

## Szerkezet- és élettartam-vizsgálatok új módszerei

A műanyagok vizsgálati módszerei között kiemelkedő fontosságúak azok, amelyekkel a termékeket, nagyméretű elemeket lehet vizsgálni, akár roncsolásmentesen. A műanyagtermékek élettartamának előrejelzését gyorsított öregítéssel és az eközben mért tulajdonságváltozások meghatározásával végzik.

*Tárgyszavak: vizsgálat; komputertomográfia; szerkezeti inhomogenitás; öregedés; élettartam; ultrahangos vizsgálat; térhálós PE.*

### Műanyagok szerkezetvizsgálata komputertomográffal

Ma már sok helyen alkalmaznak olyan műanyag elemeket, amelyek hosszú idejű terhelésnek vannak kitéve. Vizsgálatukra roncsolásmentes (pl. ultrahangos) és roncsolásos vizsgálatok (pl. szerkezetvizsgálatok DSC-vel, DMA-val, mechanikai vizsgálatok) állnak rendelkezésre.

A **Stiebel Eltron Technologie** cég (Eschwege) 2003 óta bevezette az eredetileg az orvosi diagnosztikában alkalmazott nagy felbontású kvantitatív komputertomográfot (gyártó: **Stratec GmbH**, Pforzheim) műanyagok szerkezeti hibahelyeinek vizsgálatára. *A berendezéssel max. 220 mm hosszú, 135 mm átmérőjű tárgyakat lehet vizsgálni 0,2–0,8 mm felbontással.* A tomográfban a forgó röntgensőben előállított sugárat átvezetik a vizsgálati mintán, amely azt a geometriától és a sűrűségtől függően különböző mértékben abszorbeálja. Az abszorpciós profilt a röntgensővel szemben elhelyezett detektorgyűrű segítségével veszik fel. A különböző szögből felvett abszorpciós profilokat számítógépes programmal átlagolják, és sűrűségértékekre számolják át. Végeredményként a vizsgálati tárgy kétdimenziós rétegfelvételéhez jutnak, amelyen a nagyobb és kisebb sűrűségű felületeket jól meg lehet különböztetni. A kapott eredményekből – a kereskedelemben kapható 3D szoftverrel – a tárgy virtuális képe is előállítható, és azon a szerkezeti inhomogenitásokat tovább lehet vizsgálni.

*A komputertomográffal valamennyi ismert műanyag (töltött változatok is) vizsgálható, amelynek sűrűsége kisebb 1,8 g/cm<sup>3</sup> értéknél.* Kétkomponensű tárgyak vagy többféle műanyagból összeépített szerkezetek vizsgálhatóságának feltétele, hogy a két anyag sűrűsége megfelelő mértékben különbözzön egymástól. A 0,2 mm alatti hibahelyek, szerkezeti eltérések (pl. repedések, száleloszlás, határfelületi jelenségek) viszont már nem mutathatók ki. A fémbetétek is zavart okozhatnak.

Az új vizsgálati eljárás előnye, hogy akár nagyméretű tárgyakat is rögtön a feldolgozás után roncsolásmentesen ellenőrizni lehet, és nem megfelelő szerkezet, hiba-

helyek esetén a feldolgozási paramétereket időben változtatni tudják. A termék végleges minőségét megelőző fázisban egy másik lehetőség, hogy végeelem-számítási módszerrel az inhomogén szerkezeteket terhelési analízissel vizsgálják a rizikószámítás bizonytalanságának csökkentése céljából. A tomográfias módszert a terhelésnek kitett elem használata során is lehet alkalmazni, és megfelelő eredmény esetén az elemet vissza lehet építeni a helyére.

A komputertomográfiát elsősorban terhelésnek kitett, bonyolult geometriájú műanyag elemek vizsgálatára ajánlják.

