

## Polietilén csövek lassú repedésterjedésének vizsgálata

A mintegy 40 éve a gáz és a víz szállítására sikeresen alkalmazott PE-HD csövek élettartamát nagy részben a lassú repedésterjedés (slow crack growth – SCG) határozza meg. Az SCG kifejlődését előrejelző módszerek fejlesztésével, finomításával több kutatóhelyen foglalkoznak.

*Tárgyszavak: műanyag cső, polietilén; élettartam; lassú repedésterjedés; vizsgálat; molekulaszervezet; morfológia; bordás cső.*

Mintegy 40 éve a nagy sűrűségű polietilén (PE-HD) a gáz, a víz szállításában és elosztásában használt nyomásálló csövek és nagyon gyakran a szennyvíz vagy csapadékvíz elvezetésére szolgáló csövek legfőbb alapanyaga. A csövekkel szemben támasztott két legfontosabb követelmény a hosszú élettartam és a megbízhatóság. Az élettartamot nagy részben a lassú repedésterjedés (SCG, slow crack growth) határozza meg. Terhelés alatt a cső falában a feszültségkoncentráció pontjaiban ugyanis kisméretű repedés keletkezhet, amely lassan növekszik, majd egy idő után a cső töréséhez vezet. Ez a csővezetékek meghibásodásának leggyakoribb oka, és sokkal alacsonyabb feszültség is kiválthatja, mint a csőanyag szabványos módszerrel a folyáshatáron mért feszültsége (húzószilárdság). A csővezetékek 50–100 évre tervezett használata miatt nagyon fontos, hogy előre meg tudják becsülni a várható élettartamot. Az alkalmas vizsgálati módszerek kifejlesztésével vagy a meglévők finomításával számos kutatóhelyen foglalkoznak. A következőkben egy *spanyolországi és egy USA-beli kutatócsoport eredményeit mutatjuk be*. Az előbbi a csőanyagok tulajdonságaiból, a molekulaszervezetből és az anyag morfológiájából próbál következtetéseket levonni a lassú repedésterjedés várható sebességére; az utóbbi kész csövekből kivágott próbatestek vizsgálatából végez becsléseket az élettartamra.

## Polietilénkeverékek molekuláris tulajdonságainak és kristályszerkezetének hatása a lassú repedésterjedésre

A lassú repedésterjedés vizsgálatának egyik módja az *ASTM F1473* szabványban leírt ún. *PENT* teszt (*Pennsylvania edge-notch tensile test*), amelyben egy kisméretű próbatest felületét pengével bemetszik, majd tartós húzófeszültséggel terhelik. A lassú repedésterjedést a törésig eltelt idővel jellemzik. A vizsgálat időtartamának megrövidítésére a mérést gyakran 80 °C-on végzik el.

Egy spanyol kutatócsoport a csőanyagok molekuláris és kristályszerkezeti tulajdonságai és a repedésterjedés közötti összefüggést vizsgálta. Abból indultak ki, hogy a polietilének elágazó láncai a polimerben képződő kristályokba beépülve (esetleg ugyanaz a lánc több kristályba is) erős, kovalens kötések hoznak létre a kristályok között, amivel nemcsak a rövid időtartamú vizsgálatokban mért szilárdságot és merevséget növelik, hanem a tartós terhelés alatt végbemenő repedésterjedést is lassítják. Feltételezték, hogy a nagy molekulatömegű és viszonylag vékony kristálylamellákat tartalmazó polimerben sok lesz a kristályokat egymással összekötő oldallánc. Azt is feltételezték, hogy ha a leghosszabb oldalláncokon további elágazások is vannak, lényegében térhálós szerkezet is kialakulhat.

Az elmúlt évtizedben a csőgyártásban elterjedtek az ún. *bimodális polietilének*. Ezekben egy kisebb molekulatömegű homopolimer frakció a jó feldolgozhatóságot, a nagy molekulatömegű kopolimer frakció a szilárdságot és a kis repedésterjedést adja. Bimodális polietilént közvetlen polimerizációval is gyártanak (egyetlen vagy két egymást követő reaktorban), de előállíthatók ilyenek két külön polimerizált PE keverékeként is. A kutatócsoport az utóbbi megoldást választotta, mert így könnyebben kaptak a feltételeiknek megfelelő szerkezetű anyagokat.

