

Feszültségrepedezés, a műanyagok „gyilkosa”

A környezeti tényezők hatására a feszültség alatti műanyagokban mikrorepedések képződnek, amelyek bizonyos vegyi anyagok jelenlétében erősen felgyorsulnak, és rövid idő alatt a termék töréséhez vezetnek. Ez a jelenség fizikai folyamatokon alapul, nem jár az anyag degradációjával. A következőkben a folyamat mechanizmusát, néhány vizsgálati módszerét és azokat a kísérleteket mutatjuk be, amelyek a feszültségrepedezés vizsgálati eredményei alapján a műanyag termék élettartamának becslését próbálják megoldani.

Tárgyszavak: műanyagvizsgálat; feszültségrepedezés; ESC; vizsgálati módszerek; élettartam; előrejelzés.

A környezeti hatásokra bekövetkező feszültségrepedezés (environmental stress cracking, ESC) a leggyakoribb oka a műanyag termékek tönkremenetelének. A műanyagok először rideggé válnak, majd megrepedeznek a rájuk ható feszültség és a velük érintkező valamilyen vegyszer szimultán és szinergetikus hatására, végül bekövetkezik a törés. Az ESC okozta gyakori meghibásodás miatt ezt a műanyagok gyilkosának is nevezik.

A váratlan meghibásodások főképpen azért lépnek fel, mert a szakemberek is keveset tudnak a műanyagok és a vegyi anyagok, mindenekelőtt egyes kereskedelemben kapható és háztartásokban is előforduló szerves anyagok kölcsönhatásáról. A vízvezetéknek is alkalmazott CPVC csövek pl. gyakran azért törnek el, mert alkalmatlan (pl. ftaláttartalmú) tömítéseket építenek be a csökötetésekbe. A legtöbb meghibásodás azonban nem az ún. elsődleges vegyi anyagok hatására következik be, amelyek jelenlétét a tervezéskor figyelembe vették (pl. a benzinét az üzemanyagszűrőknél), hanem az ún. másodlagos vegyi anyagok jelenlétében, amelyekkel nem számoltak.

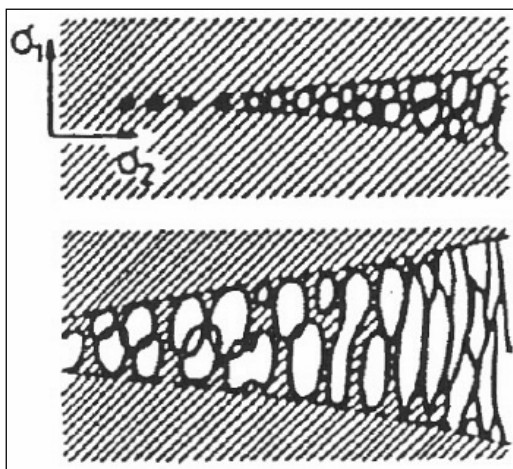
A feszültségrepedezés kialakulásának mechanizmusa

A közhiedelemmel ellentétben a környezeti hatásra bekövetkező feszültségrepedezés nem jár molekuladegradációval vagy kémiai reakcióval. *A feszültségrepedezés a feszültség alatti felületen a levegő hatására is megindulhat, ezt kúszási törésnek vagy kúszási repedésnek nevezik, amelynek kicsi a sebessége. A vegyi anyag ezt a folyamatot erősen felgyorsíthatja. Ilyenkor a két folyamat párhuzamosan egymást erősíti.*

A szilárd anyagok a nyúláshatárnál kisebb tartós feszültség alatt is folyamatos deformációt szenvedhetnek az idő előrehaladtával. Ezt a jelenséget nevezik kúszásnak.

Ha az feszültség meghaladja az összegabalyodott polimermolekulák közötti összetartó erőt, ezek a molekulák fellazulnak, láncaik lassan kiegyenesednek, párhuzamosá válnak és szétcusznak, a szétcuszás helyén üregek, hibahely, majd mikrorepedés képződik. Ez a folyamat gyorsabban megy végbe az olyan helyeken, ahol feszültségkoncentráció képződik (sarkoknál; üregek, sérülések, karcolások, hornyok, zárványok körzetében), és 1,5–5-szörösére is felgyorsulhatnak vegyi anyagok jelenlétében.