## Műanyagok öregedésének kvantitatív vizsgálata

A katonai célokra alkalmazott műanyagoknak több évtizedes tárolás után is biztonságosan el kell látniuk funkciójukat. A természetes körülmények között végzett öregítés eredményei sokszor nehezen értékelhetők, és nehezen számíthatók át a valóságos igénybevételnél várható élettartamra. Ezért a kutatók általában az alkalmazás szempontjából fontos valamelyik környezeti tényező, mint például a hőmérséklet, a mechanikai terhelés vagy a kémiai ágensek hatását erősítik, és ezzel meggyorsítják a műanyagok öregedését, azaz az anyagban végbemenő irreverzibilis fizikai és kémiai folyamatokat. *A DIN EN ISO 2578 szabványban például a hőmérséklet–idő határok megállapításához a hőmérséklet függvényében felvett anyagi tulajdonságváltozásokat használják fel.* Az azonos öregítési körülmények hatására az egyes tulajdonságok különböző mértékben változnak, és így például az eredeti érték 50%-ához tartozó idő (mint a tönkremenetel jellemzője) más érték lesz a szakítószilárdság vagy az ütésállóság mérésénél. *Azt a tulajdonságot kell kiválasztani, amely feltehetően a legjobban követi a valóságos körülmények között bekövetkező öregedést.*

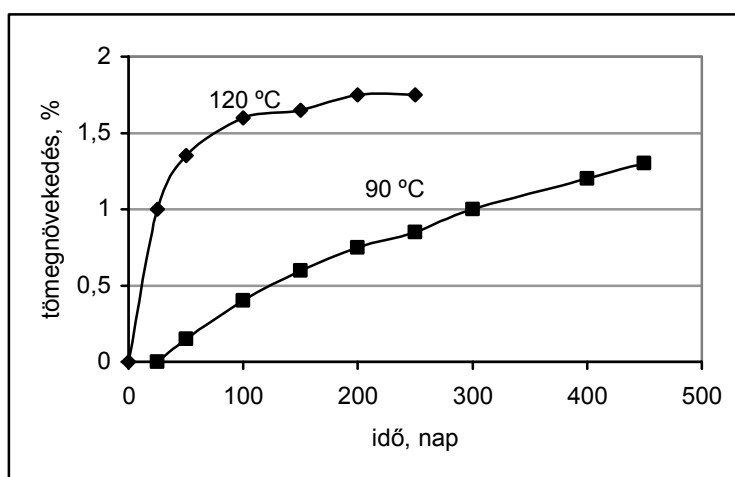
### *Katonai célú műanyag elem gyorsított öregítése*

Tányér formájú 130 mm átmérőjű és 1 mm vastag lemezt vizsgáltak, amely 20% rövid üvegszálalás poli(fenilén-éter) és polisztirol keverékből (*Noryl GFN 2*, gyártó: **GE Advanced Materials**) készült. Ezek az elemek a valós felhasználás során rövid ideig csekély túlnyomásnak vannak kitéve. A gyorsított öregítést szárítószekrényben, levegő atmoszférában 90, 100, 110 és 120 °C-on végezték. Az öregítési idő függvényében mérték a minták tömegét, és a mintákat egy másik kamrában túlnyomás alá helyezve meghatározták a tönkremenetelhez tartozó nyomás értékét. Egy kiválasztott nyomásértékhez (pl. az öregítés előtti érték 80%-ához) tartozó időt a hőmérséklet függvényében ábrázolva Arrhenius diagrammokhoz jutottak, amelyekből következtettek a valóságos élettartamra. Az öregedés kémiai folyamatait *mikro ATR-FTIR (gyengített totálreflexiós Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia)* és *TD-GC/MS (termodeszorpció gázkromatográfia/tömegspektrometria)* módszerrel követték. Az előbbi vizsgálatnál az anyag oxidációjára jellemző karbonilcsoportok csúcsait figyelték 1600–1800  $\text{cm}^{-1}$  között. A tömegspektrometriás elemzéshez a 120 °C-on öregített mintákat örölték, és kb. 8 percig 130 °C-ra melegítették, miközben héliumot áramoltattak át rajtuk.

