بکارگیری آزمونهای سریع روی کامپاندهای PE100 در پیشبینی رشد آهسته ترک در مواد لوله

سیدکمال افضلی[۱]، رضا راشدی[۲]، رضا ادهم دوست[۳]، سعید هوشمند[۳]

۱ - پژوهشگر ارشد شرکت پتروشیمی جم، k_afzali@jpcomplex.com

۲ - مدیر واحد پژوهش شرکت پتروشیمی جم، r_rashedi@jpcomplex.com

۳ - پژوهشگر ارشد شرکت پتروشیمی جم، sahoushmand@jpcomplex.com

چکیده

عمر محصولات محصولات پلی اتیلنی، از قبیل لوله‌ها و اتصالات، تابعی از مقاومت به رشد آهسته ترک (SCG) این مواد می‌باشد. توانایی بازشدنِ گره‌خوردگی‌های پلیمر، تعیین‌کنندهٔ مقاومت به SCG است. با توسعه تکنولوژی پلیمریزاسیون پلی اولفینها و فهم سازوکارهای تاثیر گذار بر مقاومت ماده در مقابل تخریب زنجیرها، باز شدن گرهها و رشد ترک، گونه های جدید پلی اتیلن سنگین با مقادیر MRS بالاتر تولید شده است. پلی‌اتیلن PE100 که در تولید لولههای با قطرهای زیاد و فشار کاری بالا بدون ریزش بدنه استفاده می‌شود، یکی از این گونه‌ها است. مدول سخت‌گردانی کرنشیGp، اندازه‌ای از توانایی بازشدنِ گره‌خوردگی مولکول‌های پُل‌زن بوده و یک خاصیت ذاتی پلیمر است که از منحنی تنش -کرنش در بالای نسبت کشیدگی طبیعی در دمای بالا (۸۰°C) به‌دست می‌آید. انرژی لازم برای شکست پلیمر در تست ضربه نیز معیاری از این توانایی ذاتی پلیمر می‌باشد. در این تحقیق نشان داده شده است که Gp می‌تواند معیار مناسبی برای ارزیابی مقاومت به رشد آهسته ترک باشد و جایگزین آزمونهای طولانی مدت تعیین SCG مانند آزمونهای هیدرواستاتیک روی لوله، ESCR، FNCT و PENT باشد. نتایج آزمونهای ضربه نیز تایید کننده موضوع است. از دیگر نتایج این پژوهش این بود که تفاوت فاحشی در Gp بین PE100 و گریدهای دیگر HDPE وجود دارد که نشان دهنده ساختار ویژه آن می‌باشد. همچنین مشخص شد که افزودن کربن بلک که در لوله برای جذب نور UV استفاده می‌شود ، مقاومت SCG و متناظر با آن Gp را کاهش می‌دهد.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن سنگین، لوله PE100، سخت گردانی کرنشی، ضربه، رشد آهسته ترک

