

تأثیر رفتار تنش- کرنش پوشش‌های رویه خودرو بر مقاومت به خش‌پذیری آن‌ها طی کارواش

نرگس طهماسبی*

استادیار، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی پلیمر، گروه صنایع رنگ، ماهشهر، ایران، کدپستی: ۶۳۵۱۹

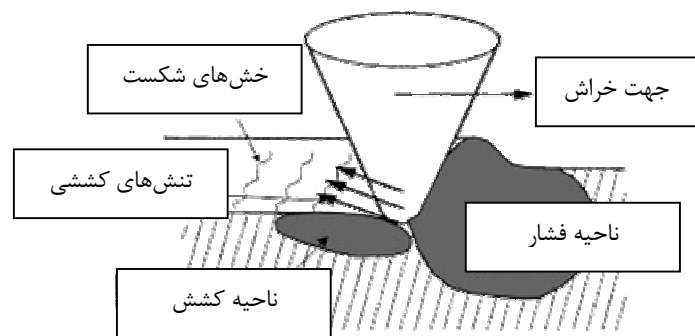
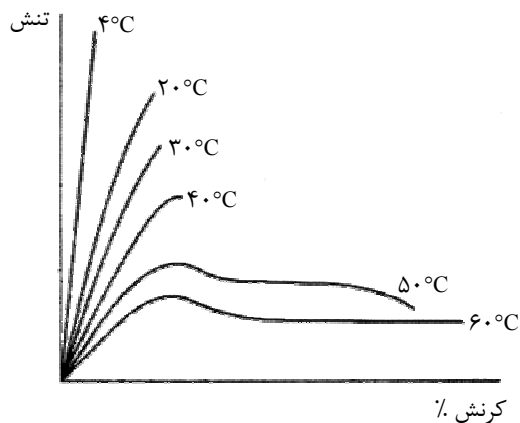
تاریخ دریافت: ۹۱/۷/۲۴ تاریخ بازبینی ۱: ۹۲/۱/۱۸ تاریخ بازبینی ۲: ۹۲/۲/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۲/۲/۱۴

چکیده

بررسی فرآیند ایجاد خش نشان می‌دهد که عوامل خراشنده بعد از نفوذ در پوشش، ضمن حرکت در داخل آن، تنش‌های کششی و فشاری به ترتیب در پشت و جلوی عامل خراشنده بر پوشش اعمال می‌کنند. چگونگی پاسخ پوشش به این تنش‌ها تعیین‌کننده نوع خش ایجاد شده در آن‌ها است. همچنین چگونگی پاسخ خود تحت تأثیر ویژگی‌های ویسکوالاستیک پوشش، دما و نرخ اعمال تنش توسط عامل ایجاد کننده خش است. بر این اساس به نظر می‌رسد که بررسی الگوهای رفتاری تنش-کرنش پوشش‌ها و عوامل حاصل از آن می‌تواند برای پیش‌بینی مقاومت به خش‌پذیری و نیز نوع خش‌های ایجاد شده در پوشش مورد استفاده قرار گیرد. لذا در این مقاله سعی شده است تأثیر رفتار تنش-کرنش پوشش‌های رویه خودرو بر عملکرد مقاومت به خش‌پذیری آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد و با توجه به کاربرد گسترده کارواش‌های آزمایشگاهی برای ارزیابی مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌های خودرو، این آزمایش به‌عنوان مرجعی برای مقایسه در نظر گرفته شده است. نتایج مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که کاهش مدول یانگ و تنش تسلیم و افزایش چقرمگی پوشش می‌تواند موجب بهبود مقاومت به خش‌پذیری آن طی کارواش گردد. به هر حال وابسته‌بودن نتایج حاصل از آزمایش کشش به نرخ کرنش و دما، در برخی موارد برقراری ارتباط میان نتایج این آزمایش با کارواش را با مشکلاتی همراه کرده است که رفع آن مستلزم انجام آزمایش کشش در نرخ کرنش بالا و یا دماهای پایین است که مقادیر دقیق آن‌ها با استفاده از معادله WLF قابل محاسبه هستند. همچنین لحاظ کردن قابلیت ترمیم خش‌های پلاستیک در اثر افزایش دما، می‌تواند موجب حصول داده‌های واقعی‌تر در انواع کارواش‌ها گردد.

واژه‌های کلیدی

پوشش‌های رویه خودرو، مقاومت به خش‌پذیری، کارواش، آزمایش کشش، رفتار تنش-کرنش، معادله WLF.



*Corresponding author: n.tahmassebi@mhriau.ac.ir

Effect of stress-strain behavior of automotive topcoats on carwash mar resistance, N. Tahmassebi

۱- مقدمه

خود تحت تاثیر ویژگی‌های ویسکوالاستیک پوشش رویه، دما و سرعت اعمال تنش توسط عامل ایجاد کننده خش است [۸-۱۱]. بر این اساس به نظر می‌رسد که بررسی الگوهای رفتاری تنش- کرنش^۳ پوشش‌های رویه و عوامل حاصل از آن می‌تواند برای پیش بینی عملکرد مقاومت به خش‌پذیری پوشش مورد استفاده قرار گیرد. الگوهای رفتاری تنش- کرنش پوشش‌ها که با انجام آزمایش کشش بر روی فیلم آزاد آن‌ها مطابق استاندارد ASTM D2370 مورد ارزیابی قرار می‌گیرد، نتیجه چگونگی پاسخ زنجیرهای پلیمری پوشش به تنش‌های کششی اعمال شده بر آن‌ها است [۱۲]. در این مقاله سعی شده است تاثیر رفتار تنش- کرنش پوشش‌های رویه بر عملکرد مقاومت به خش‌پذیری آن‌ها مورد بررسی قرار گیرد و با توجه به کاربرد گسترده کارواش‌های آزمایشگاهی برای ارزیابی مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌ها، این آزمایش به‌عنوان مرجعی برای مقایسه در نظر گرفته شده است.