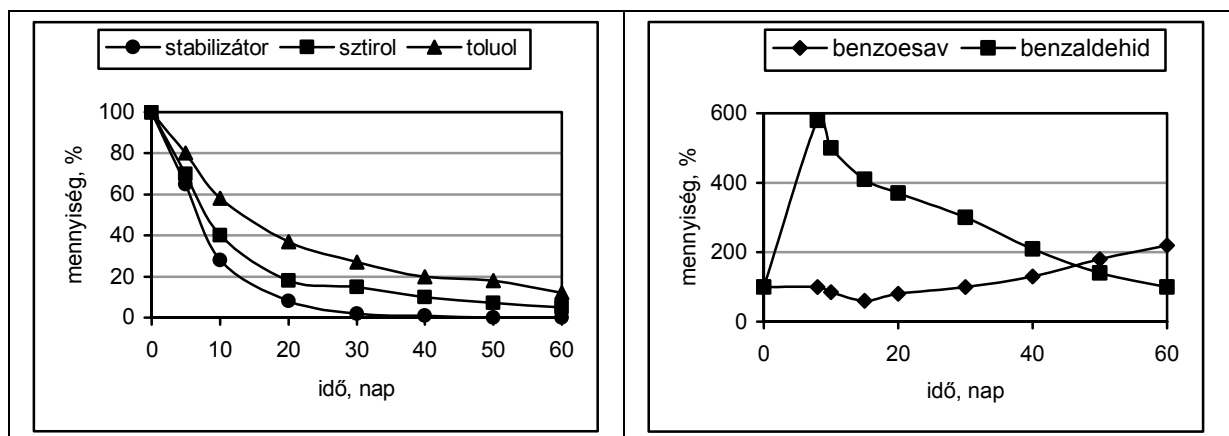
A gázzal eltávolított anyagokat összegyűjtötték, gázkromatográfiával szétválasztották és összetételüket tömegspektrográfiával azonosították.

Az 1. ábrán látható, hogy az öregítési idő előrehaladásával a minták tömege nőtt, mégpedig a magasabb, 120 °C-os hőmérsékleten jóval nagyobb sebességgel, mint 90 °C-on. Ezt a jelenséget az oxidáció okozza, amit az infravörös spektroszkópiás vizsgálatok is igazoltak. A spektrumban az 1740, 1692 és 1657  $\text{cm}^{-1}$  hullámszámoknál figyelték meg a csúcsok növekedését, ami egyértelműen a karbonilcsoportok koncentrációjának növekedésére vezethető vissza. A változásokat a minták sárgásbarna elszíneződése is jelezte.

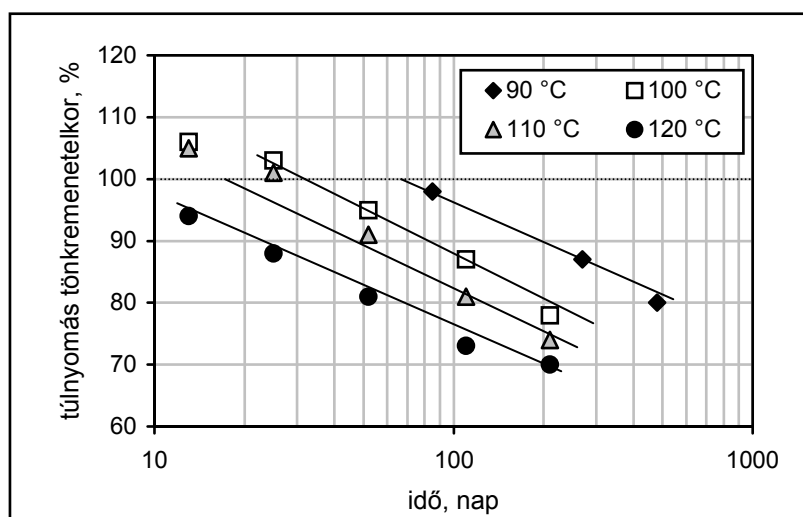
A TD-GC/MS módszerrel mintegy ötven különböző anyagot sikerült detektálni, a maradék oldószerek, ill. monomerek fogyása a 2. ábrán látható. Hasonló lefutású a nonil-fenol bázisú oxidációs stabilizátor fogyása is. A stabilizátor fogyásával párhuzamosan oxidációs termékek, benzaldehid és ennek továbboxidálásával benzoésav keletkezik. Az eltávozó anyagok főleg a polisztirolkomponensből származnak, tehát ez a rész könnyebben oxidálható, mint a poli(fenilén-éter). Az oxidáció előrehaladásával romlanak a mechanikai tulajdonságok, ami kitűnik a tönkremenetelig végzett túlnyomásos vizsgálatokból is (3. ábra). Ha az öregítetlen minta túlnyomásértékének egy meghatározott százalékát, pl. 80 vagy 90%-át tekintik az élettartam szempontjából határértéknek, akkor az ezekhez az értékekhez tartozó idő-reciprok hőmérséklet értékpárok ábrázolásával az Arrhenius összefüggést lehet meghatározni (4. ábra). A 90, 100, 110 és 120 °C-on mért értékekre jó közelítéssel egy egyenes fektethető, amelynek extrapolálásával az alacsonyabb hőmérsékleteken várható élettartamok meghatározhatók. A DIN EN ISO 2578 egy maximálisan 500 napos öregítésből négyszeres időtartamra engedi meg az extrapolálást. A felhasználási hőmérsékletekhez (20–40 °C) képest a viszonylag magas hőmérsékleteken végzett vizsgálatok eredményei ezen a határértéken kívül esnek, mégis biztonsággal megállapítható, hogy a felhasználási hőmérsékleten a minták legalább 20 évig funkcionálisan üzemképesek maradnak.



