

Műanyagtermékek hibaelemzése

Egy meghibásodott műanyag alkatrész bosszúságot és kiadást okoz. A hiba okát meg kell keresni (ami gyakran nem könnyű feladat), hogy legközelebb lehetőleg megelőzzék, vagy felderítsék, hogy ki a felelős érte. A hiba azonban sok tanulsággal is szolgálhat, belőle jobban meg lehet ismerni a műanyagok tulajdonságai közötti összefüggéseket.

Tárgyszavak: műanyagtermék; hibaelemzés; módszerek; vizsgálati terv; tervezés; zárványok; feszültségrepedés.

A hibaelemzés eszközei egyre szélesednek, és ma már erre szakosodott intézmények segítenek a műanyag-feldolgozóknak és -felhasználóknak abban, hogy a használat során egy-egy váratlanul megrepedt, eltört, deformálódott műanyagtermék meghibásodásának okát felderítsék. A hibaelemzés fejlődését jelzi, hogy az **SPE (Society of Plastics Engineers, Műanyagmérnökök Társasága)** 2010-ben megtartott konferenciáján (*ANTEC, Annual Technical Conference*) négy előadó is ezt a témát választotta előadása tárgyául. Svájcban a buchsi NTB műszaki főiskola (**Interstaatliche Hochschule für Technik Buchs**) keretén belül alakult meg egy csoport, a **Polimerics^{NTB}**, amely komplex hibaelemzésre vállalkozik.

Mi a teendő, ha egy műanyagtermék váratlanul felmondja a szolgálatot?

Legelőször is alaposan meg kell nézni. Van-e rajta repedés, törés, deformálódás, anyaghiba stb. A szemrevételezésen kívül ehhez mikroszkópot is igénybe lehet venni.

Be kell szerezni róla annyi háttérinformációt, amennyit csak lehet. Hol gyártották, ki gyártotta, milyen anyagból gyártották, milyen paraméterekkel gyártották stb. Ezek az adatok gyakran támpontot adnak az elvégzendő vizsgálatokhoz. Különösen fontosak az ilyen információk, ha a termék elemeit különböző helyeken állították elő.

A vizsgálati tervet a feltételezett oknak megfelelően kell elkészíteni. Műanyagok hibaelemzésekor szinte mindig szükség van kémiai vagy más elemzésre és mikroszkópos vizsgálatra, de gyakran végeznek szimulációs kísérleteket is, amelyekben megpróbálják reprodukálni a hibát.

A kémiai elemzésnek sokféle módja van:

- a polimerek és az adalékok molekuláinak felismerésére alkalmazható az infravörös spektrometria (IR), a molekulaszervezet felépítésére a magrezonancia-spektroszkópia (NMR) stb.,

- a molekulakeverékeket kromatográfiás eljárásokkal választják szét,
- a nem térhálósított polimerek molekulatömeg-eloszlását gélpermeációs kromatográfiával (GPC) határozzák meg,
- az elemösszetétel felderítéséhez röntgenfluoreszcenciás analízist (RFA), atomemissziós vagy atomabszorpciós spektrometriát stb. használnak,
- nedves kémiai eljárásokkal (pl. extrakcióval) a lágyítókat, stabilizátorokat különítik el.

A *termoanalitikai eljárások* közül a legfontosabb

- a termogravimetria, amellyel az összetételre következtetnek, és
- a dinamikus differenciálkálorimetria (DSC), amellyel a fázisátmeneteket (üvegesedés, kristályosodás) vagy a reaktív gyanták térhálósodását lehet nyomon követni.

A *fizikai tulajdonságok* közül célravezető lehet

- a reológiai tulajdonságok, pl. a folyási szám (MFR) mérése, a folyásgörbe felvétele kapillárviszkóziméterben stb.,
- a mechanikai tulajdonságok meghatározása pl. húzóvizsgálattal,
- a villamos tulajdonságok, pl. a dielektromos állandó meghatározása,
- az optikai tulajdonságok (fényáteresztés, fénytörés) mérése.

