

POLİOLEFİN MALZEMELERDE ÇEVRESEL GERİLME ÇATLAK İLERLEMESİ

Paşa YAYLA, Şenol ŞAHİN ve İlbeyi KILAVUZ

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makina Mühendisliği Bölümü - Kocaeli

ÖZET

Metalik malzemelere göre daha ekonomik oluşlar, uzun ömürlülükler, hafiflikler ve yüksek performanslı olmaları dolayısı ile polipropilen (PP) ve polietilen (PE) gibi poliolefin hammaddeleri basınçlı ve basınçsız borularda her geçen gün artan oranda kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada doğal gaz ve içme suyu boru hatlarında yaygın olarak kullanılan yüksek yoğunluklu polietilen ile basınçlı ve basınçsız boru hatlarında kullanılan polipropilen malzemedan üretilen boru malzemenin yavaş çatlak ilerleme olayının mekanizması incelenmiş olup malzemelerin çatlak ilerleme direncini belirlemek üzere kullanılan test yöntemleri incelenmiştir.

Anahtar kelimeler: poliolefin, çevresel çatlak ilerlemesi, kalsiyum karbonat,

ENVIROMENTAL STRESS CRACK PROPAGATION IN POLIOLEFINE MATERIALS

ABSTRACT

Due to their long life, economical advantages, lightness and high performance compared with metallic materials, the use of polyolefine raw materials, like polypropylene (PP) and polyethylene (PE), in both pressurized and non-pressurized piping systems is continuously increasing.

In this study the test methods used in assesing enviromental stress crack resistance of pipes made of high density polyethylene commonly used in natural gas and clean pressure water pipes and polypropylene commonly used in non-pressurized and pressurized pipes is detailed.

Keywords: Polyolefin, Calcium carbonate, Slow crack resistance, ESCR

1. GİRİŞ

Poliolefin grubu plastikler ekonomik oluşları, uzun ömürlülükleri ve hafiflikleri ve korozyona dayanıklılıkları gibi birçok özelliklerinden dolayı her geçen gün kullanımları artmaya devam etmektedir. Doğalgaz ve içme suyu boru hatlarında yaygın olarak kullanılan yüksek

yoğunluklu polietilen ve basınçlı ve basınçsız boru hatlarında kullanılan polipropilen malzemelere farklı oranlarda kalsiyum karbonat dolgu malzemesi ilave edilerek mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi ve maliyetin azaltılması çalışmaları devam etmektedir.

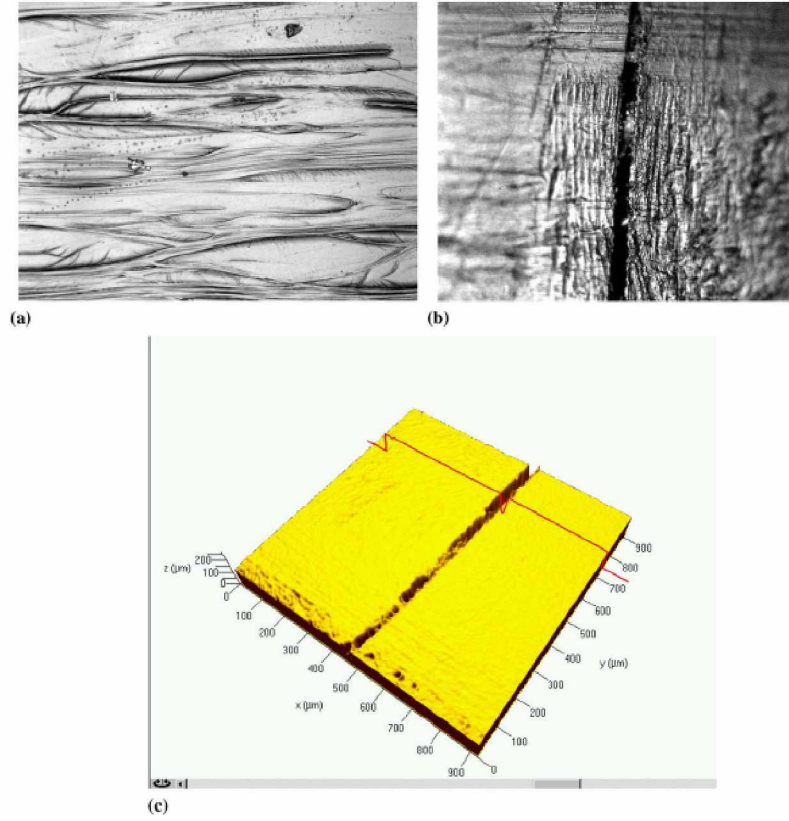
Ticari gelişmelerinin ilk günlerinde polietilenin bütün sıvılara dayanıklı olduğu düşünülüyordu. Yeni malzemenin bu dayanıklılığı yüzünden ilk olarak kullanıldığı yerlerden biri konsantre hidroflorik asitin muhafazasıydı. Bu aşamada kullanıcılardan bol miktarda polietilen hasarı haberi geldi. Polietilenin kablodaki kullanımını da yetersizdi ve oda sıcaklığında bile metil alkolle temasında çatlama gösteriyordu. Bu hataları tanımlamak için “Çevresel Gerilme Çatlağı” (ESC – Environmental Stress Cracking) ifadesi kullanıldı. Bu ifade ilk olarak 1959 yılında J.B. Howard tarafından kullanılmış olup Howard’a göre çevresel gerilme çatlağı “normalde aynı gerilme altında hasar oluşmayacak numune veya parçanın yüzeyden başlayan gevrek çatlaklı ya da çok eksenli gerilme altında bir ortamla temas ederken hasara uğraması” olarak tanımlanmıştır [1,2].