1. ábra. Noryl GFN 2 minták tömegének növekedése az öregítési idő függvényében



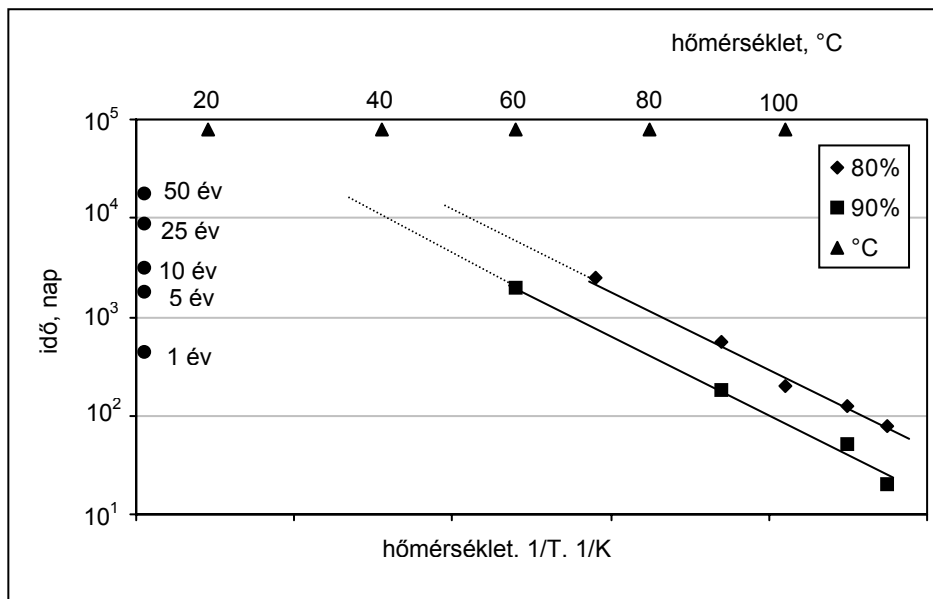
2. ábra. 120 °C-on öregített mintákból eltávozó, ill. abban keletkező anyagok relatív mennyiségének változása az öregítési idő függvényében



3. ábra A tönkremenetelhez tartozó túlnyomás csökkenése a négyféle öregítési hőmérsékleten

## Térhálós polietiléntartályok UV-degradációjának vizsgálata ultrahanggal

Vegyí anyagok tárolására kiválóan megfelelnek a térhálós PE tartályok, amelyeket gyakran hosszú ideig kültéren tárolnak. Az időjárás, de elsősorban a napfény UV-sugárzásának hatására a térhálós PE-ben kémiai és fizikai változások következnek be, csökken a molekulatömeg, romlanak a mechanikai tulajdonságok.