A *mikroszkópos és mikroanalitikai eljárások* közül szükség lehet

- különböző kontraszteljárásokkal előkészített vékony metszetek áteső fényben végzett átvilágítására a szerkezet felderítésére,
- nagy mélységélességű pásztázó elektronmikroszkóppal (REM) végzett törésfelület-elemzésre,
- mikro-komputertomográfiára az üvegszálak rendezettségének vagy lunkerek jelenlétének kimutatására,
- adott ponton végzett kémiai elemzésre pl. IR-mikroszkóppal, röntgendetektorral felszerelt rászter-elektronmikroszkóppal REM-EDX), termoanalízissel.

A *szimulációs kísérletekben* hasonló módon próbálják a műanyagterméket terhelni, mint amilyen körülmények között tönkrement. Ilyenkor hőregítést, időjárás-állóságot, feszültségpedezést vizsgálnak. Ehhez feltétlenül szükség van a meghibásodott termékkel azonos, de használatba nem vett darabokra, amelyek több éves tárolása sok helyet igényel, de ha nem állnak rendelkezésre, néha lehetetlen a hiba okát felderíteni.

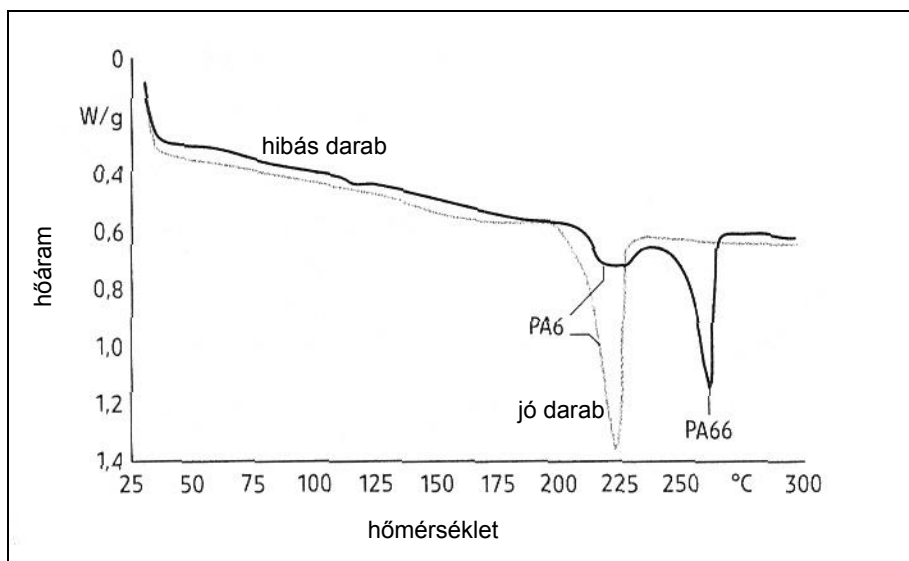
A hibaelemzésre fordítható költségek nem végtelenek. Ezért a vizsgálati terv elkészítésekor alaposan meg kell fontolni, hogy melyik vizsgálatból milyen adatot lehet kapni, és az mennyire lesz hasznos a cél elérésében.

A felderített hibák alapvetően két típusba sorolhatók: az *elkerülhető hibák* (rossz anyag vagy konstrukció; feldolgozási, kikészítési, tárolási hibák) és az *előre nem látható, elkerülhetetlen hibák* (mechanikai túlterhelés, valószínűtlen igénybevétel, fizikai vagy kémiai öregedés fény-, hőterhelés vagy vegyi anyag hatása miatt stb.) közé.

A következőkben bemutatunk néhány esettanulmányt, amelyeket érdemes figyelmesen átolvasni, hogy „a más kárán” lehessen okulni...

Anyagtévesztés, szennyezett vagy alkalmatlan anyag

Egy poliamid 6-ból előállított terméken *lézeres feliratozáskor* a szokott fehér mintázat szürke lett. A fehér szín a polimerhez kevert adaléknak volt köszönhető. Mivel az adalék jelenlétének kimutatása nagyon munkaigényes lett volna, első lépésben azt vizsgálták, hogy a jó és a rossz darabok alapanyaga valóban PA6-e. Az IR spektrometria bizonyította, hogy mindkettő poliamid. Ezután DSC módszert alkalmaztak, amelyből kiderült, hogy a hibás darabokban a PA6 mellett 30 °C-kal magasabb olvadáspontú PA66 is kimutatható (1. ábra). Felfedezték, hogy a csarnokban két rakodólapon egymáshoz erősen hasonló feliratú zsákokban különböző polimergranulátum volt, az egyik lapon a megfelelő adalékot tartalmazó PA6, a másikon egy adalék nélküli fekete PA66.



