

Aspecte privind degradarea caracteristicilor elastice și mecanice de încovoiere ale materialelor compozite sticlă / polimer din cauza absorbției de umiditate

CAMELIA CERBU*

Universitatea „Transilvania” Brașov, Facultatea de Mecanică, Catedra de Rezistența Materialelor și Vibrații, B-dul Eroilor, Nr. 29, Brașov, 500036, România

The paper describes the aspects concerning moisture absorption on the behaviour at bending in case of composite materials made of E-glass fibres reinforced polymeric resins. These fibres were used to randomly reinforce the following resins: two polyester resins (Heliopol 8431 ATX, PolyLite 440-M880), epoxy resin (LY 554) and vinyl-ester resin (Atlac 582). The first of all, experimental data concerning moisture absorption was analysed during ten months. Three different environments were considered: water, water / detergent mix and natural seawater (Black Sea). Then, the composite material specimens were subjected to the flexural test (three point's method). The results obtained in case of the submerged specimens (9200 hours) were compared with the results obtained in case of the dry specimens. Finally, the conclusion was that the moisture absorption in composite materials tested leads to the decreasing of the flexural mechanical characteristics (elastic flexural stress σ_e , flexural modulus E and failure energy). The paper briefly describes the laboratory tests and shows graphically the final results.

Keywords: composites; moisture; flexural modulus; flexural stress; failure energy

Domeniul vast al materialelor compozite este unul inter- și multi-disciplinar. În ultimii ani, atenția cercetătorilor s-a concentrat atât pe studii [1-6] privind influența factorilor de mediu asupra comportării materialelor compozite ce lucrează în mediu agresiv (umiditate, temperatură, ciclu termic, raze ultraviolete, radiații, săruri, acizi etc.) cât și pe optimizarea structurală a compozitelor în vederea obținerii unor materiale compozite performante [7, 8]. Inițial, s-au analizat datele de absorbție de umiditate în diferite materiale compozite, aflate în diferite medii de imersiune. Absorbția de umiditate este influențată în principal, de două categorii de factori: interni (materialul de ranforsare, fracția volumică a fibrei V_f , orientarea fibrelor θ) și externi (umiditate relativă ϕ , temperatura relativă T , concentrația de săruri etc.).

În câteva lucrări recente [1-3] s-a arătat că sărurile din apa de mare acționează ca o barieră împotriva absorbției de umiditate în materialele compozite cu matrice polimerică armate aleator cu fibre de sticlă de tip E. O altă observație importantă a constat în faptul că, materialele compozite cu matrice epoxi au absorbit mai multă umiditate decât compozitele cu matrice de tip poliester sau vinil-ester.

Rezultatele unor cercetări experimentale efectuate de Tsai și alții [5] au confirmat că presiunea higrică, temperatura și concentrația de sare afectează comportarea materialelor compozite din punct de vedere a absorbției. Cantitatea de umiditate absorbită a crescut cu adâncimea de imersiune și cu temperatura.

Pomies și alții [6] au investigat experimental absorbția de apă și degradarea proprietăților mecanice în încercarea la tracțiune pe direcție transversală la fibre, pentru materiale compozite cu matrice polimerică. Încercarea la tracțiune pe direcție transversală la fibre a compozitelor a fost efectuată după 4800 h de imersiune la 35°C în apă distilată și în apă de mare. S-a observat că, prezența sării reduce absorbția de umiditate. La sfârșitul perioadei de

imersiune la temperatura camerei (5200 h), compozitul carbon / epoxi a atins conținutul cel mai mare de umiditate în ambele medii, cu toate că saturația nu a fost atinsă. Valoarea modulului de elasticitate longitudinal E , pentru compozitul sticlă / polifenilsulfidă scade cu 60% după saturația cu apă. S-a atribuit acest lucru fragilității matricei, din cauza absorbției de apă. Pentru compozitele sticlă / epoxi și carbon / epoxi, reducerile rezistențelor au variat de la 55% la 65%.