۲- ارتباط میان رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها با مقاومت به خش‌پذیری طی کارواش

۱-۲- رفتار تنش-کرنش

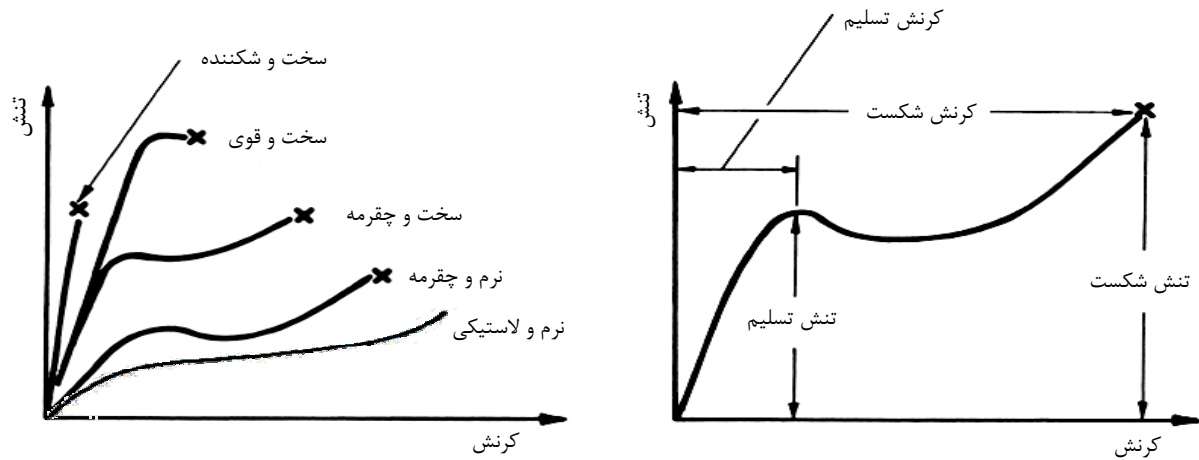
در شکل ۱ الگوهای رفتاری تنش-کرنش پوشش‌ها و عوامل حاصل از آن نشان داده شده است. رفتار سخت و شکننده شامل رابطه خطی میان تنش و کرنش است، در حالی که برای سایر الگوهای رفتاری به جز در ابتدای منحنی، این ارتباط غیرخطی است. مدول یانگ^۴، انرژی شکست^۵، تنش^۶ و کرنش شکست^۷ و تنش^۸ و کرنش تسلیم^۹ از جمله عوامل قابل استخراج از منحنی‌های تنش-کرنش هستند. مدول یانگ شیب ناحیه خطی منحنی تنش-کرنش است که نمادی از مقاومت پوشش در برابر تغییر شکل و یا همان کرنش است و تغییر شکل پوشش در این ناحیه برگشت‌پذیر است. با غیرخطی شدن رابطه تنش و کرنش، تغییر شکل‌های نوع پلاستیک در پوشش بوجود می‌آیند که قابل برگشت با زمان، دما و یا اعمال تنش در جهت برعکس هستند. منحنی تنش-کرنش برخی از پوشش‌ها دارای یک بیشینه موسوم به نقطه تسلیم است. تغییر شکل‌های ایجاد شده در پوشش‌ها بعد از نقطه تسلیم برگشت‌ناپذیر هستند [۱۰، ۱۲]. ذکر این نکته ضروری است که الگوهای رفتاری تنش-کرنش پوشش‌های پلیمری علاوه بر ساختار شیمیایی و فیزیکی آن‌ها تحت تاثیر شرایط انجام آزمایش کشش نیز هست. بطوری که کاهش دما و افزایش سرعت کشش می‌تواند موجب شکننده شدن رفتار پوشش‌ها گردد و برعکس افزایش دما و کاهش سرعت کشش منجر به بروز الگوی رفتاری چقرمه در پوشش‌ها می‌گردد. لذا انتخاب دما و سرعت کشش مناسب برای تفسیر و ارزیابی عملکرد پوشش‌ها الزامی است [۱۳، ۱۲].

جلوه ظاهری از جمله مهم‌ترین عوامل تعیین‌کننده کیفیت پوشش‌های رویه خودرو است. این در حالی است که عواملی مانند شرایط جوی و انواع خراشنده‌ها می‌توانند تاثیرات منفی بر این ویژگی داشته باشند. اگر چه تغییر ساختار شیمیایی و استفاده از پایدارکننده‌های نوری و جاذب‌های پرتوهای فرابنفش بهبود قابل ملاحظه مقاومت جوی پوشش‌های رویه را در پی داشته‌اند، پیچیده بودن فرآیند ایجاد خش، پیشرفت در این زمینه را با مشکلاتی همراه کرده است [۵-۸]. تعمیر و پولیش‌کاری در خطوط تولید و رنگ آمیزی، کشیده و ساییده شدن ذرات گرد و غبار جذب شده بر سطح پوشش حین شستشوی خودرو، کشیده شدن اشیایی از قبیل کلید، شاخه درخت، چاقو، ناخن دست بر روی سطح پوشش رویه خودرو از جمله مهم‌ترین عوامل ایجادکننده خش هستند. بررسی دقیق خش‌های ایجاد شده نشان می‌دهد که آن‌ها دارای ابعاد و اشکال متفاوتی هستند، لذا تاثیرات متفاوتی نیز بر جلوه ظاهری پوشش‌های خودرو دارند [۶، ۴]. به‌طور کلی می‌توان خش‌های ایجاد شده بر سطح پوشش‌های رویه خودرو را به دو دسته پلاستیک^۱ و شکست^۲ تقسیم نمود. خش‌های پلاستیک دارای شکل منظم در طول خش و شامل شیارهای عمیق و پهن با لبه‌های برآمده و شانه‌دار بدون پارگی زنجیرهای پلیمری پوشش هستند. این خش‌ها، قابلیت کاهش ابعاد عمودی مانند عمق خش و ارتفاع شانه‌ها با گذشت زمان و یا حرارت را دارند. در مقابل لبه‌های تیز و دندان‌های همراه با ترک‌های ریز و پاره‌شدگی در لبه‌ها و کف خش از جمله ویژگی‌های خش‌های شکست است و دما و گذشت زمان تاثیر بر شکل و ابعاد این خش‌ها ندارد [۵، ۷]. تفاوت انتشار نور در لبه‌های صاف خش‌های پلاستیک در مقایسه با انواع شکست، وضوح رویت آن‌ها را به زاویه مشاهده وابسته کرده است. در واقع خش‌های پلاستیک فقط در زاویه معینی قابل مشاهده هستند و در صورتی که راستای گسترش خش منطبق بر جهت مشاهده باشد، رویت آن‌ها غیرممکن است، مگر آنکه زاویه مشاهده ۹۰ درجه چرخانده شود. این وضعیت در مورد خش‌های شکست برقرار نیست و رویت آن‌ها مستقل از زاویه مشاهده است. قابلیت رویت انواع خش‌ها، تاثیر روانی زیادی بر صاحبان خودروها دارد و این درحالی است که انواع خش‌های تشکیل شده بر روی پوشش‌هایی با فام تیره، دارای وضوح بیشتری است. همچنین قابلیت ترمیم ابعاد عمودی خش‌های پلاستیک با وجود عدم تغییر عرض آن‌ها، موجب کاهش وضوح خش‌ها و لذا کاهش اثرات منفی آن‌ها بر جلوه ظاهری با گذشت زمان می‌شود [۷].