4. ábra Tönkremenetelhez tartozó kiindulási túlnyomás 80 és 90%-ához tartozó Arrhenius összefüggés

Az alábbiakban leírt vizsgálat a rotációs öntéssel készült térhálós polietiléntartályok várható élettartamának meghatározására szolgál. Az ultrahang sebessége az anyag belsejében – a szakító- vagy hajlítószilárdsághoz hasonlóan – fontos információkat ad az anyag fizikai tulajdonságairól. Ráadásul az új (öregítetlen), hasonló alakú PE tárgyakban az ultrahang sebessége nagyon hasonló egymáshoz (1. táblázat).

1. táblázat

A longitudinális hullámok terjedési sebessége ( $C_1$ ) új polietilénmintákban szobahőmérsékleten

Minta	$C_1$ , m/s
Lineáris PE, natur	2260
Térhálós PE, natur	2230
Lineáris PE, zöld	2220
Térhálós, PE fekete	2210

Mivel az ultrahanghullámok sebessége egyenesen arányos a mechanikai tulajdonságokkal, a hullámsebesség mérése megfelelő lehet az ilyen tartályok öregedésekor bekövetkező tulajdonságmérésének meghatározásához. Ez a kényelmes és hatékony technika segít abban a döntésben, hogy a tartályt kivonják-e a forgalomból, vagy egy

kevésbé megerőltető, kisebb igénybevételt jelentő helyre költöztetik, mielőtt elfogadhatatlan mértékű károsodás keletkezne benne.

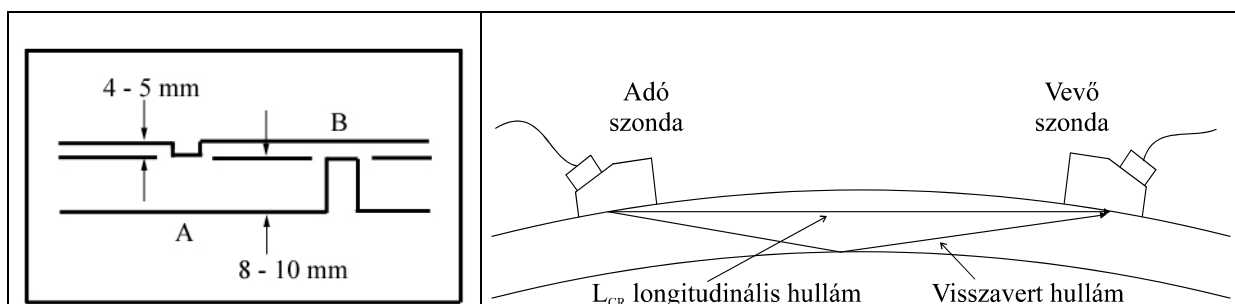
*A vizsgálatok szerint az öregedés jelentősen növeli az ultrahanghullámok terjedési sebességét a tartály falában. Így a degradáció szintje és a fizikai tulajdonságok, valamint az ultrahang sebessége egymással kapcsolatba hozható.*

#### *Az ultrahang terjedési sebességének meghatározása*

Jól ismert, hogy a hőmérséklet-, valamint a nyomás változása hatással van a hanghullámok terjedési sebességére a polimerekben is. Az 1. táblázat polietilénmintákban a hangsebességet szobahőmérsékleten mérték. Nulla fok körül a sebesség 2400 m/s-ra módosul ugyanezekben a mintákban. Magasabb hőmérsékleten a sebesség csökken, 35 °C-on kb. 2100 m/s várható. Az összefüggést leíró egyenlet alapján a hőmérséklet-változás okozta sebességváltozás számítható.

Annak érdekében, hogy a külső és a belső rétegekben várható maximális sebességet meghatározzák, egy nagyon öreg tartályból származó mintát vizsgáltak meg. A minták vastagsága kb. 12–19 mm volt. Az 5. ábrán látható módon lapos fenekű lyukakat fúrtak a mintákba, majd szondákat helyeztek a lyukfenékkal ellentétes oldalra, és megmérték a sebességeket. Az „A” pontban a belső, a „B” pontban a külső réteget.