Polietilen ve polipropilen dünyanın sırasıyla en çok kullanılan birinci ve üçüncü polimerleridir. Polimer zincirinde dallanma yoksa lineer polietilen ya da yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) adını alır [3]. Lineer polietilen dallanmış polietilene göre çok daha dayanıklıdır ancak dallanmış polietilen daha ucuzdur ve üretimi daha kolaydır. Kimyasal özelliklerinin ve mekanik dayanımlarının daha iyi olması sebebiyle HDPE birçok saha uygulamalarında bolca kullanılmaktadır [4]

Bu uygulamalarda HDPE genellikle hem mekanik gerilmelere (aşırı yük ve artık gerilme gibi) hem de kimyasallara (temizlik malzemeleri, yağlayıcılar, aşındırıcılar, boyalar vs.) maruz kalmaktadır. Bu koşullar altında borularda genellikle çevresel çatlak ilerlemesine rastlanmıştır. Termoplastik polimerlerin hasarlarının yaklaşık %15’inden ESC’nin sorumlu olduğu sanılmaktadır, hatta bazı araştırmacılar bu rakamın %40 seviyesine çıktığına inanmaktadır. Bu yüzden ESC son dönemde birçok araştırmanın konusu olmuştur [5]. Çevresel çatlak ilerlemesinin başlangıç aşamalarında kimyasal ile temas eden yüzeyde sır çatlakları (craze) oluşur ve bu çatlaklar ilerleyerek parçada hasar oluşur.

Çevresel çatlak ilerleme direncinin belirlenmesinde 40’ı aşkın test metodu vardır. Ancak bunların en çok bilineni 1950’li yıllarda telefon endüstrisinde tel ve kablo kaplamaları için geliştirildiği için “Bell” test veya eğilmiş dar parça testi olarak da adlandırılan ASTM D1693 çevresel çatlak ilerleme direnci testidir. Bunun dışında ASTM F12148 polietilen boruların çevresel çatlak ilerleme direncinin tayini için standart test metodu ve test ortamının diğerlerinden farklı olarak Igepal yerine hava olduğu ASTM F1473 PE boruların ve reçinelerin ESC direncini ölçmek için *çentikli çekme* testi de sıklıkla kullanılmaktadır [6]

Çevresel çatlak ilerlemesi direnci ve yavaş çatlak ilerlemesinde dikkate alınan bir diğer önemli husus da ilgili polimer ile içinde bulunduğu ortamın reaksiyona girmemesidir. Bu yüzden bazı çalışmalarda referans numune ile şartlandırılmış numune arasındaki farklar CLSM (Confocal Laser Scanning Microscopy – Lazer Taramalı Mikroskop), TGA (Termogravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), Raman ve LS (Light Scattering – Işık Saçılması) gibi metotlarla incelenmekte ve polimer ile içinde bulunduğu ortamın reaksiyona girip girmediği ve bozunma miktarları tayin edilebilmektedir [3]



Şekil 1:CLSM ile çekilmiş yüksek yoğunluklu polietilen mikrogafikleri a) kontrol b) 2-D ve c) 3-D imajı [3]

