

An Estimation of Longitudinal Strength Reduction of Unidirectional E-glass/Epoxy Composite Exposed to Sulfuric Acid Using a Micromechanics Model

Mahmood Mehrdad Shokrieh* and Vahid Nasir

Composites Research Laboratory, Center of Excellence in Experimental Solid Mechanics and Dynamics, School of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology,
P.O. Box: 16846-13114, Tehran, Iran

Received 17 June 2011, accepted 19 June 2012

ABSTRACT

A new model is proposed in this research to calculate the longitudinal strength of unidirectional E-glass reinforced polymer composites exposed to sulfuric acid environment, using a micromechanics model. In the proposed method, it is assumed that the residual strength of the degraded composites under acidic environment can be calculated by knowing the degraded strength properties of the constituent materials. In order to measure the properties of the degraded epoxy resins and E-glass fibers, corrosion tests are performed on them when exposed to 5% sulfuric acid for different immersion times. Acid penetration in composites is a time consuming phenomenon. Thus, before the acid reaches to inside region of composites, the degraded composites cross-section can be divided to two regions, namely intact and degraded regions. In this stage, a simple model is suggested to estimate the acid penetration depth in the degraded composites. Based on the corrosion mechanisms of glass fibers, the energy dispersive x-ray microanalysis (EDX) results of different points of composites cross-section are used to estimate the acid penetration depth in composites. Both the acid penetration depth model and micromechanics model are used to calculate the longitudinal strength of intact and degraded regions for different immersion times. Thus, the longitudinal strength of degraded composites can be calculated. Moreover, some similar unidirectional E-glass/ epoxy composites exposed to sulfuric acid for different immersion times are tested to measure the longitudinal strength of them. The theoretical results are in good agreements with those experimentally measured.

Keywords:

glass/epoxy composite,
stress corrosion,
micromechanical model,
acid penetration depth
model,
sulfuric acid

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shokrieh@iust.ac.ir

تخمین کاهش استحکام طولی کامپوزیت تک‌جهتی شیشه-اپوکسی غوطه‌ور در سولفوریک اسید با استفاده از نظریه میکرومکانیک

محمود مهرداد شکریه*، وحید نصیر

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مکانیک، قطب علمی مکانیک جامدات تجربی و دینامیک،
آزمایشگاه تحقیقاتی کامپوزیت، صندوق پستی ۱۳۱۱۴-۱۶۸۴۶

دریافت: ۹۰/۳/۲۷، پذیرش: ۹۱/۳/۳۰

چکیده

در پژوهش حاضر، روشی جدید برای محاسبه استحکام طولی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری تک‌جهتی در شرایط خوردگی در محیط سولفوریک اسید ارائه شده است. بر این اساس، از نظریه میکرومکانیک برای محاسبه استحکام طولی کامپوزیت‌های تک‌جهتی استفاده شد. در روش مزبور فرض بر این است که می‌توان مطابق رفتار کامپوزیت سالم، برای تخمین استحکام طولی کامپوزیت‌های تک‌جهتی زمینه پلیمری، با اعمال خواص تضعیف‌شده الیاف و رزین در محیط اسیدی، استحکام ناحیه تخریب شده را به دست آورد. از این رو، آزمون‌های خوردگی روی رزین اپوکسی و الیاف شیشه انجام شد و رفتار استحکامی آنها در محیط سولفوریک اسید ۵ درصد وزنی بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید به دست آمد. از آنجا که اسید با گذشت زمان در کامپوزیت نفوذ می‌کند، سطح مقطع کامپوزیت به ناحیه تخریب‌شده با اسید و ناحیه سالم تقسیم شد. سپس، مدلی برای تخمین مقدار نفوذ اسید در ضخامت کامپوزیت ارائه شد. مدل مزبور با تجزیه عنصری نقاط مختلفی از سطح مقطع کامپوزیت و بر مبنای سازوکار خوردگی نخ شیشه و تبادل عناصر موجود میان نخ شیشه و محیط اسیدی ارائه شده است. بدین منظور، از نتایج سازوکار خوردگی الیاف شیشه در محیط سولفوریک اسید استفاده شد. سپس، با استفاده از مدل عمق نفوذ اسید و استفاده از معادلات میکرومکانیک، استحکام نواحی تخریب‌شده و سالم برای زمان‌های مختلفی از غوطه‌وری در اسید محاسبه شد. نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از آزمون استحکام طولی نمونه‌های مشابه کامپوزیت در شرایط خوردگی مقایسه شد تا صحت مدل و نتایج به دست آمده از آن سنجیده شود. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد، با داشتن خواص الیاف و رزین تخریب‌شده، می‌توان با استفاده از نظریه میکرومکانیک استحکام کامپوزیت قرار گرفته در محیط اسیدی را پیش‌بینی کرد. با توجه به فرایند پیچیده آزمون خوردگی، نتایج به دست آمده با نتایج حاصل از آزمون هم‌خوانی خوبی دارد.

واژه‌های کلیدی

کامپوزیت شیشه-اپوکسی،
خوردگی تنشی،
مدل میکرومکانیک،
مدل عمق نفوذ اسید،
سولفوریک اسید

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
shokrieh@iust.ac.ir

مقدمه

کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف شیشه در بسیاری از صنایع از جمله صنایع الکتریکی و شیمیایی کاربرد دارند. امروزه در ساخت مفره‌ها در خطوط انتقال نیرو [۷-۱]، ساخت لوله‌ها و مخازن نگه‌دارنده مواد شیمیایی [۸-۱۱] و ساخت شبکه‌های مورد استفاده در صنایع شیمیایی [۱۲] از کامپوزیت‌های پلیمری با الیاف شیشه استفاده می‌شود. اما، این مواد در محیط‌های اسید زیر بار مکانیکی بسیار کمتر از بار نهایی دچار شکست و تخریب فاجعه‌آمیز می‌شوند. علت این پدیده خوردگی تنش است که سبب افت استحکام شدید در کامپوزیت می‌شود. انتخاب نوع الیاف و رزین به کار رفته در فرایند ساخت کامپوزیت، دمای محیط، شرایط فرایند ساخت، نوع بارگذاری و نوع و غلظت محیط اسید اثر بسزایی بر رفتار خوردگی تنش کامپوزیت دارد. در طول سه دهه اخیر پژوهش‌های گسترده‌ای به منظور شناخت پارامترهای اثرگذار در خوردگی تنش کامپوزیت‌های الیاف شیشه انجام شده است. در برخی از پژوهش‌های انجام شده شرایط رشد ترک بر نمونه‌های مود I ترک با ضریب ثابت K_I در شرایط خوردگی بررسی شده است [۲۳-۳، ۱۵]. در اکثر این پژوهش‌ها از دستگاه آزمایش گسیل فراصوتی برای تخمین رخدادهای ترک استفاده شده و رابطه میان سرعت رشد ترک و ضریب شدت تنش در نوک ترک در شرایط خوردگی بررسی شده است. اثر پارامترهایی چون دمای محیط اسیدی و چقرمگی ماتریس در رشد ترک ناشی از خوردگی تنش نیز بررسی شده است [۱۵، ۱۶]. Ely و همکاران [۳] در پژوهش خود بیان کرده‌اند، با وجود مزایای استفاده از هندسه K_I ثابت، این هندسه نمی‌تواند پیچیدگی‌های شکست ترد در مفره‌های کامپوزیتی را بررسی کند. آنها علت این موضوع را سرعت غیرثابت رشد ترک در شرایط خوردگی دانسته‌اند که با فرض استفاده از هندسه K_I ثابت در تناقض است. برای بررسی شکست ترد مفره‌های کامپوزیتی در شرایط خوردگی، پژوهش‌های متنوعی روی خوردگی تنش میله‌های کامپوزیتی با الیاف تک‌جهتی شیشه انجام شده است [۲۴-۶، ۲، ۴، ۱]. در این پژوهش‌ها، میله‌های پولترود شده کامپوزیتی با الیاف شیشه تک‌جهتی و رزین‌های مختلفی مانند اپوکسی، پلی‌استر و وینیل استر در شرایط بدون بار و بار مکانیکی در آزمون خوردگی قرار گرفتند. Megel و همکاران [۴] در پژوهش خود بیان کردند، فرایند خوردگی تنش در کامپوزیت‌های تک‌جهتی را می‌توان به سه مرحله شکل‌گیری ترک، رشد ترک زیر بحرانی و رشد پایدار ترک تقسیم کرد. در بسیاری از این پژوهش‌ها [۶-۴، ۲، ۱]، از دستگاه گسیل فراصوتی برای تشخیص مقدار و محل شکل‌گیری ترک استفاده شده است. نشان داده شده است که تعداد سیگنال‌های