بررسی فرآیند ایجاد خش بر روی پوشش‌ها نشان می‌دهد که عوامل خراشنده بعد از نفوذ در پوشش، ضمن حرکت در داخل آن، تنش‌های کششی و فشاری به ترتیب در پشت و جلوی عامل خراشنده بر پوشش اعمال می‌کنند. چگونگی پاسخ پوشش رویه به این تنش‌ها بویژه انواع کششی، تعیین کننده نوع خش ایجاد شده در پوشش است. این پاسخ‌ها

^۱ Plastic scratch
^۲ Fracture scratch

^۳ Stress strain
^۴ Young's modulus
^۵ Energy at break
^۶ Stress at break
^۷ Strain at break
^۸ Yield stress
^۹ Yield strain



شکل ۱- الف) الگوهای رفتاری تنش-کرنش پوشش‌ها، ب) عوامل حاصل از منحنی‌های تنش-کرنش [۱۲].

جدول ۱- مشخصات کارواش آزمایشگاهی امتک [۱۴، ۱۵].

۱۰۰۰ میلی‌متر	قطر	برس
۴۰۰ میلی‌متر	عرض	
پلی اتیلن	جنس موهای برس	نازل پاشش
ایکس شکل	نیم‌رخ موهای برس	
۲ عدد	تعداد	مایع پاشش
فولاد ضد زنگ	جنس	
۶۰ درجه	زاویه پاشش	
۳ بار	فشار پاشش	دبی
۲/۲۱ لیتر بر دقیقه	دبی	
آب و پودر کوارتز	ترکیب شیمیایی	
۱/۵ تا ۲ گرم بر لیتر	غلظت	

۲-۲- کارواش‌ها

پوشش روی یک میز متحرک و زیر یک برس چرخان قرار داده شده و آزمایش بعد از ۱۰ بار حرکت رفت و برگشتی میز با سرعت ۵ متر بر دقیقه متوقف می‌گردد. مشخصات این کارواش در جدول ۱ نشان داده شده است [۱۴، ۱۵].

کارواش آزمایشگاهی توزرت متیگنون به‌طور وسیع در بازار خودروهای فرانسوی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کارواش مجهز به یک دیسک چرخان آلومینیومی به قطر ۴۰ سانتی‌متر است که بر روی محیط آن الیاف برس نصب شده‌اند. حین آزمایش محلولی حاوی اکسید آلومینیم بر روی سطح پوشش که تحت زاویه ۲۰ درجه نسبت به افق قرار دارد به مدت ۱۰ دقیقه پاشیده می‌شود. طرح واره‌ای از این نوع کارواش که توسط شرکت الکومتر مطابق استاندارد پژو سیترون به شماره D24 5359 ساخته شده است در شکل ۲ قابل مشاهده است [۱۴-۱۶].

کارواش‌های آزمایشگاهی مانند امتک^۱ و توزرت متیگنون^۲ به‌طور گسترده توسط تولیدکنندگان و مصرف‌کنندگان پوشش‌های رویه خودرو برای ارزیابی مقاومت به خش‌پذیری مورد استفاده قرار می‌گیرند و نسبت یا اختلاف براقیت و یا روشنایی پوشش پس از انجام کارواش به پیش از آن، به‌عنوان معیاری برای ارزیابی در نظر گرفته می‌شود.

کارواش آزمایشگاهی امتک توسط کار گروه DFO ابداع و شرکت امتک کیستلر^۳ سازنده آن است. همچنین کمیته استانداردسازی DIN آن را تحت استاندارد EN DIN 55668 تصویب نموده است. در این کارواش،

^۱ Amtec

^۲ Touzart & Matignon

^۳ GmbH, Prittriching amtec kistler

به ترتیب درصد‌های سطح خش‌دار شده، سطح دارای خش شکست و سطح حاوی خش‌های پلاستیک را نشان می‌دهند. یادآوری می‌گردد که خش‌های پلاستیک فقط تحت نور پلاریزه قابل مشاهده هستند، در حالی که خش‌های شکست را می‌توان بدون نور پلاریزه نیز ثبت نمود [۸].

