



nie pękają pod ciśnieniem

HDPE do rur ciśnieniowych

Niekończąca się historia sukcesu

Wolbórz

30 listopada 2012

Ulrich Schulte, Stowarzyszenie PE100+



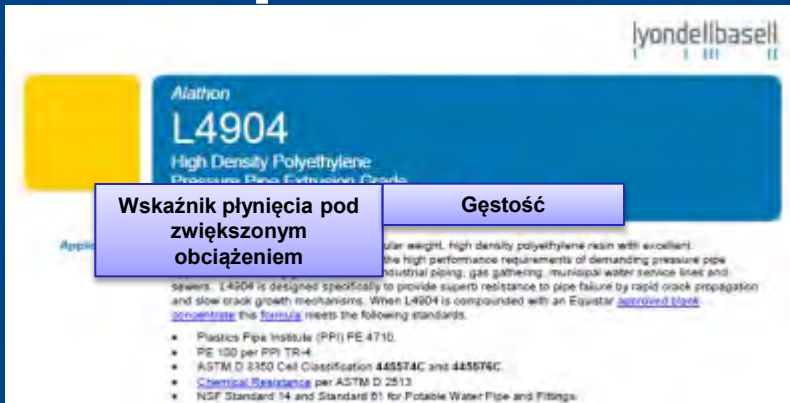
Konspekt

- Polietylen – podstawowe właściwości
- Historia HDPE ze specjalnym spojrzeniem na zastosowania rurowe
- Trzy mechanizmy starzenia rur z HDPE
- Prawo Arrheniusa
- Uszkodzenia ciągliwe
- Powolny wzrost pęknięć
- Starzenie termooksydacyjne
- Optymalizacja żywic HDPE na potrzeby rur
- Podsumowanie


Polietylen w telegraficznym skrócie

- Polietylen należy do rodziny poliolefin
- W procesie polimeryzacji pojedyncze cząsteczki etylenu łączą się ze sobą tworząc długie łańcuchy makromolekuł
- Polietylen jest żywicą częściowo-krystaliczną posiadającą obszary amorficzne pomiędzy lamelami kryształu
- Parametry polimeryzacji wpływają na
 - długość makromolekuł
 - stopień krystalizacji poprzez dodanie ko-monomeru
 - a w ten sposób na właściwości polimerów
- Na etapie tworzenia związku, do żywicy w proszku dodaje się dodatki, które służą jako:
 - stabilizator procesu
 - stabilizator temperatury zapewniający długotrwałą ochronę
 - ochrona przed promieniowaniem UV i utrwalanie kolorów

Czego można się dowiedzieć z karty produktu ...?




Wskaźnik płynięcia pod zwiększonym obciążeniem



- Ciężar cząsteczkowy
- Długość łańcucha

Gęstość



- Krystaliczność
- Zawartość ko-monomeru

Struktura cząsteczkowa polietylenu – gęstość / krystaliczność

Klasa wyrobu

HDPE

Gęstość: 0,94 - 0,97 g/cm³

Zakres temperatur topnienia (DSC): 128 - 136°C

MDPE

Gęstość : 0,93 - 0,94 g/cm³

Zakres temperatur topnienia(DSC): 125 - 128°C

LDPE

Gęstość : 0,915 - 0,935 g/cm³

Zakres temperatur topnienia(DSC): 106 - 118°C

Struktura / rozgałęzienia

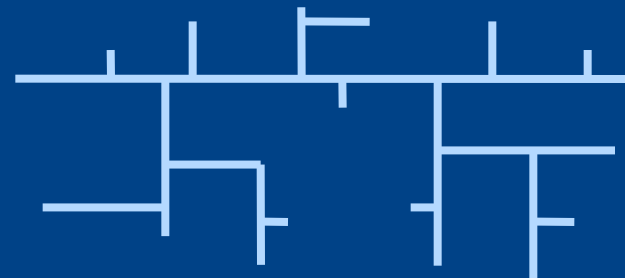
Stopień krystalizacji: 55 – 75%



Stopień krystalizacji: 50 – 55%



Stopień krystalizacji: 35 – 50%

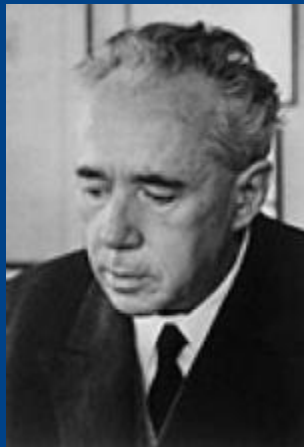
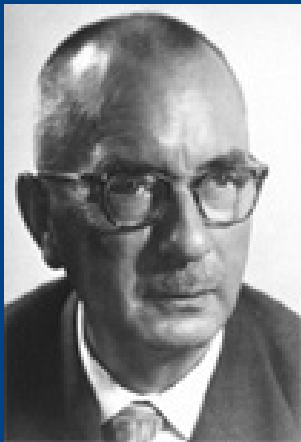


listopad 1953

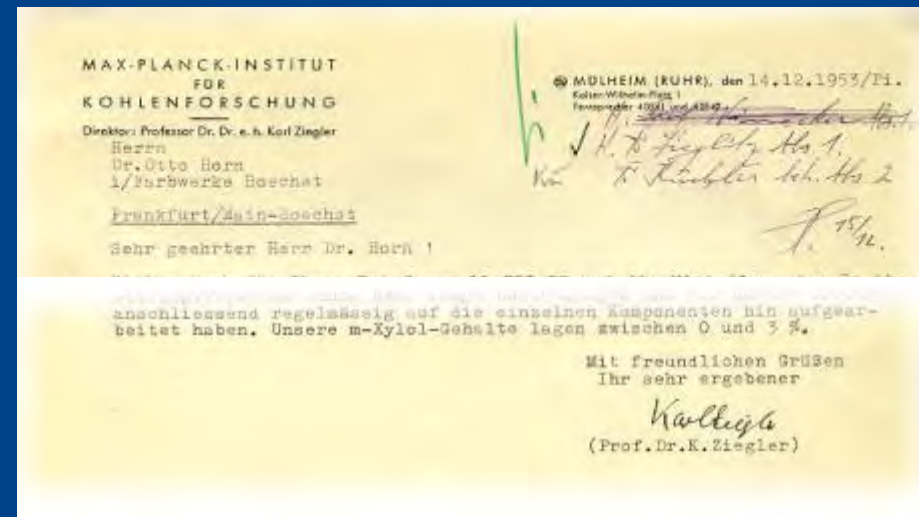
Polimeryzacja etylenu w łagodnych warunkach

Szybko i wydajnie:

Współpraca pomiędzy instytutami badawczymi i przemysłem



W 1963 Karl Ziegler (po lewej) dostał nagrodę Nobla z chemii wraz z Giulio Natta za dokonane przez nich odkrycia w dziedzinie chemii i technologii polimerów wielkocząsteczkowych.

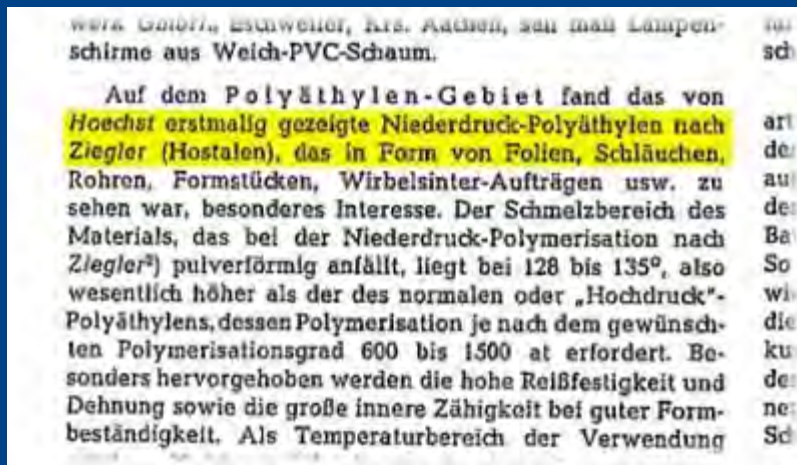


Grudzień 1953: Karl Ziegler dziękuje Otto Hornowi, Kierownikowi Badań w Hoechst, za przeprowadzenie badań nad nowym polietylenem niskociśnieniowym.