تولید شده دستگاه گسیل فراصوتی طی مراحل شکل‌گیری و رشد زیر بحرانی ترک، تابع خطی از زمان است و به‌عنوان معیاری برای مقدار تخریب سازه در شرایط خوردگی تنش به کار می‌رود. در پژوهش‌ها روی خوردگی تنش مفره‌های کامپوزیتی اثرهایی چون نوع رزین به کار رفته در کامپوزیت، اثر عملیات پاشش شن و نقش استفاده از الیاف ECR به جای الیاف شیشه E بررسی شده است. اما، نتایج اکثر پژوهش‌ها مقایسه‌ای بوده است. بدین ترتیب که با استفاده از سیگنال‌های خروجی دستگاه گسیل فراصوتی، مقاومت در برابر خوردگی تنش کامپوزیت با رزین‌های مختلف مقایسه و بیان شد که کامپوزیت با رزین وینیل استر بیشترین مقاومت را در برابر خوردگی تنش دارد [۴، ۱].

Hogg و همکاران [۹، ۱۰] و Farshad و Necola [۸، ۱۱] خوردگی کرنشی لوله‌های کامپوزیتی را بررسی کردند. برای این بررسی از دو حالت آزمون بارگذاری و جابه‌جایی ثابت استفاده می‌شود. Hogg [۱۰] بیان کرد، فرایند خوردگی کرنشی و تنش لوله‌های GRP مشابه است. اما، زمان تخریب در حالت بارگذاری ثابت، کوتاه‌تر از حالت جابه‌جایی ثابت است. از دیگر پژوهش‌های صنعتی در زمینه تخریب ناشی از خوردگی تنش می‌توان به رفتار شبکه‌ها و مخازن کامپوزیتی در صنایع شیمیایی اشاره کرد [۱۲]. اکثر پژوهش‌ها روی نمونه‌های کامپوزیتی، با استفاده از آزمون‌های گسیل فراصوتی انجام شده است و آثار پارامترهای مختلف یا اثرگذار بر سرعت رشد ترک در فرایند خوردگی مقایسه کیفی شدند. یکی از پارامترهای اساسی برای طراحی سازه‌های کامپوزیتی در شرایط خوردگی، تغییر استحکام طولی کامپوزیت با گذشت زمان در محیط اسیدی است. Spaude و Ehrenstein [۲۲] تغییرات استحکام کامپوزیت شیشه با رزین پلی‌استر را در محیط سولفوریک اسید بدون وجود بار مکانیکی بررسی کرده‌اند. آنها علت شکل‌گیری ترک در کامپوزیت را ناشی از تنش‌های پسماند فرایند ساخت دانسته‌اند [۲۳]. تغییرات استحکام طولی کامپوزیت پارامتری اساسی برای طراحی سازه‌ها در شرایط خوردگی تنش است که تاکنون مطالعات کمی در این باره انجام شده است. نتایج ارائه شده توسط Spaude و Ehrenstein نیز فقط برای یک حالت خاص و به طور تجربی است.

به طور کلی، نتایج این پژوهش‌ها نمی‌تواند سهم رزین، تنش‌های پسماند فرایند پخت یا درصد حجمی الیاف را به‌طور دقیق نشان دهد. این موضوع سبب روی آوردن به آزمون‌های مختلف و پرهزینه در مسائل خوردگی تنش می‌شود. اما، نمی‌توان به‌طور کمی نقش تغییرات خواص استحکامی الیاف یا رزین، درصد حجمی الیاف یا پارامترهای ساخت ماده را در فرایند خوردگی مشاهده کرد تا از

با الیاف شیشه در شرایط خوردگی و خوردگی تنش اهمیت بسیاری دارد. از این رو، در پژوهش‌های گسترده‌ای مقدار کاهش استحکام کامپوزیت برحسب زمان غوطه‌وری در اسید با استفاده از روش‌های آزمایشگاهی بررسی شده است. مشکل اصلی در استفاده از روش‌های مزبور این است که نقش پارامترهایی چون استحکام یا درصد حجمی ترکیب الیاف و رزین در این روش‌ها تفکیک‌ناپذیر است. از این رو، برای پاسخ‌دهی به این مسائل نیز از روش‌های تجربی و مطالعات کیفی روی نمونه‌ها استفاده شده است. این پژوهش، به دنبال پاسخی برای تخمین مقدار افت استحکام کامپوزیت تک‌جهتی شیشه - اپوکسی در شرایط خوردگی است. بدین منظور، از نظریه محاسبه استحکام طولی کامپوزیت‌های تک‌جهتی با استفاده از معادله‌های میکرومکانیک [۲۴] استفاده شده است. Huang [۲۵] در پژوهش‌های خود با استفاده از نظریه میکرومکانیک، معادله‌های زیر را برای محاسبه استحکام کامپوزیت‌های تک‌جهتی ارائه داده است:

$$\sigma_{11}^n = \min \left\{ \frac{(\sigma_u^f - \sigma_{11}^{f,0}) - (\alpha_{el}^f - \alpha_{pl}^f) \sigma_{11}^0}{\alpha_{pl}^f}, \frac{(\sigma_u^m - \sigma_{11}^{m,0}) - (\alpha_{el}^m - \alpha_{pl}^m) \sigma_{11}^0}{\alpha_{pl}^m} \right\} \quad (1)$$

که در آن:

$$\sigma_{11}^0 = \min \left(\frac{(\sigma_{22}^{m,0} - 2\sigma_{11}^{m,0}) + \sqrt{4(\sigma_V^m)^2 - 3(\sigma_{22}^{m,0})^2}}{2\alpha_{el}^m}, \frac{(\sigma_u^f - \sigma_{11}^{f,0})}{\alpha_{el}^f} \right) \quad (2)$$

$$\alpha_{pl}^f = \frac{E^f}{V_f E^f + (1 - V_f) E_T^m} \quad (3)$$

$$\alpha_{pl}^m = \frac{E_T^m}{V_f E^f + (1 - V_f) E_T^m} \quad (4)$$

$$\alpha_{el}^f = \frac{E^f}{V_f E^f + (1 - V_f) E_T^m} \quad (5)$$

$$\alpha_{el}^m = \frac{E^m}{V_f E^f + (1 - V_f) E_T^m} \quad (6)$$

در این معادله‌ها $\sigma_{11}^{f,0}$ و $\sigma_{11}^{m,0}$ به ترتیب تنش‌های پسماند طولی در الیاف و رزین و $\sigma_{22}^{m,0}$ تنش‌های پسماند عرضی در رزین است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در این معادله‌ها اثرهای تنش‌های پسماند شکل گرفته در فرایند پخت کامپوزیت نیز لحاظ شده است. با استفاده از این معادله‌ها می‌توان با داشتن مقادیر استحکام و مدول کششی الیاف و رزین (σ_u^f, σ_u^m)، مدول کششی الیاف و رزین، مدول ناحیه پلاستیک رزین (E_T^m)، مدول برشی الیاف، استحکام تسلیم ماتریس (σ_V^m)، درصد ترکیب حجمی الیاف و رزین و استحکام کامپوزیت تک‌جهتی سالم را پیش‌بینی کرد. حال اگر بتوان با استفاده از نظریه میکرومکانیک استحکام کامپوزیت قرار گرفته در محیط