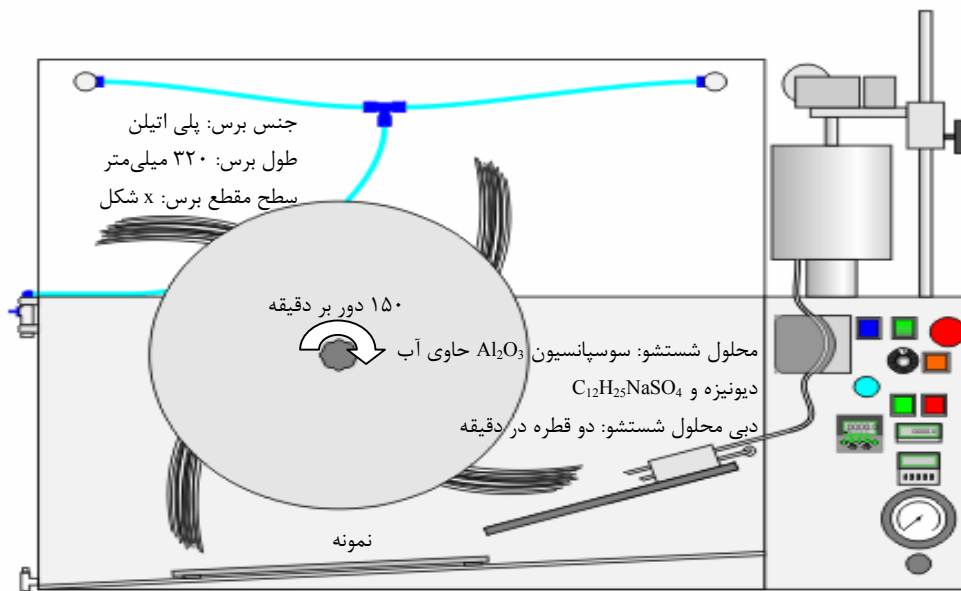
$$r_{all} = \frac{\sum S_{pol}}{\sum S_{mes}} \times 100 \quad (1)$$

$$r_{frc} = \frac{\sum S_n}{\sum S_{mes}} \times 100 \quad (2)$$

$$r_{pls} = r_{all} - r_{frc} \quad (3)$$

همچنین رمضان زاده و همکارانش سعی کردند با استفاده از داده‌های گونیواسپکتروسکوپی، نوع خش‌های تولید شده طی آزمایش کارواش را تعیین و تاثیر آن را بر مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌های اکریلیک ملامین حاوی درصد‌های مختلف از نانوسیلیس و افزودنی‌های پلی سیلوکسانی بررسی نمایند. آن‌ها با در نظر گرفتن ابعاد و شدت خش‌های شکست در مقایسه با خش‌های پلاستیک تاثیر این ویژگی‌ها را بر تغییر داده‌های گونیواسپکتروسکوپی بویژه Δb^* مورد بررسی قرار داده و نشان دادند که افزایش Δb^* می‌تواند نمادی از افزایش خشونت خش‌های شکست باشد [۱۷].

عیب عمده کارواش‌های آزمایشگاهی، نیاز به تعداد زیاد خش ایجاد شده بر روی سطح پوشش برای ثبت تغییرات برجسته در براقیت یا روشنایی است که افزایش زمان شستشو و نیز استفاده از یک مایع حاوی ذرات ساینده را الزامی می‌نماید. لذا در برخی موارد انطباق کمی میان نتایج حاصل از آن‌ها با شرایط واقعی مشاهده می‌شود. این در حالی است که نیروی اعمال شده توسط برس بر سطح پوشش در تمام نقاط آن یکسان نیست و شدت و تعداد خش‌های ایجاد شده در بخش میانی نمونه بیشتر از ابتدا و انتها آن است. به‌علاوه استفاده از کارواش‌ها، صرفاً جنبه کنترل کیفی دارد و با آن‌ها نمی‌توان دلایل کم و یا زیاد بودن مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌ها را بررسی نمود. همچنین قابلیت ترمیم‌پذیری خش‌های پلاستیک اغلب در آنها نادیده گرفته می‌شود. سیوبرت و همکارش با بررسی نتایج آزمایش کارواش امتک بر روی چهار نوع شفاف پوشه گرماسخت و تابش‌باز نشان دادند که نگهداری پوشش‌ها بعد از انجام کارواش در دمای 70°C به مدت ۲ ساعت، نتایج واقعی‌تری را در اختیار می‌گذارد [۴]. برخی از پژوهشگران نیز سعی کردند با تعیین درصد خش‌های پلاستیک و شکست ایجاد شده در پوشش طی کارواش، داده‌های واقعی‌تری از این روش به‌دست آورند. آنها با تصویربرداری میکروسکوپی تحت نور پلاریزه و غیرپلاریزه از سطح مشخصی از پوشش کارواش شده برای مثال محدوده‌ای به مساحت ۴۵۰ در ۳۵۰ میکرون، توانستند با استفاده از روابط ۱ تا ۳، درصد خش‌های پلاستیک و شکست ایجاد شده در واحد سطح را تعیین نمایند. در این روابط S_n و S_{pol} و S_{mes} به ترتیب سطح تصویبرداری شده، سطح دارای خش پلاستیک و سطح خش‌دار شده (پلاستیک و شکست) است. همچنین عوامل r_{pls} ، r_{frc} ، r_{all} و r_{pls}



شکل ۲- طرح‌واره کارواش آزمایشگاهی مدل ال‌کومتر ۱۷۳۰ [۱۶].

افزایش انرژی شکست می‌تواند موجب افزایش مقاومت به خش‌پذیری گردد. همچنین آن‌ها دریافته‌اند که برای مقاومت به خش‌پذیری طی شستشوی دستی، افزایش مدول یانگ و تنش شکست پوشش‌ها الزامی است. بر این اساس آن‌ها افزایش انرژی شکست، تنش شکست و کرنش را راهکاری برای افزایش مقاومت به خش‌پذیری در مقابل شستشوی دستی و کارواش در نظر گرفتند [۲۰].

$$\ln \Delta L^* \propto 1.57 + 0.45 \ln E - 0.56 \times 10^{-4} \ln U \quad (۴)$$