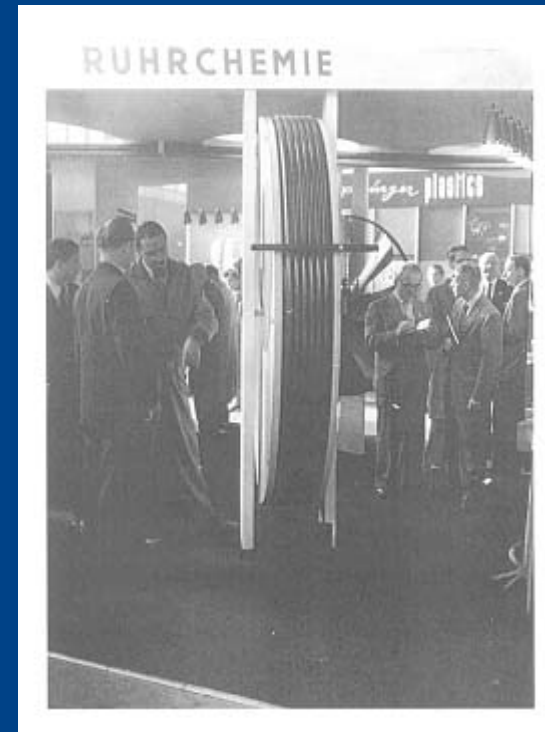
Wiosna i jesień 1955 – pierwsze prezentacje rur i kształtek wykonanych z nowego HDPE

Targi Tworzyw Sztucznych
w Düsseldorfie w 1955 (K 55)

Targi w Hanowerze 1955



Hoechst przedstawia nowy polietylen niskociśnieniowy podczas Targów w Hanowerze pod nazwą handlową *Hostalen*.



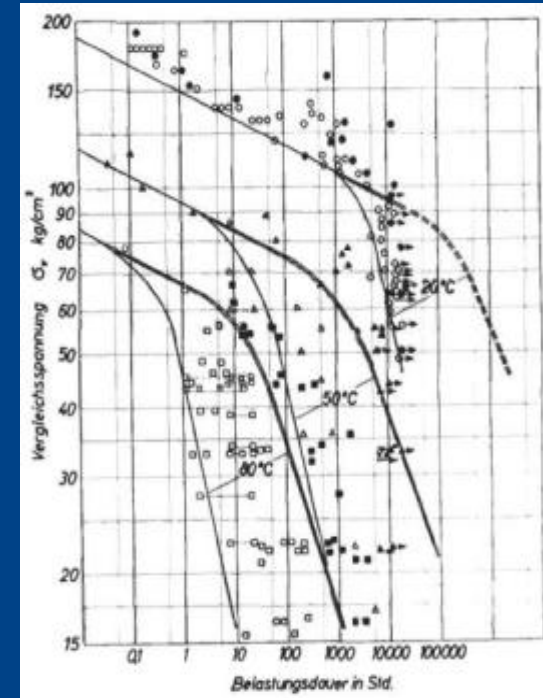
Podczas targów K 55 firma Ruhrchemie AG wystawiała rury z HDPE wyprodukowane z wykorzystaniem procesu Zieglera.

Rury wykonane z HDPE wykazują ponad 50 letni okres użytkowania na etapie badań laboratoryjnych!



Pierwsze badanie odporności na pełzanie rur z HDPE wykonano już w 1955

18 października 2012, dwie próbki rur z tego 'historycznego' badania obchodziły swoje 56-te urodziny nieustających badań!



Rozprawa naukowa Dr. Erwin Gaube, 1959:

“Przyjmując dopuszczalne naprężenie obwodowe wynoszące 50 kg/cm², rury nadal wykazywać będą 1.3-krotną odporność na pęknięcie po 50 latach.”

Okres życia istot ludzkich

- Teoretycznie, człowiek może z łatwością dożyć ponad 100 lat, a nawet niemal 120 lat
- Ale jakie czynniki determinują długość ludzkiego życia?

Pula genowa

- Dobre zdrowie
- Hormony

Środowisko

- Zanieczyszczenie
- Warunki higieniczne

Styl życia

- Odżywianie
- Palenie, picie, narkotyki
- Sport

Nieprzewidziane

- Wypadki
- Wojna, akty przemocy
- Katastrofy naturalne

Okres życia rur z HDPE

- Jak to się przekłada na rury wykonane z HDPE?

Pula genowa

- Morfologia polimerów
- Stosowanie dodatków

Środowisko

- Temperatury zewnętrzne
- Promieniowanie UV
- Warunki montażu

Styl życia

- Agresywne media
- Ciśnienie, nadmierne naprężenia
- Temperatura mediów

Nieprzewidziane

- Zewnętrzne uszkodzenia
- Użycie siły
- Katastrofy naturalne

Okres życia rur z HDPE determinują trzy mechanizmy starzenia się

- Pełzanie mechaniczne
- Powolny wzrost pęknięć – Korozja naprężeniowa pod wpływem działania środowiska (*ang. Environmental Stress Cracking*)
- Starzenie termooksydacyjne

Prędkość mechanizmów starzenia zależy od temperatury i obciążenia. Między tymi mechanizmami odbywa się „wyścig”. W określonych warunkach „najszybszy” z nich prowadzi do katastrofy!

Zrozumienie mechanizmów starzenia

- Badanie żywic, z jakich zbudowane są rury, aż do granicy ich wytrzymałości jest konieczne w celu określania bezpiecznego projektowego okresu użytkowania
- Metody przyspieszone stosowane są w celu ekstrapolacji parametrów
- Uzyskane wyniki i ustalenia wykorzystywane są na potrzeby projektowania systemów rurowych, które są odpowiednie dla konkretnego przeznaczenia

Długotrwałe badania prowadzone aż do momentu zniszczenia są wymagane w celu właściwej oceny surowca (PE) do produkcji rur

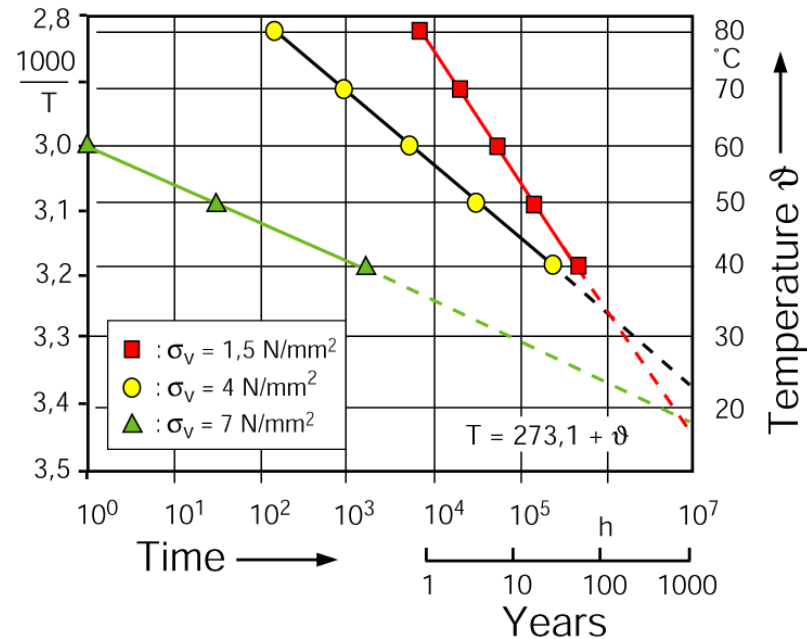
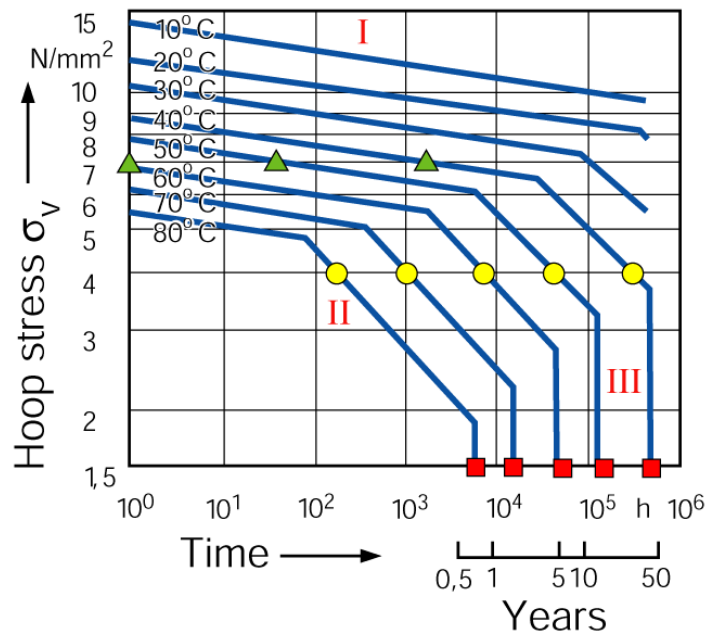