این راه بتوان طراحی دقیق و بهینه‌ای انجام داد. Huang [۲۴] با استفاده از نظریه میکرومکانیک معادله‌هایی را برای محاسبه استحکام کامپوزیت‌های تک‌جهتی ارائه کرده است. همچنین، وی در پژوهش دیگری [۲۵] نقش تنش‌های پسماند فرایند ساخت کامپوزیت را در محاسبه استحکام کامپوزیت با استفاده از معادله‌های میکرومکانیک بررسی کرده است.

انتشار ترک در الیاف شیشه حاصل از خوردگی تنش با استفاده از نظریه میکرومکانیک در پژوهش‌های مختلفی بررسی شده است [۲۸-۲۶]. هدف اصلی در پژوهش‌های مزبور، یافتن رابطه‌ای بین سرعت انتشار ترک و ضریب شدت تنش در نوک ترک بوده است. اما، تاکنون مدلی بر مبنای نظریه میکرومکانیک برای بررسی رفتار استحکام طولی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری ارائه نشده است. نظریه میکرومکانیک ابزار قدرت‌مندی برای تخمین استحکام کامپوزیت‌های زمینه پلیمری است و از این راه می‌توان به آسانی اثرهای ماتریس، الیاف و درصد حجمی الیاف را در محاسبه استحکام مشاهده کرد. در پژوهش حاضر، مدلی برای تخمین استحکام طولی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری در محیط اسیدی ارائه شده است. بدین ترتیب که استحکام کامپوزیت تخریب شده با استفاده از معادله‌های میکرومکانیک و خواص الیاف و رزین تخریب شده محاسبه می‌شود. همچنین، از آنجا که اسید با گذشت زمان در کامپوزیت نفوذ می‌کند، پس از گذشت زمان معینی از غوطه‌وری سطح مقطع کامپوزیت شامل دو ناحیه سالم و تخریب شده می‌شود. از این رو، یافتن روشی برای شناسایی مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت لازم است.

در پژوهش حاضر، روشی آماری برای تخمین مقدار نفوذ اسید در ضخامت کامپوزیت ارائه شده است. این کار پیش از این انجام نشده بود و اصول آن بر مبنای سازوکار خوردگی الیاف شیشه استخراج شده است. روش ارائه شده در این پژوهش کاملاً جدید است و در پژوهش‌های پیشین، تخمین استحکام طولی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری در محیط اسیدی فقط با آزمون‌های مکرر میسر بود. از آنجا که مدل ارائه شده در این پژوهش بر مبنای رفتار خوردگی الیاف و رزین و سازوکار خوردگی الیاف استوار است، می‌توان استحکام کامپوزیت را برای درصدهای حجمی مختلف الیاف با استفاده از معادله‌های میکرومکانیک برای محاسبه استحکام کامپوزیت به دست آورد.

اساس نظری

بیان مسئله

دانستن مقدار کاهش استحکام کامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت شده

طراحی آزمایش‌ها

در این پژوهش، از رزین اپوکسی ML-506 ساخت شرکت مواد مهندسی مکرر استفاده شد. این رزین با سخت‌کننده HA-11 با درصد ترکیب حجمی سخت‌کننده به رزین ۱۵ به ۱۰۰ تهیه می‌شود. الیاف استفاده شده نیز شیشه نوع E بود. برای انجام آزمون خوردگی روی الیاف شیشه و رزین اپوکسی، نمونه‌هایی از آنها در زمان‌های مختلفی در محیط سولفوریک اسید ۵ درصد وزنی با pH اولیه ۰/۳۳ نگه داشته شد. سپس، نمونه‌ها از محیط اسیدی خارج شد، با آب مقطر شست‌وشو و در هوا خشک شدند. در محیط‌هایی مانند مخازن که سیال ساکن دارند، pH محیط تغییر ذاتی می‌دهد. در شرایطی نیز که زمان خوردگی کوتاه است، مانند پژوهش‌های Kumosa [۳-۵]، می‌توان فقط pH اولیه محیط اسیدی را اندازه‌گیری کرد. از این رو در پژوهش حاضر، زمان خوردگی کوتاه است و نیازی به اعمال کنترل برای ثابت نگه‌داشتن pH نیست. در این مرحله، روی نمونه‌های رزین اپوکسی و نخ شیشه سالم و خورده شده آزمون کشش انجام شد تا بتوان تغییرات استحکام و مدول الیاف و رزین را برحسب زمان غوطه‌وری در محیط اسیدی بررسی کرد.

نمونه‌های رزین مطابق استاندارد ASTM D638M و الیاف شیشه مطابق استاندارد ASTM D 3379-75 به ترتیب در آزمون کشش با سرعت ۱ و ۲ mm/min قرار می‌گیرند. الیاف شیشه استفاده شده به شکل رشته نتابیده و Tex الیاف معادل ۲۴۰۰ بود. همان‌طور که پیش از این اشاره شد، در این پژوهش سعی بر آن است تا با استفاده از نظریه میکرومکانیک و اعمال خواص تضعیف‌شده الیاف و رزین استحکام کامپوزیت تک‌جهتی شیشه - اپوکسی را پیش‌بینی کرد. بنابراین، برای بررسی صحت نتایج نیاز است تا خواص به‌دست آمده از نظریه میکرومکانیک با خواص به‌دست آمده از آزمون کشش کامپوزیت سالم و خورده شده مقایسه شود. از این رو، نمونه‌هایی از کامپوزیت تک‌جهتی شیشه - اپوکسی که به روش لایه‌چینی دستی تا دستیابی به ضخامت مورد نیاز و با درصد حجمی الیاف ۵۰٪ مطابق استاندارد ASTM D3039 ساخته شده‌اند، همانند آزمون خوردگی الیاف و رزین در شرایط خوردگی اسیدی قرار گرفتند. در پایان نمونه‌های تخریب‌شده و سالم در آزمون کشش با سرعت ۲ mm/min قرار گرفتند تا روند کاهش استحکام طولی آنها در شرایط آزمون به‌دست آید. ابعاد و جزئیات روش آزمون نمونه‌های کامپوزیت در استاندارد ASTM D3039 شرح داده شده است.