1. ábra Két poliamidelem nitrogénatmoszférában 10 °C/min hőmérséklet-emelkedéssel felvett DSC görbéje. Az egyik elem tiszta PA6-ból készült, a másik anyagának jelentős része 30 °C-kal magasabb olvadáspontú PA66 volt

Egy másik üzemben PA66-ból fröccsöntöttek olyan alkatrészeket, amelyek használat közben forró vízzel érintkeznek. A dolgozók feldolgozás közben elviselhetetlen büzt éreztek, és a darabok a forró vízzel érintkezve is ilyen szagot árasztottak. Gázkromatográfiás és röntgenfluoreszcenciás vizsgálatok szerint a büzt 2,6-dibróm-fenol okozta, amelyet semmiféle műanyagban adalékként nem alkalmaznak. Ilyen anyag képződhet brómtartalmú égésgátlók bomlásakor, de az üzemben égésgátolt műanyagot sem dolgoztak fel. IR és DSC vizsgálatokkal kimutatták, hogy a PA66 poli(butilén-tereftalát)-tal (PBT) van szennyezve. A polimert szállító cégnél égésgátló-tartalmú PBT-t is feldolgoztak. Nem vitás, hogy ott keveredett a két anyag.

Egy gázüzemű motorba nagy sűrűségű polietilénből (PE-HD) fröccsöntött két elemből hegesztettek össze egy alkatrészt. Az egyik elem „hazai” gyártmány, a másik „külföldi” volt. A megrendelő kikötötte, hogy az elemeket 2,16 kg terhelés alatt 190 °C-on mért 2,2 g/10 min folyási számú PE-HD-ből fröccsöntsék. A két elem az összehesztésnél könnyen eltört, törésmechanizmusként lassú repedésterjedést regisztráltak. A két gyártó által használt PE-HD-t megvizsgálva azok folyási száma megfelelt a kívánalomnak, húzószilárdságuk, szakadási nyúlásuk, rugalmassági modulusuk azonosnak bizonyult. Egyetlen különbséget észleltek: az egyik polimer sűrűsége 0,944, a másiké 0,955g/cm³ volt. Végül ¹³NMR elemzéssel sikerült kimutatni, hogy a külföldi darab polietilénjében sokkal kevesebb a hosszú elágazó lánc, mint a hazai. Az előbbi PE-HD-je ugyanis butén komonomert, a utóbbié oktén komonomert tartalmazott. A hosszú elágazó láncokat tartalmazó polietilének sokkal kisebb a hosszú idő alatt bekövetkező kúszása, jobban ellenáll a feszültségrepedezésnek és jobban tűri a dinamikus terhelést. Ebből kitűnik, hogy *a folyási szám önmagában nem alkalmas egy polimer specifikálására.*

Zárványok

A felületen látható zárványok általában csak optikai hibát jelentenek, de ettől is csökken a termék értéke. A belül lévő idegen részecskék is legtöbbször veszélytelenek, de ha nem épülnek be a polimer anyagába, ha rossz a tapadásuk, csökkentik a darab szilárdságát.

Az idegen részecskék forrását fel kell deríteni. Ennek egyik eszköze a kiszabadított zárvány mikroanalitikai vizsgálata. A szerves anyagokat IR-mikroszkópiával lehet azonosítani, az elemanalízist REM-EDX módszerrel lehet elvégezni, ami után a forrás is megtalálható. Néhány példa erre:

- egy frissen granulált polimerben a nem kellően kirázott zsákban maradtak szemcsék az előző polimerből, amelyek a feldolgozás közben nem olvadtak meg,
- fröccsöntött termékekben talált titán-dioxid- vagy koromagglomerátumok a tökéletlen homogenizálásra utaltak,
- papírmaradványok a joghurtos poharak falába a gyárban újrafeldolgozott poharak anyagával kerültek be,
- egy áttetsző gumikeverékben felfedezett gyapotszálak forrása a tisztításhoz használt kendő volt,
- koptató hatású műanyagok (pl. üvegszállal erősített polimerek) feldolgozása-kor lekoptatott fémrészecskék épülhetnek be a termék anyagába.