در ادامه کروت‌ر پوشش‌ها را به دو دسته الاستومری و شیشه‌ای تقسیم نمود. بر اساس نظر او پوشش‌های الاستومری دارای دمای انتقال شیشه‌ای کمتر از دمای محیط و مدول یانگ یک تا ۵۰۰ مگاپاسکال بسته به چگالی پیوندهای عرضی هستند. همچنین این پوشش‌ها عموماً کرنش شکست بالایی دارند و با افزایش چگالی پیوندهای عرضی مدول یانگ و تنش شکست آن‌ها افزایش و کرنش شکست کاهش می‌یابد. پوشش‌های شیشه‌ای نیز دارای دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر از دمای محیط و مدول یانگ متغیر از ۱/۳ تا ۷ گیگاپاسکال هستند و کرنش تسلیم آن‌ها بیشتر از شش درصد است. احتمال تشکیل خش‌های پلاستیک در پوشش‌های الاستومری تقریباً صفر است و تغییر شکل‌های ایجاد شده در پوشش بلافاصله پس از عبور عوامل خراشنده از روی سطح آن به حالت اولیه خود برمی‌گردند. به هر حال در صورت افزایش نیروی عوامل خراشنده به بیش از تنش شکست پوشش، پارگی زنجیرهای پلیمری و ایجاد خش‌های شکست در پوشش حتمی است. افزایش کرنش شکست و چگالی پیوندهای عرضی هم‌زمان با حفظ دمای انتقال شیشه‌ای در محدوده دمای محیط، می‌تواند موجب افزایش مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌های الاستومری گردد. با کاهش چقرمگی یا انرژی شکست پوشش‌های شیشه‌ای نیز، خش‌های عمدتاً از نوع شکست در آن‌ها ایجاد می‌گردد. در حالی برای پوشش‌های شیشه‌ای با چقرمگی بالا، بیشتر خش‌ها از نوع پلاستیک قابل ترمیم خواهند بود. همچنین افزایش چقرمگی هم‌زمان با کاهش تنش تسلیم، مقاومت به خش‌پذیری این پوشش‌ها را به دلیل تشکیل خش‌های پلاستیک پهن، به شدت کاهش می‌دهد. بر این اساس، موازنه میان چقرمگی و تنش تسلیم برای حداقل نمودن تعداد و نوع خش‌های پلاستیک و شکست برای بهبود مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌های شیشه‌ای الزامی است [۲۱].

۲-۳- مقایسه الگوهای رفتاری تنش-کرنش با مقاومت به خش‌پذیری

نظر به نقش تنش‌های کششی اعمال شده به پوشش توسط خراشنده‌ها حین فرآیند ایجاد خش بر مقاومت به خش‌پذیری آن‌ها، برخی از پژوهشگران سعی نمودند با ارزیابی الگوهای رفتاری تنش-کرنش فیلم‌های آزاد پوشش‌ها، مقاومت به خش‌پذیری آن‌ها را پیش‌بینی و راهکارهایی را برای افزایش آن ارائه نمایند. اولین تلاش‌ها در این زمینه توسط گریگوروویچ و همکارش صورت گرفت. آن‌ها با مقایسه مقاومت به خش‌پذیری شش پوشش مختلف رویه خودرو با عوامل حاصل از منحنی‌های تنش-کرنش آن‌ها، دریافته‌اند که برای پوشش‌های سخت بر پایه اکریلیک یا پلی‌استر-ملامین با چگالی پیوندهای عرضی زیاد، رابطه مستقیمی میان مقاومت به خش‌پذیری و کرنش تسلیم وجود دارد. همچنین آن‌ها میان مدول یانگ این پوشش‌ها با مقاومت به خش‌پذیری ارتباط معکوسی را مشاهده کردند. به هر حال آن‌ها نتوانستند این روابط را برای پوشش‌های اکریلیک یورتان، اکریلیک-ملامین منعطف با چگالی پیوندهای عرضی کم و اپوکسی-اسید برقرار نمایند. آن‌ها از مشاهدات خود نتیجه‌گیری کردند که پوشش‌های اکریلیک-ملامین منعطف به دلیل پاسخ عمده الاستیک به تنش‌ها، دارای بهترین مقاومت به خش‌پذیری هستند. در حالی که پوشش‌های اکریلیک-ملامین سخت با رفتار عمده شکننده و تغییر شکل پلاستیک کم مقاومت به خش‌پذیری خوب و پوشش‌های اکریلیک-یورتان و اپوکسی-اسید با قابلیت تغییر شکل پلاستیک قابل ملاحظه دارای مقاومت به خش‌پذیری به ترتیب ضعیف و نسبتاً خوب هستند. همچنین آن‌ها دریافته‌اند که افزایش نرخ کرنش، تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر الگوی رفتاری تنش-کرنش پوشش‌های اکریلیک-یورتان دارد، در حالی که چنین تأثیری برای سایر پوشش‌ها مورد مطالعه مشاهده نگردید [۱۹، ۱۸].

شیباتو و همکارانش با مقایسه خش‌های ایجاد شده حین کارواش و شستشوی دستی و با در نظر گرفتن شرایط متفاوت بروز هر یک از آن‌ها (جدول ۲) اعلام نمودند که برای مقاومت به خش‌پذیری در برابر کارواش و یا شستشوی دستی، پوشش‌ها می‌بایست دارای ویژگی‌های مکانیکی مختلفی باشند. نتایج بررسی‌های آن‌ها نشان داد که می‌توان رابطه ۴ را میان تغییر در روشناهی (ΔL^*) پوشش در اثر کارواش با مدول یانگ (E) و انرژی شکست (U) آن در نظر گرفت. آن‌ها با استفاده از این رابطه نتیجه‌گیری کردند که تأثیر مدول یانگ بر مقاومت به خش‌پذیری در کارواش بیشتر از انرژی شکست پوشش است و کاهش مدول یانگ و

جدول ۲- شرایط ایجاد و ویژگی‌های ابعاد خش‌های تولید شده طی کارواش و شستشوی دستی [۲۰].