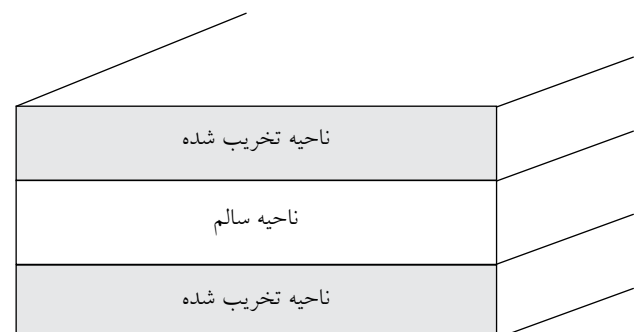
نکته مهمی که پیش از این ذکر شد، نفوذ اسید به داخل کامپوزیت با گذشت زمان همراه است و طی این مدت کامپوزیت را می‌توان به دو بخش، ناحیه تخریب‌شده خارجی و هسته میانی داخلی سالم

اسیدی را نیز پیش‌بینی کرد، می‌توان نقش هریک از پارامترهای به‌کار رفته در این معادله‌ها را به‌طور دقیق و کمی بررسی کرد. بنابراین، باید بررسی شود که برای کامپوزیت تک‌جهتی که در محیط اسیدی قرار گرفته است، آیا می‌توان خواص تضعیف‌شده الیاف و رزین را در این معادله‌ها استفاده کرد. برای پاسخ به این سؤال باید آزمون‌های خوردگی روی نمونه‌های الیاف شیشه و رزین اپوکسی جداگانه انجام شود و منحنی‌های کاهش استحکام و مدول برای الیاف و رزین استخراج شود. باید توجه کرد که اعمال خواص تضعیف‌شده برای الیاف و رزین در معادله‌های میکرومکانیک به محاسبه استحکام کامپوزیتی می‌انجامد که اسید در کل ضخامت آن نفوذ کرده است. در حالی که در عمل پس از گذشت زمان خاصی اسید به کل ضخامت ماده نفوذ می‌کند و پیش از آن سطح مقطع کامپوزیت را مطابق شکل ۱ می‌توان به‌طور تقریبی به دو ناحیه سالم و تخریب‌شده با اسید تقسیم کرد.

بنابراین، اصلی‌ترین عامل در محاسبه استحکام کامپوزیت تک‌جهتی با استفاده از نظریه میکرومکانیک محاسبه مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت برحسب زمان غوطه‌وری ماده و تخمین مدت مجاورت هر نقطه از کامپوزیت با محیط اسیدی است. اگر بتوان مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت را برای زمان معینی از غوطه‌وری محاسبه کرد، می‌توان استحکام دو ناحیه سالم و تخریب‌شده را با اعمال خواص الیاف و رزین سالم و تخریب‌شده در آن زمان معین محاسبه کرد. اگر استحکام ناحیه سالم با σ_1 و استحکام ناحیه تخریب‌شده با σ_D نشان داده شود، استحکام کل کامپوزیت σ_C برابر است با:

$$\sigma_C = \sigma_1 V_1 + \sigma_D V_D \quad (V)$$

که در این معادله V_1 درصد حجمی ناحیه سالم و V_D درصد حجمی ناحیه تخریب‌شده در معرض حمله محیط اسیدی است.



شکل ۱- نواحی سالم و تخریب‌شده با اسید در کامپوزیت پس از زمان مشخصی از غوطه‌وری.

خوردگی تنشی در کامپوزیت‌های پایه پلیمری تقویت‌شده با الیاف شیشه ارتباط بسیار نزدیکی با مقدار مقاومت و سازوکار خوردگی نخ شیشه در محیط اسیدی دارد. متخصصان کمی سازوکار خوردگی الیاف شیشه را بررسی کردند و سازوکار خوردگی الیاف شیشه را مرتبط با خروج اکسید عناصر فلزی غیرسیلیکونی در ساختار الیاف می‌دانند [۲۹-۳۱]. در اکثر پژوهش‌ها، خروج اکسیدهای کلسیم و آلومینیم از ساختار نخ شیشه و جایگزینی آنها با هیدروژن موجود در اسید سبب کاهش استحکام و در نهایت شکل‌گیری ترک در سطح الیاف شیشه در فرایند خوردگی بیان شده است [۳۲،۳۳]. در پژوهش دیگری که مؤلفان مقاله انجام داده‌اند، سازوکار خوردگی و شکل‌گیری ترک در الیاف شیشه را در فرایند خوردگی بررسی کرده‌اند [۳۴]. برای این منظور، روی نمونه‌هایی از الیاف شیشه سالم و الیافی که ۲۰۰ h در محیط سولفوریک اسید ۵ درصد وزنی قرار داشته‌اند، آزمون XRF بر اساس استاندارد ASTM C982-97 انجام شد. نتایج این آزمون نشان می‌دهد، اکسید کلسیم و آلومینیم که حدود ۳۰ درصد وزنی ساختار شیشه را شامل می‌شوند، پس از اعمال شرایط خوردگی هر یک به مقدار ۲۲ و ۲۱ درصد کاهش وزن داده‌اند.

در این پژوهش، مطالعات SEM و EDX گسترده‌ای روی سطوح الیاف شیشه سالم و تخریب‌شده انجام شده است. تجزیه عنصری EDX به تشخیص واکنش‌ها و رفتار حاکم بر خوردگی الیاف طی فرایند خوردگی کمک شایانی می‌کند. نتایج نشان می‌دهد، پس از قرارگرفتن الیاف در اسید با گذشت زمان درصد کلسیم موجود در نقاط مختلف نخ شیشه کاهش می‌یابد. با افزایش زمان غوطه‌وری نیز رسوب‌های حاوی درصد بیشتری از آهن نسبت به نخ شیشه سالم در سطح الیاف شکل می‌گیرد. برای نمونه‌هایی که در معرض فراصوت قرار نگرفته‌اند، کاهشی در مقدار آلومینیم نسبت به آلومینیم نخ شیشه سالم دیده نمی‌شود. اما، پس از فراصوت‌دهی روی نمونه‌ها درصد آلومینیم نیز کاهش می‌یابد. فراصوت‌دهی سبب تغییری در مقدار درصد کلسیم نمونه‌ها نمی‌شود. این موضوع نشان می‌دهد، خروج کلسیم همراه با شکل‌گیری نمک محلول است، ولی آلومینیم که از سطح شیشه خارج شده به‌طور یکنواخت روی سطح نشست نکرده است. جزئیات کامل آزمون EDX نخ شیشه طی فرایند خوردگی و سازوکار جابه‌جایی یون‌های موجود در ساختار شیشه و ارتباط آنها با شکل‌گیری ترک در سطح الیاف در مرجع [۳۴] آمده است.

تخمین مقدار نفوذ اسید در کامپوزیت شیشه - اپوکسی

از سطوح شکست طولی و عرضی کامپوزیت خورده‌شده تک‌جهتی شیشه - اپوکسی، نمونه‌هایی برای آزمون SEM و EDX انتخاب شد.

تقسیم کرد. این موضوع نیازمند محاسبه مقدار عمق نفوذ اسید به داخل ضخامت کامپوزیت بر حسب زمان است. بر این اساس، مدلی بر مبنای تغییر عناصر موجود در نخ شیشه در شرایط خوردگی ارائه شده است. در این مدل، با استفاده از آزمون XRF نخ شیشه سالم و تخریب‌شده و مطالعات SEM و EDX نخ شیشه و سطح مقطع کامپوزیت، روش جدیدی برای محاسبه مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت ارائه می‌شود. میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند و دستگاه لایه نشانی طلای ساخت شرکت Bal-Tec از کشور سوئیس به کار گرفته شد. این سامانه مجهز به تجزیه عنصری EDX است. اساس کار این سامانه بدین ترتیب است که پرتو الکترون به سطح نمونه تابیده می‌شود، عناصر موجود در سطح نمونه تهییج می‌شوند و هر عنصر پرتو X خفیفی را با انرژی خاصی متصاعد می‌کند. در طرف چپ طیف سبک‌ترین عناصر و در طرف راست، سنگین‌ترین عناصر قرار می‌گیرند. نرم‌افزار این سامانه، ZAF نامیده می‌شود. این نرم‌افزار براساس انرژی مربوط به هر پیک، عنصر مربوط به آن پیک را شناسایی و بر اساس مساحت زیر منحنی، درصد آن عنصر را محاسبه می‌کند.