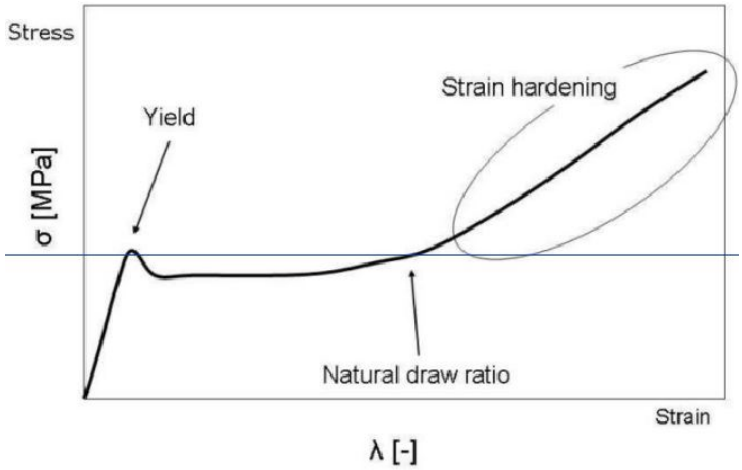
مقدمه

در سالیان متوالی، با توسعه تکنولوژی پلیمریزاسیون پلی اولفینها و فهم سازوکارهای تاثیر گذار بر مقاومت ماده در مقابل تخریب زنجیرها، باز شدن گرهها، رشد آهسته ترک و رشد سریع ترک، گونه های جدید پلی اتیلن سنگین با مقادیر مقاومت هیدرواستاتیکی لوله (MRS) بالاتر تولید شده است. لازم به ذکر است افزایش MRS ماده به معنی افزایش مقاومت در مقابل فشار داخلی سیال میباشد که این موضوع باعث کاهش ضخامت لازم برای تحمل تنشهای محوری و عرضی حاصل، میگردد. موادPE100 برای تولید لولههای با قطرهای زیاد و فشار کاری بالا بدون ریزش بدنه (Sagging) پتانسیل بالاتری نسبت به سایر گریدهای لوله از خود نشان میدهد. علاوه بر آن، مقادیر بالاتری از مقاوت خزشی(Creep) و هیدرواستاتیک بلند مدت و مقاومت در برابر رشد سریع ترک را نسبت به سایر گریدهای لوله دارد. برای دستیابی به این خواص فوق العاده، PE100 میبایست به طور همزمان دارای سفتی مناسب، حاصل

از بلورینگی زنجیرهای کوتاه و مقاومت بالا در برابر رشد آهسته وسریع ترک، ناشی از گرهخوردگی زنجیرهای بلند در نواحی آمورف ما بین نواحی بلورین، باشد. برای این منظور میبایست توزیع وزن مولکولی به نحوی کنترل شود که شامل زنجیرهای کوتاه با حداقل شاخه جانبی و زنجیرهای بلند با شاخههای جانبی فراوان باشد. این حالت با استفاده از کنترل شرایط پلیمریزاسیون در دو رآکتور سری و تکمیل پلیمریزاسیون در یک رآکتور نهایی صورت میگیرد[۱]. ساختار خاص زنجیرهای بلند همراه با شاخه جانبی باعث میشود آنها توانایی قرار گرفتن در یک ناحیه بلورین کاشیگون(Lamellae) را نداشته و به صورت همزمان از محل شاخههای جانبی از یک کاشی - گون خارج شده و از ناحیه خطی وارد کاشیگون جدید شوند. این حالت باعث میشود نواحی مختلف بلورین توسط این زنجیرهای بلند به هم دوخته شده و منجر به تقویت ناحیه آمورف میگردد. وجود چنین ساختاری انرژی لازم بر شروع و رشد ترک را از ناحیه آمورف به شدت افزایش داده و موجب افزایش مقاومت ماده در برابر شروع ترک، رشد آهسته ترک (SCG) ، رشد سریع ترک(RCP) و تنش-های محیطی (ESCR) میشود[۲].

مقایسه بین دادههای آزمون رشد آهسته ترک و سخت گردانی کرنشی(Strain Hardening)، نشان میدهد که از آزمون SH می توان برای رتبه بندی مقاومت به رشد آهسته ترک پلیاتیلن استفاده کرد. تمرکز اغلب مطالعات مربوط به رشد آهسته ترک روی مولکولهای پل زن به عنوان منبع اصلی اتصالات بین لایهای است. گره خوردگی های فیزیکی نیز در تشکیل این اتصالات بین لایه ای سهیم هستند. وزن مولکولی گره خوردگی پایین تر (Me) به معنای تعداد زیاد گره خوردگی ها در سیستم و درنتیجه تحرک کمتر شبکه است. با کاهش تحرک شبکه، مقاومت به رشد آهسته ترک افزایش می یابد. زنجیرهای بلند پلیمری که در دو لایه بلوری مجزا منظم می شوند، دو لایه را کنار هم نگه داشته و نرخ ایجاد ترک منتهی به رشد آهسته ترک را کاهش میدهند[۳]. پلی اتیلن با مقدار کومنومر بیشتر، مقاومت بالاتری به رشد آهسته ترک دارد. شاخه های جانبی کوتاه (SCB) به دلیل جلوگیری از لغزش زنجیر از فاز بلوری، مقاومت به SCG را بهبود میدهند. علاوه بر تعداد، طول آنها نیز بر مقاومت به SCG تاثیر دارد. با افزایش طول از ۲ به ۶ کربن، مقاومت به SCG به شدت افزایش می یابد که علت آن افزایش مقاومت لغزشی زنجیر حاوی شاخه های جانبی بلندتر است[۴].