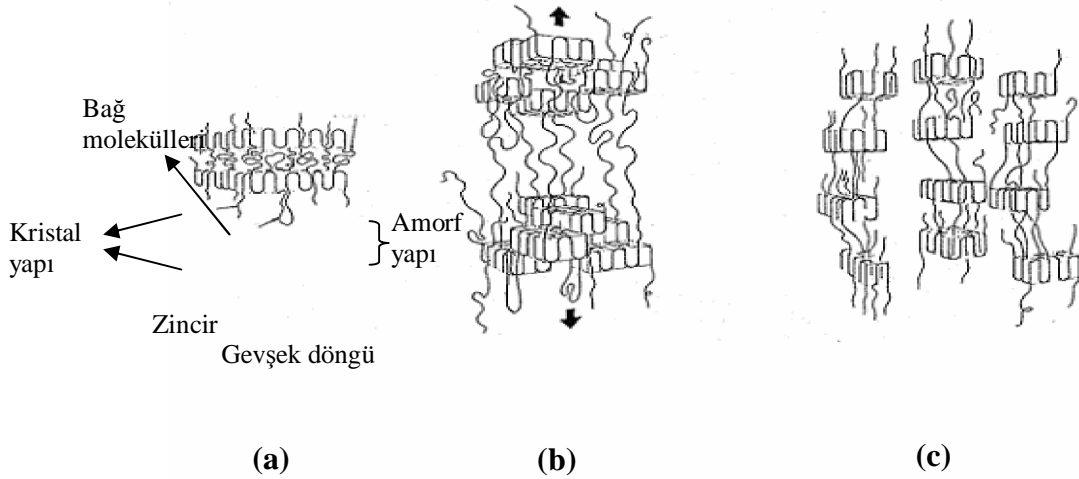
2. YAVAŞ ÇATLAK İLERLEMESİ (YÇİ)

Plastiklerin zamana bağlı olarak hasar görmesi pek de bilmediğimiz bir mekanizmadır. Çünkü malzemelere uygulanan testler genellikle kısa süreli testler olup uzun süreli testler konusunda genellikle bilgilerimiz bulunmamaktadır. Bu nedenle de tasarım anında yanlış prensipler kullanılır ve plastik parçaların uzun süreli performanslarında problemler ortaya çıkar [5].

PP ve PE gibi yüksek oranlı yarı kristalin malzemelerin mükemmel kimyasal dirençlerine ve mukavemetlerine karşılık bu tür malzemelerde yavaş çatlak oluşumu önemli bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek büyütme bir mikroskopla bir PE malzemenin mikroyapısı incelendiğinde yapının Şekil 2a'daki gibi iki farklı bölgeden oluştuğu görülür. Bunlardan ilki düzenli bir şekilde yerleşen ve PE moleküllerinin oldukça yönlendiği sıkı bir şekilde paketlenmiş üç boyutlu olan *kristalin bölgedir*. Yapının ikinci bölgesi ise moleküler bağların daha düzensiz olarak yerleşmiş olduğu *amorfl bölgedir*. Bu şekilde iki farklı bölgeden oluşan yapı yarı kristal bir yapı olarak adlandırılır. Bu iki bölge arasındaki malzeme de ESCR için önemlidir.

Bir HDPE malzemenin mikroyapısı Şekil 1a'daki gibi yan dalları, molekül sonları ve gevşek döngüleri olan bir seri lamelli yapıdan oluşmaktadır. İlk defa Lustiger (1983) tarafında da belirtildiği gibi bu PE malzemeye yüksek ölçekli bir gerilme uygulandığında bu bağlayıcı zincirler komşu lameller arasında kalmakta olup daha sonra da artan gerilmeyle birlikte bağlayıcı moleküller uzayarak yapının bu bölgeden bel vererek plastik olarak şekil değişimine ve nihayetinde de kırılmasına neden olmaktadır (Şekil 2b ve 2c). Ancak uygulanan gerilme

düşük olduğunda lameller arasındaki bağlar gerilme altında şekil değiştirerek uzamaları için yeterli zamanları olduğundan kısmen daha pürüzsüz gevrek bir kırılma göstererek lameller birbirlerinden ayrılırlar. Bu şekilde başlayan çatlaklar yavaş ilerlerler. Ancak yavaş ilerleyen çatlağın uzunluğu kritik bir değere ulaştığında bu çatlaklar hızlı çatlak ilerlemesini de tetikleyebilirler [8]