مدل عمق نفوذ اسید در کامپوزیت

پیش از این گفته شد، نفوذ اسید در کامپوزیت سبب تقسیم کامپوزیت به دو ناحیه سالم و تخریب‌شده می‌شود. برای محاسبه استحکام کامپوزیت تک‌جهتی در محیط اسیدی، از نظریه میکرومکانیک استفاده می‌شود. بدین ترتیب که برای ناحیه سالم، خواص الیاف و رزین سالم و برای ناحیه تخریب‌شده خواص الیاف و رزین تخریب‌شده اعمال می‌شود. در نهایت، استحکام کامپوزیت از معادله (۱) محاسبه می‌شود. نکته اصلی در این بخش چگونگی محاسبه عمق نفوذ اسید در کامپوزیت است. این کار پیش از این انجام نشده بود. نفوذ اسید نیز همراه با علائم واضح و قابل مشاهده نیست. دانستن مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید عامل مهمی در طراحی است. این عامل در مطالعات SEM و سطح‌شناسی شکست نمونه‌های در شرایط خوردگی اثرگذار است. از آنجا که سازوکار سطوح شکست نمونه‌های کامپوزیت سالم و تخریب‌شده متفاوت است [۱۲]، دانستن مقدار نفوذ اسید به داخل کامپوزیت در تحلیل رفتار شکست الیاف و سطوح شکست کامپوزیت اثرگذار است. در این پژوهش سعی شد، با استفاده از سازوکار خوردگی نخ شیشه در محیط اسیدی که بر مبنای جابه‌جایی عناصر درونی شیشه است، راهی برای تخمین مقدار نفوذ اسید به داخل کامپوزیت ارائه شود.

سازوکار خوردگی الیاف شیشه در محیط اسیدی

جدول ۱- نتایج آزمون عنصری نقاط مشخص شده در شکل ۲.

مقدار عناصر (% نقطه علامت گذاری شده)						نقطه مورد آزمون
Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	
۳/۱۰	۱۱/۲۰	۵۴/۳۰	۰/۹۰	۲۲/۳۶	۸/۱۴	A
۳/۲۰	۹/۵۰	۵۰/۱۷	۱/۱۰	۲۵/۸۳	۵/۲۰	B
۲/۲۵	۱۰/۳۰	۵۷/۱۰	۰/۸۵	۲۵/۳۰	۴/۲۰	C
۱/۱۵	۱۲/۶۰	۵۲/۲۵	۱/۰۵	۳۰/۸۰	۲/۱۵	D
۲/۲۰	۱۱/۱۴	۵۳/۵۸	۰/۷۰	۳۱/۱۶	۱/۲۲	E
۱/۱۴	۱۳/۱۱	۴۸/۷۰	۱/۱۳	۳۴/۳	۱/۶۲	F

نیز در این نقاط به نسبت دیگر نقاط مشخص شده تا حدودی کمتر است. از این رو، می توان پیش بینی کرد که اسید تا نقطه نشان داده شده در شکل ۳ نفوذ کرده است.

به همین ترتیب آزمون های متعدد دیگری برای شرایط ۹۶ h و ۱۹۲ h از زمان غوطه وری انجام شد. در جدول ۲ نتایج مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت آمده است. نتایج جدول ۲ مبنای تقسیم بندی کامپوزیت به دو ناحیه سالم و تخریب شده است. با استفاده از نظریه میکرو مکانیک و محاسبه استحکام کامپوزیت تخریب شده و مقایسه آن با نتایج به دست آمده از آزمایش استحکام طولی نمونه های کامپوزیت، می توان صحت نتایج ارائه شده در مدل عمق نفوذ را بررسی کرد.

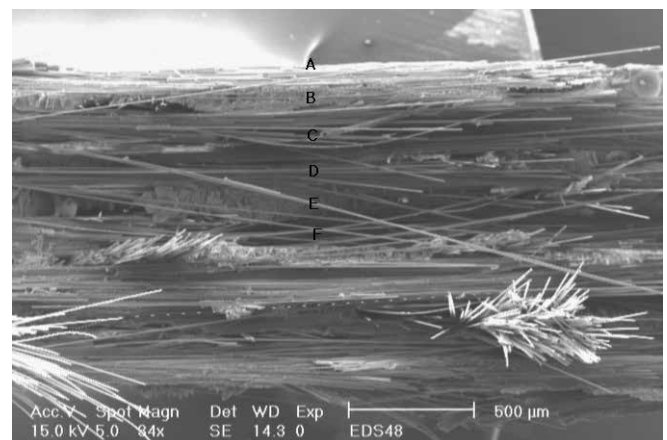
نکته مهم قابل طرح این است که روش مزبور فقط مقدار عمق نفوذ اسید را در کامپوزیت نشان می دهد. اگر شکل ۳ مدلی از مقدار نفوذ اسید پس از ۴۸ h غوطه وری به داخل کامپوزیت در نظر گرفته شود، واضح است که نقاط A و B به طور کامل در مدت ۴۸ h در معرض اسید بوده اند. اما مشخص نیست، نقاط C و D چه مدت در مجاورت اسید بوده اند. به بیان دیگر، تابع نفوذ اسید به داخل ضخامت کامپوزیت مشخص نیست. اگر برای کل ضخامت ناحیه خورده شده، خواص الیاف و رزین پس از ۴۸ h اعمال شود، اثر مقدار نفوذ اسید بر حسب زمان در ضخامت ماده نادیده گرفته شد و مقدار استحکام از این روش کمتر از مقدار واقعی به دست آمد. در این پژوهش فرض

جدول ۲- نتایج مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت.

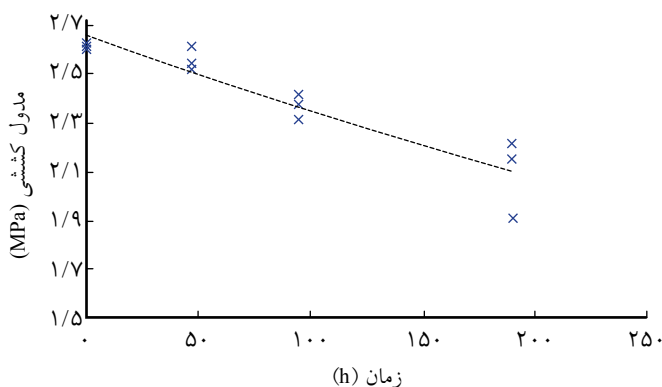
زمان غوطه وری (h)	مقدار نفوذ اسید در ضخامت کامپوزیت (%)
۴۸	۴۰
۹۶	۶۴
۱۹۲	۱۰۰

سپس، سطح نمونه ها در معرض امواج فراصوت قرار گرفت تا همه رسوب های روی سطح الیاف خارج شود. با توجه به مطالعات انجام شده درباره خوردگی الیاف شیشه در محیط اسیدی، سازوکار جابه جایی عناصر موجود در شیشه در مجاورت محیط اسیدی مشخص است. از این رو، می توان این رفتار را مبنای محاسبه عمق نفوذ اسید در کامپوزیت دانست. روی نمونه های مختلفی از کامپوزیت های تخریب شده، آزمون EDX انجام شد تا درصد تغییرات عناصر موجود در نخ شیشه در نقاط مختلفی از سطح مقطع کامپوزیت بررسی شود. این بخش از پژوهش بیشتر جنبه آماری دارد. زیرا، عناصر مختلفی در الیاف شیشه وجود دارند که هر یک از آنها در مجاورت با محیط اسیدی واکنش ویژه ای می دهند. کیفیت ساخت نمونه و مقدار حفره در سطح نمونه ها در مقدار نفوذ اسید به داخل کامپوزیت اثرگذار است. از این رو مبنای تشخیص عمق نفوذ، فقط تجربه فرد، استفاده از نتایج EDX نخ شیشه و آزمون روی تعداد گسترده ای از نمونه هاست. به عنوان مثال، برای حالت ۴۸ h غوطه وری در اسید، نقاط مختلفی از سطح مقطع کامپوزیت در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج آزمون EDX نقاط مشخص شده در شکل ۲، در جدول ۱ آمده است.