در آزمون کشش تک جهته، فاز بلوری که سفت تر است تغییرشکل کمتری متحمل می شود؛ درحالیکه فاز آمورف برای تطبیق با تغییرشکل کلی نمونه، دچار تغییرشکلی قابل توجه می شود. لذا پس از تسلیم و قبل از سخت گردانی کرنشی، لغزش لایه های بلوری رخ داده و هر دو فاز بلوری و آمورف در تحمل بار و کرنش نقش دارند. در فاز سخت گردانی کرنشی، فاز آمورف کاملا کشیده شده تبدیل به عنصر صلب تحمل کننده بار شده، درحالیکه لایه های بلوری دچار شکست و باز شدن تاخوردگی می شوند تا بتوانند خودشان را با تغییر کرنش تطبیق دهند. عناصر تحمل کننده بار در فاز آمورف پلیاتیلن، هم مولکول های پل زن و هم گره خوردگی ها هستند. باتوجه به اینکه این دو عامل اثر زیادی بر مقاومت به SCG دارند، لذا میتوان سخت گردانی کرنشی را به SCG ربط داد[۵]. کرنش در شروع سخت گردانی تابعی از میزان کشش پذیری شبکه پلیمری است. معیاری که برای اندازه گیری کشش پذیری شبکه پلیمری استفاده میشود، نسبت کشیدگی طبیعی (λ) است. میزان کشش پذیری پلی اتیلن توسط گره خوردگی زنجیرهای آن کنترل می شود. محققان متوجه شدند که با استفاده از آزمون تعیین مدول سختگردانی کرنشی می توان برای ارزیابی مقاومت به رشد آهسته ترک استفاده کرد. در مطالعات انجام شده، نتایج حاصل از انواع آزمون های رشد آهسته ترک مانند FNCT، PENT و فشار هیدرواستاتیکی لوله با نتیجه حاصل از آزمون تعیین مدول SH مقایسه شده است. نتایج نشان دهنده همبستگی بین نتایج آزمونهای بلند مدت رشد آهسته ترک با آزمونهای کوتاه مدت تعیین مدول سختگردانی کرنشی و حتی آزمون ساده ضربه است. آزمون ضربه Charpy به عنوان انرژی جنبشی لازم برای اینکه در یک نمونه شیاردار باعث آغاز Failure و ادامه آن تا شکست نمونه میباشد، شناخته میشود. هرچه نمونه چقرمگی بیشتری داشته باشد مقاومت ضربه آن افزایش مییابد. مطابق با مطالعات Kramer و Brown، رفتار رشد آهسته ترک میتواند بهعنوان ترکیبی از تنش تسلیم و توانایی بازشدنِ گرهخوردگیها درنظر گرفته شود [۲-۵]. مدول سختگردانی کرنشی پلیاتیلن از منحنی تنش-کرنش در بالای نسبت کشیدگی طبیعی در دمای بالا (۸۰ °C) بهدست میآید (شکل ۱). مقدار مدول سختگردانی کرنشی، امکان تمایز بین مواد را امکانپذیر میسازد. تطابق نتایج آن با نتایج حاصل از چندین آزمون مربوط به رشد آهسته ترک اثبات شده است [۶-۷].