Feldolgozáskor elkövetett hibák

A legtökéletesebb anyagból is lehet hibás terméket készíteni szakszerűtlen feldolgozással. A hosszú láncokat tartalmazó polimereket fröccsöntéskor – a feldolgozási paraméterektől és a szerszám kialakításától függő – erős nyíró hatás éri, aminek kö-

vetkeztében orientációs feszültségek alakulnak ki a darabban, különösen az élek és sarkok környékén. Emiatt a darabok már kis terheléstől is eltörhetnek. A belső feszültségeket kb. 10 µm vastagságú metszeteken polarizációs mikroszkóp segítségével mutatják ki. Ilyenkor az ömledék útjában előforduló irányváltások görbületi sugarát kell kicsit megnövelni.

Az üvegszálak polimerek szilárdsága szálirányban nagy, keresztirányban lényegesen kisebb. Egy rövid üvegszállal erősített poliamidból fröccsöntött termék a gondos tervezés ellenére mindig ugyanott tört el, ahol a legnagyobb volt rajta a terhelés. Pász-tázó elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatok azt mutatták, hogy a szálak rendező-dése a törés helyén nem a vártak szerint következett be. Mivel a fröccsöntés folyamata alatt a szálak rendeződését kevésbé lehet befolyásolni, ez gyakori hiba. Ezért különös gonddal kell eljárni a darab és a szerszám tervezésekor, hogy a kritikus pontokon kialakulhasson az optimális orientáció. Jól ismert jelenség az is, hogy az üvegszálak termékekben képződő kis hiba az inhomogén szerkezet következtében már alacsony terhelés alatt is lassan továbbterjed az anyag gyengébb rétegei mentén, ami végül törés-hez vezet. *A szállal erősített termékek törését tehát okozhatja a túlterhelés, de okozhatja egy jelentéktelen hiba kiterjedése is.*

A törés vagy a repedés okának meghatározásában nagy segítséget ad a törésfelület rászter-elektronmikroszkópos vizsgálata. Egy üvegszálak termék ilyen vizsgálatakor azt észlelték, hogy az üvegszálak és a mátrix között alig van tapadás. Ebben az esetben a szálak természetesen nem tudták kifejteni erősítő hatásukat. A gyenge tapadás oka lehetett, hogy a szálakról nem távolították el a felületi bevonatot vagy elmulasztották a megfelelő előkezelést.

Külső hatások

A műanyagból készített termékeket sokféle külső hatás érheti alkalmazásuk során, ami meghibásodásukhoz vezet. Ilyen hatások