În lucrarea de față se arată că umiditatea joacă un rol semnificativ în durabilitatea pe termen lung a compozitelor cu matrice polimerică ranforsate cu fibre de sticlă. Ea influențează caracteristicile mecanice ale materialelor compozite. Majoritatea cercetărilor experimentale [4,5] au studiat degradarea caracteristicilor mecanice datorită absorbției de umiditate în cazul materialelor compozite armate unidirecțional sau bidirecțional. În acest studiu, atenția s-a îndreptat asupra materialelor compozite polimerice armate aleator cu fibre de sticlă, având în vedere utilizarea pe scară largă a acestei categorii de compozite la elementele de caroserie, piesele pentru instalații sanitare, piscine, bărci etc. Nu trebuie neglijat efectul mediului agresiv (umiditate, temperatura etc.) asupra pieselor fabricate din aceste tipuri de compozite [9].

Partea experimentală

Materialele compozite armate cu fibră de sticlă E s-au fabricat sub formă de plăci de dimensiuni 625x800x4 mm³ (Sticlă-E / poliester HELIOPOL 8431 ATX, sticlă E / poliester POLYLITE 440-M880) și 550x425x4 mm³ (Sticlă-E / epoxi LY 554, sticlă E / vinil-ester ATLAC 582). Compozitele rezultate au avut un procent volumic de fibre de 26% în timp ce, procentul masic al fibrelor a fost de 40%. Pentru fabricarea lor s-a folosit tehnica lay-up (manuală). Se menționează faptul că, materialele compozite folosite în cercetarea experimentală s-au fabricat de către firma S.C. Compozite S.R.L. din Brașov. Plăcile s-au uscat într-o primă

* e-mail: cerbu@unitbv.ro; Tel.: 0268-412921 / 171

Tabel 1
EPRUVETE PENTRU ÎNCERCAREA DE ÎNCOVOIERE

Nr. Crt.	Material compozit	Număr de epruvete			
		Uscate	Mediu		
			Apă	Amestec apă / detergent	Apă de mare
1	Sticlă-E / HELIOPOL 8431 ATX	5	6	6	6
2	Sticlă-E / POLYLITE 440-M880	5	6	6	6
3	Sticlă-E /epoxy LY 554	5	6	6	6
4	Sticlă-E / vinil-ester ATLAC 582	5	6	6	6

Tabel 2
REZULTATELE ANALIZEI CHIMICE A APEI DE MARE (MAREA NEAGRĂ)
(ANALIZA A FOST EFECTUATĂ ÎN CADRUL LABORATORULUI DE CHIMIA LEMNULUI AL
FACULTĂȚII DE INGINERIA LEMNULUI, UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" BRA^{SOV})

pH	Conductivitate [$\mu S / cm$]	Ca ²⁺ [mg / l]	Mg ²⁺ [mg / l]	Conținut cloruri [mg / l]	Conținut sulfati [mg / l]	Salinitate [%]
7.35	22100*	1603	681	7940.8	967.12	1.594

*Datorită unui conținut mare de minerale.

Tabel 3
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A DETERGENTULUI DE TIP DERO SURF
(S.C. UNILEVER ROMÂNIA S.A.) FOLOSIT PENTRU AMESTECUL APĂ / DETERGENT

Compus chimic	Proportia [%]
Surfactant-neionic, policarboxilat	< 5
Surfactant anionic	5 - 15
Fosfați	15 - 30

fază la 25 °C, timp de o săptămână. Apoi, din aceste plăci s-au tăiat epruvete care au fost apoi prelucrate prin frezare în vederea efectuării încercării la încovoiere în conformitate cu recomandările din lucrarea [10] (tabelul 1). Jumătate din epruvetele pentru menținere în diverse medii, au fost protejate cu rășina folosită ca matrice. Epruvetele au fost uscate la 30°C pentru o săptămână și cântărite periodic până la uscare definitivă. Pentru cântărire s-a folosit o balanță analitică de ordinul IV (0-200 g) având precizia de ±0,1 mg.