عامل ایجاد خش	عمق خش (میکرون)	عرض خش (میکرون)	نیروی لازم (گرم بر سانتی‌متر مربع)	سرعت اعمال نیرو (سانتی‌متر بر ثانیه)
کارواش	۰/۰۵-۰/۲	۵-۱۰	۵-۱۰	۱۰۰-۲۰۰
شستشوی دستی	۰/۲-۰/۴	۱۰-۲۰	۲۵-۴۰	۵-۲۰

تنش در دو آزمایش کشش و کارواش در نظر گرفتند [۲۳]. در نهایت می‌توان گفت برخی از پژوهشگران توانستند رابطه‌ای میان کاهش مدول یانگ و افزایش مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌ها مشاهده نمایند، اما ایجاد ارتباط میان افزایش چقرمگی و کاهش تنش تسلیم در بسیاری از موارد امکان‌پذیر نشد. دلیل عمده این اختلاف می‌تواند ناشی از تفاوت در نرخ کرنش انواع کارواش‌ها و آزمایش کشش باشد. نرخ کرنش در کارواش‌ها بسیار بالا و به‌طور متوسط حدود 100 s^{-1} است، در حالی که اعمال چنین نرخ کرنشی در آزمایش کشش به دلیل شکننده و نازک بودن فیلم پوشش‌ها و نیز محدودیت‌های دستگاهی تقریباً غیرممکن است [۲۳، ۲۰].

۲-۴- کاربرد رابطه WLF^3 برای یکسان‌سازی نرخ کرنش

امکان‌پذیر نبودن انجام آزمایش کشش در نرخ کرنش‌های بالا موجب گردد که ایده جایگزینی کاهش دما بجای افزایش نرخ کرنش مطرح شود. مقدار دقیق دما نیز با استفاده از معادله WLF قابل محاسبه است (معادله ۵). این معادله ΔH انرژی فعال‌سازی ظاهری، ϵ_1 ، ϵ_2 ، T_1 و T_2 به ترتیب نرخ کرنش و دما انجام کارواش و آزمایش کشش است [۲۷-۲۴].

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{2.303R(\log \epsilon_2 - \log \epsilon_1)}{\Delta H} \quad (5)$$

برای محاسبه انرژی فعال‌سازی ظاهری، ابتدا لازم است دمای انتقال شیشه‌ای پوشش در فرکانس‌های مختلف توسط آزمایش تحلیل حرارتی مکانیکی ثبت گردد. در شکل ۳ نتیجه این آزمایش به‌صورت تغییرات منحنی تانژانت تتا برحسب دما در بسامدهای مورد نظر برای یک پوشش گرماسخت اکریلیک ملامینی نشان داده شده است.

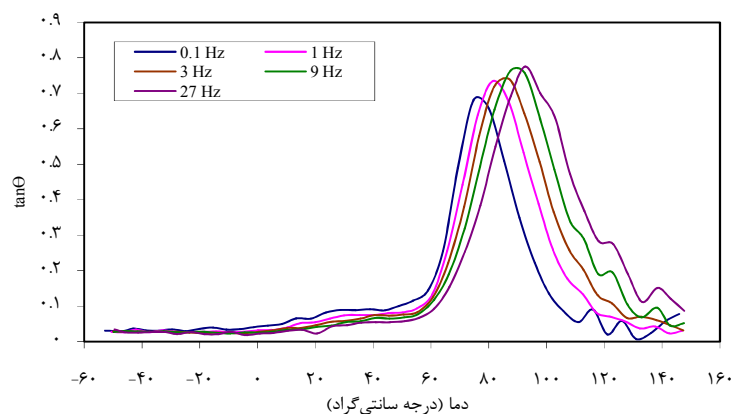
$$\Delta H = 2.303R \frac{d \log f}{d(1/Tg)} \quad (6)$$

به‌طور کلی نتایج حاصل از مقایسه الگوهای رفتاری تنش-کرنش با کارواش نشان می‌دهد که کاهش مدول یانگ و تنش تسلیم و افزایش چقرمگی پوشش می‌تواند موجب بهبود مقاومت به خش‌پذیری گردد. این در حالی است که رفتار ویسکوالاستیک پوشش‌های پلیمری تابع دما و سرعت خراشنده‌ها نیز هست، به‌طوری که کاهش دما و افزایش سرعت می‌تواند رفتار پوشش‌های الاستومری را به انواع شیشه‌ای نزدیک نماید [۲۱]. تاثیر نرخ اعمال تنش یا کرنش بر رفتار تنش-کرنش پوشش‌ها موجب شد تا رینتز و همکارانش سعی نمایند با اندازه‌گیری کار ذاتی^۱، مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌ها را ارزیابی کنند. آن‌ها بر این باور بودند که این ویژگی کمتر تحت تاثیر شرایط انجام آزمایش است و نشان‌دهنده شرایط شروع و تشکیل خش شکست در پوشش‌ها است. برای اندازه‌گیری کار ذاتی، آن‌ها در عرض فیلم آزاد پوشش‌ها دو بریدگی ایجاد کردند و طول میان دو بریدگی را بند^۲ نامیدند. سپس فیلم‌های آزاد با اندازه بندهای مختلف را تحت آزمایش کشش قرار دادند. در ادامه آن‌ها با اندازه‌گیری سطح زیر منحنی‌های نیرو-جابجایی، کار شکست را محاسبه و آن را برحسب اندازه بند ترسیم و با بهترین خطی عبوری از تمام نقاط برازش کردند. کار ذاتی از محل تلاقی خط برازش با محور طول (اندازه بند) قابل محاسبه است. یافته‌های آن‌ها نشان داد که افزایش کار ذاتی منطبق با افزایش عملکرد ضدخش‌پذیری پوشش‌ها است. با وجود دقت نسبتاً مناسب این روش، در برخی از موارد داده‌های آن‌ها با نتایج واقعی تطابق نداشتند و آن‌ها دلیل را ناشی از اختلاف سرعت اعمال تنش در کارواش با آزمایش کشش دانستند [۲۲]. رمضان زاده و همکارانش نیز با مقایسه الگوهای رفتاری تنش-کرنش با مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌های اکریلیک ملامین حاوی مقادیر مختلف از افزودنی‌های پلی سیلوکسانی دریافتند که افزایش سختی سطحی پوشش‌های دارای رفتار تنش-کرنش شکننده موجب افزایش مقاومت به خش‌پذیری آن‌ها می‌شود. به هر حال آن‌ها نتوانستند رابطه مشخصی میان مدول یانگ، انرژی شکست و مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌های مورد مطالعه ایجاد نمایند و آن‌ها نیز این عدم ارتباط را به دلیل تفاوت در سرعت اعمال