شکل۱) نمودار تنش-کرنش واقعی پلیمر و ناحیه کشیدگی مربوط به سخت گردانی کرنشی

مواد و روش ها

مواد: مواد مورد استفاده، پلی‌اتیلن گرید پایپ بی‌رنگ (PE100N) و پلی‌اتیلن خودرنگ (PE100B). پلی اتیلن سنگین گرید دمشی (BL3) و گرید پایپ (EX3) . از هر گرید حداقل شش نمونه از شش لات مختلف استفاده شد. لازم به ذکر است پلی‌اتیلن های مورد استفاده محصولات پتروشیمی جم می‌باشند. **تولید لوله:** برای آزمون مقاومت به رشد آهسته ترک، مطابق با الزامات استاندارد ملی ایران شماره ۱-۱۴۴۲۷، لوله با قطر ۱۱۰ میلی متر و SDR11 تولید شد. تولید لوله به‌وسیلهٔ اکسترودر Battenfeld با قطر مارپیچ ۶۰ میلی‌متر و L/D=35 انجام شد . آزمون رشد آهسته ترک (SCG): آزمون رشد آهسته ترک روی لولهٔ تولیدشده انجام گردید. عملیات شیارزنی طولی لوله‌ها، برای آزمون مقاومت به رشد آهسته ترک، توسط دستگاه CNC Notch Milling ساخت کشور آلمان انجام شد. دستگاه آزمون فشار هیدروستاتیک، مدل 1575 ساخت شرکت IPT کشور آلمان بوده است. آزمون در دمای ۸۰ °C تحت تنش ۴/۶ MPa انجام گردید. **مقاومت ضربه Charpy:** این آزمون بر اساس استاندارد ISO 179 روی نمونه‌های قالبگیری فشاری شیاردار شده انجام گردید. دستگاه Instron برای این آزمون استفاده گردید. **مدول سخت‌گردانی کرنشی (SH):** آزمون مدول سخت‌گردانی کرنشی روی دمبلهای تهیه‌شده از ورق‌های قالبگیری‌شده انجام شده است. دستگاه آزمون، ساخت شرکت آواهونام پلیمر از کشور ایران است. آزمون مدل سخت‌گردانی کرنشی مطابق با ISO 18488 انجام شده است. تهیه نمونه‌ها قالبگیری فشاری و تهیه ورق و سپس پانچ کردن شیت انجام گردید. پس از قالبگیری فشاری، آنیلینگ ورق‌ها به‌وسیلهٔ تثبیت شرایط به مدت یک ساعت در آون با دمای °C (۲ ± ۱۲۰) و سپس خنک‌کاری آهسته با میانگین سرعت کمتر از ۲°C/min از طریق خاموش کردن محفظهٔ بسته دمایی انجام می‌شود. منحنی تنش-کرنش با استفاده از دستگاه آزمون کشش مجهز به اکستنسومتر نوری به‌دست آورده می‌شود. مدت زمان آزمونِ مدول سخت‌گردانی کرنشی نتیجهٔ سرعت آزمون کشش است و بنابراین برای تمام اندازه‌گیری‌ها ثابت بوده و مستقل از خاصیت رشد آهسته ترک مادهٔ تحت آزمون است.

تحلیل داده‌ها

نسبت کشیدگی (λ) از طول (l) و طول سنجش ($l0$) مطابق با معادلهٔ ۱ محاسبه می‌شود. که در آن Δl افزایش طول آزمونه در ناحیهٔ بین نشانه‌های سنجش است. با فرض ثابت‌ماندن حجم بیننشانه‌های سنجش، تنش واقعی (σ_{true}) مطابق با معادلهٔ ۲ محاسبه می‌شود.