Platforma testowa do badania odporności na pełzanie

Dzięki uprzejmości TÜV Süd, Frankfurt

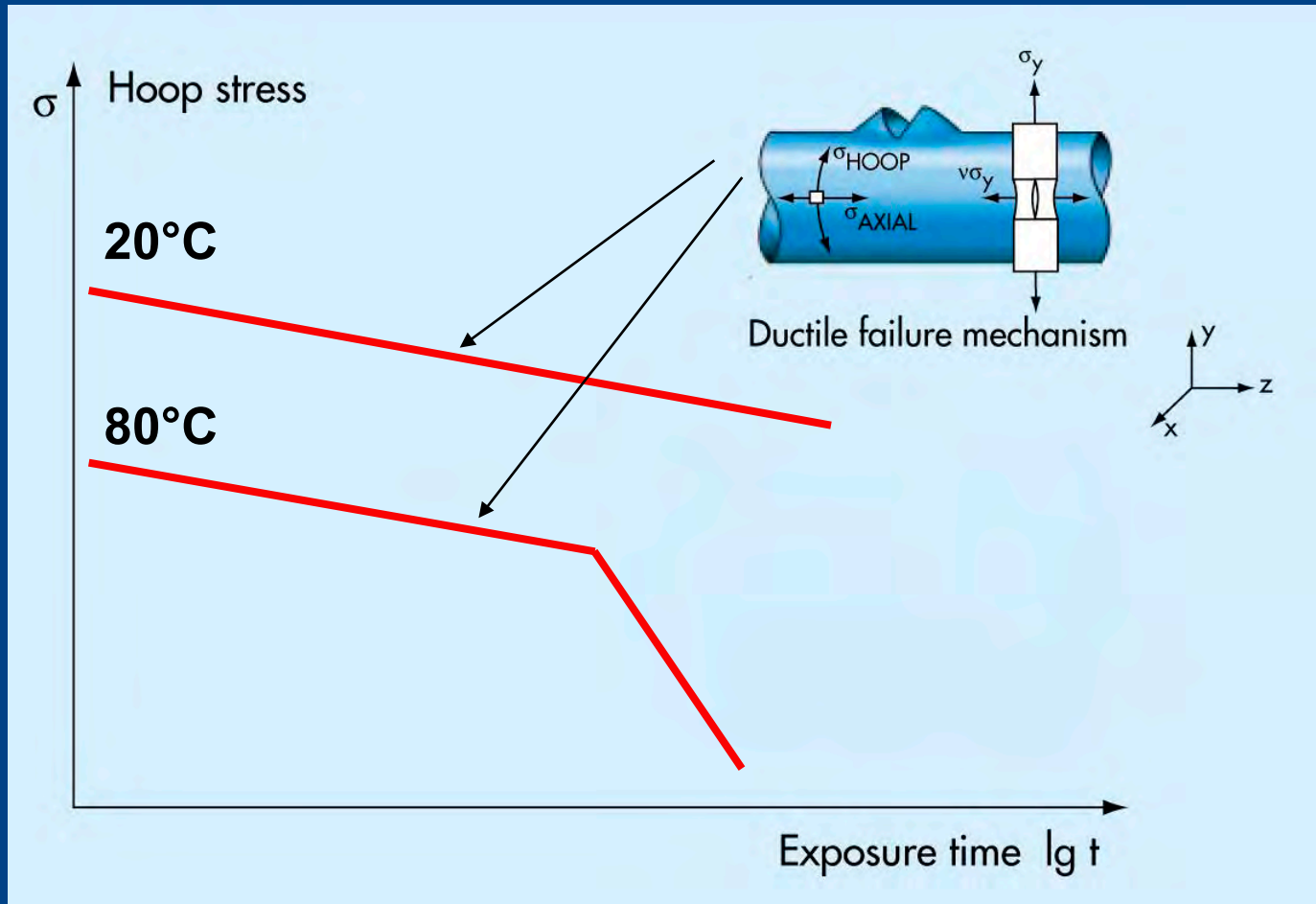
- Próbki rur są badane pod kontrolowanym ciśnieniem wywierającym zdefiniowane naprężenia w ich ściankach
- Celem przyspieszenia wykonuje się badanie ciśnieniowe w wybranych i podwyższonych temperaturach
- Określany jest czas, jaki upłynie do momentu zniszczenia, który wpisywany jest na wykresie logarytmicznym (naprężenie do czasu zniszczenia)

Zasada wykresu ukazującego pęknięcia wskutek pełzania oraz ocena Arrheniusa

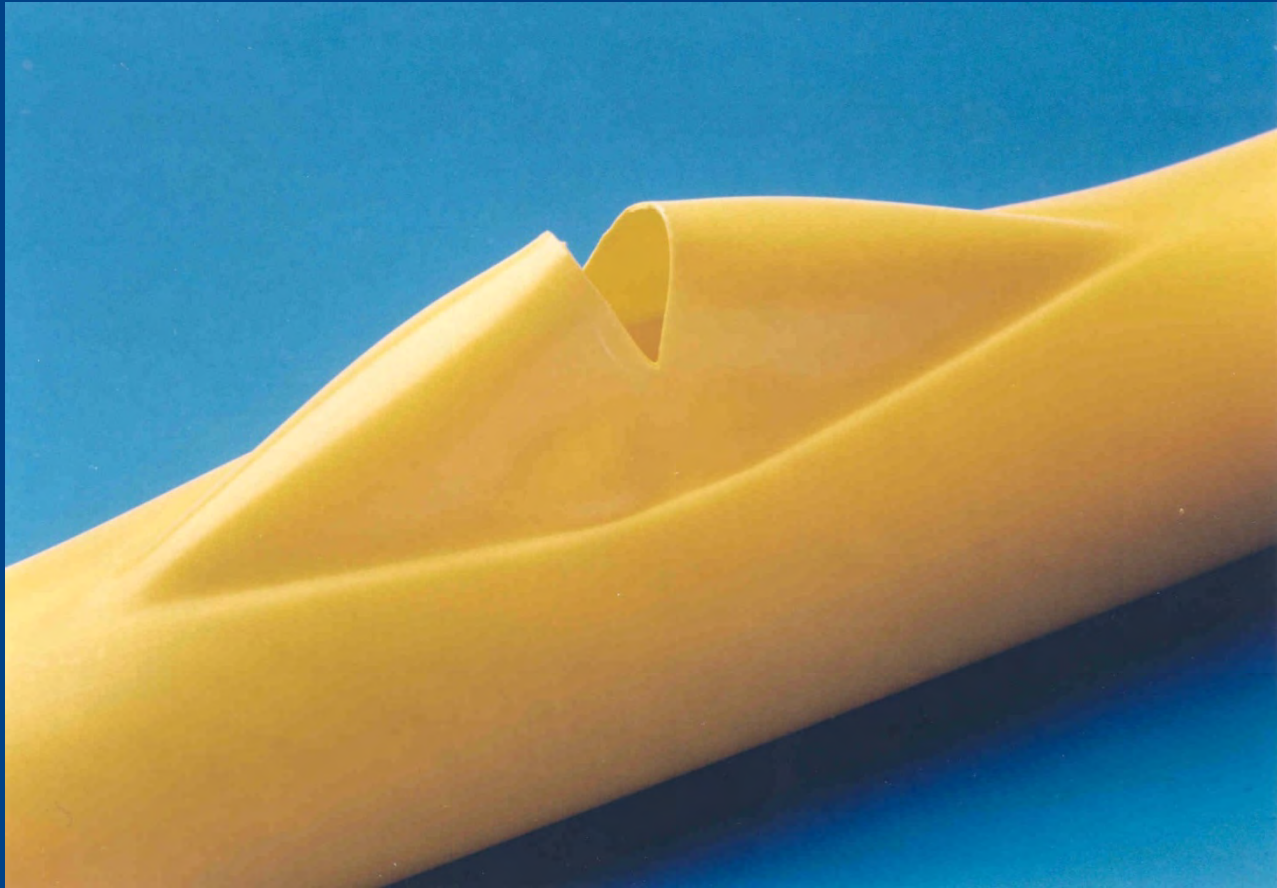


- Faza I: pęknięcie ciągłe wskutek pełzania 
- Faza II: uszkodzenia mieszane wskutek powolnego wzrostu pęknięć 
- Faza III: uszkodzenia kruche wskutek starzenia termooksydacyjnego 