نتایج بررسی های آماری روی سطح مقطع نمونه های کامپوزیت نشان می دهد، پس از ۴۸ h زمان غوطه وری، اسید حدودا به مقدار ۴۰ درصد در ضخامت کامپوزیت نفوذ کرده است. البته این مقدار درصد نفوذ تقریبی است و هر چه نمونه های بیشتری مورد آزمون قرار گیرد، دقت تحلیل بیشتر می شود. به عنوان مثال، اگر درصد عناصر موجود در نقاط A تا C در شکل ۲ بررسی شود، می توان شباهت تغییرات عناصر را با سازوکار جابه جایی عناصر موجود در نخ شیشه مشاهده کرد. این نقاط، نسبت به سایر نقاط نشان داده شده حاوی درصد کمتری کلسیم و درصد بیشتری از آهن است. درصد عنصر آلومینیم



شکل ۲- نقاط مختلفی از سطح مقطع نمونه کامپوزیتی برای بررسی عنصری، پس از ۴۸ h غوطه وری در اسید.

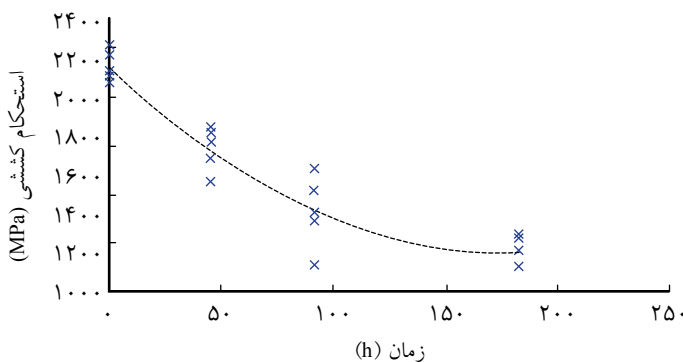


شکل ۵ - کاهش مدول کششی برای رزین اپوکسی بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید (تکرار روی سه نمونه با انحراف معیار 0.026 ، 0.043 و 0.08 ، 0.26 GPa به ترتیب در زمان‌های 0 ، 48 ، 96 و 192 h).

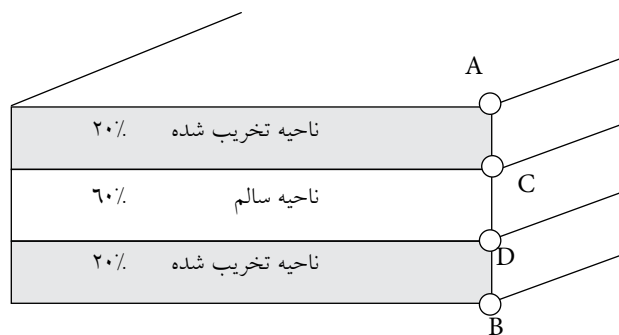
کششی الیاف شیشه نیز از 73 به 45 GPa افت کرده است. این نتایج نشان‌دهنده کاهش شدید خواص استحکامی الیاف شیشه در محیط سولفوریک اسید است. در شکل ۸ نیز افت استحکام طولی کامپوزیت بر حسب زمان غوطه‌وری نشان داده شده است. مطابق این شکل استحکام کامپوزیت از مقدار 435 به 151 MPa پس از 192 h گذشت از زمان غوطه‌وری کاهش می‌یابد.

محاسبه استحکام نمونه‌های کامپوزیت

برای محاسبه استحکام طولی کامپوزیت سالم، از معادله‌های میکرومکانیک ارائه شده و خواص الیاف و رزین سالم استفاده می‌شود. برای محاسبه استحکام طولی کامپوزیتی که به مدت 48 h در محیط اسیدی قرار داشته از معادله‌های میکرومکانیک و مدل عمق نفوذ استفاده می‌شود. مطابق این مدل پس از گذشت 48 h، اسید به مقدار حدود 40 درصد در ضخامت کامپوزیت نفوذ نکرده است. چنانچه



شکل ۶- کاهش استحکام کششی الیاف شیشه بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید (تکرار روی پنج نمونه با انحراف معیار $156/9$ ، $113/3$ ، $87/1$ و $74/3$ GPa به ترتیب در زمان‌های 0 ، 48 ، 96 و 192 h).



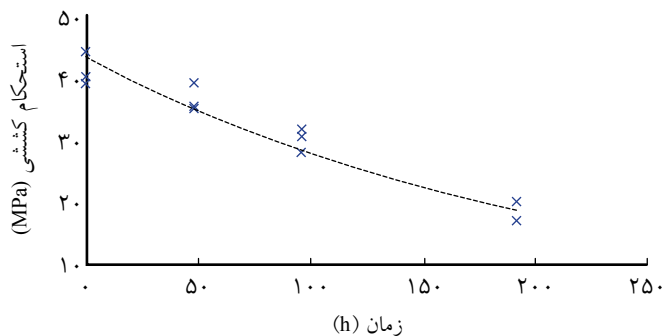
شکل ۳- طرح کلی مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت پس از 48 h زمان غوطه‌وری.

بر این است که اسید بر حسب زمان به طور خطی در هر بازه زمانی از آزمون‌ها در ضخامت کامپوزیت نفوذ می‌کند. مشخص است که هر چه نمونه‌های بیشتری در بازه‌های زمانی کوتاه‌تر مورد آزمون قرار گیرد، می‌توان به تخمین دقیق‌تری از تابع نفوذ اسید در ضخامت نمونه بر حسب زمان و در نهایت تخمین نزدیک‌تری به استحکام کامپوزیت خورده شده دست یافت.

نتایج و بحث

رفتار استحکامی رزین اپوکسی، الیاف شیشه و کامپوزیت

در شکل‌های ۴ و ۵ نمودار استحکام کششی و مدول کششی برای رزین اپوکسی بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید آمده است. در شکل‌های ۶ و ۷، نمودار افت استحکام و مدول کششی الیاف بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، میانگین استحکام کششی الیاف از 2158 به 1210 MPa پس از 192 h گذشت از زمان غوطه‌وری کاهش یافته است. مدول



شکل ۴- کاهش استحکام کششی برای رزین اپوکسی بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید (تکرار روی سه نمونه با انحراف معیار $2/88$ ، $2/84$ و $2/08$ MPa به ترتیب در زمان‌های 0 ، 48 ، 96 و 192 h).

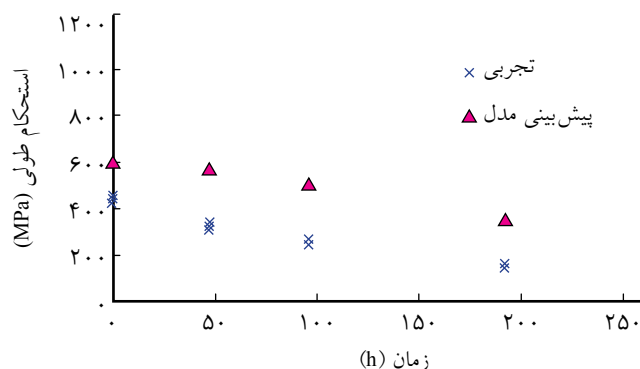
جدول ۳- مقادیر محاسبه شده استحکام طولی کامپوزیت با استفاده از نظریه میکرومکانیک و مدل عمق نفوذ.