که در آن F نیروی اندازه‌گیری‌شده برحسب نیوتن (N) است. برای هر آزمونه، سطح مقطع اولیه (A) تعیین می‌شود. مدل غیر هوکی ارائه‌شده در معادله ۳ برای فیت کردن و برون‌یابی داده‌ها استفاده می‌شود تا مدول سخت‌گردانی کرنشی، <Gp>، برحسب مگاپاسکال

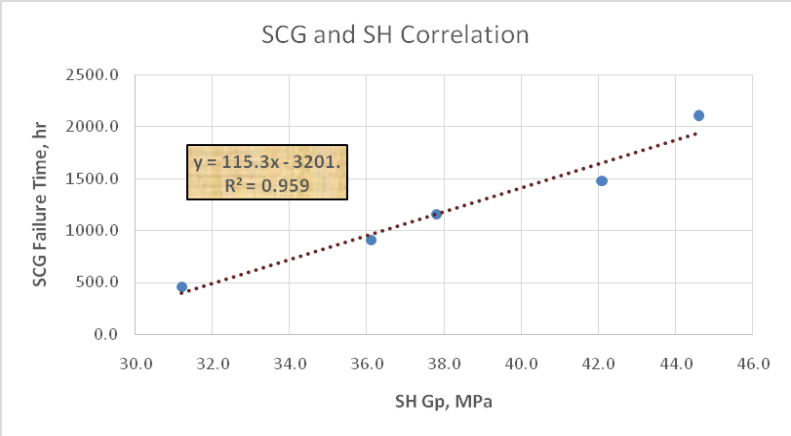
(MPa) برای ۱۲ >λ> ۸ محاسبه شود. که در آن C پارامتر ریاضی مدلِ توصیف‌کنندهٔ تنش تسلیمِ برون‌یابی‌شده به λ = ۰ است. در متن استاندارد مرجع، فقط برای شکست‌های قبل از λ = ۸/۵ آزمونه‌ها کنار گذاشته می‌شوند.

$$\sigma_{true} = \frac{<G_p>}{20} \times \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right) + C \quad (۳) \qquad \sigma_{true} = \lambda \times \frac{F}{A} \quad (۲) \qquad \lambda = \frac{l}{l_0} = 1 + \frac{\Delta l}{l_0} \quad (۱)$$

نتایج و بحث

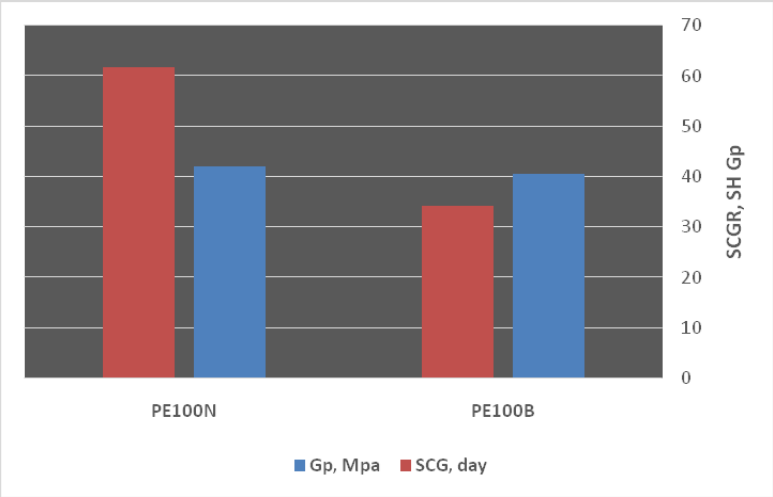
از پنج نمونه متفاوت PE100 شامل نمونه های خودرنگ و مشکی تولید شده در پتروشیمی جم با دو کاتالیست، مختلف لوله های با قطر ۱۱۰ میلیمتر تهیه گردید. نمونه ها شیارزنی شد و طبق استاندارد تحت فشار هیدرواستاتیکی قرار گرفت. لوله ها در یک بازه نسبتا گسترده کمتر از ۵۰۰ تا بیش از ۲۰۰۰ ساعت دچار شکست شدند. از نمونه های PE100 شیت با ضخامت ۱ میلیمتر آماده و نمونه آزمونه دمبل شکل تهیه شد و طبق استاندارد آنیل گردید. آزمون کشش طبق استاندارد SH در دمای ۸۰C روی آنها انجام شد و مدول SH (Gp) آنها تعیین شد. نتایج بسیار جالبی مشاهده گردید وقتی که داده ها با نتایج آزمون بلند مدت SCG مقایسه گردید. در شکل زیر ارتباط بین مدول سخت گردانی کرنشی و مدت زمان لازم برای fail کردن لوله در آزمون رشد آهسته ترک نشان داده شده است. رابطه خطی بین مدول سخت گردانی کرنشی (Gp) برحسب MPa و مدت زمان مقاومت در برابر فشار هیدرواستاتیکی در آزمون رشد آهسته ترک (SCGR) بر حسب ساعت (شکل ۲) مطابق با معادلهٔ ۴ محاسبه می‌شود:

$$SCGR=115.3*Gp-3201 \quad (۴)$$



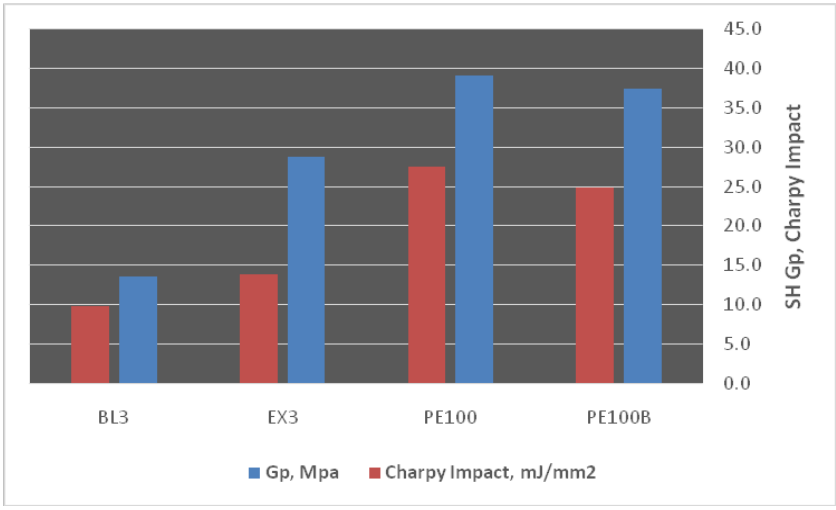
شکل۲) ارتباط بین بین مدول سخت گردانی کرنشی آزمون و زمان مقاومت در برابر فشار هیدرواستاتیکی در آمون رشد آهسته ترک

مشکی کردن لوله با کربن بلک یا مستربچ آن برای افزایش مقاومت آن در برابر نور UV در شرایط محیطی کاربرد لوله استفاده میشود. نتایج آزمونها هرچند نشان دهنده کاهش زمان مقاومت لوله مشکی نسبت به لوله بی رنگ (Natural) در آزمون رشد آهسته ترک بود. این کاهش را نتایج آزمون SH با افت مقدار مدول سخت گردانی کرنشی نیز تایید کرد. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است.



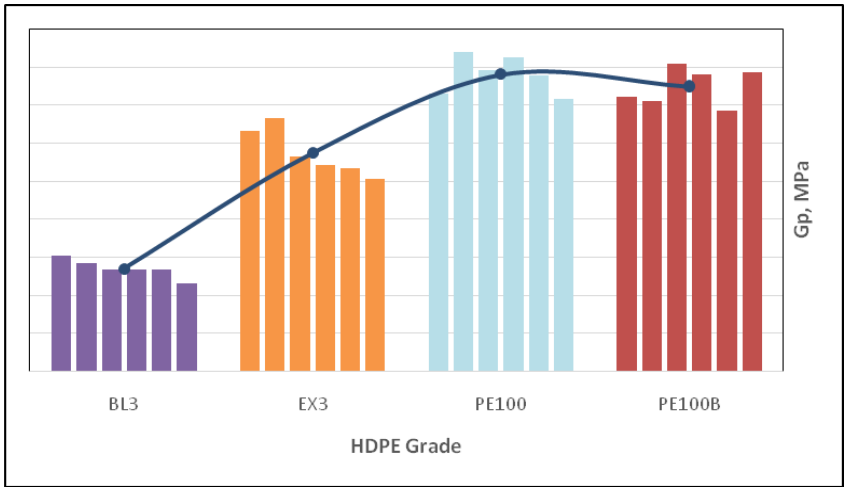
شکل۳) افت مقامت SCG و Gp با مشکی شدن لوله PE100