A keverékek alapja egy krómtartalmú katalizátorral polimerizált, hexén komonomert tartalmazó PE-HD volt. Ehhez három különböző, etilén-hexén kopolimert tartalmazó, metallocén katalizátorral szintetizált, közepes molekulatömegű (PE-LMD) kevertek 35–45%-os arányban. A keverési arányok szűk tartományban változtak, mert nem akartak eltérni a valódi csőanyagok tulajdonságaitól. Valamennyi polietilén a **Repsol YPF Company** terméke. Az alapanyagok és a keverékek néhány tulajdonságát az *1. táblázat* mutatja.

A kétszigás laboratóriumi extruderen 190–240 °C-on készített keverékekből (amelyekhez a valódi csőanyagokhoz hasonlóan 2% kormot is adtak) lapokat sajtoltak; ezekből vágták ki a próbatesteket. A repedésterjedés vizsgálatához 50x25x10 mm-es téglalapokat készítettek, amelyeket középen pengével 200 µm/min sebességgel 3,5 mm mélységig, a próbatest oldalán 1 mm mélyen bemetszettek, majd 2,4 MPa húzófeszültséggel terheltek őket. Mérték a repedés megindulásáig ( $t_b$ ) és a próbatest szakadásáig ( $t_f$ ) eltelt időt órában, továbbá mikroszkóppal mérték a bemetszés két éle közötti távolság növekedését (COD, crack opening displacement). Ezekből kiszámították a repedésterjedés sebességét. A kapott görbéket az *1. ábra*, a mért értékeket a *2. táblázat* mutatja. Látható, hogy a polimerkeverékek közül a legnagyobb molekulatömegű és legkisebb sűrűségű PE55/45(a) nagyságrenddel jobban ellenállt a repedésterjedésnek, mint a többi keverék.

A differenciál pásztázó kaloriméterben (DSC) kapott entalpiagörbéből nemcsak a polimerek olvadáspontja ( $T_m$ ), kristályossági foka ( $X_c$ ), hanem a Gibbs-Thomson egyenlet segítségével a kristályos lamellák ( $L_c$ ) és az amorf területek ( $L_a$ ) vastagsága is kiszámítható. Ha egy oldallánc két kristályos lamellán is áthatol, legalább  $L = 2L_c + L_a$  hosszúságúnak kell lennie. Ezek az adatok ugyancsak a *2. táblázatban* találhatóak. Ezekből kiderül, hogy a leglassúbb repedésterjedést mutató PE55/45(a) keveréknek nemcsak a molekulatömege volt a legnagyobb, a sűrűsége a legkisebb, de a kristályos lamellái is a legvékonyabbak.

1. táblázat

A polietilén csőanyag-keverékek összetétele és néhány tulajdonsága

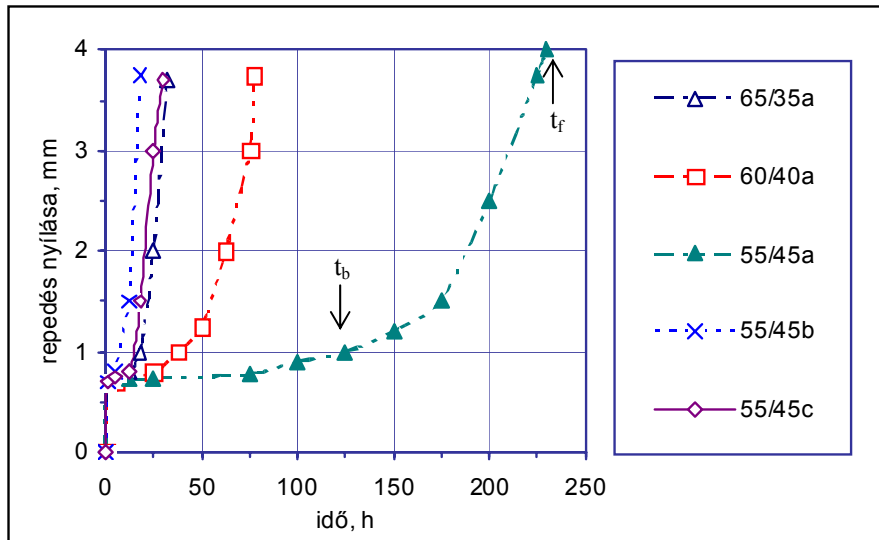
Polimer	PE-LMD	Sűrűség	Folyási szám*	M <sub>w</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Hexén	Húzófeszültség	Hajlítómódulus
	%(m/m)	g/cm <sup>3</sup>	g/10 min	kg/mol		mol %	MPa	MPa
PE-HD	0	0,9558	68,3	105	7,3	0,23	–	
PE-LMD(a)	100	0,9302	1,2	230	3,2	0,70	–	
PE-LMD(b)	100	0,9335	4,4	162	3,2	0,71	–	
PE-LMD(c)	100	0,9334	2,9	190	3,1	0,72	–	
biPE60/35(a)	35 (a)	0,9535	14,2	171	7,0	0,40	23,2	1010
biPE60/40(a)	40 (a)	0,9531	10,3	178	6,3	0,44	22,7	1000
biPE55/45(a)	45 (a)	0,9512	9,1	184	6,3	0,44	22,1	930
biPE55/45(b)	45 (b)	0,9530	17,7	140	6,4	0,46	22,6	990
biPE55/45(c)	45 (c)	0,9532	14,2	149	6,4	0,42	22,7	980