استحکام محاسبه شده (MPa)	زمان غوطه‌وری (h)
۵۹۶/۰	۰
۵۶۵/۳	۴۸
۵۰۰/۵	۹۶
۳۵۰/۰	۱۹۲

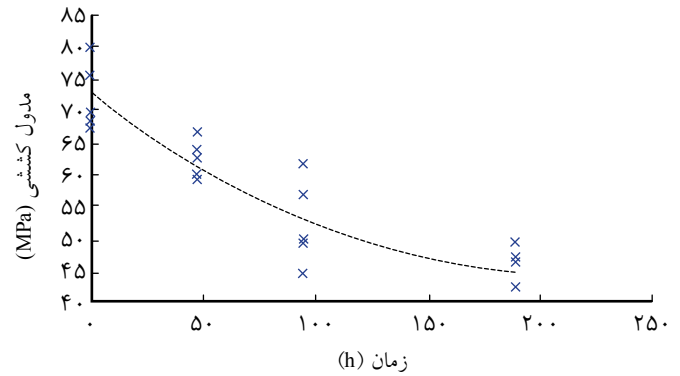
اعمال خواص الیاف رزین در زمان بیان شده (شکل های ۴ تا ۷) و استفاده از معادله‌های میکرومکانیک محاسبه کرد. در جدول ۳، مقادیر محاسبه شده برای استحکام طولی کامپوزیت تک جبهتی با استفاده از نظریه میکرومکانیک و مدل عمق نفوذ آمده است. در شکل ۹ نیز نتایج محاسبه شده با نتایج حاصل از آزمایش نمونه‌های شیشه - اپوکسی مقایسه شده است.

همان‌طور که در شکل ۹ دیده می‌شود، نتایج به دست آمده از مدل ارائه شده در این پژوهش با نتایج تجربی از تطابق خوبی برخوردار است. مسلماً با اصلاح و ارائه تابع دقیق تری برای سرعت نفوذ اسید در ضخامت کامپوزیت، دقت نتایج به نتایج آزمون نزدیک تر می‌شود. این مسئله نیازمند انجام آزمون EDX در بازه‌های زمانی کوتاهی از غوطه‌وری در اسید است.

در این پژوهش، اثر تنش‌های پسماند درونی شکل گرفته در فرایند پخت کامپوزیت، در محاسبات لحاظ نشده است. اگر اثر این تنش‌های پسماند درونی در نظر گرفته شود، خطای میان استحکام تخمین زده شده و استحکام کامپوزیت حاصل از آزمون کشش کاهش می‌یابد.



شکل ۹- مقایسه مقادیر محاسبه شده برای استحکام طولی کامپوزیت با استفاده از نظریه میکرومکانیک و مدل عمق نفوذ با نتایج تجربی.



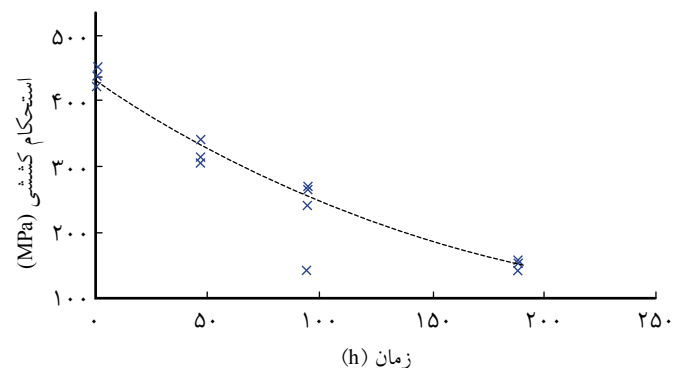
شکل ۷- کاهش مدول کششی الیاف شیشه بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید (تکرار روی پنج نمونه با انحراف معیار ۵/۸۴، ۲/۷۷، ۷/۴۰ و ۳/۶۶ GPa به ترتیب در زمان‌های ۰، ۴۸، ۹۶ و ۱۹۲ h).

بیان شد، نمی‌توان برای کل ناحیه تخریب شده خواص الیاف و رزین را پس از ۴۸ h از زمان خوردگی اعمال کرد. زیرا، این موضوع سبب نادیده گرفتن تابع نفوذ اسید بر حسب زمان در ضخامت کامپوزیت می‌شود. برای این منظور فرض می‌شود، نفوذ اسید در طول زمان در ضخامت کامپوزیت خطی است. به همین ترتیب، می‌توان برای ۹۶ و ۱۹۲ h زمان غوطه‌وری نیز از جدول ۲ و فرض خطی بودن تابع نفوذ اسید استفاده کرد. بنابراین، استحکام کامپوزیت را پس از ۹۶ و ۱۹۲ h از زمان غوطه‌وری می‌توان از معادله‌های زیر محاسبه کرد:

$$\sigma_{96h} = (\sigma_{72h} \times 0.4) + (\sigma_{24h} \times 0.24) + (\sigma_{Intact} \times 0.36) \quad (8)$$

$$\sigma_{192h} = (\sigma_{168h} \times 0.4) + (\sigma_{120h} \times 0.2) + (\sigma_{48h} \times 0.4) \quad (9)$$

هر یک از پارامترهای نشان داده شده در این معادله‌ها را می‌توان با



شکل ۸- کاهش استحکام کششی کامپوزیت شیشه - اپوکسی بر حسب زمان غوطه‌وری در اسید (تکرار روی سه نمونه با انحراف معیار ۱۷/۳۰، ۱۵/۴۳، ۱۲/۳۷ و ۸/۰۴ MPa به ترتیب در زمان‌های ۰، ۴۸، ۹۶ و ۱۹۲ h).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش نشان داده شد، با داشتن خواص الیاف و رزین تخریب‌شده، می‌توان با استفاده از نظریه میکرومکانیک استحکام کامپوزیت تخریب‌شده در محیط اسیدی را پیش‌بینی کرد. با توجه به فرایند پیچیده آزمون خوردگی، نتایج حاصل از مدل با نتایج آزمون هم‌خوانی خوبی دارد. برای محاسبه دقیق استحکام با استفاده از نظریه میکرومکانیک روش جدیدی برای محاسبه عمق نفوذ اسید در ضخامت کامپوزیت ارائه شد. نشان داده شده که اصلی‌ترین عامل در فرایند خوردگی کامپوزیت، واکنش عناصر موجود در نخ شیشه با محیط اسیدی است. این جابه‌جایی عناصر مبنای تشخیص عمق نفوذ اسید به داخل کامپوزیت قرار داده شده است. صحت مدل عمق نفوذ اسید به داخل کامپوزیت با محاسبه مقادیر استحکام طولی به دست آمده برای کامپوزیت تخریب‌شده و مقایسه آن با نتایج تجربی حاصل از آزمون مشخص می‌شود. البته در این پژوهش، اثر تنش‌های پسماند ناشی از فرایند ساخت کامپوزیت‌های تک‌جهتی در محاسبات صرف‌نظر شده است. اگر اثر تنش‌های پسماند درونی شکل گرفته در نمونه‌ها در نظر گرفته شود، خطای میان استحکام تخمین‌زده شده و استحکام کامپوزیت حاصل از آزمون کشش کاهش می‌یابد. با اصلاح تابع نفوذ اسید به داخل کامپوزیت، تقریب نتایج به دست