A tartályok vizsgálata során az ultrahanghullámok sebességét, a 6. ábrán látható módon mérték. Az  $L_{CR}$  hullám áthalad a tartályfal külső rétegén, egyenes útvonalon az adótól a vevőig. Mivel a hőmérséklet is befolyásolja a hullámok sebességét, a szonda tartalmazhat egy termoelemet a hőmérsékletméréshez. A hőmérséklet ettől függetlenül is mérhető egy kézi infravörös készülékkel. Szobahőmérsékleten az  $L_{CR}$  beesési szöge számítható a Snell-törvény alapján. Magasabb hőmérsékleten az  $L_{CR}$  beesési szöge emelkedhet. A küldő és a vevő szondákat egymáshoz hangolják, a pár nagyobb frekvenciájú tagja mindig a küldő szonda. A tapasztalatok alapján a szondakészlet 1,0–0,5 MHz és 2,25–1,0 MHz párosítással jól működik az esetek nagy részében. A szondák helyzete állítható a szondákat összekötő (47, 62 vagy 99 mm hosszú) kábel cseréjével. A legtöbb tartályhoz a 47 mm a jó választás.



5. ábra A tartályfal rétegeiben a sebesség mérése

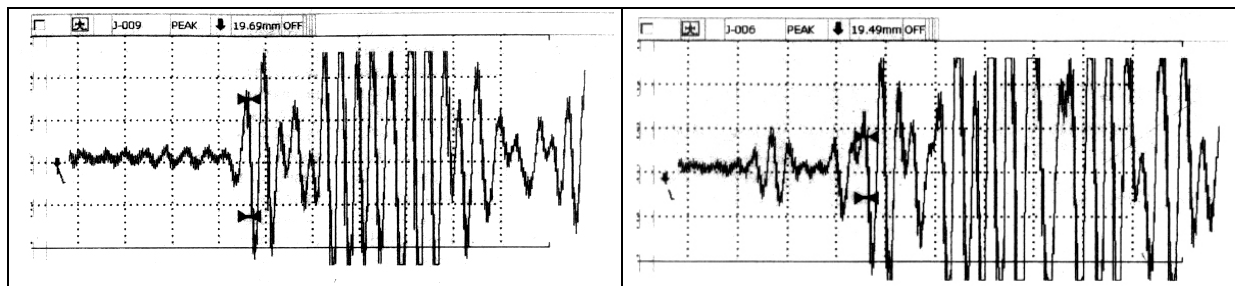
6. ábra Tipikus szondaelrendezés a polietilén-tartályok  $L_{CR}$  vizsgálatára

Az érkezési idő vagy az első szignifikáns csúcs, vagy az első, pozitív irányban a nullát metsző emelkedő egyenes. A 7. ábra mutatja a tipikus  $L_{CR}$  hullám áthaladását a tartályfalon keresztül. A később érkező jelek a különböző hullámutakból és a határfeületi visszaverődésből származnak.

Az adatelemzés segíthet azzal, ha összekapcsolják az ultrahangos berendezést egy lappal, amely mind az eredményeket, mind a tartály egyéb adatait is tárolja. A mérés hőmérsékletén a mért és a várt sebesség eltérése használható fel a tartályfal állapotának meghatározására. A méréshez nem szükséges speciális felületkezelés, bár a felületnek tisztának és egységesnek kell lennie, valamint bőséges mennyiségű adat szükséges a felület hibáiból eredő tévedések kiküszöbölésére.

Az  $L_{CR}$  érkezésének helyét nem mindig olyan könnyű megállapítani, mint ahogyan azt a 7. ábra mutatja. A 8. ábra egy olyan hullámot mutat, amely ugyanabból a tartályból származik, mint a 7. ábrán bemutatott  $L_{CR}$ , azonban ez egy ék alakban szóródott hang útvonala.

Számos olyan paraméter van, amely befolyásolja a tartály falában a sebesség mérését. Különösen a hullám úthosszát, és a tartályfalban eltöltött idejét kell pontosan meghatározni. Az egyéb adatok, (pl. a tartályban tárolt anyag minősége, a töltet magassága, a tartály elhelyezkedése stb.) amelyek potenciálisan hasznosak lehetnek a tartály állapotának megbecsléséhez, szintén összegyűjtendők, ezeknek a hatásoknak a mértéke azonban elhanyagolható az öregítő tényezők (pl. UV-sugárzás, hőmérséklet) hatása mellett.