یکی دیگر از آزمونهای کوتاه مدت که همبستگی جالبی با آزمونهای کششی SH و هیدرواستاتیکی SCG نشان میدهد، آزمونهای ضربه روی نمونه های شیاردار شده تهیه شده از شیتهای مواد PE100 است. آزمون ضربه Charpy بر اساس استاندارد ISO 179 یکی از این آزمونها است. نتایج مقایسه ای این آزمون با مدول سخت گردانی کرنشی برای چند گرید مختلف HDPE در شکل ۴ نشان داده شده است. هرچند باید به این نکته توجه داشت که پراکندگی داده ها در تست ضربه زیاد است و تکرار پذیری نتایج کم است. این نقاط ضعف، کاربرد تست ضربه را در جایگزینی آزمونهای بلندمدت SCG محدود میکند.



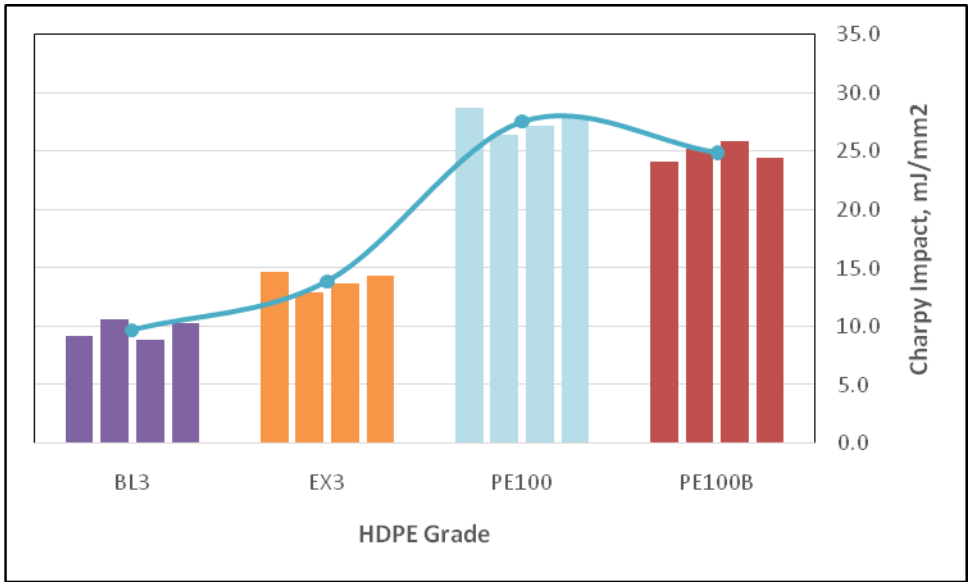
شکل۴) ارتباط مقاومت ضربه و مدول سخت گردانی کرنشی گریدهای مختلف HDPE

در شکلهای زیر تاثیر تفاوتهای ساختاری گریدهای مختلف HDPE بر نتایج آزمونهای کوتاه مدت جایگزین SCG نشان داده شده است. مشاهده میشود گریدهای لوله PE100 نسبت به گریدهای PE80 (EX3) و گریدهای دمشی BL3 مقاومت ضربه و مدول سخت گردانی کششی بالاتری دارند. این تفاوتها ناشی از همان تفاوت ساختاری است که در مقدمه توضیح داده شد، یعنی توانایی بالای گریدهای لوله به خصوص PE100 در توانایی بازشدنِ گره‌خوردگی مولکول‌های پُل‌زن بین نواحی بلوری در ساختار پلیمر میباشد.