Şekil 2. HDPE malzemenin lamelli yapısı ve yüksek gerilme altında akarak hasara uğraması [10]

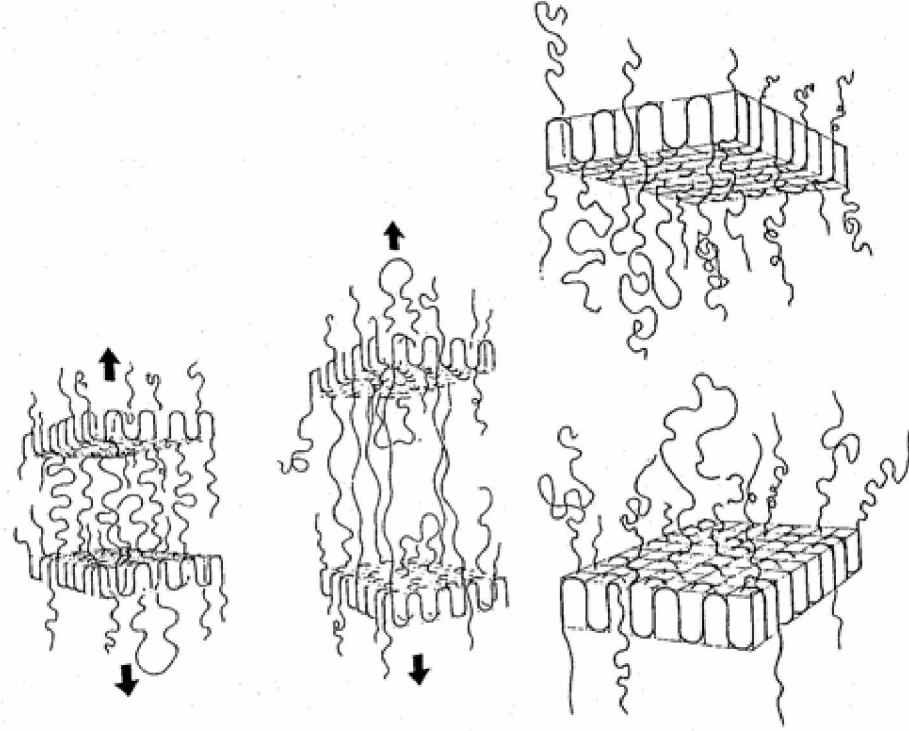
Pratikte uygun şartlar altında kullanıldıklarında plastikler mükemmel uzun süreli davranış sergilerler. Örneğin doğalgaz ve su iletim hatları gibi basınçlı boru hatlarında uzun süreli performans değerlendirmesi yapılmalıdır. Bunun için malzemenin yaşlanma davranışının bilinmesi gerekir. Bunu belirlemek üzere standart ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak elde edilen Eyring veya Arrhenius eğrileri olarak da bilinen *regresyon eğrileri* kullanılır.

Basınç altında polietilen borular sünek ve gevrek kırılma şeklinde hasara uğrarlar. Hasarın türünü uygulanan gerilme ve sıcaklık belirlemektedir. Düşük sıcaklık ve yüksek gerilme sünek kırılmaya, yüksek sıcaklık ve düşük gerilme ise gevrek kırılmaya neden olur.

2.1 Sünek Kırılma

Boruda basınç altında meydana gelir ve boru çapında ve et kalınlığında aşırı şekil değiştirmeler sonucu oluşur. Boruda belirli bölgede önce aşırı şişmeler ve buna bağlı olarak da et kalınlığında incelmeler meydana gelir ve sonuçta “balık gözü” olarak da bilinen boru eksenine paralel çatlaklar/ yarılmalar oluşur. Bu tip hasarı belirleyen en önemli özellik boru et kalınlığında oluşan sürünme ile ortaya çıkan visko-elastik şekil değiştirmedir. Malzemede yoğunluk (kristalleşme) arttıkça malzemenin sürünme performansı iyileşip boru sünek kırılmaya karşı daha dirençli olacaktır. Bu tür bir hasar, boruya kimyasal olarak bir zarar

vermediği sürece test ortamından bağımsızdır. Boğma sonucu ortaya çıkan et kalınlığındaki incelmeler de bu tür hasarlara neden olabilir [11].