S-a notat masa probelor uscate. Se menționează că, epruvetele au fost păstrate într-un desicator atât pe durata cântăririi cât și după cântărire, până la imersiune. Epruvetele uscate și cântărite s-au cufundat apoi în cele trei medii (apă, amestec apă / detergent și apă de mare) la temperatura camerei (în jur de 20°C) așa cum se prezintă în figura 1. În tabelul 2 se prezintă analiza de laborator a apei de mare. Pentru a păstra condițiile de imersiune, apa a fost înprospătată la interval de o lună. Concentrația de detergent (compoziția chimică este prezentată în tabelul 3) a fost 200 g / 10 L apă. Timpul total de imersiune a fost de maxim zece luni. Pe parcursul acestei perioade, epruvetele au fost cântărite folosind aceeași balanță analitică și s-a înregistrat masa probelor umede. S-au folosit recomandările din [11] pentru determinarea rezistenței la acțiunea agenților chimici în cazul rășinilor poliesterice armate cu fibre de sticlă. S-au reprezentat grafic datele experimentale privind absorbția de umiditate în cele patru tipuri de materiale compozite studiate, după imersiune în cele trei medii [1].

După 9200 h de imersiune (aproximativ 11 luni), epruvetele au fost încercate la încovoiere (metoda celor

trei puncte). Schema de încărcare pentru încercarea de încovoiere (metoda celor trei puncte) și dimensiunile epruvetei se prezintă în figura 2. Încercarea la încovoiere s-a efectuat folosind un echipament hidraulic de testare (fig. 3, a) conectat la un computer personal. Solicitarea de încovoiere a fost statică, viteza de încărcare fiind de 0.04 mm / s [10]. Echipamentul de testare folosit, dotat cu componente hidraulice de înaltă performanță, a fost fabricat de MTS System (USA) și conține:

- generator de putere hidraulică (40 CP) furnizată de un motor electric și pompa de volum variabil de tip piston. Performanța nominală a pompei este de 42 L/min., la 21 MPa;

- mecanism de acționare cu traductor inductiv de cursă integrat și capsulă dinamometrică. Capacitatea de forță dinamică nominală este ±15 kN, cursa maximă a pistonului fiind de 250 mm;

- controlul electronic cu sistemul de control digital FlexTest GT, împreună cu aplicațiile de tip program Basic TestWare și Multi-Purpose TestWare. Formele de undă (de semnal) disponibile sunt funcții hav, sinusoidale, pătratice etc., cu domeniul de frecvență între 0,01 - 100 Hz;

- computer personal;

- dispozitiv de prindere (fig. 3, b).

Datele experimentale achiziționate sub formă de fișiere text în computer, au fost: forța F și deplasarea v pe direcție verticală, la mijlocul epruvetei. Ele au fost reprezentate în coordonate $F - v$. Mai întâi, s-au calculat următoarele mărimi:

- modulul de elasticitate E la încovoiere al materialului compozit:

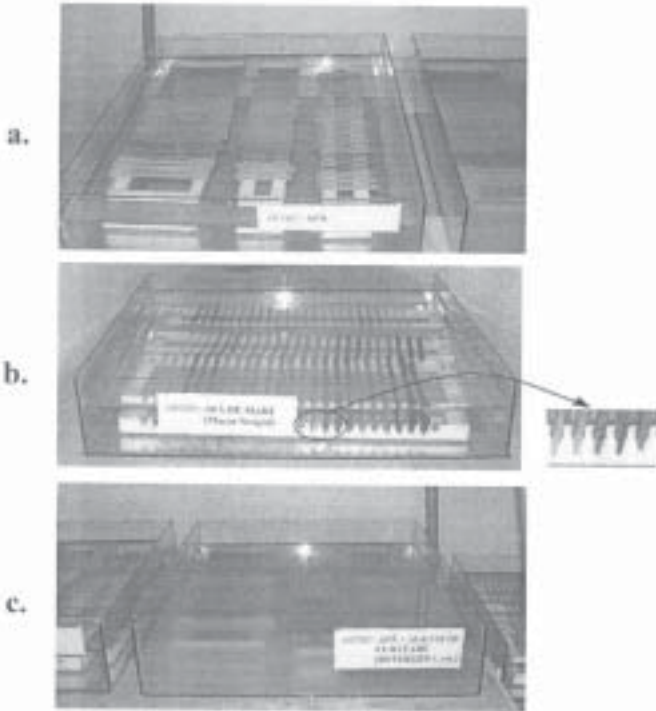


Fig. 1 - Medii de imersare: a. Apă; b. Apă de mare naturală (Marea Neagră); c. Amestec apă / detergent