\*190 °C, 21,6 kg

2. táblázat

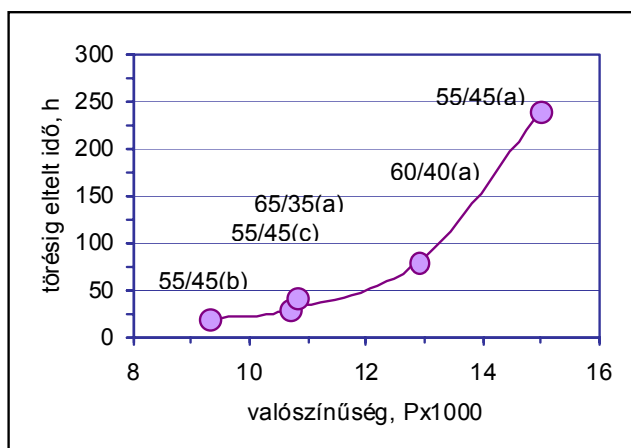
A polietilén csőanyag-keverékek termodinamikai és strukturális jellemzői

Polimer	t <sub>b</sub>	t <sub>f</sub>	min d(COD)/dh	X <sub>c</sub>	T <sub>m</sub>	L <sub>c</sub>	L <sub>a</sub>	L = 2L <sub>c</sub> +L <sub>a</sub>
	h	h	µm/h	%(m/m)	°C	nm	nm	nm
biPE60/35(a)	20	42	11	63,7	135,4	40,5	26,9	107,9
biPE60/40(a)	37	80	4,0	62,5	133,8	31,5	21,8	84,8
biPE55/45(a)	130	240	1,2	61,9	133,0	28,4	20,4	77,2
biPE55/45(b)	10	20	48	62,3	133,5	30,3	21,3	81,9
biPE55/45(c)	13	30	26	61,9	133,7	31,1	22,3	84,5



1. ábra A polietilén csőkeverékek bemetszett próbatestjeinek lassú repedésterjedése és a törésig eltelt idő 80 °C-on 2,4 MPa terhelés alatt mérve ( $t_b$  a törés kezdete,  $t_f$  a teljes törés időpontja)

Nem kétséges, hogy a polimer annál jobban képes ellenállni a repedésterjedésnek, ha minél sűrűbben kötik össze az oldalláncok az amorf és kristályos részeket. *Huang és Brown* egyenletével kiszámítható a polidiszperz rendszerekben az összekötő láncok megjelenésének valószínűsége (P). Ezt az egyenletet alkalmazva meghatározták a polietilén csőanyagok helyét a 2. ábrán látható görbén. Ebből kiderül, hogy míg a kötések sűrűsége (kialakulásuk valószínűsége) az 55/45(a) mintában a 65/35(a) mintához képest csak kb. 1,36-szorosára, a repedésterjedéssel szembeni ellenállás 10-szeresére nő.



2. ábra  
Az összekötő láncok kialakulásának valószínűsége a keverékekben és azok repedésterjedéssel szembeni ellenállása

Ez azzal magyarázható, hogy a valószínűség-számítás egyenletében csak egy összekötő láncot és egy kristályt vesznek figyelembe. Valójában számos rövid lánc is

jelen van, amelyek maguk is részt vesznek a molekulaszövedék kialakulásában, gátolják a hosszú molekulaláncok kiszabadulását és hozzájárulnak a repedésterjedés lassításához.