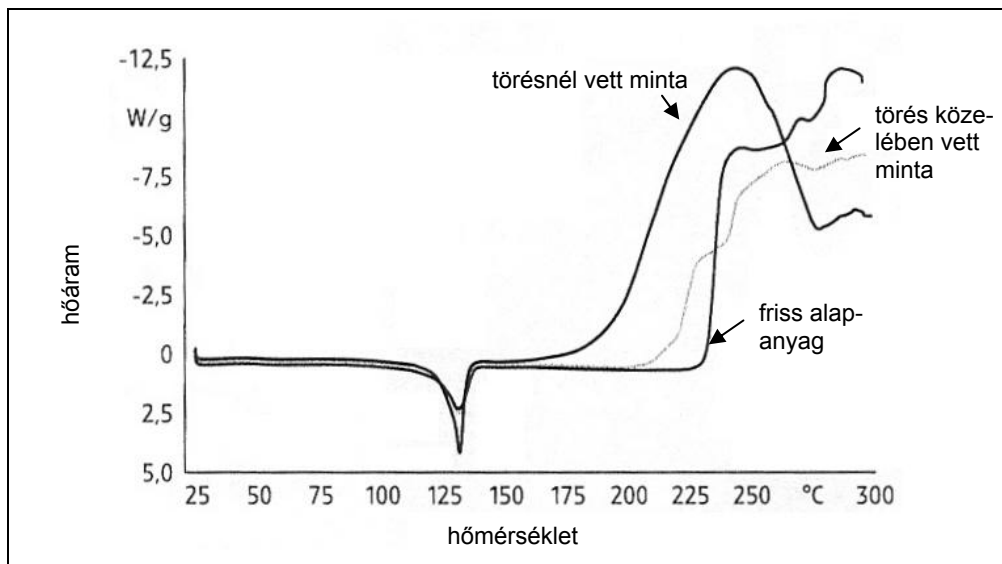
- a hőmérséklet,
- a mechanikai terhelés, pl. sztatikus erő (húzás, nyomás), dinamikus erő (rázkódás, ütés), súrlódás, kopás,
- a fény (UV, látható fény, napfény),
- a természeti közegek, pl. levegő és nedvesség (időjárás), víz, talaj,
- a vegyi és környezetszennyező anyagok, pl. olajok, tenzidek, ózon, nitrózus-gázok,
- a biológiai tényezők, pl. mikroorganizmusok (baktériumok, gombák), növények, állatok.

Ezek a hatások legtöbbször nem önmagukban, hanem egymással kombinálódva lépnek fel, ami megsokszorozhatja eredményességüket. A hatásfok elsősorban a polimerfajtától függ, de nagymértékben módosítható a bekevert adalékokkal, az ún. stabilizátorokkal.

Padlófűtéshez PE vagy PP csöveket használnak, amelyek élettartama 60–65 °C-os vízzel üzemeltetve meglehetősen hosszú. Előfordul azonban, hogy az ilyen csöve-

ken időnként forró vizet áramoltatnak, ami meggyorsítja öregedésüket, és néhány hónap vagy év alatt rideggé, törékennyé válnak. Egy törés következtében a lakásban komoly károk keletkezhetnek, amelyek kijávítása kényelmetlenséggel és komoly költségekkel jár. Az idő előtti törést azonban nemcsak a magas hőmérséklet okozta öregedés idézheti elő, hanem hozzájárulhatnak más okok is: egy gyenge hegesztés a csövek toldásakor, egy túl kis sugárban meghajlított cső falában fellépő feszültség, egy folyamatosan súrlódó fémbilincs.

Gyakran többféle vizsgálatot is el kell végezni, hogy a törés okát megtalálják. A DSC módszer egy változatával (DSC-OIT) különböző anyagok vagy ugyanazon anyag egymás közeli pontjainak oxigénnel szemben mutatott (maradék) ellenállását lehet mérni. Ilyen görbét mutat a 2. ábra, amelyről egy polietilén padlófűtő cső töréspontjánál, annak közelében és a friss alapanyagból vett minta oxigénatmoszférában mért bomlási hőmérséklete olvasható le. Látható, hogy a töréspontnál a PE oxidatív bomlási hőmérséklete 65 °C-kal alacsonyabb, mint az eredeti alapanyagé.



2. ábra Egy törött PE padlófűtő csőből vett minták és a friss alapanyag DSC-OIT görbéi (oxigénatmoszféra, 10 °C/min hőmérséklet-emelkedés).

A PE kristályos fázisának olvadáspontja 130 °C körül van. A bomlás kezdeti hőmérséklete a törés helyén vett mintában 170 °C (elfogyott a stabilizátor); a törés közeléből vett mintában 210 °C (kevés a stabilizátor), a friss alapanyagban 235 °C (eredeti stabilizátorkoncentráció).

Már a tervezésekor tudni kell, hogy egy műanyagtermék az alkalmazása alatt érintkezik-e vegyi anyaggal, és melyek lehetnek azok a vegyi anyagok. Ennek megfelelően kell kiválasztani az alapanyagot. Ellentétben ugyanis a hő- vagy fényhatással, amelyek ellen stabilizátorral védhetők a polimerek, *a vegyi anyagokkal szembeni ellenállás adalékkal nem módosítható*. Szilárdságot csökkentő hatásuk nagyon felerő-

sődhet, ha mellettük mechanikai terhelés is éri a terméket. Ilyenkor lép fel az ún. *feszültségrepedés*. Ez fokozottan veszélyezteti az állandó mechanikai feszültség alatt álló műanyagtermékeket, pl. a bepattanó kötéseket vagy a menetes kupakokat.