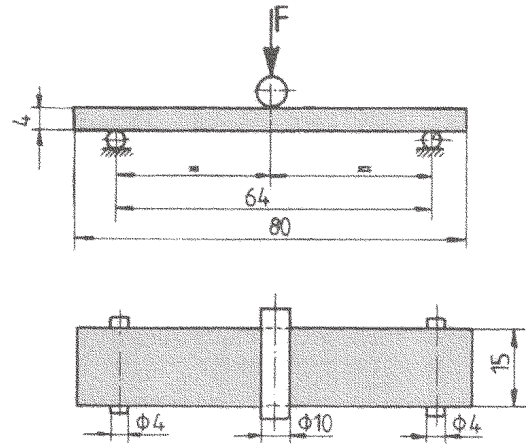


Fig. 2 Dimensiunile epruvetei pentru încercarea de încovoiere și schema de încărcare

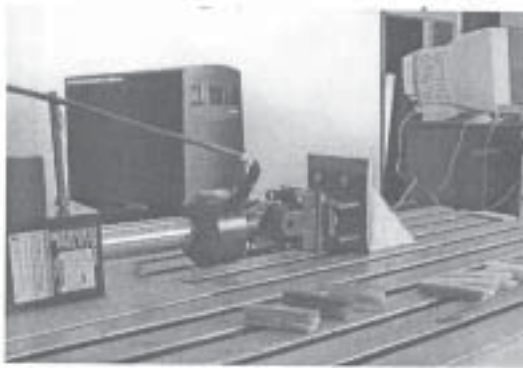


Fig. 3. Stand experimental pentru încercarea de încovoiere: a. Echipament hydraulic de testare; b. Dispozitivul de încercare la încovoiere (metoda celor trei puncte)

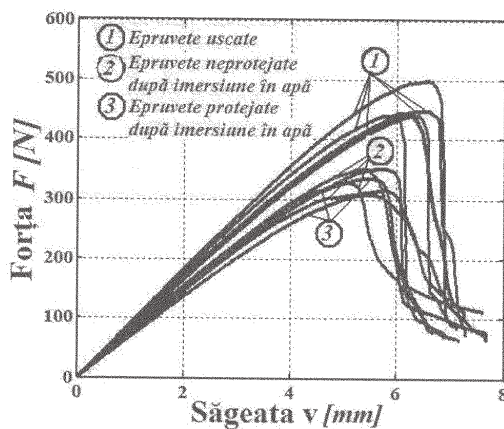


Fig. 4. Curbele F-v în cazul epruvetelor din sticlă-E / epoxi LY 554 după imersiune în apă (9264 h) comparativ cu epruvetele uscate

$$E = \frac{1}{48} \cdot \frac{l^3}{I_z} \cdot \frac{\Delta F}{\Delta v}; \quad (1)$$

-tensiunea normală σ_e la încovoiere (la limita de elasticitate):

$$\sigma_e = \frac{M_{iz \max}}{W_z}, \quad (2)$$

unde:

l este 64 mm - distanța dintre reazeme (fig. 2),

I_z - moment de inerție,

W_z - modul de rezistență, $M_{iz \max} = Fl/4$ - momentul de încovoiere la limita de elasticitate (porțiunea liniară a curbei F - v). Relația de calcul pentru modulul de elasticitate E conduc la rezultate apropiate de realitate, deoarece $l/h = 16$ [10] (h este grosimea epruvetei), situație în care se poate neglija efectul forței tăietoare.

De asemenea, s-a calculat energia de rupere pentru fiecare epruvetă, aceasta fiind egală cu aria situată sub curba F - v, până la valoarea maximă a forței F_{\max} de încărcare. În acest scop, s-a folosit un program de calcul, scris în limbaj Matlab. Programul calculează coeficienții funcției polinomiale de gradul cinci, care aproximează datele experimentale până la punctul de maxim al curbei