Şekil 3. HDPE malzeme de düşük gerilme altında çatlak oluşumu [10]

2.2 Gevrek Kırılma

Burada hasar sonucunda boru et kalınlığında kayda değer bir şekil değişimi meydana gelmez. Ancak bu hasar sonucu boruda et kalınlığı boyunca aksel yönde mikroçatlaklar oluşur. Basınç düştükçe çatlaklar kapanarak dışarıdan bakıldığında boruda herhangi bir hasarın varlığı tespit edilemez bir hale gelir. “Yavaş Çatlak İlerlemesi -YÇİ” olarak da adlandırılan bu hasar gerilmeye bağlı olduğundan hasarın ortaya çıkması, uygulanan gerilmeden ziyade ağırlıklı olarak ortama bağlıdır. Deterjan, alkoller ve bazı organik asitler gibi yüzey aktif malzemeler hasara uğrama süresini belirgin olarak kısaltırlar [12].

Moleküler açıdan gevrek kırılma, kristalleri birbirine bağlayan bağların kopması demektir. Bağ moleküllerinin sayısı arttıkça malzemenin çatlama direnci artar. Gevrek kırılmaya etki eden bir başka parametre ise moleküllerin kısa-yan bağlarıdır. Gevrek kırılma, sünek kırılmaya göre daha uzun sürelerde ortaya çıkar ve malzemenin yaşlanması konusunda önemli bir işarettir. Bu yüzden sünek ve gevrek kırılmanın tek bir grafik üzerinde gösterilmesi regresyon eğrilerinin eğiminde bir değişiklik ile kendini ortaya koymaktadır [12]

3. ÇEVRESEL ÇATLAK İLERLEME DİRENCİ

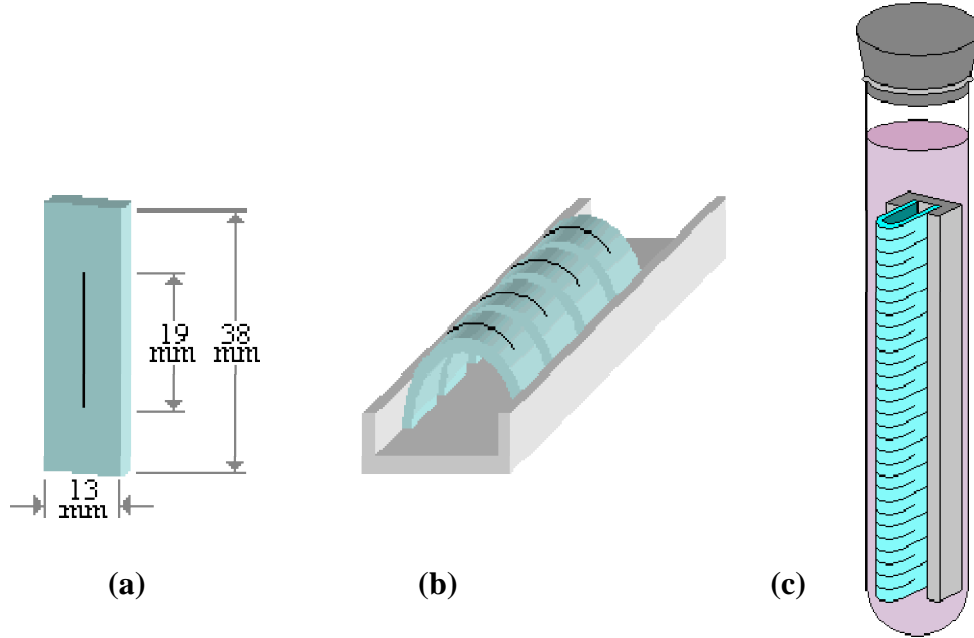
Çevresel çatlak ilerlemesi, kısmen düşük çekme gerilmesi ve çevresel koşullar altında bir malzeme de oluşan çatlakların oluşmasıdır. Belli sıcaklık ve gerilme altında poliolefin maddeler bazı kimyasallara maruz kaldıklarında aynı sıcaklık ve gerilme altında bu kimyasalların bulunmadığı ortama göre daha erken hasara uğrar. Bu olaya çevresel çatlak

ilerlemesi (ESC) denir. Malzemenin çevresel çatlak ilerlemesine direncine de *çevresel çatlak ilerleme dayanımı* veya kısaca ESCR (Environmental Stress Cracking Resistance) adı verilir. ESC'den kaynaklanan hasarlar yavaşça oluşan ve zamanla ilerleyen çatlakların birleşmesiyle oluşur. Farklı malzemelerin farklı kimyasallara dayanımını belirlemek için kullanılan kırılma üzerinde farklı ESCR test metodu vardır. Bu metotlardan bazıları aşağıda açıklanmıştır.