Egy palackgyártó cég kupakjainál tapasztalt törések feszültségrepedésnek bizonyultak mikroszkópos vizsgálatban, pedig a palackok környékén nem volt olyan vegyi anyag, amely ezt kiválthatta volna. Hosszas kutatás után derült ki, hogy a palackok szállításakor használt polisztirolban visszamaradt habosítógáz maradéka okozta a bajt. Ezzel az anyaggal szennyezett térben lezárt palackokkal végzett szimulációs kísérletekkel igazolták a feltételezést.

Többszörösen is lehet hibázni

Egy műanyag-feldolgozó azt észlelte, hogy üvegszálalás PBT-ből fröccsöntött szeleptestjei gyakran megrepedtek használat közben. A membránszelepet nyomás alatti forró vizet és gőzt szállító vezetékrendszerekbe építették be. Mikroszkópos vizsgálatok rideg törést jeleztek. FT-IR, DSC és TGA módszerrel igazolták, hogy a szeleptest anyaga valóban üvegszálalás PBT megfelelő száltartalommal. A meghibásodott darabokból vett minták folyási száma azonban sokszorosa volt az eredeti anyagénak, az eredetileg 10,0 g/10 min folyási szám (235 °C, 2,16 kg) helyett 105–206 g/10 min közötti értékeket mértek, azaz a PBT a magas hőmérséklet és a gőz hatásától erős *hidrolitikus bomlást* szenvedett. Kiderült, hogy a tervezők tájékozódtak ugyan az anyagválasztás előtt, de nem vették figyelembe, hogy a szelepbe épített gumimembrán nem tudja tökéletesen elzárni a szeleptestet a gőztől, amely képes a PBT-t hidrolizálni. A kudarcot az okozta, hogy a tervezők nem ismerték teljes mélységében az anyag tulajdonságait, nem számoltak a környezeti adottságokkal és a szelep tervezése is hibás volt. Mindez elkerülhető lett volna, ha az anyagválasztás előtt több energiát fordítanak a PBT szakirodalomban egyébként hozzáférhető tulajdonságainak megismerésére és a PBT hidrolitikus bomlásának megértésére.

Nem is olyan könnyű új műanyagterméket tervezni

A bemutatott esetekből is látható, hogy egy új műanyagtermék tervezése sokkal bonyolultabb, mint amilyennek tűnik. Nagyon sok mindenre kell gondolni, sok mindent előre kell látni, hogy elkerülhető legyen a kudarc. Négy területen lehet hibát elkövetni: az anyagválasztásban, a környezeti hatások figyelmen kívül hagyásában, a tervezésben és a feldolgozásban.

Mindenekelőtt a kiválasztott alapanyagot kell nagyon jól ismerni (*1. táblázat*). PE-HD esetében pl. a kopolimer komonomerjétől függ, hogy milyen lesz a lassú repedésterjedés. Gyakori hiba, hogy a tervező ugyan jól választotta ki az alapanyagot, de a feldolgozó költségkímélés céljából olcsóbbra cseréli, amelyben esetleg kevesebb vagy gyengébb hatásfokú az adalék, nincs annyi elágazó polimerlánc, kisebb a molekulatömeg, nem optimális a komonomerarány stb.

1. táblázat

Amit az anyagról tudni illik

Polimer vagy gyanta	Típus	Adalékok
Kémiai csoport	molekulatömeg-eloszlás	stabilizátorok (antioxidáns, UV stabilizátor, hőstabilizátor)
Mikroszerkezet	elágazások	lágylító
Homopolimer/kopolimer	kopolimerarány	ütésállóságot javító adalék
Összetétel	random/blokk	töltőanyag/erősítőanyag
Ötvözet	polimerek aránya a keverékben	gócképző anyag, színezék

Alaposan tájékozódni kell afelől, hogy milyen környezetben fogják alkalmazni a műanyagterméket (2. táblázat). A kudarcot laboratóriumi körülmények között szimulált hosszú időtartamú élettartam-vizsgálatokkal lehet megelőzni.