Tabelul 4
VARIAȚIA MODULULUI DE ELASTICITATE E PENTRU MATERIALELE COMPOZITE
TESTATE DUPĂ IMERSIUNE ÎN CELE TREI MEDII

Epruvete		Epruvete uscate	Epruvete după imersiune în:		
			Apă	Amestec apă/deterg.	Apă de mare
<i>Sticlă-E / poliester</i> HELIOPOL 8431 ATX	<i>Neprotejate</i>	9385	8913	8743	8241
	<i>Protejate</i>	-	9125	8153	8217
<i>Sticlă-E / poliester</i> POLYLITE 440-M880	<i>Neprotejate</i>	9081	8225	8471	8164
	<i>Protejate</i>	-	8977	8622	8305
<i>Sticlă-E / epoxi</i> LY 554	<i>Neprotejate</i>	5825	4543	4901	5325
	<i>Protejate</i>	-	4760	5025	5258
<i>Sticlă-E / vinil-ester</i> ATLAC 582	<i>Neprotejate</i>	7909	7605	7073	7358
	<i>Protejate</i>	-	7380	7440	7470

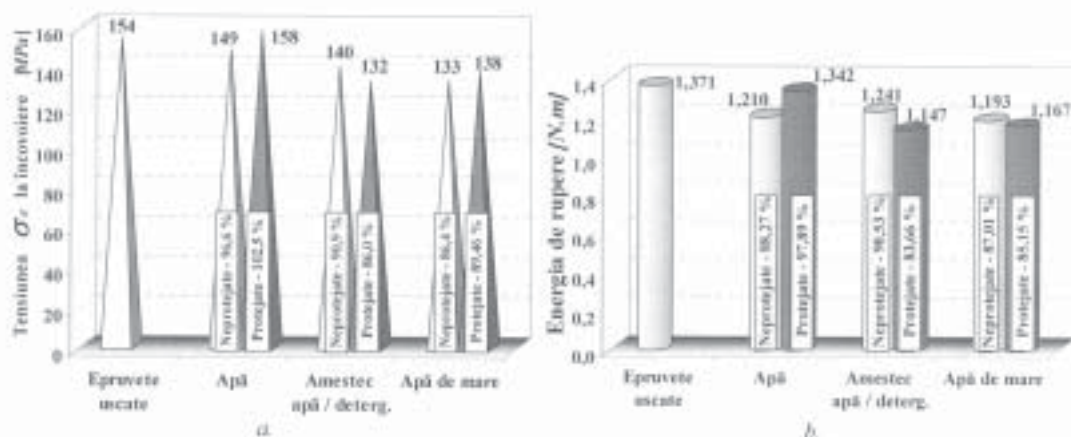


Fig. 5. Variația caracteristicilor mecanice de încovoiere datorită absorbției de umiditate în cazul materialului compozit sticlă-E / poliester Heliopol 8431 ATX (9200 h de imersiune)

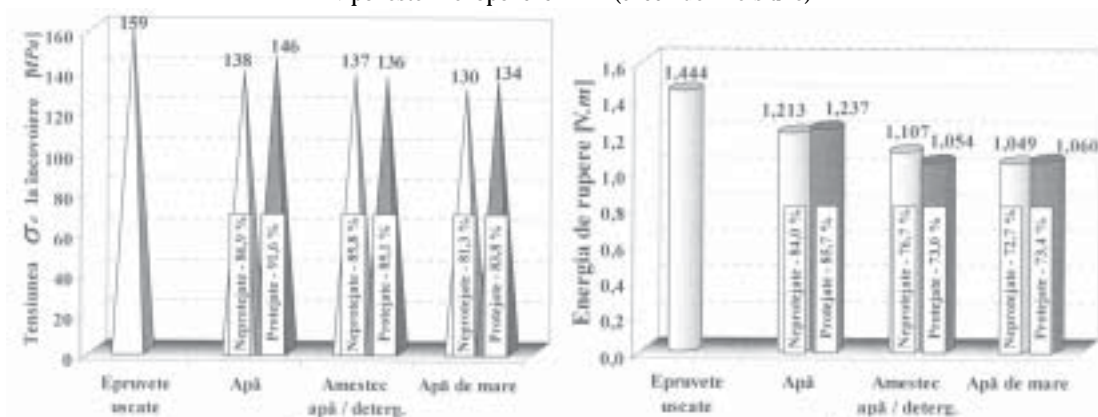


Fig. 6. Variația caracteristicilor mecanice de încovoiere datorită absorbției de umiditate în cazul materialului compozit sticlă-E / poliester PolyLite 440-M880 (9200 ore de imersiune)

F-v. Apoi, s-a calculat aria de sub curbă prin integrarea funcției polinomiale.