Można zaobserwować trzy różne mechanizmy uszkodzeń: uszkodzenia ciągliwe



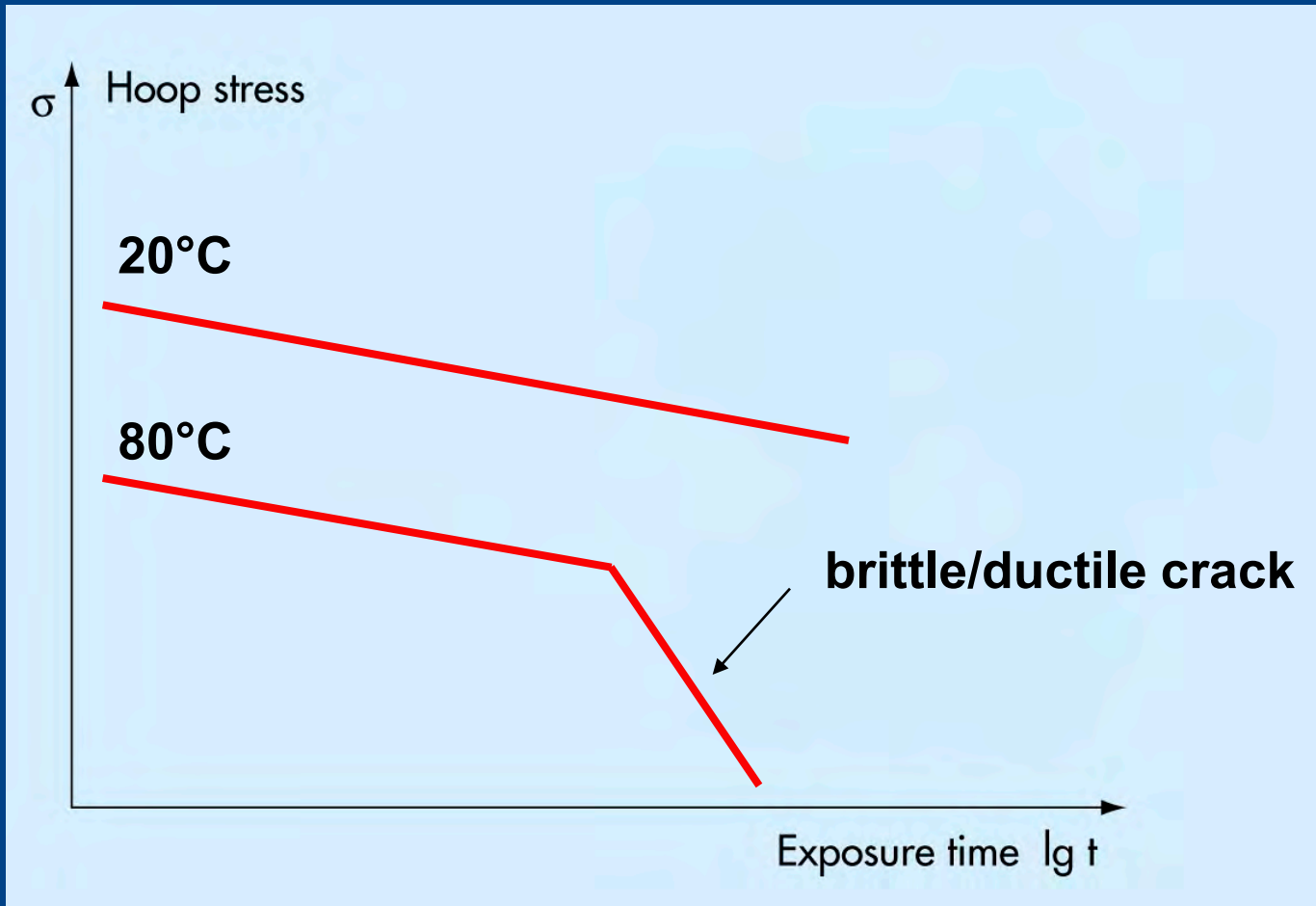
Uszkodzenie ciągliwe rury z HDPE

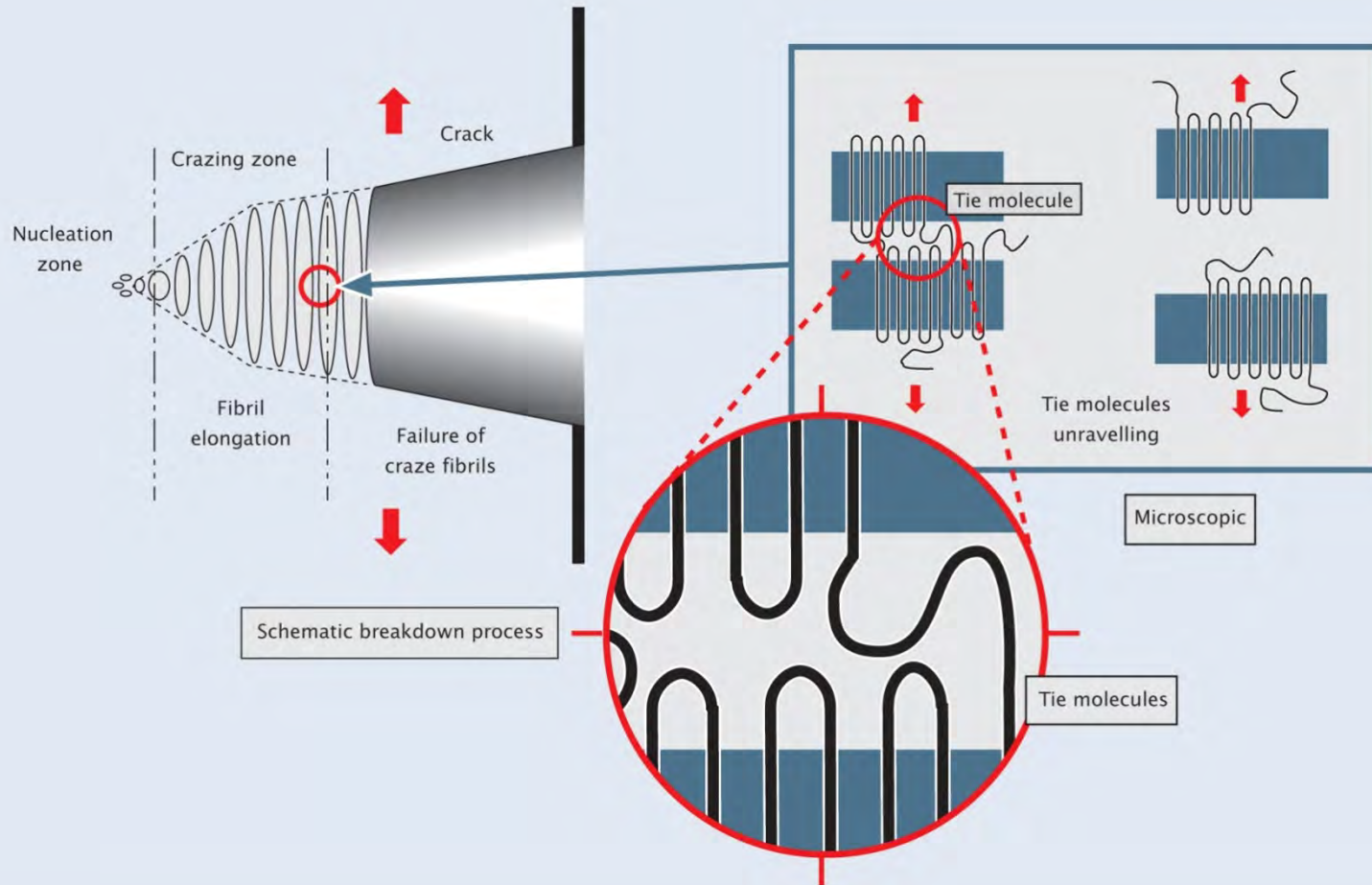


Mechanizmy uszkodzeń

- *Faza I* uszkodzenie ciągliwe
 - Odkształcenie w temperaturze plastyczności żywicy i wyższej
 - Wymagana jest wysoka krystaliczność i sztywność

Można zaobserwować trzy różne mechanizmy uszkodzeń: uszkodzenia wskutek powolnego wzrostu pęknięć (mieszane)