Optikai és elektronmikroszkópos felvételeken jól látható volt a repedés közvetlen közelében kialakuló fibrilláris szerkezet. A szívósabb anyagokban vastagabb fibrillákat láttak.

A kutatók kísérleteikből azt a következtetést vonták le, hogy az általuk vizsgált krómos és metallocénes polietilén csőanyagkeverék akkor mutatott nagy ellenállást a repedésterjedéssel szemben, ha molekulatömege nagyobb volt 175 kg/mol-nál, és kristálylamelláinak vastagsága nem volt nagyobb 32 nm-nél.

## **Bordás falú PE-HD csövek élettartamának becslése a repedésterjedés vizsgálatával**

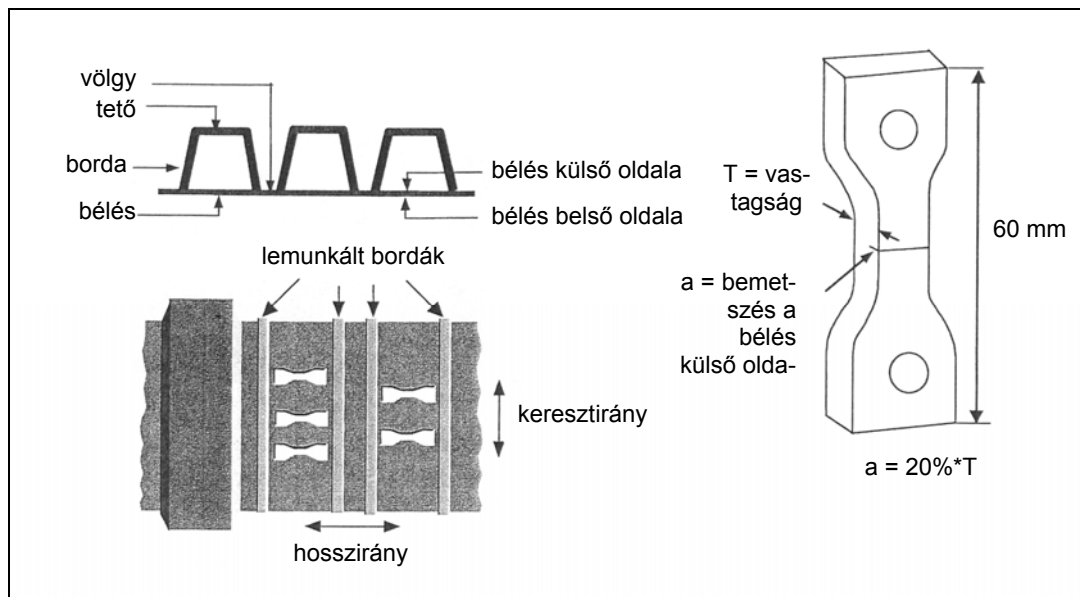
Az USA-ban 50 éve használnak PE-HD-ből készített bordás falú csöveket az autópályák vízelvezetéséhez. A csövekre vonatkozó követelményeket az ASTM D 3350 szabvány rögzíti. A repedésterjedést az *ASTM F 2136* szabvány szerinti hornyolt próbatest húzóterhelésével (*NCLS, notched constant ligament test*) ellenőrzik.

Floridában 100 éves élettartamra szánt csővezeték tervezéséhez kezdeményeztek előzetes vizsgálatokat. Úgy döntöttek, hogy a szokásos módszertől eltérően nem a csövek alapanyagából készítik a próbatesteket, hanem azokat a cső falából vágják ki, mert csőgyártáskor is keletkezhetnek olyan hibák, amelyek megrövidítik az élettartamot.