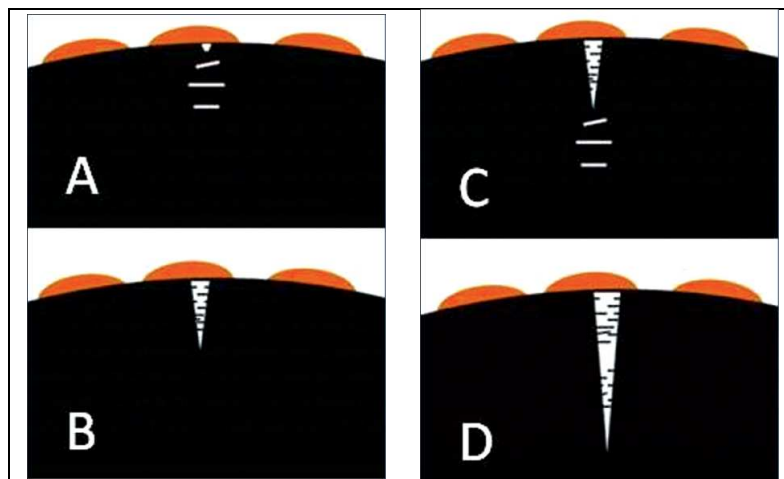
A feszültségrepedésben szerepet játszó vegyi anyagok azonban kizárólag a polimer felületére gyakorolnak hatást, nem hatolnak be a műanyag formadarab belsejébe. A belső polimertömb tulajdonságai (merevség, szilárdság) nem változnak meg. Vegyszer okozta más mechanizmus (lágýtás, oldódás, kémiai reakció) révén viszont módosíthatják a teljes műanyagtömeg tulajdonságait.



1. ábra Egy mikrorepedés szerkezete a kezdeti és a növekedési fázisban. σ_1 , σ_2 a feszültséget képviseli

A felületre ható feszültség és az ott lévő vegyi anyag plasztikáló hatása révén a molekulák a legnagyobb feszültség irányába párhuzamosan rendeződnek, és erre merőlegesen finom üregekből felépülő mikrorepedések alakulnak ki. Az üregeket a hosszú polimerláncok oldalcsoportjai választják el egymástól (1. és 2/A ábra).

A mikrorepedés a feszültség és a vegyi anyag hatására növekszik és repedéssé alakul (2/B ábra). A repedés csúcsában koncentrálódik a feszültség, ami további mikrorepedést, és repedésnövekedést indukál (2/C és 2/D ábra), amely lépésenként elvezethet a polimertermék töréséig.



2. ábra A feszültségrepedés képződésének lépései

A feszültségrepedés miatt eltört műanyagok felületének vizsgálata

Az eltört anyagok felületének tanulmányozása a fraktográfia, hibaelemzéskor ezzel próbálják felderíteni a törés mechanizmusát. Az ESC következtében eltört műanyagfelületek a mechanikai erővel eltört műanyagok rugalmas törésével ellentétben rideg törésre utalnak, a törésfelület törekeny anyagra és lassú repedésnövekedésre jellemző.



3. ábra Egy ESC törésfelület pásztázó elektronmikroszkóppal felvett képe.

A felső képen látható, hogy a sok mikrorepedés egy-egy nagy repedésben egyesülhet; a nagyobb felbontással készített alsó képen a világító sávokat alkotó mikrorepedések észlelhetők

Kisebb feszültség esetén a mikrorepedéseket tartalmazó törésfelület sima marad, nagy feszültség alatt durva is lehet. A törésfelület pásztázó elektronmikroszkópos képen látható, hogy az ESC okozta törés sok mikrorepedéssel indul, amelyek később egyetlen repedésben egyesülnek. Nagyobb nagyításban a nyitott repedések alkotta sugárzó sávok jellemzik a környezeti hatás által kiváltott feszültségrepedezést (3. ábra). Meg kell jegyezni, nem minden ESC törésfelületen jelenik meg ilyen sugárzó zóna, és néha kúszási törésfelületen is láttak hasonlót. Ezenkívül néha a törési felület utolsó zónája mechanikai törésre jellemző képet mutat, ami arra utal, hogy a repedés legalsó szakaszában az oldalláncok néha hosszabb ideig képesek ellenállni a terhelésnek.