7. ábra  $L_{CR}$  hullám érkezésének meghatározása

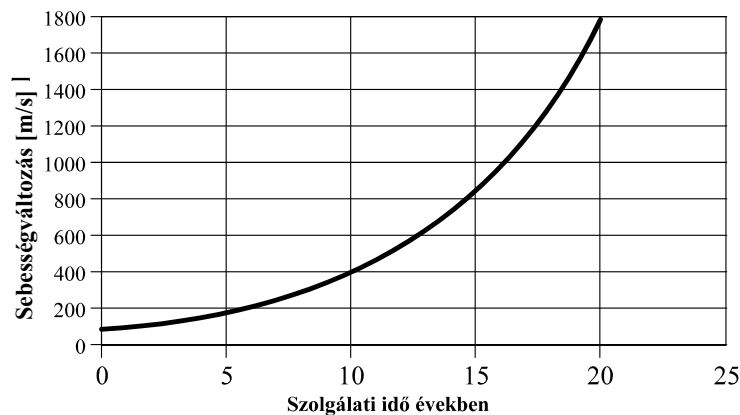
8. ábra  $L_{CR}$  hullám a hamis jel szerint

### A vizsgálatok eredményei

A vizsgálatok 2002 szeptemberében kezdődtek, La Porte, Hempstead és Placedo városokban Texasban, és folytatódtak egészen 2005-ig Cleburne és Amarillo (Texas), Savannah, Georgia és Memphis (Tennessee) városokban. Körülbelül 600 adatlapot gyűjtöttek össze 40 tartályról. A tartályok kora az egészen újtól (0 éves) a 25 évesig terjedt. A csoportban különböző átmérőjű tartályok szerepeltek, különböző hőmérsékleteken, egészen 5 °C-tól 43 °C-ig.

A tartályok életkorának első hat évében csak kis sebességváltozás volt mérhető. 8-tól 14 éves korig a sebességnövekedés sokkal hangsúlyosabb. A 15 éves vagy öregebb tartályokról viszonylag kevés az adat, valamint a nagyon öreg tartályok esetében a beérkező jelek vétele sokkal bonyolultabb.

Mivel a hamis adatok egész csoportja érkezik az elvárt  $L_{CR}$  hullámhoz közel, nagyon nagy segítséget jelent, ha vannak előzetes ismeretek arról, hogy az  $L_{CR}$  hová érkezik. Ez az előzetes becslés az elvárt sebességi görbe (9. ábra) segítségével lehetséges. Az ábra nagyszámú mérés adataira illesztett görbe, azonban az öreg tartályokból származó adatok számának növekedésével változhat.



9. ábra Ultrahang sebességének növekedése a PE tároló tartályok falában UV-sugárzás hatására

A mért adatok világosan mutatják, hogy a sebesség növekedik a szolgálati idő előrehaladtával. A fiatalabb (10 vagy kevesebb éves) tartályoknál a várható változások előrejelzéséhez megfelelő számú adat áll rendelkezésre. A 15 éves vagy öregebb tartályoknál azonban nem volt elégséges az adatok mennyisége ahhoz, hogy megbízható trend legyen felállítható. Az adatbázis növekedésével az eljárás megbízhatósága is nő. Elképzelhető azonban, hogy roncsolásos vizsgálatok szükségesek ahhoz, hogy a tartályfal ultrahanggal detektálható változását és a mechanikai törési tulajdonságok változását egyértelműen egymáshoz rendeljék.

Összeállította: Dr. Orbán Sylvia és Dr. Farkas Ferenc

Illner, S.: Patienten aus Kunststoff. = Kunststoffe, 95. k. 4. sz. 2005. p. 55–56.

Wolfrum, J.; Scherer, U. stb.: Alterung quantitativ bewerten = Kunststoffe, 95. k. 1. sz. 2005. p. 94–96.

Bray, D. E.; Al-Zubi, R.: Evaluating ultraviolet degradation in cross-linked polyethylene storage tanks using ultrasound. = Materials Evaluation, 64. k. 3. sz. 2006. p. 285–291.