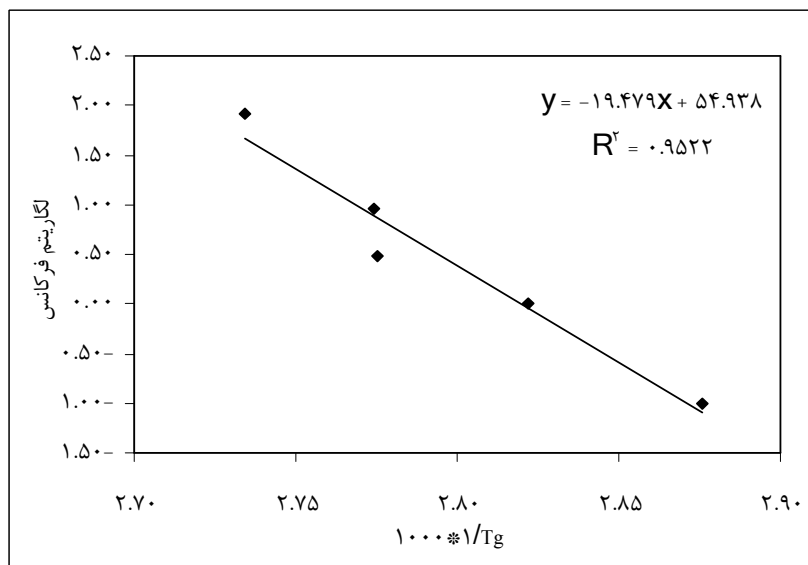
³ William landel ferry equation

¹ Essential work

² Ligament



شکل ۳- تغییرات $\tan \theta$ یک پوشش گرماسخت اکریلیک ملامینی بر حسب دما در بسامدهای مختلف [۲۶].



شکل ۴- لگاریتم بسامد بر حسب عکس دمای انتقال شیشه‌ای [۲۶].

احتمال تشکیل خش بر روی پوشش‌های دارای الگوی رفتاری تنش- کرنش شکننده با تنش شکست بالا، بسیار کم است. همچنین بر روی پوشش‌های دارای رفتار تنش-کرنش چقرمه با انرژی شکست بالا، اغلب خش‌های پلاستیک قابل ترمیم ایجاد می‌شود. کاهش تنش تسلیم این پوشش‌ها، مقاومت به خش‌پذیری آن‌ها را به دلیل تشکیل خش‌های پلاستیک عریض کاهش می‌دهد. نتایج حاصل از ارزیابی الگوهای تنش کرنش نشان می‌دهد که کاهش مدول یانگ، تنش تسلیم و افزایش چقرمگی پوشش می‌تواند موجب بهبود مقاومت به خش‌پذیری آن گردد. به هر حال وابسته بودن الگوهای رفتاری تنش-کرنش پوشش‌ها به دما و نرخ کرنش می‌بایست در تحلیل این نتایج مدنظر قرار گیرد. برقراری ارتباط میان نتایج حاصل از کارواش‌ها و آزمایش کشش مستلزم معادل نمودن نرخ کرنش در آن‌ها است که می‌تواند با استفاده از معادله WLF انجام شود. استفاده از سایر روش‌های ارزیابی رفتار ویسکوالاستیک پوشش‌ها مانند تحلیل دینامیکی مکانیکی نیز می‌تواند برای ارزیابی مقاومت به خش‌پذیری پوشش‌ها طی کارواش مفید باشد. به هر حال وابسته بودن نتایج حاصل این آزمایش‌ها به میزان بسامد می‌بایست مد نظر قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی "روش‌های مختلف ارزیابی مقاومت به خش‌پذیری روکش‌های شفاف خودرو" است و نویسنده لازم می‌داند از دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر برای تامین هزینه و تجهیزات انجام این طرح تشکر و قدردانی نماید.

همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، با افزایش بسامد، دمای انتقال شیشه‌ای پوشش افزایش یافته است. سپس می‌بایست لگاریتم تغییرات بسامد بر حسب دمای انتقال شیشه‌ای پوشش به صورت خطی ترسیم شود، (شکل ۴). با مشخص شدن شیب خط حاصل و جای‌گذاری آن در رابطه ۶، انرژی فعال‌سازی ظاهری پوشش قابل محاسبه است. در این رابطه $\frac{d \log f}{d(1/Tg)}$ شیب خط بسامد بر حسب عکس دمای انتقال شیشه‌ای و R ثابت گازها است. برای پوشش مورد مطالعه، انرژی فعال‌سازی حدود $85/870 \text{ kcal/mol.k}$ محاسبه شده است که با جایگزینی آن در رابطه ۵ و با دانستن نرخ کرنش‌ها می‌توان دمای انجام آزمایش کشش را تعیین نمود [۲۷-۲۴]. بررسی‌های انجام شده توسط پژوهشگران نشان می‌دهد که می‌توان نتایج آزمایش کشش در دمای محاسبه شده با استفاده از رابطه WLF را برای تفسیر میزان درصد حفظ براقیت یا روشنایی پوشش در کارواش مورد استفاده قرار داد. در حالی که در بسیاری از موارد ارتباط منطقی میان نتایج کارواش و آزمایش کشش در دمای محیط وجود ندارد [۲۶، ۲۴، ۱۸، ۱۳].