Összefoglalva: nincs olyan szerkezetű törésfelület, amely egyértelműen jellemezné az ESC okozta törést. A törésfelület képe egyaránt függ az anyagösszetételtől, a feszültségtől és a vegyi anyagtól.

Az ESC-re ható tényezők

Az ESC-re ható legfontosabb tényezők: a polimerek összetétele, a felülettel érintkező vegyi anyag és a feszültség nagysága.

A polimerek vegyi anyagokkal szembeni alapvető ellenállása molekulaszervezetüktől és bennük lévő aktív csoportoktól függ. Az amorf polimerek nagyobb szabad térfogatuk miatt általában érzékenyebbek az ESC-re, mint a részlegesen kristályos polimerek. Ez azt jelenti, hogy a polikarbonát (PC), a poli(akrilnitril-butadién-sztirol) kopolimer (ABS) és a poli(metil-metakrilát) (PMMA) hajlamosabb a feszültségrepedésre, mint a poliamid (PA), a poliacetál (POM) és a poli(butilén-tereftalát) (PBT).

A vegyi anyag döntő fontosságú tényező az ESC kialakulásában. A vegyi anyagok némelyike repedezést okoz bizonyos polimerekben, másokban nem; ezt a két anyag közötti affinitás határozza meg. A legerőteljesebb feszültségrepedezést a gyenge hidrogénkötéseket tartalmazó vegyszerek váltják ki. Számos műanyagra a szerves észterek hatnak a legdurvábban, a kis molekulatömegű vegyi anyagok nagyobb mozgékonyaságuk és kisebb viszkozitásuk miatt általában agresszívebbek, mint a nagyobb molekulatömegűek. A vegyszerek nagyobb koncentrációban legtöbbször gyorsabban hatnak, mint kisebb koncentrációban, de erre ellenpélda is van.

Nagyobb feszültség alatt rövidebb idő alatt indul meg a repedésképződés. Nem mindegy, hogy a külső feszültség és a formaadáskor befagyott belső feszültség együttesen fejti-e ki hatását. A környezeti hatás nem ritkán csak az utóbbi feszültséggel együtt indítja meg a repedésképződést.

Egy termék tervezésekor a tervező általában figyelembe veszi a kiválasztott műanyag vegyszerállóságát. Az erre vonatkozó adatok legtöbbször a vegyszer és a műanyag összeférhetőségére vonatkoznak, azaz hogy oldja-e vagy degradálja-e a kérdéses műanyagot. ESC érzékenységre utaló adatokat meglehetősen nehéz találni.

A feszültségrepedezés iránti érzékenység vizsgálata

A feszültségrepedezésre való hajlam mérésére többféle módszert alkalmaznak.

Leggyakrabban, és főleg amorf műanyagok vizsgálatára a *hajlított próbatesteket megfigyelő, ASTM D543 szabvány* (Standard practice for evaluating the resistance of plastics to chemical reagents – *Practice B* – Mechanical stress/reagent exposure), ill. az ezzel azonos *ISO 22088-2006 szabvány* (Determination of resistance to environmental stress cracking, ESC – *Part 3*) szerinti „*bent strip test*” eljárást alkalmazzák, amelyben téglalap keresztmetszetű próbapálcákat félkör keresztmetszetű rúdra hajlítanak, majd azonnal a vizsgálati közegbe helyeznek. Előre meghatározott időközökben vizsgálják, hogy megindult-e a repedésképződés, és mérik a törésig eltelt időt is. A polimer vizsgálatához különböző vastagságú próbatesteket és különböző átmérőjű félkör keresztmetszetű rudakat alkalmaznak. A próbatestre ható feszültséget ($\epsilon\%$) a következő képlettel számítják ki:

$$\epsilon\% = \frac{d}{2r+d} \cdot 100$$

ahol d a próbatest vastagsága, r a hajlításhoz használt rúd sugara.