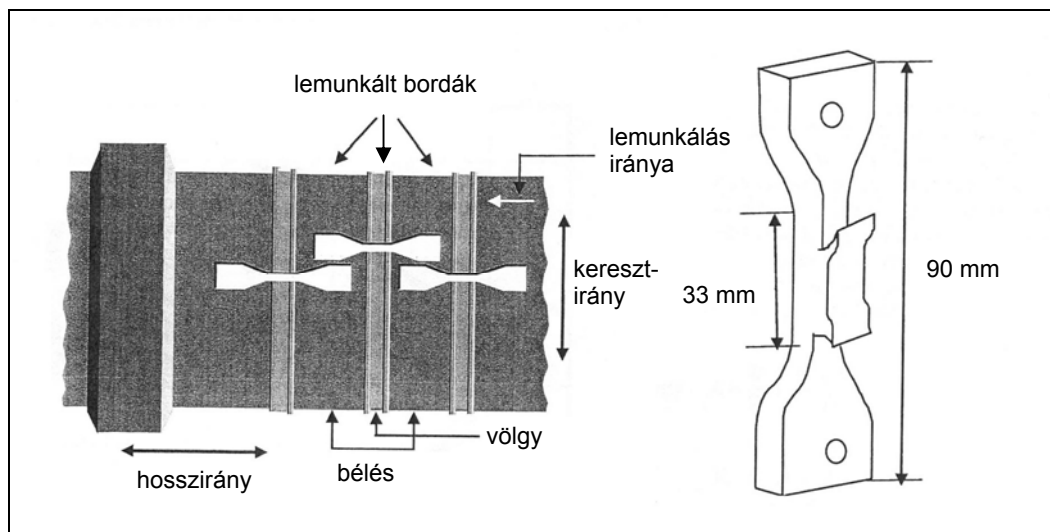
A bordás csövek bonyolult felépítése következtében a belső feszültségek nagyon különbözőek lehetnek a cső falában. Az élettartambecsléshez felhasználandó próbatestek kivágása előtt ezért elővizsgálatokat végeztek, amelyekhez a sima falú bélésből és a bordákból hossz- és keresztirányban vett próbatesteken végezték el az NCLS-tesztet. A bélésből hosszirányban kivágott és külső felületén hornyolt próbatestek voltak a legérzékenyebbek a repedésterjedésre. Az élettartambecsléshez ezért a *3. ábrán* látható módon vágják ki a próbatesteket. A cső sorsa azonban nem a bélés tulajdonságaitól függ, hanem a teljes szerkezettől. A legnagyobb feszültség a bordák és a bélésből alkotta csomópontokban lép fel, ezért itt a legnagyobb a valószínűsége egy repedés megindulásának. A földbe fektetett bordás csövek meghibásodása a valóságban is leggyakrabban innen indul ki. Ezért a nagy átmérőjű, a bordák között széles „völgyel” rendelkező csövekből a *4. ábrán* látható módon vágják ki a próbatesteket, amelyek közepén az előzőleg lemunkált borda csomópontja volt. Ezeket a próbatesteket nem metszték be, a próbatesteket pedig a bélés legkisebb vastagságára számított feszültséggel terhelték. A repedés valamilyen anyaghiba helyén indult meg. A törés néha a csomópontban, néha azon kívül következett be.

A valódi körülményekhez hasonlóan víz alatt terhelték a próbatesteket; a valódinál magasabb hőmérsékleteken (40, 60, 70 vagy 80 °C-on a bélésből, 60, 70 vagy 80 °C-on a csomópontnál kivágott mintákat), hogy meggyorsítsák a folyamatot. A terhelés mérsékelt feszültséggel történt (a bélés csövéké 2–7 MPa-lal, a csomópontoké

3,1–5,5 MPa-lal), hogy a repedés terjedése ne legyen túl gyors és a csövek rideg töréssel menjenek tönkre.