Rezultate și discuții

S-au sistematizat rezultatele încercărilor la încovoiere și s-au făcut comparații între comportarea la încovoiere a epruvetelor uscate și comportarea epruvetelor după circa 9200 h de imersiune. De exemplu, în figura 4 se prezintă comparativ curbele F-v pentru epruvetele uscate și pentru epruvetele menținute în apă, în cazul materialului compozit sticlă-E / epoxi LY 554. Se poate observa efectul negativ al apei asupra rezistenței și rigidității materialului compozit sticlă-E / epoxi LY 554.

Modulul de elasticitate E a fost calculat pe porțiunea liniară a curbei forță - deplasare (F-v). În tabelul 4, se

prezintă rezultatele privind modulul de elasticitate în cazul materialelor compozite testate.

Rezultatele privind tensiunea normală la încovoiere σ_e (la limita de elasticitate) și energia de rupere se prezintă grafic pentru fiecare material compozit analizat, după cum urmează: sticlă-E / Heliopol 8431 ATX (fig. 5); sticlă-E / PolyLite 440-M880 (fig. 6); sticlă-E / epoxi LY554 (fig. 7); sticlă-E / vinil-ester Atlac 582 (fig. 8).

Analizând rezultatele finale (tabelul 4 și fig. 5-8) ale cercetării experimentale se pot face câteva observații importante.

- În general, nu există diferențe semnificative între rezultatele obținute în cazul epruvetelor protejate cu rășina matricei, față de cazul epruvetelor neprotejate.

- Efectele apei de mare sunt mai pronunțate decât cele ale apei obișnuite în cazul compozitelor cu rășină

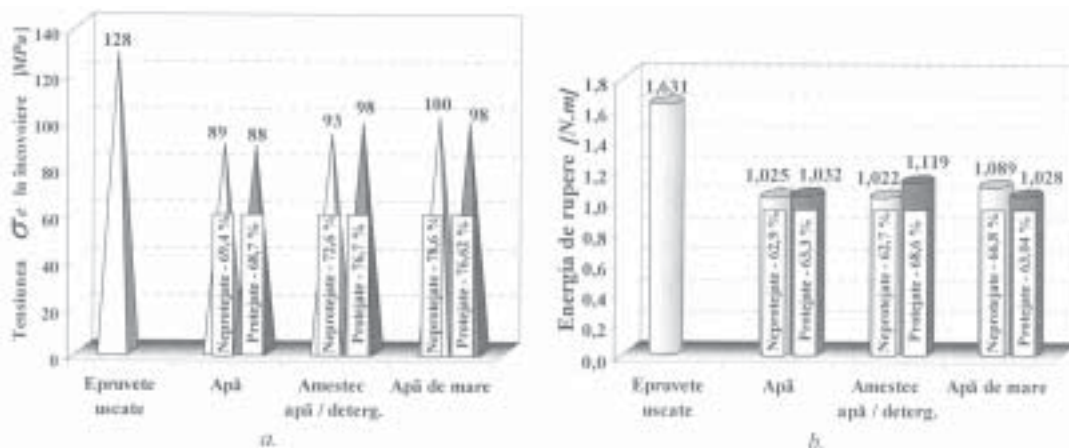


Fig. 7 - Variația caracteristicilor mecanice de încovoiere datorită absorbției de umiditate în cazul materialului compozit sticlă-E / epoxi LY 554 (după 9200 ore de imersiune)