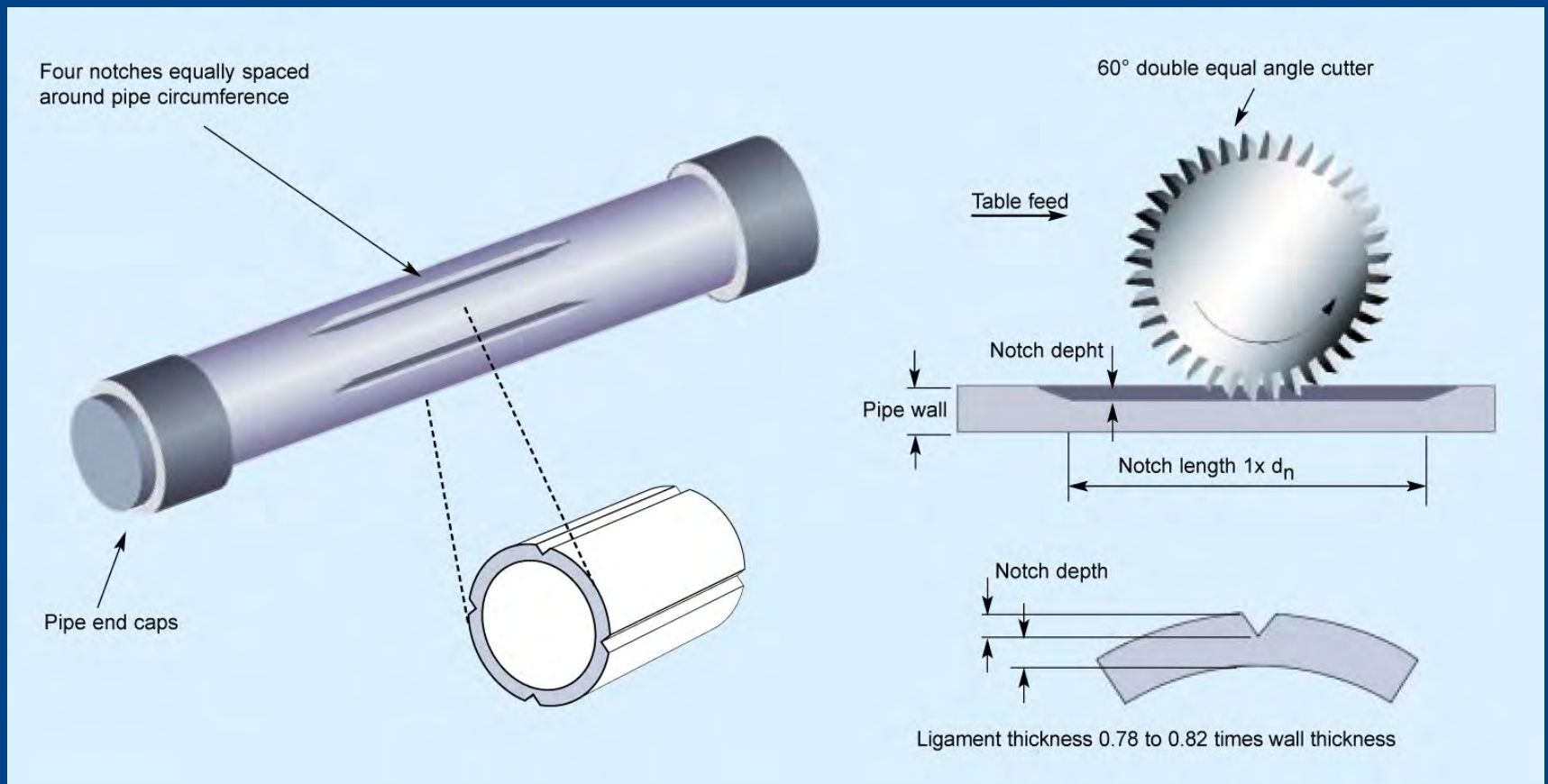




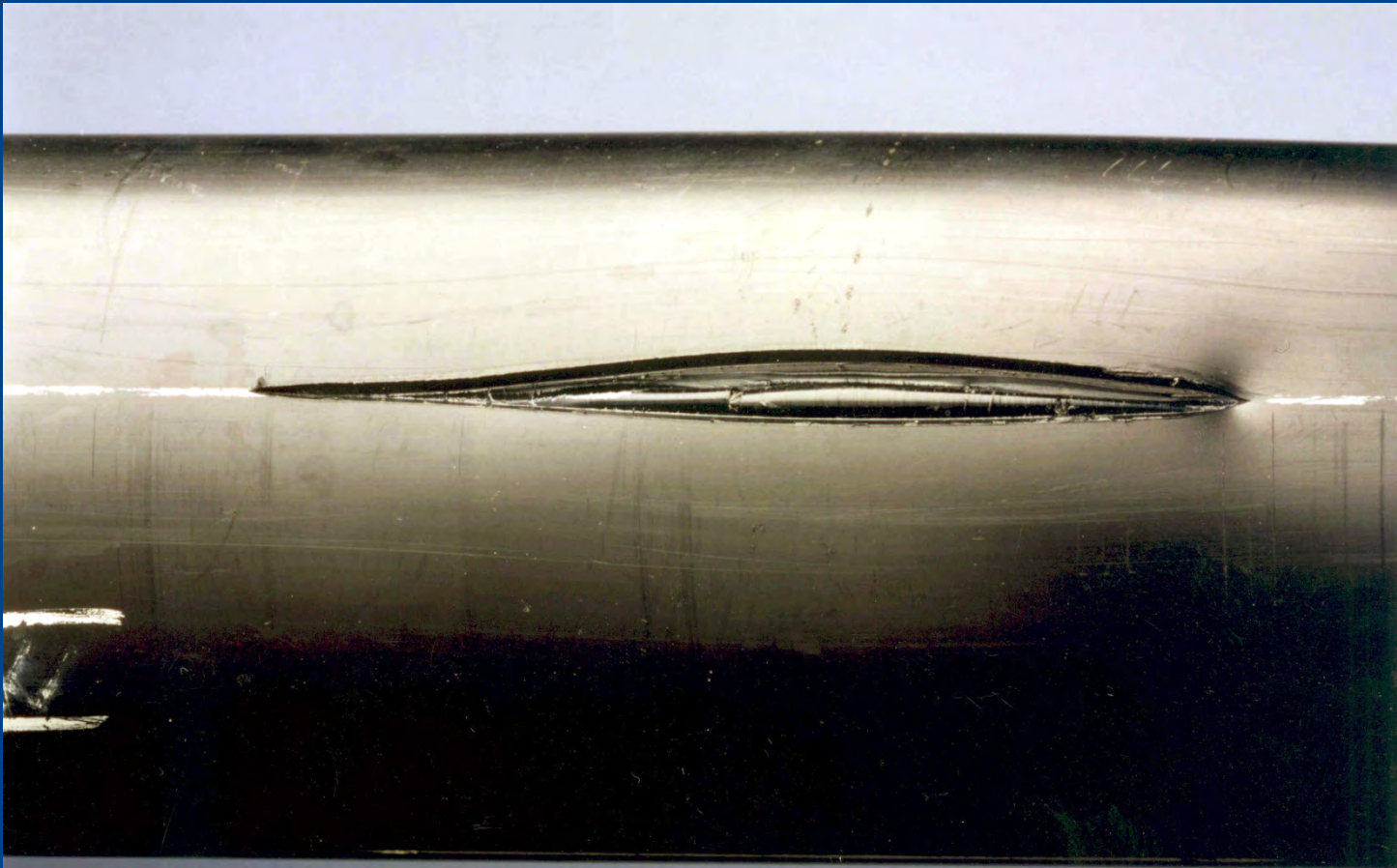
Mechanizmy uszkodzeń

- *Faza I* uszkodzenie ciągliwe
 - Odkształcenie w temperaturze plastyczności żywicy i wyższej
 - Wymagana jest wysoka krystaliczność i sztywność
- *Faza II* uszkodzenie wskutek powolnego wzrostu pęknięć
 - rozłączenie łańcuchów wiążących sąsiednie lamelle (*ang. tie molecules*)
 - wymagany jest wysoki stopień rozgałęzienia długich molekuł