2. táblázat

A műanyagtermék viselkedését befolyásoló környezeti tényezők

a termékre ható feszültség	feszültség okozta öregedés	biodegradáció
feszültségrepedezés (ESC)	UV degradáció	hidrolízis
lágylítóvesztesség	termooxidáció	időjárás
vegyi hatás okozta bomlás	fizikai öregedés	antioxidánsvesztesség

A tervezési hibák megelőzéséhez ismerni kell a majdani alapanyag viszkoelasztikus tulajdonságait. A kúszás mechanizmusa, a kúszás miatti törés, a feszültségrelaxáció, a dinamikus terhelés alatt bekövetkező fáradás fontos adatok a tervező számára. A 3. táblázat azokat a geometriai elemeket sorolja fel, amelyekre különösen nagy figyelmet kell fordítani.

3. táblázat

Az új műanyagtermék különösen fontos geometriai elemei

falvastagság	bordák	csavarmentes profil
lekerekítés	lyukak	horonyérzékenység
éles sarkokat kiküszöbölő sugarak	mechanikai erősítés	fémbetétek

A feldolgozási hibák akkor kerülhetnek el, ha az érintettek tudják, hogy a feldolgozási paraméterek megváltoztatása hogyan hat a megszilárdult polimer szerkezetére. A feldolgozás által befolyásolt tulajdonságok a 4. táblázatban találhatóak. A részben

kristályos polimerek szerkezete pl. a kristályos fázis és az amorf fázis kialakulásától függ, amely viszont a feldolgozási paraméterekkel van szoros kapcsolatban.

4. táblázat

A feldolgozás által meghatározott jellemzők

szennyeződés	maradék feszültség	hidrolitikus bomlás
hulladékörlemény	rendezettség	sterilizáció
stabilizátorveszteség	nyírási degradáció	zsugorodás és belső üregek
száraz anyag jellemzői	hőbomlás	szálrendeződés és heterogenitás
kristályosság	oxidatív bomlás	térhálósodás foka

Összefoglalás

A bemutatott néhány példa is bizonyítja, hogy a hibaelemzés nem könnyű munka, bár az erre szolgáló eszközök folyamatosan fejlődnek, és egyre mélyebb és részletesebb információt adnak az anyagok szerkezetéről. A szükséges adatokat azonban néha nagyon nehezen lehet kiperéselni az érintettekől, ami sok feszültséget visz a munkába. Független szakértők bevonása azonban gyakran nyit ki addig zárt ajtókat és vezet váratlan eredményekhez.

Összeállította: Pál Károlyné

Affolter, S.: Aus Schaden klug werden = Kunststoffe, 100. k. 9. sz. 2010. p. 212–216.

Shah, A.R.: Preventing plastic-product failures = Plastics Engineering, 66. k. 7. sz. 2010. p. 22–24, 26.

Röviden...

Illatos mesterkeverékek

A német **Kraiburg TPE** (Waldkraiburg) nagy koncentrációban illatanyagot tartalmazó mesterkeverékeket fejlesztett ki. A teljesen homogén illatos mesterkeverékek a különböző alapanyagokba, kompaundokba könnyen bekeverhetők.

A kívánt illat széles skáláról választható: a vaníliától kezdve az almaillaton keresztül a bőr, vagy akár a faillat is felidézhető. Az illat intenzitását a bekevert mennyiséggel a feldolgozó be tudja állítani. Az illatos mesterkeverékekkel készült ABS, PC, PC/ABS és POM bázisú termékek az elvárható tulajdonságokon kívül kellemes tapintásúak, kiválóan tapadnak más műanyaghoz vagy fémhez, és többkomponensű fröccstechnológiával is probléma nélkül feldolgozhatók.

P. M.

Plastverarbeiter, 61. k. 12. sz. 2010. p. 20.

www.quattroplast.hu