3. ábra A bordás cső béléséből kivágott próbatetek helye és jellemzői

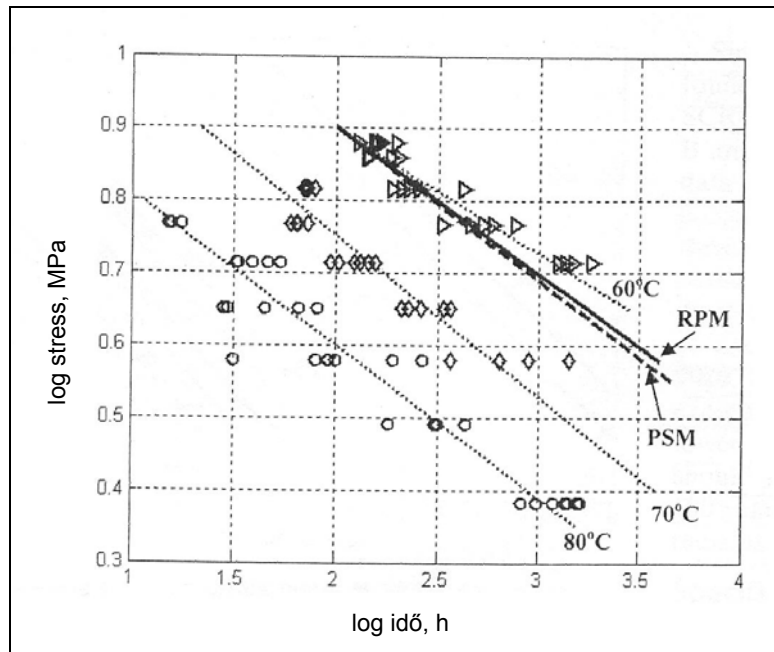


4. ábra A bordák csomópontjainak helyén kivágott próbatetek helye és jellemzői

A vizsgálatokhoz 600 mm átmérőjű PE-HD bordás csöveket használtak, az alapanyag tulajdonságait a felaprított csövekből sajtolt próbatesteken mérték. Fő jellemzők: sűrűség  $0,950 \text{ g/cm}^3$ , folyási szám  $0,2 \text{ g/10 min}$ , hajlítómodulus  $830 \text{ MPa}$ , húzószilárdság  $26 \text{ MPa}$ , repedésterjedés (sajtolt próbatesten) 31 óra.



A cső bélésfalából kivágott próbatesteken kapott eredményekből felrajzolták az egyes hőmérsékleteken kapott log idő(h)-log feszültség(MPa) összefüggéseket. A vonalak közelítőleg párhuzamosak. Hasonlóak, bár jóval meredekebbek a csomópontot tartalmazó próbatestek ugyanezen összefüggéseket ábrázoló vonalai (5. ábra).



5. ábra A csomópontot tartalmazó próbatesteken mért (finom pontozott vonalak) és (RPM vagy PSM módszerrel) számított log törési idő (h) – log feszültség összefüggések különböző hőmérsékleteken

Az élettartam becsléséhez ezeket az adatokat a környezeti hőmérsékletre kell extrapolálni. Az extrapoláláshoz alapvetően kétféle módszer ismeretes, a *Popelar-féle eltolási módszer (PSM, Popelar's shift method)* és az ún. *RPM módszer (rate process method)* amelynek két változata a három állandó meghatározásával járó ASTM D 2837 vagy a részleteiben kissé eltérő, négy állandó meghatározását igénylő ISO 8080 szabvány szerinti eljárás. Mind a PSM, mind pedig az RPM ASTM szabvány szerinti módszerével próbaszámításokat végeztek. A bélésből kivágott próbatesteknél az RPM módszerrel számított értékek tökéletesen egybeestek a mért értékekkel, a PSM módszerrel számítottak jelentős eltolódást mutattak. A csomópontokkal végzett vizsgálatok esetében – amint az 5. ábrán látható – a két extrapolációs módszer eredményei és a mért értékek jóval közelebb voltak egymáshoz.

A floridai félszigeten az átlagos hőmérséklet 23 °C. A csövekre ható feszültség kiszámításakor max. 5% függőleges irányú meghajlást feltételeztek, ami max 1,6%-os nyúlást eredményez. 138 MPa tartós modulussal számolva ilyen körülmények között a csövek falában 2,1 MPa feszültség lép fel; 1,6-os biztonsági faktorial szorozva 3,4 MPa. Az extrapolálást az ASTM D 2837-ben leírt RPM eljárást szerint végezték.