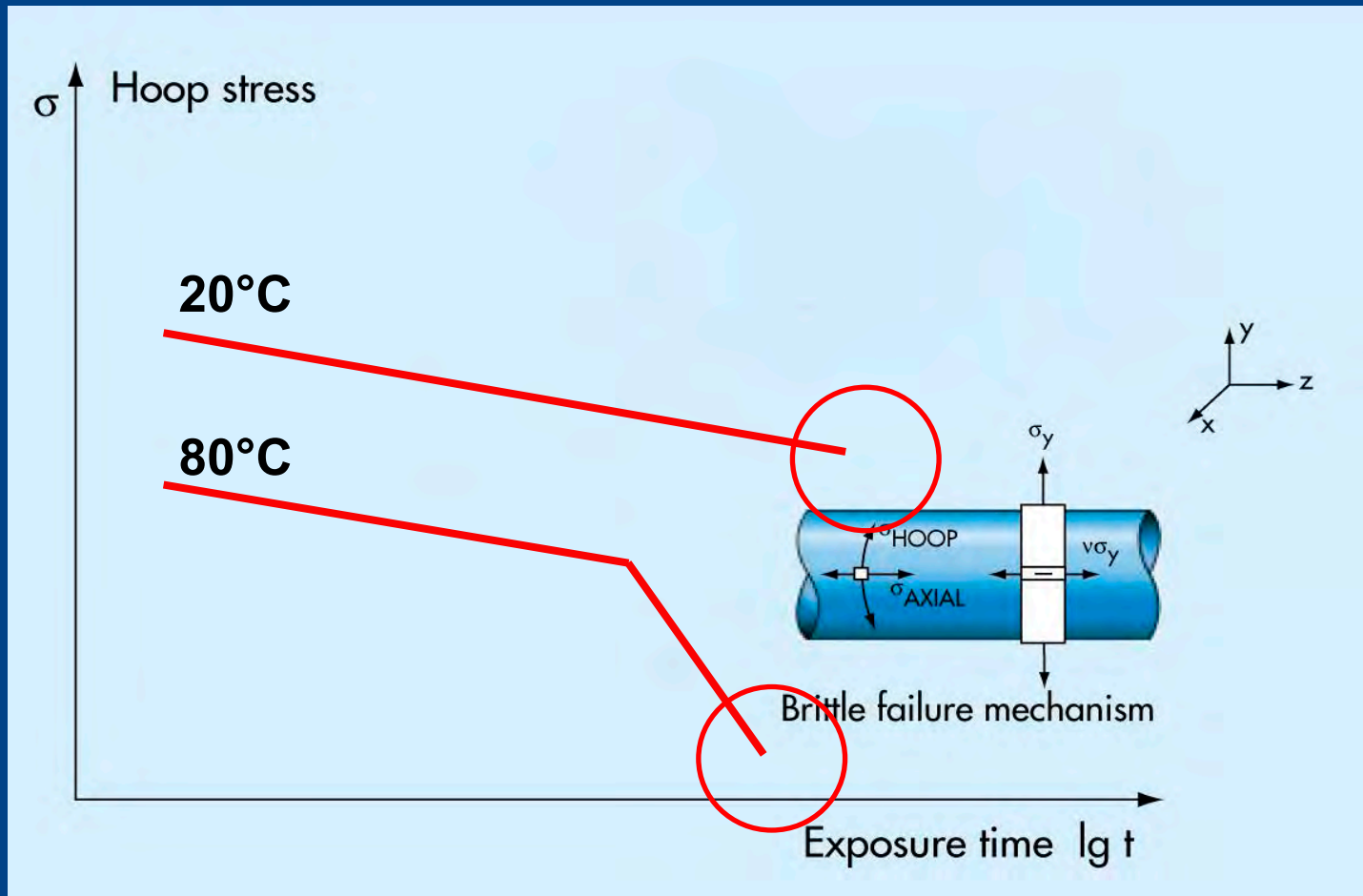
Metoda badania powolnego wzrostu pęknięć – test karbu zgodnie z ISO 13 479



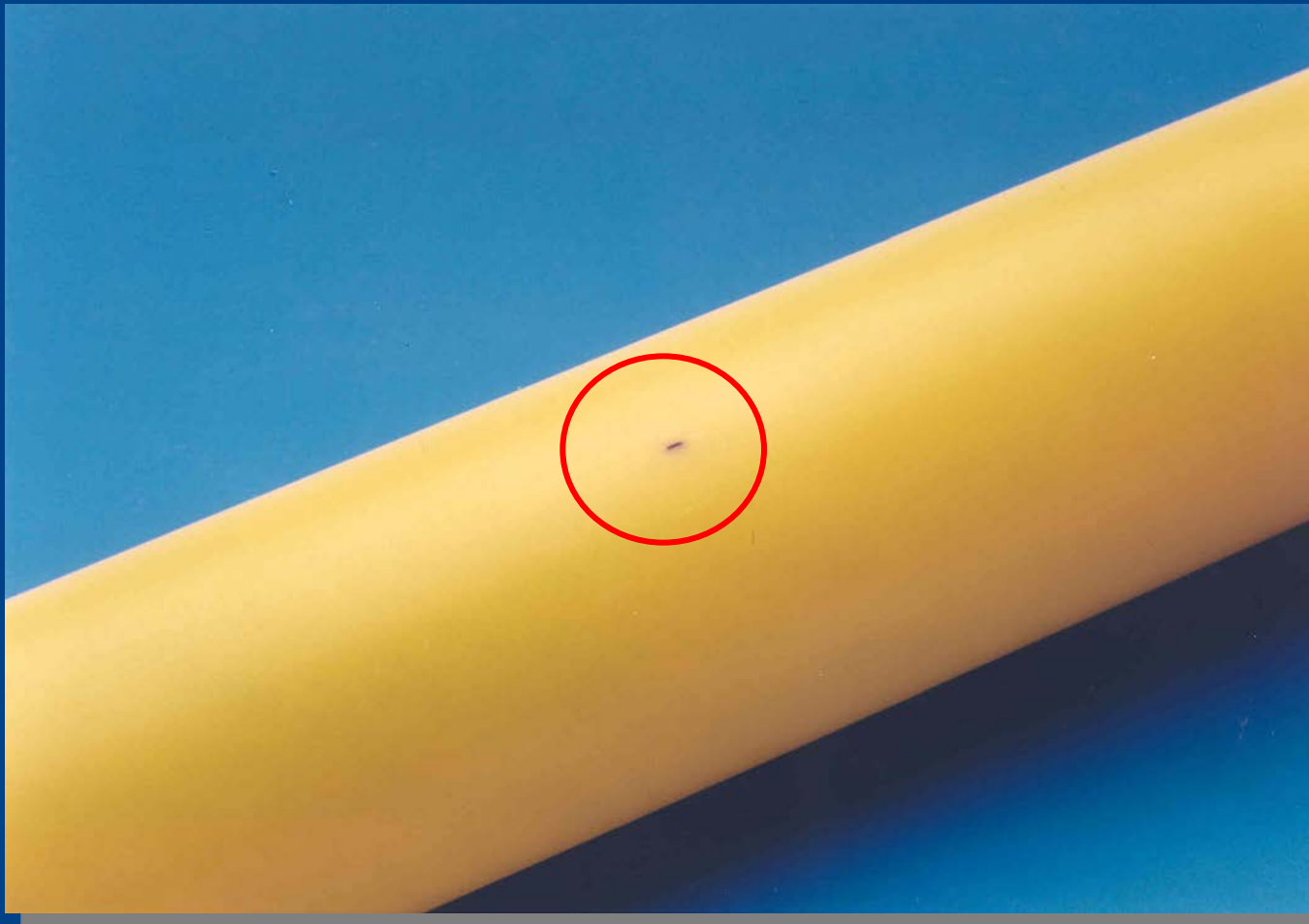
Próbka rury, która nie przeszła pomyślnie testu karbu