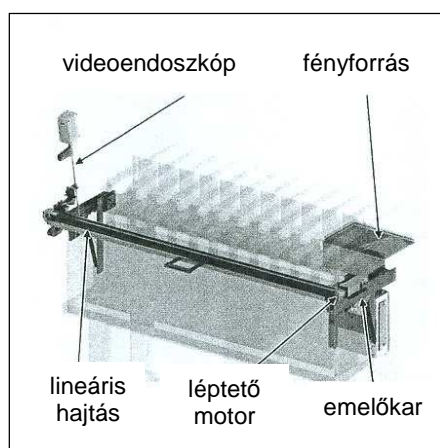
Valamennyi vizsgálati lépésben a közegbe helyeznek hajlítás nélküli (0 feszültség alatti) próbatesteket és vegyi anyaggal nem érintkező meghajlított próbatesteket is vizsgálnak.

Alternatív módszer lehet az *ISO 22088-2006 – Part 4* szabvány szerinti „*Ball or pin impression*” módszer, amelyet kisebb minták vagy fröccsöntött termékek vizsgálatára ajánlanak. Itt a vizsgálandó darabba különböző átmérőjű lyukakat fúrnak, amelyekbe valamivel nagyobb átmérőjű golyókat vagy tűket nyomnak be. Egy óra pihentetés után 20 óra hosszat tartják a megfelelő közegben a mintákat, majd kiveszik és meg-

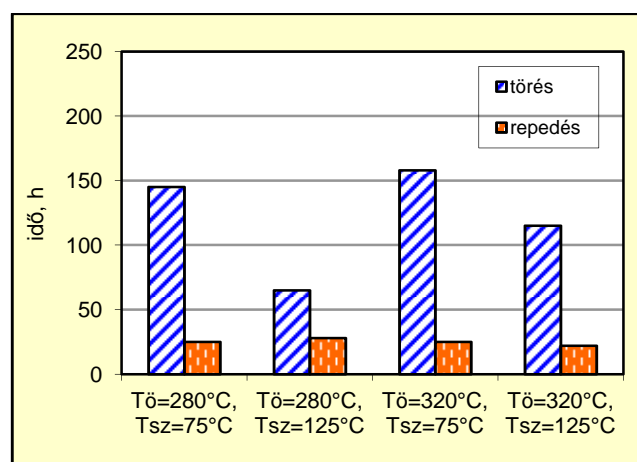
szárítják őket. Az ESC-t annak a legkisebb golyónak az átmérőjével jellemzik, amelynek hatására megindult a repedésképződés.

Az aacheni Műanyag-feldolgozó Kutatóintézet (IKV, Institut für Kunststoffverarbeitung) és a würzburgi SKZ Műanyagcentrum (Kunststoff Zentrum SKZ) közösen azt kutatja, hogy hogyan lehetne a feszültségrepedési vizsgálatok eredményei alapján előrejelezni a műanyag termék élettartamát. A vizsgálatok eredményeként jelenleg a törésig eltelt időt veszik figyelembe, és nem foglalkoznak a néha hosszú ideig tartó hibanövekedés folyamatával.

A kutatócsoport a feszültségrepedezés vizsgálatához az *DIN ISO 22088 szabvány* 2. része szerinti eljárást alkalmazta, amelyben a vizsgálóközegbe merített próbatestet sztatikus húzóterhelésnek vetik alá szakadásig. Hogy a folyamatot automatikusan követni tudják, az alapberendezést mechanikai és optikai megfigyelő és rögzítő eszközökkel egészítették ki (4. ábra). A rendszer része egy programozható vezérlő és kiértékelő egység és egy digitális képfeldolgozó rendszer, amely a repedések képződését és növekedését valamennyi berendezésbe helyezett próbatesten 10 percnként dokumentálja. A repedések növekedésének időbeli változását egy szoftver (a MathWorks Inc. Natick, Massachusetts, USA *Software Matlab* kiértékelő szoftverje) segítségével detektálják.