3.1 Etilen Plastiklerin Çevresel Çatlak İlerlemesinin Tayini için Standart Test Metodu (ASTM D 1693)

Bu teste göre (ESCR), test edilen numunelerin %50'sinde çatlağın oluştuğu saate karşılık gelen süredir.

ESCR testinde test numunelerini yavaş bir şekilde eğilerek numune tutucuya yerleştirilir. Daha sonra numune tutucu ve test numuneleri içinde belirli bir yüzey aktif kimyasal sıvı olan test tüpüne yerleştirilirler. Aynı anda çoklu numuneler test edilir.



Şekil 4. ASTM D 1693 test. a) Test numunesi, b) Numune Tutucusu, c) ESCR Testi

Test numunelerinde hasarın oluşup oluşmadığı düzenli olarak kontrol edilir. Çatlaklar genellikle çentiklerden başlayarak çentiğe dik bir şekilde ilerleyerek numunenin yan kenarlarına kadar ulaşır.

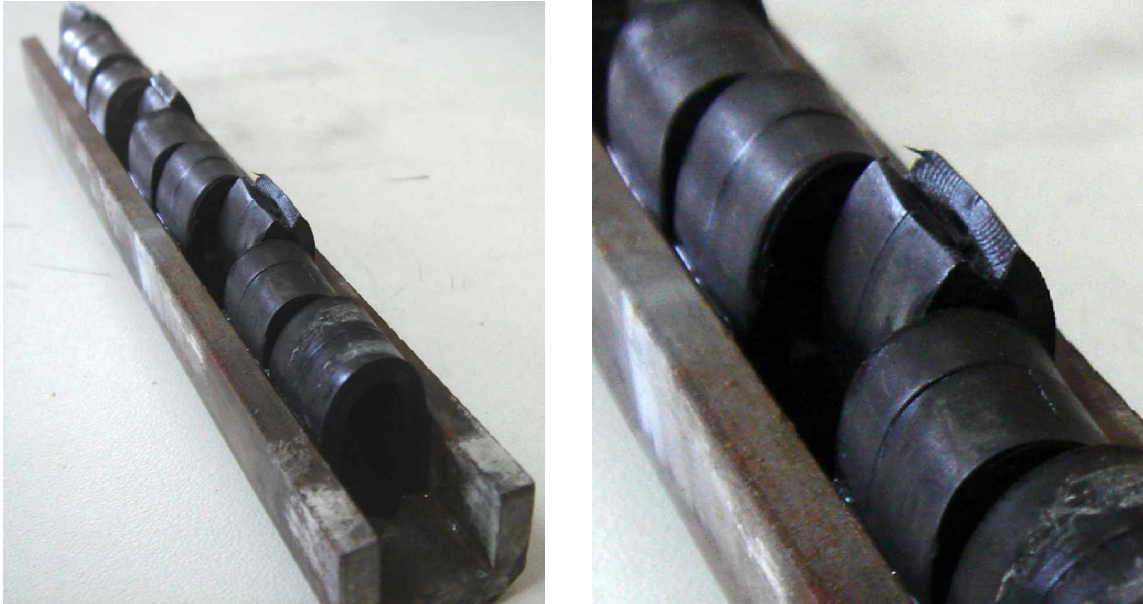
ASTM D1693 standardına göre üç tür test koşulu öngörülmüştür. Koşul A, yoğunluğu 0.910 and 0.925 gr/cm³ olan polietilen için kullanılır. Koşul B, yoğunluğu 0.925 gr/cm³ den daha yüksek olan polietilen için kullanılır. Koşul C ise ESCR değeri oldukça yüksek olan malzemelerin hızlandırılmış testleri için kullanılır.

ASTM D1693 standardına göre, farklı numune ve test koşulları özet olarak Tablo 1’de özetlenmiştir.