Można zaobserwować trzy różne mechanizmy uszkodzeń: starzenie termooksydacyjne



Uszkodzenie kruche rury z HDPE



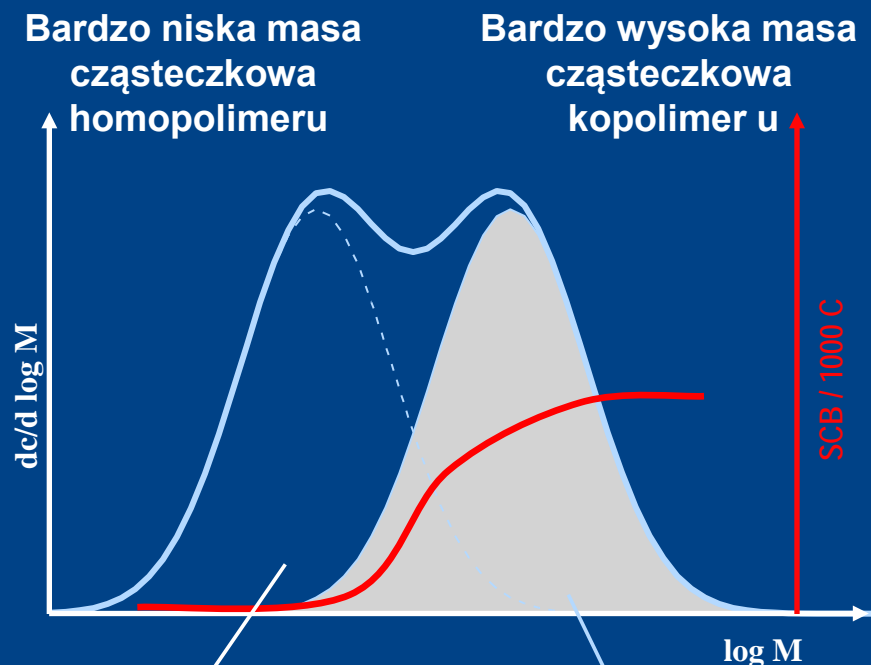
Mechanizmy uszkodzeń

- *Faza I* uszkodzenie ciągliwe
 - odkształcenie w temperaturze plastyczności żywicy i wyższej
 - wymagana jest wysoka krystaliczność i sztywność
- *Faza II* uszkodzenie wskutek powolnego wzrostu pęknięć
 - rozłączenie łańcuchów wiążących sąsiednie lamelle (*ang. tie molecules*)
 - wymagany jest wysoki stopień rozgałęzienia długich molekuł
- *Faza III* starzenie termooksydacyjne
 - dezintegracja cząsteczek wskutek ataku wolnych rodników tlenowych
 - wymagana jest optymalna ochrona poprzez zastosowanie przeciwutleniaczy

Ważna zmiana w zakresie parametrów HDPE z punktu widzenia rur: bimodalne żywice począwszy od wczesnych lat 90 XX wieku

Cechy produktu

- Bimodalny rozkład masy cząsteczkowej (MMD)
- „odwrotny” rozkład składu komonomeru (CCD)
- Wyeliminowano ograniczenia występujące w unimodalnych żywicach HDPE



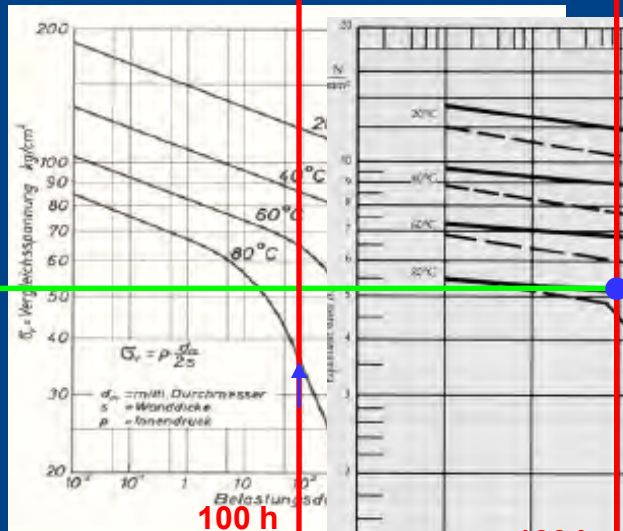
- Lepsza przetwarzalność
- wyższa sztywność

- Wyższa odporność na pękanie naprężeniowe pod wpływem działania środowiska (ESCR)

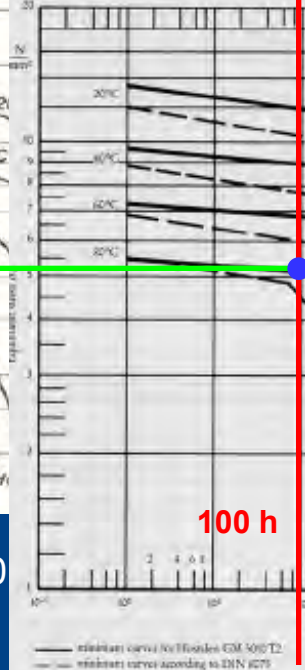
- Wyższa udarność

Dalszy rozwój HDPE do produkcji rur

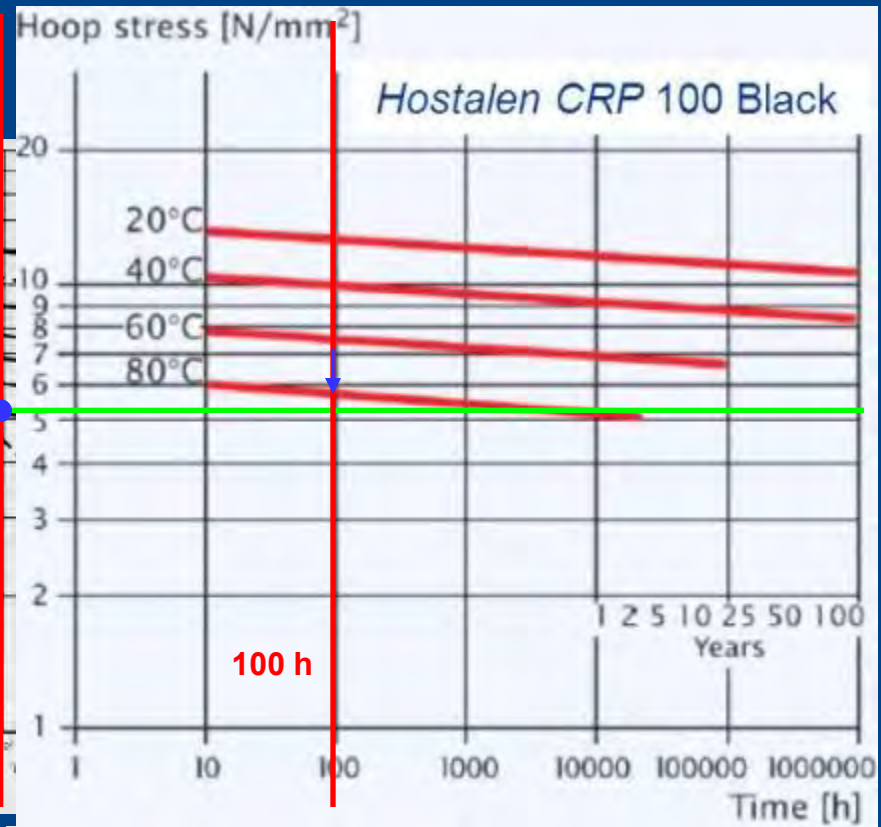
Krzywe pełzania materiałów HDPE do produkcji rur pierwszej, drugiej i trzeciej generacji pokazują, jak duży postęp technologiczny został dokonany w tej dziedzinie