شکل۵) تاثیر ساختار گریدهای مختلف HDPE و مستربچ بر مدول سخت گردانی کرنشی

در اینجا هم مشاهده میشود حضور دوده و یا پایه های پلی اتیلنی ضعیف در مستربچ مشکی میتواند باعث افت خواص مکانیکی لوله شود.



شکل۶) تاثیر ساختار گریدهای مختلف HDPE و مستربچ بر مقاومت ضربه

نتیجه گیری

پس از تنش تسلیم در دمای بالا در آزمون کشش، پدیده سخت گردانی کرنشی SH، در نمونه های HDPE رخ میدهد. ابتدا فاز آمورف کاملا کشیده شده و سپس باز شدن تاخوردگی ها و گره خوردگی ها در فاز بلوری اتفاق می افتد تا زنجیرها بتوانند خودشان را با تغییر کرنش تطبیق دهند. عناصر تحمل کننده بار در فاز آمورف پلی‌اتیلن، هم مولکول های پل زن و هم گره خوردگی ها هستند. باتوجه به اینکه این دو عامل اثر زیادی بر مقاومت در برابر رشد آهسته ترک SCG دارند، لذا می‌توان SH را به SCG ربط داد. نتایج

این پروژه نشان دهنده همبستگی بین مقاومت در برابر رشد آهسته ترک با مدول سخت‌گردانی کرنشی (Gp) و مقاومت ضربه است. رابطه خطی بین مدول سخت گردانی کرنشی و مدت زمان مقاومت در برابر فشار هیدرواستاتیکی در آزمون رشد آهسته ترک وجود دارد. بنابراین میتوان با آزمونهای کوتاه مدت به خصوص آزمون SH نتایج آزمونهای بلند مدت SCG را پیشبینی کند. نتایج آزمونها نشان دهنده کاهش زمان مقاومت لوله مشکی نسبت به لوله بی رنگ در آزمون رشد آهسته ترک بود. مشاهده میشود گریدهای لوله PE100 نسبت به سایر گریدهای HDPE مقاومت ضربه و مدول سخت گردانی کششی بالاتری دارند که مرتبط با ساختار ویژه آنها میباشد. پیشنهاد میشود جهت بررسی همبستگی مقاومت ضربه و مقاومت رشد آهسته ترک، تستهای ضربه به خصوص در یک گستره پهن دمایی و همچنین تاثیر رزین پایه مستربچ و توزیع دوده بر تغییر در مقاومت SH و SCG بررسی شود.

مراجع

[1] Th. Meyer, J. keurentjes, Handbook of Polymer Reaction Engineering, 2005, Wiley-VCH

[2] Brown H.R. A molecular interpretation of the toughness of glassy polymers. Macromolecules., 24 pp., 2752–2756, 1991

[3] Hui C.Y., Ruina A., Creton C., Kramer E.J. Micromechanics of crack growth into a craze in a polymer glass. Macromolecules., 25 pp., 3948–3955, 1992

[4] Kramer E.J. Microscopic and molecular fundamentals of crazing. Adv. Polym. Sci., 52/53, pp. 1–56, 1983

[5] Deblieck R., van Beek D.J.M., Remerie K., Ward I.M. Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. Polymer (Guildf.),52, pp. 2979–2990, 2011

[6] Havermans L., Deblieck R., McCarthy M., Kloth R., Kurelec I. An elegant and fast method to predict the slow crack growth behaviour of high density polyethylene pipe materials, Plastics pipes XV Conference, Vancouver, 2010

[7] Kurelec L., Teeuwen M., Schoffeleers H., Deblieck R. Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene, Polymer (Guildf.), 46 pp., 6369–6379, 2005