ESCR Test Koşulları

Koşul	Kalınlık (mm)	Çentik Derinliği (mm)	Banyo Sıcaklığı (°C)
A	min	3	50
	max	3.3	
B	min	1.84	50
	max	1.97	
C	min	1.84	100
	max	1.97	

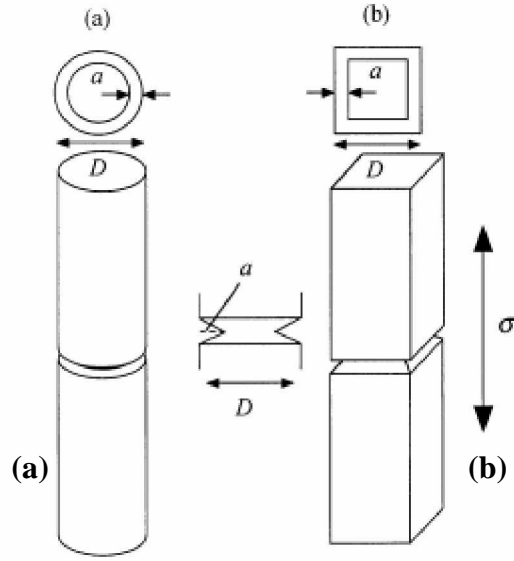
Şekil 5’de bu şekilde çatlamış bir numune görülmektedir.



Şekil 5. ASTM D 1693 testine göre çatlamış numuneler

3.2. Silindirik Çentikli Çubuk Testi

Hava içinde sürünme testi için silindirik ve orta noktasından çevresel olarak çentik açılmış numuneler kullanılır, Şekil 6.a. Çekme test numunesinin çevresi boyunca çentik açılması düzlem genleme oluşmasını ve sürünme şartlarında boyun vermenin oluşumunun önlenmesine yardımcı olur. Benzer numuneler kullanılarak nispeten yüksek yüklerde YÇİ testleri yapılmasını mümkün kılmaktadır. Numuneler genellikle talaş kaldırılarak işlenip daha sonra bir bıçak yardımıyla çatlak başlatılır. Hazırlanmış numuneler bir etüve bağlı olarak çalışan standart bir çekme cihazı kullanılarak testin yapılacağı ortam sıcaklığında yaklaşık 1 saat süre ile şartlandırıldıktan sonra sürünme testi başlatılır.



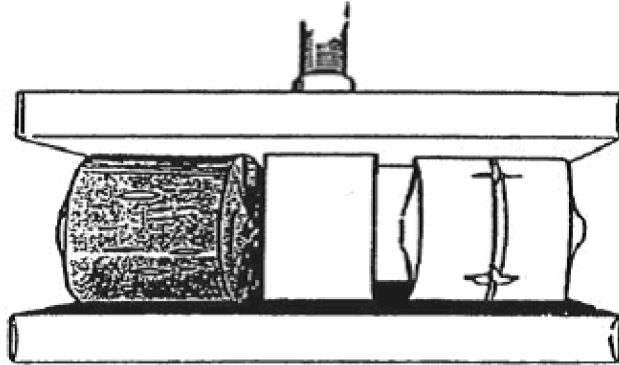
Şekil 6. (a) Silindirik çentikli çubuk testi ve (b) tam çentikli numune şekilleri

3.3. Tam Çentikli Sürünme Testi

Boru ile ilgilenenlerin genellikle kullandığı tam çentikli sürünme testinde deneyler hava yerine Igepal içinde yapılır. Kare prizma şeklinde 10x10x100 mm boyutlarında işlenmiş bir numunenin (Şekil 6b) ortasına bir çentik açılır ve testler bu numunelere yapılır. Numuneler testin yapılacağı ortam sıcaklığında yaklaşık 1 saat şartlandırıldıktan sonra sürünme testi başlatılır.

3.4 Polietilen Boruların Çevresel Çatlak İlerleme Direncinin Tayini için Standart Test Metodu (ASTM F1248)

Bu test metodu polietilen boruların yüksek sıcaklıklarda yüzey aktif maddelerin olduğu ortamlarda çevresel çatlaklara direncini tayin eder. Borudan elde edilen bir halka numuneye yüzey aktif bir sıvının içindeyken iki paralel levha arasında kontrollü bir şekilde sıkıştırılır. Zamana bağlı hasar kaydedilir. Test numunesi 50 °C ve % 25 Igepal çözeltisine konur. Çentik derinliği de en az et kalınlığının %20'si kadar olmalıdır.



Şekil 7. ASTM F1248 standardında boru numunesinin ve baskı plakalarının şematik gösterimi

3.5. PE Boruların ve Reçinelerin Yavaş Çatlak İlerlemesine Direncini Ölçmek için Çentikli Çekme Testi (ASTM F1473)

Boru üzerinden veya plakalardan alınan numuneler hava içinde yüksek sıcaklıklarda sabit genleme testine maruz bırakılır. Test genellikle 80°C'de ve 2.4 MPa gerilme altında

gerçekleştirilir ancak farklı sıcaklık ve basınç metodları da mevcuttur. Zamana bağlı hasar kaydedilir.