4. ábra Az IKV feszültségrepedés folyamatos követésére felszerelt vizsgálóberendezése



5. ábra A különböző módon fröccsöntött PC próbatestek töréséig és első repedésképződéséig eltelt idő. (T_ö = ömledék-hőmérséklet, T_{sz} = szerszámhőmérséklet)

A vizsgálatokat különböző ömledék- és szerszámhőmérséklettel fröccsöntött polikarbonát (*Makrolon 2658*, gyártja Covestro AG, Leverkusen) próbatestekkel végezték. A vizsgálati közeg 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vezetőképességű, 60 °C hőmérsékletű deionizált víz volt. A magasabb szerszámhőmérséklet csökkentette a szakadásig eltelt időtartamot, az első repedés megjelenését azonban nem befolyásolta (5. ábra). Meg kell azonban jegyezni, hogy míg a törésig eltelt időértékek legnagyobb szórása (T_ö = 320 °C és T_{sz} =

75 °C mellett) 73%, az első repedések képződéséig eltelt időértékek maximális szórása csak 17% volt. Az első repedések és a szakadásig eltelt idő szorzófaktora 2,5–6,5 között változott. Ez arra utal, hogy a feldolgozás paraméterei – amelyek felelősek a fröccstermékben maradó belső feszültségekért – elsősorban a repedésnövekedésre és nem a repedésképződésre hatnak. Ez igazolható volt a temperálással feszültségmentesített próbatestek vizsgálatával.

A kutatócsoport kifejlesztett egy matematikai modellt is, amelynek segítségével a vizsgálati eredmények alapján előre jelezhető volna a műanyag termék élettartama. A validálási kísérletek alapján a modell azonban még nem elég megbízható és további finomítást igényel.

Egy példa a hibaelemzésre

Egy gépkocsiajtó zárószervezetének kilincse rövid használat után sorozatosan eltört. A kilincset polikarbonát és ABS keverékéből (PC/ABS kompaundból) fröccsöntötték. A zár egy fémtengelyt és egy rugót tartalmazott. A törés mindig a kilincs mozgását szabályozó ütközőelem egy kiemelkedő pontján következett be. A hiba elemzésekor számos kilincset szereltek szét, és ezen a helyen nagyon sok törésig el nem jutott repedést észleltek. A törésfelület rideg törésre utalt, a repedések az ütközőelem tengellyel érintkező ürege felől indultak ki. Ezen a részen és a tengelyen is olajnyomokat találtak. Az elektronmikroszkópos felvételek a feszültségrepedésre jellemző repedésterjedésre és -szerkezetre jellemző képet mutatták. A kilincs alapanyagában nem tudtak szennyeződést kimutatni, folyóképessége és molekulatömege is megfelelő volt, semmiféle degradációra utaló jelenséget nem találtak. Az olajnyomok spektroszkópos elemzésekor megállapították, hogy az olaj szénhidrogén, amely észterbázisú adalékot tartalmaz, és amelyet a fémfeldolgozáshoz alkalmaznak. Megállapították, hogy az olaj a zár tengelyének gyártásakor került a tengelyre, amelyet a zár összeszerelésekor nem tisztítottak meg elég gondosan. Az hiba okát, az olaj okozta feszültségrepedezést alapvetően a vizuális, a mikroszkópos és az elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján tudták meghatározni.

Összeállította: Pál Károlyné

Jansen J.: Plastics failure through environmental stress cracking = Plastics Engineering, 71. k. 10. sz. 2015. p. 30–36.

Hopmann, Ch.; Borchmann, N. stb.: Spannungsrisse als Versagenskriterium = Kunststoffe, 106. k. 4. sz. 2016. p. 97–100.

Maxwell, A.S.: Review for techniques for monitoring the environmental degradation of polymers = NPL National Physical Laboratory, NP Report DEPC MPR 015, http://resource.npl.co.uk/materials/polyproc/iag/october2005/depc_mpr_015.pdf