۳- نتیجه‌گیری

زمانی که به پوششی توسط عوامل ایجادکننده خش، تنش‌های کششی اعمال می‌گردد، پوشش بسته به ماهیت ویسکوالاستیک خود، دما و سرعت اعمال تنش، پاسخ‌های متفاوت ولی مشابه با الگوهای رفتاری تنش-کرنش از خود بروز می‌دهد. در پاسخ‌های الاستیک یک رابطه خطی میان تنش و تغییر شکل حاصل از آن در پوشش وجود دارد. لذا کلیه تغییر شکل‌های ایجاد شده در پوشش بلافاصله بعد از عبور عامل ایجادکننده خش به حالت اولیه خود بر می‌گردند و هیچ اثری از عامل ایجادکننده خش بر روی سطح پوشش باقی نمی‌ماند. به هر حال در صورت افزایش تنش اعمال شده به پوشش از تنش شکست آن، بروز خش‌های شکست در پوشش حتمی است. شدت خش‌های شکست ایجاد شده نیز تابعی از اختلاف میان تنش اعمال شده و تنش شکست پوشش است. بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که

۴- مراجع

1. D. R. Bauer, "Chemical criteria for durable automotive topcoats", *J. Coat. Technol.*, 66, 57-65, **1994**.
2. J. Pospisil, S. Nespurek, "Photostabilization of coatings, mechanisms and performance", *Prog. Polym. Sci.*, 25, 1261-1335, **2000**.
3. N. Tahmassebi, S. Moradian, "Predicting the performances of basecoat/clearcoat automotive paint systems by the use of adhesion, Scratch and mar resistance measurements", *Polym. Degrad. Stab.*, 83, 405-410, **2004**.
4. C. M. Seubert, M. E. Nichols, "Scaling behaviour in the scratching of automotive clearcoats", *J. Coat. Technol. Res.*, 4, 21-30, **2007**.
5. N. Tahmassebi, "Evaluating the mar resistance of automotive coatings by using nano indentation and nano scratch tests", *JSCW*, 2, 15-24, **2013**.
6. B. Ramezanzadeh, "Study the effect of additives on the scratch and Mar resistance of automotive clearcoats relating to their mechanical and appearance properties", MSc Thesis, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran, **2007**.
7. V. Jardret, B. N. Lucas, W. Oliver, "Scratch durability of automotive clear coatings: A quantitative, Reliable and Robust methodology", *J. Coat. Technol.*, 72, 79-88, **2000**.
8. Y. Hara, T. Mori, T. Fujitani, "Relationship between viscoelasticity and scratch morphology of coating films", *Prog. Org. Coat.*, 40, 39-47, **2000**.
9. V. Jardret, P. Morel, "Viscoelastic effects on scratch resistance of polymers: Relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures", *Prog. Org. Coat.*, 48, 322-331, **2003**.
10. N. Sadati, N. Mohammadi, N. Taheri Qazvini, N. Tahmassebi, S. Koopahi, "Evaluation of scratch resistance of an acrylic-melamine clearcoat based on its fracture energy", *Prog. Org. Coat.*, 53, 23-28, **2005**.
11. N. Tahmassebi, S. Moradian, B. Ramezanzadeh, A. Khosravi, S. Behdad, "Effect of addition of hydrophobic nano silica on viscoelastic properties and scratch resistance of an acrylic/melamine automotive clearcoat", *Tribol. Int.*, 43, 685-693, **2010**.
12. A. Askari, N. Tahmassebi, "Effect of pigmentation on stress-strain behavior of polymeric coatings", *JSCW*, 2, 49-58, **2012**.
13. L. Rumzan, J. G. Williams, "Compressive stress strain properties of automotive paints over a range of strain rates and temperatures", *Polym.*, 41, 4291-4307, **2000**.
14. G. Wagner, M. Osterhold, "Comparison of different test methods for determining the mar resistance of clearcoats", *Mat.-Wiss. U. Werkstofftech.*, 30, 617-622, **1999**.
15. M. Osterhold, G. Wagner, "Methods for characterizing the mar resistance", *Prog. Org. Coat.*, 45, 365-371, **2002**.
16. www.Elecometer.Com.
17. B. Ramezanzadeh, S. Moradian, A. Khosravi, N. Tahmassebi, "A new approach to investigate scratch morphology and appearance of an automotive coating containing nano-SiO₂ and polysiloxane additives", *Prog. Org. Coat.*, 72, 541-552, **2011**.
18. B. V. Gregorovich, P. J. McGonigal, "Mechanical properties of coatings needed for good scratch and mar", the Advanced Coatings Technology Conference, 121-125, Chicago, Illinois, **1992**.
19. B. V. Gregorovich, I. Hazan, "Environmental etch performance and scratch and mar of automotive clearcoats", *Prog. Org. Coat.*, 24, 131-146, **1994**.
20. K. Shibato, S. Beseche, S. Sato, "Studies on acid etch and scratch resistance of clearcoats for automotive industry", In Proceeding PRA fourth Asia-pacific conference: "Advances in coatings, Inks and Adhesives hong kong, Paint research association international centre for coatings technology, Paper 4(11), **1994**.
21. J. L. Courter, "Mar resistance of automotive clearcoats: I. relationship to coating mechanical properties", *J. Coat. Technol.*, 69, 57-63, **1997**.
22. R. A. Ryntz, G. M. Pollano, L. H. Nguyen, W. C. Shen, "Scratch resistance behavior of model coating systems", *J. Coat. Technol.*, 72, 47-53, **2000**.
23. B. Ramezanzadeh, S. Moradian, N. Tahmassebi, A. Khosravi, "Studying the role of polysiloxane additives and nano-SiO₂ on the mechanical properties of a typical acrylic/melamine clearcoat", *Prog. Org. Coat.*, 72, 621-631, **2011**.
24. R. M. Evans, J. Fogel, "Comparison of tensile and morphological properties with abrasion resistance of urethane films", *J. Coat. Technol.*, 49, 50-60, **1977**.
25. V. Jardret, "Visco-elastic visco-plastic analysis of scratch resistance of organic coatings", *J. Coat. Technol. Res.*, 2, 591-598, **2005**.
26. M. Farahani, N. Tahmassebi, "Applicability of the WLF equation to correlation between evaluating test methods of scratch resistance of automotive coatings", The 6th International Chemical Engineering Congress And Exhibition (ICHEC 2009), Kish, Iran, **2009**.
27. D. S. Huh, S. L. Cooper, "Dynamic mechanical properties of polyurethane block polymers", *Polym. Eng. Sci.*, 11, 369-376, **1971**.