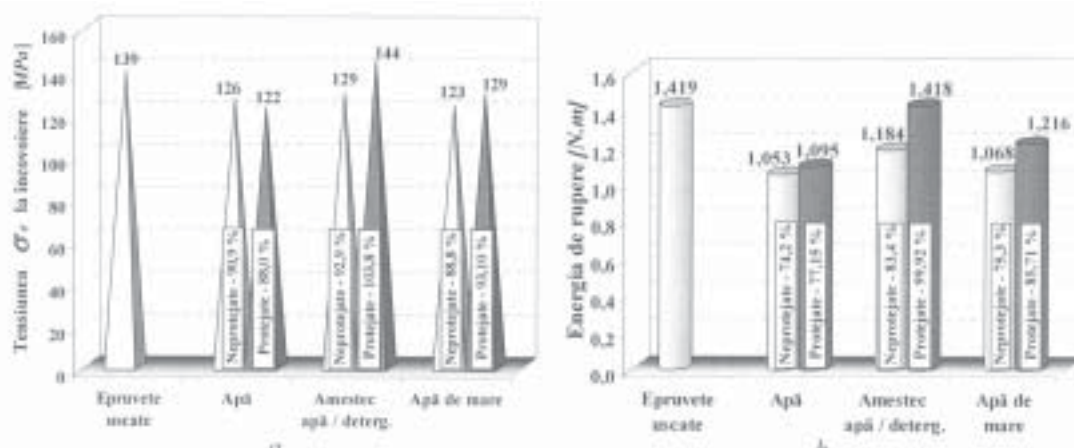


Fig. 8 - Variația caracteristicilor mecanice de încovoiere datorită absorbției de umiditate în cazul materialului compozit sticlă-E / vinil-ester Atlac 582 (după 9200 ore de imersiune)

poliesterică (*Heliopol*8431 ATX și *Polylite* 440-M880) armate cu fibre de sticlă.

- Reducerea modului de elasticitate E a fost de ≈ 13 % în timp ce variația tensiunii la încovoiere σ_e (limita de elasticitate) a fost de 11-14 % în cazul materialului compozit sticlă-E / *Heliopol* 8431 ATX când epruvetele au fost imersate în apă de mare (tabelul 4 și fig. 5,a).

- În cazul materialului compozit sticlă-E / *Polylite* 440-M880 (tabel 4), reducerea modului de elasticitate a fost de ≈ 10 % după imersiune în apă obișnuită și în apă de mare, iar când au fost păstrate în amestec apă / detergent, reducerea lui E a fost de ≈ 7 %.

- Reducerea tensiunii s_e la încovoiere (la limita de elasticitate) în cazul materialului compozit sticlă-E / *Polylite* 440-M880 (fig. 6, a) a fost de maxim 13 %, 17 % și 16 % după imersiune (9200 h) în apă, apă de mare și respectiv, în amestec apă / detergent.

- Pe de altă parte, când materialul compozit sticlă-E / epoxi LY554 a fost imersat în apă, s-a observat o reducere mult mai pronunțată a caracteristicilor mecanice de încovoiere. Reducerea tensiunii la încovoiere σ_e (la limita de elasticitate) a fost de 30 % (fig. 7, a) în timp ce, reducerea modului de elasticitate a fost de maxim 22 % (tabelul 4). Reducerea tensiunii la încovoiere la limita de elasticitate (fig. 7, a) a fost de maxim 23 %, 27 % după imersiune în apă de mare și respectiv, în amestec apă / detergent.

- Modulul de elasticitate E (tabelul 4) s-a redus cu 9 % când epruvetele din sticlă-E / epoxi LY554 au fost păstrate în apă de mare și cu 16%, când au fost imersate în amestec apă / detergent.

- Tensiunea la încovoiere de la limita de elasticitate s-a redus cu circa 9-12 % pentru materialul compozit sticlă-E / vinil-ester Atlac 582 (fig. 8, a) după imersiune timp de 9200 h în apă și apă de mare. Este interesant faptul că amestecul apă / detergent nu a influențat foarte mult, se observă o scădere cu 7 % a tensiunii la limita de elasticitate.

- În cazul sticlă-E / vinil-ester Atlac 582 (tabelul 4), modulul de elasticitate s-a redus cu 4-7 %, 7 % și 6-10 % în cazul imersiunii în apă, apă de mare și respectiv, în amestec apă / detergent.

- Ca urmare a degradării materialului din cauza absorbției de umiditate, cea mai mare reducere a energiei de rupere, cu 33-37 % (fig. 7, b), s-a observat în cazul materialului compozit sticlă-E / epoxi LY554.

- Energia de rupere s-a redus cu aproximativ 11-13 % în cazul materialului compozit sticlă-E / *Heliopol* 8431 ATX neprotejat (fig. 5, b) după imersiune în cele trei medii.

Absorbția de amestec apă / detergent a condus la reducerea cu maxim 17 %, a energiei de rupere în cazul materialului compozit sticlă-E / vinil-ester Atlac 582 (fig. 8, b), în timp ce reducerea a fost de 23-26 % după imersiune în apă.

