zbrojenia kompozytu występuje zarówno w kwasowym i zasadowym środowisku,
- przy wykorzystaniu metody emisji akustycznej, można zidentyfikować różne mechanizmy pęknięcia,
- można wykrywać natężenie procesu pęknięcia,
- udowodniono pełną przydatność metody emisji akustycznej w celu określenia początku pęknięcia korozyjnego i śledzenia rozwoju pęknięć powodujących zniszczenie zbrojenia kompozytu,
- proces niszczenia korozyjnego jest najszybszy w zasadowym środowisku o pH 8; występują wtedy za-

głębienia w głąb struktury włókien, które prawdopodobnie powodują ługowanie z jonami Ca^{2+} , Mg^{2+} i Na^+ ,

- brak korozji zanotowano w nieobciążonej wiązce włókien narażonych na długotrwały wpływ środowiska zasadowego $\text{Ca}(\text{OH})_2$, co odzwierciedla silny wpływ obciążenia na naprężenia korozyjne.

Pęknięcie spowodowane korozją jest bardzo niebezpieczne pod względem wykorzystania konstrukcji wzmocnionych kompozytem, ponieważ proces nie jest wyczuwalny bez specjalnych testów. Korozja ma istotny wpływ na elementy wzmacniające w dwojaki sposób:

- pękający kompozyt zwiększa podatność, co zmniejsza efekt wzmacniający;
- ze względu na korozyjne pęknięcia cały kompozyt ulega destrukcji.

W związku z tym, w przypadku uszkodzenia tego rodzaju, zastosowanie emisji akustycznej jest bardzo przydatnym narzędziem w celu określenia stopnia degradacji elementu wzmacniającego.

BIBLIOGRAFIA

1. B. Benmokrane, Durability of FRP Composites for Civil Infrastructure Applications, Durability of Materials and Structures in Building and Civil Engineering. 2006, Dunbeath, Caithness: Whittles Publishing. pp. 300-343
2. fib. "FRP reinforcement in RC structures", Fédération International du Béton, fib Task Group 9.3, fib Bulletin 40, Lausanne, Switzerland, September 2007, 147pp (2007)
3. M.M. Rafi, A. Nadjai, F. Ali and D. Talamona, Aspects of behaviour of CFRP reinforced concrete beams in bending, Constr.Build.Mater., 2008, 22, pp.277-285
4. A. S. Debaiky, M. F. Green, and B. B. Hope, Long-Term Monitoring of Carbon Fiber-Reinforced Polymer-Wrapped Reinforced Concrete Columns Under Severe Environment, ACI Structural Journal, 2006, 103(6), pp.865-873
5. A. S. Debaiky, G. Nkurunziza, B. Benmokrane and P. Cousin, Residual Tensile Properties of GFRP Reinforcing Bars after Loading in Severe Environments, Journal of Composites for Construction, 2006, 10(5), pp.370-380
6. H. Kawada, A. Kobiki, J. Koyanagi and A. Hosoi, Long-Term Durability of Polymer Matrix Composites Under Hostile Environments, Materials Science and Engineering, 2005, 412(1-2), pp.159-164
7. A. Mufti, M. Onofrei, B. Benmokrane, N. Banthia, M. Boulfiza, J. Newhook, B. Bakht, G.Tadros and P. Brett, Durability of GFRP Reinforced Concrete in Field Structures, 7th International Symposium on Fiber Reinforced Polymer Reinforcement for Reinforced Concrete Structures (FRPRCS-7), New Orleans, Louisiana, USA, 2005
8. B. C. Ray, Effects of Changing Environment and Loading Speed on Mechanical Behavior of FRP Composites, Reinforced Plastics and Composites, 2006, 25(12), pp.1227-1240
9. T. J. Myers, H. K. Kytömaa, T. R. Smit, Environmental stress-corrosion cracking of fiberglass: lessons learned from failures in the chemical industry, Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(3), pp.695-704
10. A. Mortensen, Concise encycloped of COMPOSITE MATERIALS, Second edition, 2007, ISBN-13: 978-0-08-045126-8
11. G. Świt, Durability of composite GRP under stress corrosion by acoustic emission, DURACOSYS'02, ed. A.A. BALKEMA PUBLISHERS, TOKYO, 2002, pp.11-18
12. G. Świt, Evaluation of compliance change in concrete beams reinforced by GRP using AE, Journal of Materials in Civil Engineering, American Society of Civil Engineering, Vol.16, No 5, USA, 2004, pp.414-419
13. G. Świt, Durability of stressed E glass fibre in alkaline medium, Recent Development in Durability Analysis of Composite Systems, Proceedings 4th International Conference DURACOSYS'99, ed. A.A. BALKEMA PUBLISHERS, Rotterdam, 2000, pp.473-476, ISBN 9058091031
14. T. J. Myers, H. K. Kytömaa, T. R. Smit: Environmental stress-corrosion cracking of fiberglass: Lessons learned from failures in the chemical industry, Journal of Hazardous Materials Volume 142, Issue 3, 11 April 2007, pp. 695-704
15. F. Micelli, A. Nanni, Durability of FRP rods for concrete structures, Construction and Building Materials, 2004, 18, pp.491-503
16. L. Kumosa, M. Kumosa and D. Armentrout, Resistance to stress corrosion cracking of unidirectional ECR-glass/polymer composites for high voltage composite insulator applications, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, Vol. 34, Issue 1, pp.1-15
17. A. Khennane, R. E. Melchers, A Meso-scale finite element model for environmental stress corrosion of GFRP. Proceedings of The Fourth Australasian Congress on Applied Mechanics, 2005; pp.573-578
18. A. Khennane, R. E. Melchers, Durability of glass polymer composites subject to stress corrosion. ASCE Journal of Composite for Construction, 2003, 07, pp. 10-117.
19. A. Mortensen, Concise encycloped of COMPOSITE MATERIALS, Second edition, 2007, ISBN-13: 978-0-08-045126-8
20. H. Sekine, P. W. R. Beaumont, Stress-Corrosion Cracking in Unidirectional GFRP Composites, Key Engineering Materials, 2010, Vol. 430, pp. 101-113
21. K. Imielińska, Environmental stress cracking in e-glass and aramid/glass epoxy composites, Kompozyty, 2006, Vol. 6, nr 4, pp. 19-23
22. T. H. Almusallam and Y. A. Al-Salloum, Y. A., Durability of GFRP Rebars in Concrete Beams under Sustained Loads at Severe Environments, Journal of Composite Materials, 2006, 40(7), pp.623-637

STRESS CORROSION OF EPOXY-GLASS COMPOSITES

Abstract

In the construction industry the most commonly used polymer matrix composites filled with fiberglass, carbon, graphite, polypropylene and Kevlar filaments. Wider application of these materials is however limited due to the lack of precise knowledge of their properties and behavior under different conditions of exposure and at different type of load. The literature generally there is a perception that fibrous composites based on polymer resins are resistant to alkaline and acidic environment, which in case the burden of these composites is not true. These composites as a result of the load can undergo stress corrosion or erosion, which reduces their strength, and consequently cracking.

Autorzy:

dr hab. inż. **Grzegorz Świt** – Politechnika Świętokrzyska w Kielcach
mgr inż. **Anna Adamczak** – Politechnika Świętokrzyska w Kielcach