آمده بسیار دقیق‌تر خواهد شد. این امر نیازمند انجام آزمایش روی نمونه‌های مختلفی در بازه‌های زمانی بسیار کوتاه است. شایان ذکر است، با استفاده از ساده‌سازی فرایند پیچیده خوردگی، مدلی برای تخمین مقدار عمق نفوذ اسید در کامپوزیت در زمان‌های مختلف حاصل شد. این ساده‌سازی بر مبنای استفاده از نتایج خوردگی الیاف شیشه و تعمیم آن به خوردگی الیاف موجود در کامپوزیت استوار است. همه فرضیه‌های ارائه شده در پژوهش حاضر به این دلیل است که بتواند تا حدودی پیچیدگی فرایند خوردگی تنش‌ی و استفاده از آزمون‌های مختلف را کم کند. در واقع سعی شده است، با تقریب مناسبی عوامل اساسی را که در فرایند خوردگی تغییر می‌کند، شناسایی شوند. سپس، بتوان با استفاده از معادله میکرومکانیک نقش هر یک از پارامترها را بر استحکام کامپوزیت در اثر گذشت زمان طی فرایند خوردگی مطالعه کرد. دانستن مقدار اثر پارامترهایی چون مدول کششی الیاف یا رزین و چگونگی تغییرات آنها در محیط اسیدی، درصد حجمی الیاف و مقدار نفوذ اسید به داخل کامپوزیت بر حسب زمان در طراحی دقیق‌تر سازه‌های کامپوزیتی در معرض حمله محیط اسیدی کمک شایانی می‌کند. نتایج آزمون تجزیه‌عنصری نشان می‌دهد، واکنش عناصر موجود در نخ شیشه و تخریب ساختار الیاف، عامل اصلی تضعیف و در نهایت تخریب کامپوزیت در برابر حمله محیط اسیدی است.

مراجع

1. Megel M., Kumosa L., Ely T., Armentrout D., and Kumosa M. Initiation of Stress-Corrosion Cracking in Unidirectional Glass/Polymer Composite Materials, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 231-246, 2001.
2. 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**, 684-693, 2003.
3. Ely T., Armentrout D., and Kumosa M., Evaluation of Stress Corrosion Properties of Pultruded Glass Fiber/Polymer Composite Materials, *J. Compos. Mater.*, **35**, 751-773, 2001.
4. 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, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 615-623, 2001.
5. 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**, 1-15, 2003.
6. 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, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1999-2015, 2002.
7. Ely T. and Kumosa M., The Stress Corrosion Experiments on an E-glass/Epoxy Unidirectional Composite, *J. Compos. Mater.*, **34**, 841-878, 2000.
8. Farshad M. and Nicola A., Effect of Aqueous Environment on the Long-term Behavior of Glass Fiber-reinforced Plastics Pipes, *Polym. Test.*, **23**, 517-521, 2004.
9. Hogg P.J., Factors Affecting the Stress Corrosion of GRP in Acid Environments, *Composites*, **14**, 254-261, 1983.

10. Hogg P.J., Hull D., and Spencer B., Stress and Strain Corrosion of Glass Reinforced Plastics, *Composites*, **12**, 166-172, 1981.
11. Van de Velde K. and Kiekens P.E., Effects of Chemical Environments on Pultruded E-glass Reinforced Polyester, *J. Compos. Technol. Res.*, **23**, 92-101, 2001.
12. Myers T.J., Kytomaa H.K., and Smith T.R., Environmental Stress-corrosion Cracking of Fiberglass: Lessons Learned from Failures in the Chemical Industry, *J. Hazard. Mater.*, **142**, 695-704, 2006.
13. Dai J., Yao X., Liang X., and Yeh H.Y., Experimental Study of Micro-cracks in Stress Corrosion of Fiber Reinforced Composites, *Polym. Test.*, **25**, 758-765, 2006.
14. Akdemir A., Tarakcioglu N., and Avcı A., Stress Corrosion Crack Growth in Glass/Polyester Composites with Surface Crack, *Composites: Part B*, **32**, 123-129, 2001.
15. Price J.N. and Hull D., Effect of Matrix Toughness on Crack Propagation during Stress Corrosion of Glass Reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **28**, 193-210, 1987.
16. Sapalidis S.N., Hogg P.J., and Youd S.J. High Temperature Acidic Stress Corrosion of Glass Fibre Composites, Part I Effect of Fiber Type, *J. Mater. Sci.*, **32**, 309-316, 1997.
17. Kumosa M., Acoustic Emission Monitoring of Stress Corrosion Cracks in Aligned GRP, *J. Phys. D*, **20**, 69-74, 1987.
18. Kumosa M., Hull D., and Price J.N., Acoustic Emission from Stress Corrosion Cracks in Aligned GRP, *J. Mater. Sci.*, **22**, 331-336, 1987.
19. Price J.N. and Hull D., Propagation of Stress Corrosion Cracks in Aligned Glass Fiber Composite Materials, *J. Mater. Sci.*, **18**, 2798-2810, 1983.
20. Friedrich K., Stress Corrosion Crack Propagation in Glass Fiber Reinforced/Thermoplastic PET, *J. Mater. Sci.*, **16**, 3292-3302, 1981.
21. Noble B., Harris S.J., and Owen M.J., Stress Corrosion Cracking of GRP Pultruded Rods in Acid Environments, *J. Mater. Sci.*, **18**, 1244-1254, 1983.
22. Ehrenstein G.W. and Spaude R., A Study of the Corrosion Resistance of Glass Fiber Reinforced Polymers, *Compos. Struct.*, **2**, 191-200, 1984.
23. Ehrenstein G.W. and Spaude R., Crack Initiation in Glass Fibers under the Influence of Chemical Environment and High Temperature, *J. Mater. Technol. Test.*, **14**, 73-81, 1983.
24. Huang Z.M., Micromechanical Strength Formulae of Unidirectional Composites, *Mater. Lett.*, **40**, 164-169, 1999.
25. Huang Z.M., Strength Formulae of Unidirectional Composites Including Thermal Residual Stresses, *Mater. Lett.*, **43**, 36-42, 2000.
26. Sekine H. and Beaumont P.W.R., A Physically Based Micromechanical Theory of Macroscopic Stress-corrosion Cracking in Aligned Continuous Glass-fiber-reinforced Polymer Laminates, *Compos. Sci. Technol.*, **58**, 1659-1665, 1998.
27. Sekine H. and Beaumont P.W.R., Micro-mechanical Theory of Macroscopic Stress-corrosion Cracking in Unidirectional GFRP, *J. Mater. Sci.*, **41**, 4604-4610, 2006.
28. Sekine H. and Beaumont P.W.R., On a Simple Power Law for Macroscopic Crack Propagation Rate due to Stress-corrosion Cracking in Unidirectional GFRP Composites, *Mater. Sci. Eng., Part A*, **285**, 298-302, 2000.
29. Metcalfe A.G. and Schmitz G.K., Mechanisms of Stress Corrosion in E Glass Filaments, *Glass Technol.*, **13**, 5-16, 1972.
30. Lewis G., Bedder S.W., and Reid I., Stress Corrosion of Glass Fibers in Acidic Environments, *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 728-732, 1984.
31. Qiu, Q. and Kumosa M., Corrosion of E-Glass Fibers in Acidic Environments, *Compos. Sci. Technol.*, **57**, 497-507, 1997.
32. Jones F.R. and Rock J.W., On the Mechanism of Stress Corrosion of E-glass Fibers, *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 415-418, 1983.
33. Das B., Tucker B.D., and Watson J.C., Acid Corrosion Analysis of Fiber Glass, *J. Mater. Sci.*, **26**, 6606-, 1991.
34. Shokrieh M.M., Nasir V., and Karimipour H., Strength Behavior and Crack Formation Mechanisms of E-glass Fiber Exposed to Sulfuric Acid Environment, *J. Compos. Mater.*, **46**, 765-772, 2012.