Hostalen GM 5010

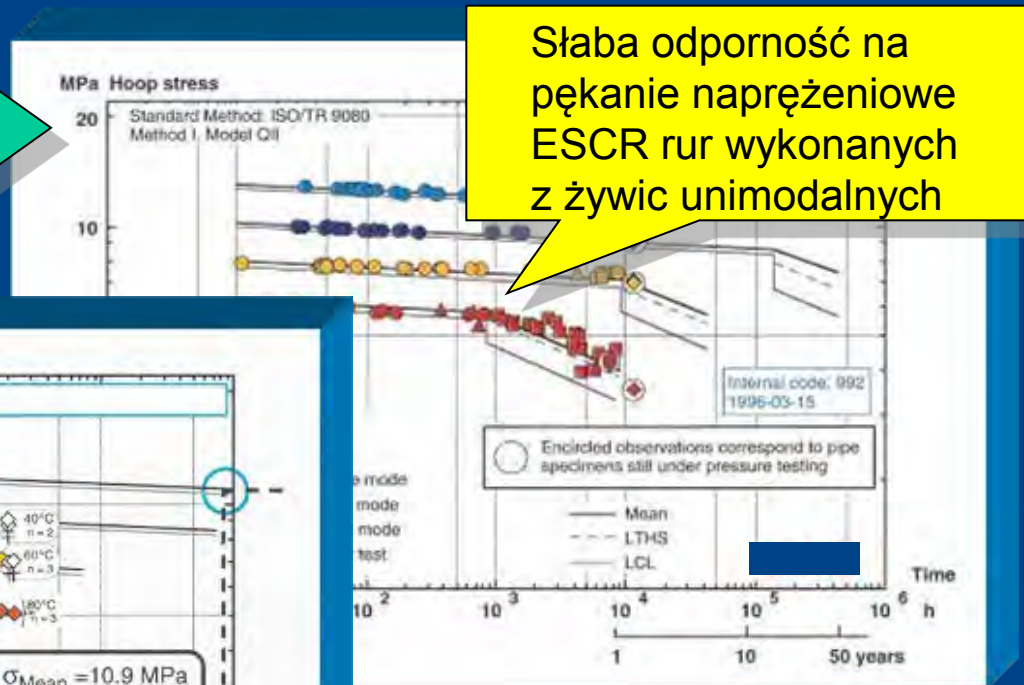


Hostalen GM 5010 T2

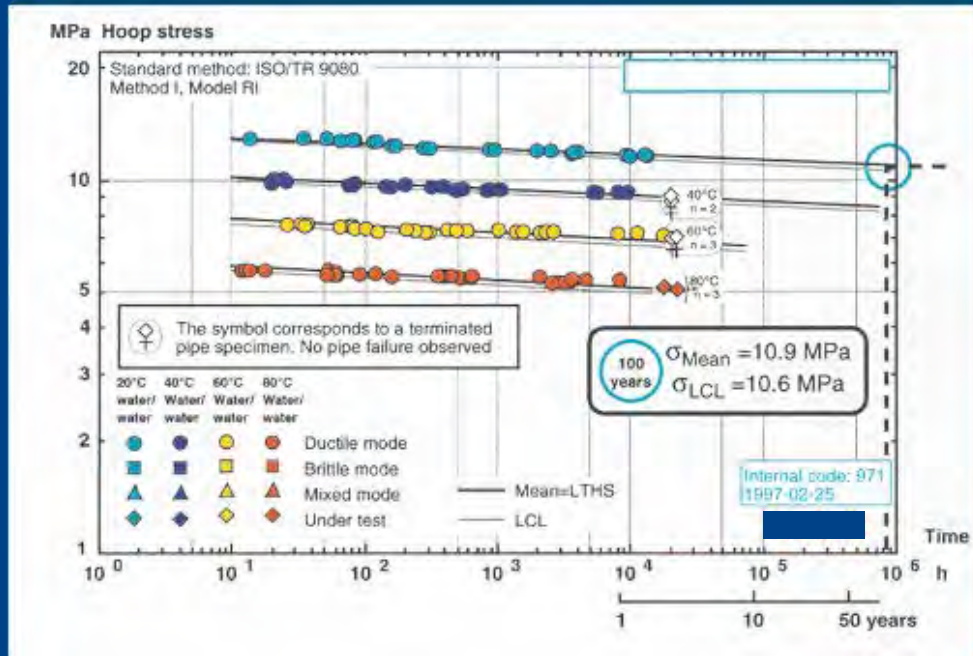


Oczywista poprawa jakości rur z HDPE wskutek wprowadzenia żywic bimodalnych

Krzywa wytrzymałości na pełzanie rur wykonanych z unimodalnych żywic, pokazująca różny punkt kolanowy (*ang. knee point*) dla podwyższonych temperatur badania

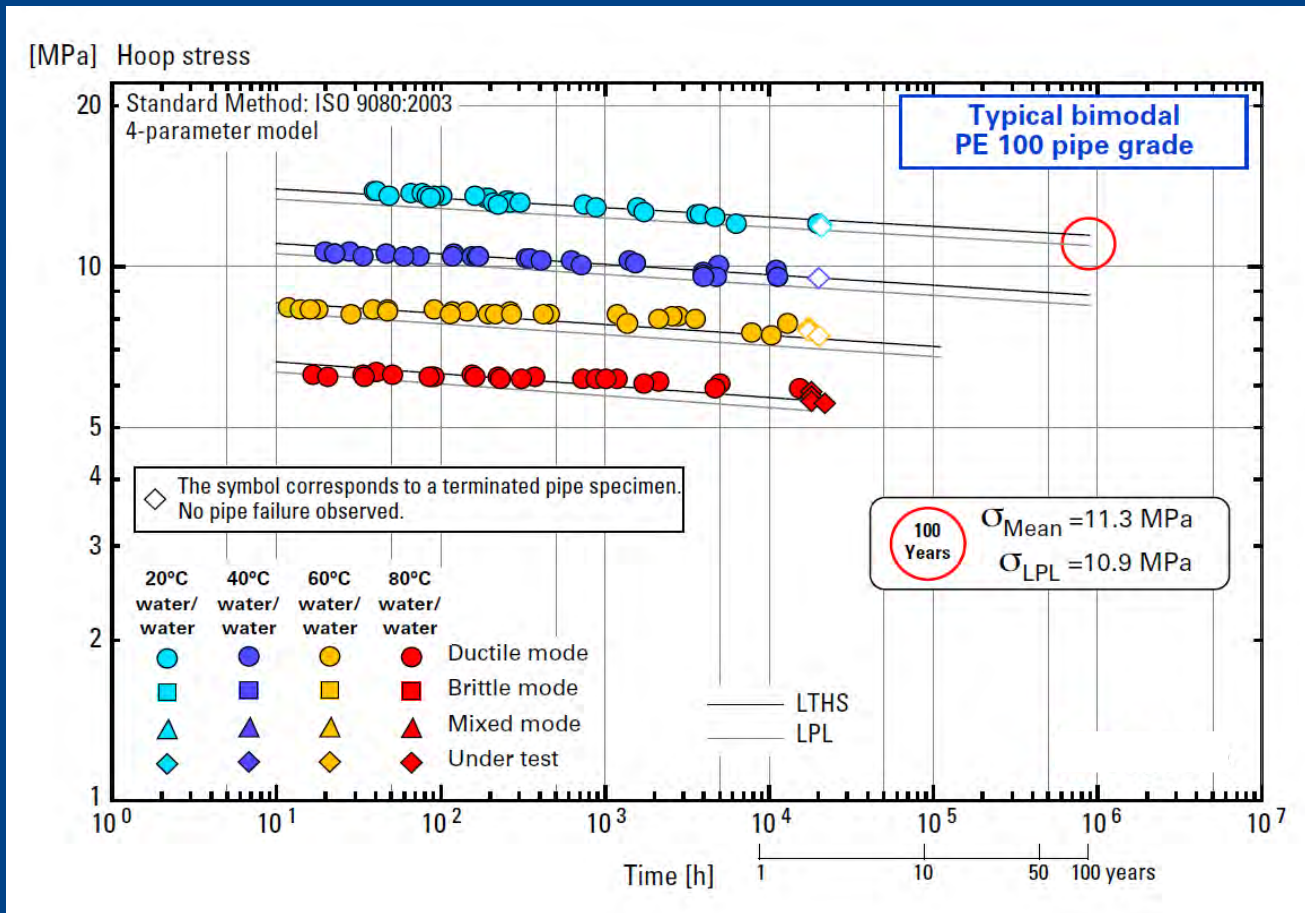


Rury wykonane z żywic bimodalnych w ogóle nie wykazują punktu kolanowego!



Krzywa wytrzymałości na pełzanie supernowoczesnej żywicy PE100

(zarejestrowana przez Stowarzyszenie PE100+)



Podsumowanie

- Właściwości polietylenu o dużej gęstości mogą być dostosowywane do potrzeb wielu różnorodnych zastosowań, takich jak rury ciśnieniowe
- Projektowy okres użytkowania żywic HDPE do produkcji rur - obliczony zgodnie z ISO9080 – przekracza 100 lat
- Znajomość mechanizmów uszkodzeń oraz granicznych wartości w takich warunkach umożliwia projektowanie bezpiecznych i niezawodnych systemów rurowych z HDPE
- Technologia polimeryzacji bimodalnej umożliwia znaczną poprawę odporności na pękanie naprężeniowe pod wpływem działania środowiska (ESCR)
- Dalsze prace rozwojowe doprowadziły do poprawy przetwarzalności oraz właściwości produktu:
 - Rury o dużym przekroju
 - Alternatywne techniki montażu

Zrzeczenie się odpowiedzialności

Wykorzystując dowolne informacje techniczne zawarte w niniejszej prezentacji macie Państwo świadomość, że takie informacje techniczne zostały udzielone wyłącznie dla Państwa wygody, bez żadnego rodzaju gwarancji ani zapewnień, oraz że będziecie z nich korzystać na własne wyłączne ryzyko. Zachęcamy Państwa do niezależnego weryfikowania wszelkich takich informacji. Termin 'informacje techniczne' użyty na niniejszym slajdzie obejmuje wszelkiego rodzaju wskazówki, zalecenia, badania, czy analizy techniczne, w tym, między innymi, informacje, które mogą odnosić się do doboru produktu do konkretnego zastosowania czy wykorzystania.