3.6. PE Boruların Yavaş Çatlak İlerlemesine Direncini Ölçmek için Çentikli Koni Testi (TS ISO 13480)

Bu yöntemde belli uzunlukta kısa borunun bir tarafına aksel yönde kalınlık boyunca bir çentik açılır. Çentiki ucun içine bir metalik koni yerleştirilerek boruda çevresel bir gerilmenin oluşması sağlanır.



Şekil.8 Çentikli koni testi. a) Test başlangıç anı, b) Bir hafta sonra

Bu şekilde elde edilen boru numunesi içinde belli oranda yüzey aktif kimyasal bulunan bir kaba konarak bu kaptaki 80 °C' sıcaklıkta bir hafta bekletilir. Bu süre içinde çentikli uçta herhangi bir çatlak ilerlemesi yoksa veya çatlakın ilerleme hızı mm/gün olarak belli bir kritik değerin altında ise malzemenin ESCR direnci yeterli kabul edilir.

4. SONUÇ

Polietilende ortaya çıkan çevresel çatlak ilerlemesi lameller arası bir proses olup burada başlı moleküllerinin gevşemesi sonucu meydana gelir. Malzemenin bu tür bir hasara karşı gösterdiği kırılma direnci belirlemede birçok test olmakla birlikte bunlardan birkaçı yaygın olarak kullanılmaktadır.

Malzemenin ESCR'sini etkileyen yapısal değişkenlerin başında kristalleşme oranı, moleküler ağırlık dağılımı, yan bağ uzunlukları ve lamellerin yönlenmesidir. Polietilenin molekül zincir uzunluğu arttıkça ESCR direnci de artmaktadır. Kristalleşme oranı arttıkça malzemenin yoğunluğu artmakta ve ESCR direnci azalmaktadır. Malzemede yan bağ arttıkça malzeme daha az kristalleşme oluşacağından malzemenin ESCR değeri de artacaktır.

KAYNAKLAR

Lustiger, A., "Understanding Environmental Stress Cracking in Polyethylene", Medical Plastics and Biomaterials Magazine, July 1996.

1. Howard, J.B., "A Review of Stress Cracking in Polyethylene", SPE J, 15:397, 1959
2. Ghanbari-Siahkali, A., Kingshott, P., Breiby, D.W., Arleth, L., Kjellander, C. K., Almdal, K., "Investigating the Role of Anionic Surfactant and Polymer Morphology on the Environmental Stress Cracking (ESC) of High-density Polyethylene", Polymer Degradation and Stability 89 p 442-453, 2005.
3. Smith, W. F., Çev. Kınikoğlu, N.G., Malzeme Bilimi ve Mühendisliği, Literatür Yayıncılık, 2001.

4. Al-Zubi, R., Strong, A. B., Lampson, M., Understanding Environmental Stress Crack Resistance (ESCR) in Rotomolded Polyethylene Tanks, Poly Processing Company, http://www.polyprocessing.com/pdf/technical/Understanding_ESCR.pdf (Mayıs 2007)
5. PPI Handook of Polyethylene Pipe, 1st Edition, 2006
6. ASTM D 1693, Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics, American Society for Testing of Materials, Phil., USA, 1970.
7. Greig, J.M., Leever, P.S., Yayla, P., 1992, "Rapid Crack Propagation in Pressurised Plastic Pipe, Part I: Full-scale and Small-scale RCP Testing" Engineering Fracture Mechanics, Vol. 42, No. 4, pp. 663-673
8. TS ISO 13480, Polietilen Borular – Yavaş çatlak Büyümesine Direnç – Koni Deney Metodu
9. Lustiger, A., (1983), The Molecular Mechanism of Slow Crack Growth in Polyethylene. Proceedings of the Eighth Plastic Fuel Gas Pipe Symposium, American Gas Association, Columbus, OH., pp 54-56
10. Yayla, P., Bilgin, Y., 2007, "Squeeze-off of Polyethylene Pressure Pipes: Experimental Analysis" Polymer Testing, Vol. 26, N. 1, pp 132-141
11. Yayla, P., Crack Propagation in Pressurized Plastic Pipes. 7. Uluslararası Kırılma Konferansı, 2005, Kocaeli