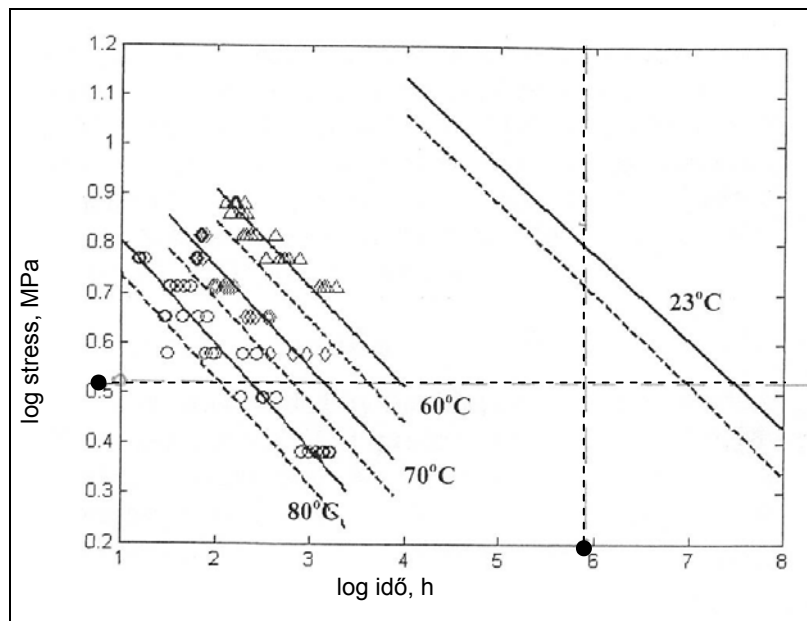
3. táblázat

Átmeneti követelményrendszer a bordás falú PE-HD csövek hosszú időtartamú viselkedésének vizsgálatára és minősítésére

Próbatest	Vizsgálati módszer	Vizsgálati paraméterek	Követelmény
Béléscsőből kivágva	FM** 5-572, A módszer	10% Igepal oldat, 50 °C, 4,13 MPa feszültség, 5 paralel	átlagos törési idő $\leq 18$ h, egyetlen érték sem $< 2$ h
Bordából sajtolt lapból kivágva*	ASTM F 2136	10% Igepal oldat, 50 °C, 4,13 MPa feszültség, 5 paralel	átlagos törési idő $\leq 24$ h, egyetlen érték sem $< 17$ h
Csomópontot tartalmazó próbatest	FM 5-572, B módszer	80 °C-on 4,48, és 3,1 MPa feszültséggel; 70 °C-on 4,48 MPa feszültséggel; valamennyi vizsgálat 5-5 paralel	3,44 MPa feszültséggel 23 °C-ra extrapolált törési idő (95%-os megbízhatósággal) $\geq 100$ év
	FM 5-573 ASTM D 2837	Egyetlen hőmérsékleten: 80 °C, 4,48 MPa, 5 paralel	a törési idő azonos vagy hosszabb a számított értéknél

\* Csak ha a borda anyaga eltér a bélésétől, \*\* floridai módszer.





6. ábra A bordákból kiinduló repedés okozta törés 23 °C-ra extrapolált feszültség-idő diagramja. [Az ábrán vízszintes szaggatott hosszú vonalak jelzik a csövekre ható 3,4 MPa ( $\log 3,4 = 0,53$ ) feszültséget, hasonló függőleges vonalak a 100 évet (100 év = 868 800 óra, ennek logaritmus 5,94. A szaggatott ferde vonalak a megadott hőmérsékletre kiszámított értékek 97,5%-os megbízhatóságát mutatják]

Mivel a földbe fektetett csövek repedései legtöbbször a bordáktól indulnak ki, a 23 °C-ra extrapolálást a csomópontokat tartalmazó próbatetek eredményeire alapozták (6. ábra). Látható, hogy a feltételezett 3,4 MPa tartós feszültség alatt a csövek élettartama jóval meghaladhatja a 100 évet még az adatok 97,5%-os megbízhatóságával számolva is, ha a cső meghajlása nem haladja meg az 5%-ot.

A kutatócsoport eredményei alapján javaslatot készített Florida állam számára a 100 évnél hosszabb üzemeltetésre szánt vízvezető csövek ideiglenes vizsgálatára és minősítésére. A javaslat repedésterjedésre vonatkozó részét a 3. táblázat tartalmazza. Valamennyi vizsgálat az előírt követelmények közötti „megfelel-nem felel meg” elven alapszik. Közöttük szerepel a béléscsővekből és a bordákból kivágott próbatesteken végzett repedésterjedés-vizsgálat 10% Igepalt tartalmazó 50 °C-os vízben. A csőből kivágott, csomópontot tartalmazó próbatesteket kétféle hőmérsékleten és kétféle nyomással kell vizsgálni.

Összeállította: Pál Károlyné

Garcia, R. A.; Carrero, A. stb.: Slow crack growth resistance in resin blends of chromium and metallocene catalyzed ethylene-hexene copolymers for pipe applications. = Polymer Engineering and Science, 48. k. 5. sz. 2008. p. 925–933.

Hsuan, Y. G.; Zhang, J.-Y.; Wong, W.-K.: Evaluation of long term stress crack resistance of corrugated high density polyethylene pipes. = Plastics, Rubber and Composites, 36. k. 5. sz. 2007. p. 201–206.