Analiza rezultatelor experimentale ne confirmă faptul că absorbția de apă în materialele compozite cu matrice polimerică armate aleator cu fibre de sticlă, conduce la reducerea modului de elasticitate, a tensiunii normale de încovoiere σ_e (la limita de elasticitate) și a energiei de rupere.

Așa cum au mai susținut și alți cercetători [4, 5], cauza reducerii caracteristicilor elastice și mecanice se poate atribui acțiunii de plasticizare a matricei de către apă și

degradării legăturii (aderența) de la interfața fibră / matrice datorită absorbției de umiditate.

Concluzii

În baza rezultatelor experimentale obținute, se pot face câteva recomandări privind aplicațiile acestor materiale compozite în mediu cu umiditate ridicată. Pentru piesele din materiale compozite care lucrează în apă se recomandă rășina poliesterică PolyLite 440-M880 și rășina vinil-esterică Atlac 582 deoarece apa nu acționează foarte puternic în sensul reducerii rezistenței și a rigidității la încovoiere. Pentru piesele din materialele compozite ce lucrează în mediu marin (corpurile de bărci) se recomandă folosirea rășinilor poliesterice (Heliopol 8431 ATX sau PolyLite 440-M880) asupra cărora efectul acestui mediu este puțin semnificativ. Rezultatele prezentate în cadrul acestei lucrări pot fi folosite la proiectarea unor piese fabricate din materialele compozite testate și solificate mecanic în mediu marin sau mediu umed.

Bibliografie

1. CERBU, C., CURTU, I., ROȘU, D., Moisture behaviour of the glass fibre mat reinforced polymer, 5th Composite Wood Materials, ISBN 80-228-1302-8, Zvolen, Slovacia, 2004, p. 171
2. CERBU, C., CURTU, I., Aspects concerning environmental effects on the glass-reinforced polymers, Proceedings of the 9th International Research / Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT2005, ISBN 9958-617-28-5, Antalya, Turcia, 2005, p. 1451

3. CERBU, C., CURTU, I., SUCIU, S., Aspects concerning the using of the composite materials in wet environment, Proceeding of the International Symposium - Composite Wood Materials, vol. VI, ISBN 80-228-1169-6, Zvolen, Slovacia, 2006, p. 54
4. CORUM, J.M., BATTISTE, R.L., RUGGLES, M.B., REN, W., Durability - based design criteria for a chopped-glass-fiber automotive structural composite, Composite Science and Technology, nr. 61, 2001, p. 1083
5. TSAI, C., -L., TSAI, Y., -S., The effects of hygric pressure, salt concentration and temperature on the hygric expansion of composite materials, Composite Science and Technology, nr. 62, p. 799
6. POMIES, F., CARLSON, L.A., GILLESPIE, J.W., Marine environmental effects on polymer matrix composites, Composite Materials: Fatigue and Fracture, nr. 5, ASTM STP 1230, R. H. Martin, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1995, p. 283
7. ZGÎRIAN, G., DEMETRESCU, I., GHEORGHIU, H., IOVU, H., HADAR, A., ATANASIU, C., Modelarea unor compozite polimerice: de la sinteză la proprietăți mecanice și calcule cu elemente finite, Rev. Chim. (București), 56, Nr. 7, 2005, p. 757
8. HADĂR, A., JIGA, G., BAYER, M., Optimizarea configurativă a unor plăci realizate din compozite stratificate și armate cu fibre, Mat. Plast., 42, Nr. 2, 2005, p.100
9. CERBU, C., CURTU, I., About advantages of using of the composite materials in the naval applications, Proceeding of the International Symposium - Composite Wood Materials, vol. VI, ISBN 80-228-1169-6, Zvolen, Slovacia, 21-23 iunie, 2006, p. 288
10. *** Materiale plastice armate cu fibre de sticlă, Determinarea caracteristicilor la încovoiere. Metoda celor trei puncte, SR-EN 63 / 1998
11. *** Rășini poliesterice armate cu fibre de sticlă, Determinarea rezistenței la acțiunea agenților chimici prin metoda imersiei totale, STAS

Intrat în redacție: 20.02.2007