ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ



Andrzej PUSZ

Materiałowe i technologiczne uwarunkowania stanu naprężeń własnych i anizotropii wtórnej powłok cylindrycznych wytłaczanych z polietylenu

P. 3361 05



POLITECHNIKA ŚLĄSKA ZESZYTY NAUKOWE NR 1676

And the second s



Andrzej PUSZ

a contract of

Materiałowe i technologiczne uwarunkowania stanu naprężeń własnych i anizotropii wtórnej powłok cylindrycznych wytłaczanych z polietylenu

Gliwice

2005

Opiniodawcy

Prof. dr hab. inż. Józef KOSZKUL Prof. dr hab. inż. Marian ŻENKIEWICZ

IWORUSAN TTEST

Kolegium redakcyjne

Redaktor naczelny- Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZRedaktor działu- Dr hab. inż. Ryszard NOWOSIELSKI
Profesor nzw. w Politechnice ŚląskiejSekretarz redakcji- Mgr Elżbieta LEŚKO

Redakcja Mgr Aleksandra KŁOBUSZOWSKA Mgr Kazimiera SZAFIR

Redakcja techniczna Alicja NOWACKA

a and X

PL ISSN 0434-0817

© Copyright by Andrzej PUSZ Gliwice 2005

TOTAL R

and the second

| Mojej Żonie |
|-------------|
| Barbarze |
| |
| |
| |

Spis treści

| | Wykaz ważniejszych oznaczeń i symboli | 9 |
|----|--|----|
| 1. | Wprowadzenie | 11 |
| 2. | Analiza literatury | 13 |
| | 2.1. Polimery termoplastyczne do produkcji rur | 13 |
| | 2.1.1. Polietylen (PE) | 13 |
| | 2.1.2. Polipropylen (PP) | 16 |
| | 2.1.3. Polibuten, (poli-1-buten) (PB) | 18 |
| | 2.1.4. Poli(fluorek winylidenu) (PVDF) | 19 |
| | 2.2. Rurociągi z polimerów termoplastycznych | 20 |
| | 2.2.1. Instalacje przemysłowe | 20 |
| | 2.2.2. Gazociągi | 21 |
| | 2.2.3. Wodociągi | 21 |
| | 2.3. Wytwarzanie i ocena właściwości rur | 21 |
| | 2.4. Proces wytłaczania | 23 |
| | 2.5. Proces zestalania | 28 |
| 3. | Teza, cel i zakres pracy | 39 |
| | 3.1. Teza pracy | 39 |
| | 3.2. Cel pracy | 40 |
| | 3.3. Zakres pracy | 41 |
| 4. | Model fizyczny procesu kalibrowania | 42 |
| | 4.1. Założenia do modelu | 42 |
| | 4.2. Model fizyczny | 42 |
| 5. | Model matematyczny i numeryczny procesu kalibrowania | 45 |
| | 5.1. Model matematyczny pola temperatury | 45 |
| | 5.1.1. Wymiana ciepła | 45 |

-

the second se

It as a reason of

and the second s

| | 5.1.2. Warunki brzegowe 47 | |
|---|---|--|
| | 5.1.3. Wewnętrzne źródła ciepła 48 | |
| | 5.1.4. Pole temperatury | |
| | 5.1.5. Ciepło właściwe | |
| | 5.1.6. Przewodność cieplna 52 | |
| | 5.1.7. Dyfuzyjność cieplna 53 | |
| | 5.1.8. Pomiar współczynnika dyfuzyjności cieplnej 54 | |
| | 5.1.9. Stanowisko badawcze 55 | |
| | 5.1.10. Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej PE-HD 57 | |
| | 5.1.11. Funkcja aproksymująca 59 | |
| | 5.1.12. Weryfikacja funkcji aproksymującej | |
| | 5.2. Model matematyczny rozkładu naprężeń | |
| | 5.2.1. Naprężenia termiczne 63 | |
| | 5.2.2. Naprężenia formowania 64 | |
| | 5.2.3. Funkcja aproksymująca moduł G 64 | |
| | 5.2.4. Funkcja aproksymująca współczynnik Poissona 65 | |
| | 5.2.5. Gęstość (objętość właściwa) 66 | |
| | 5.2.6. Funkcja aproksymująca współczynnik liniowej | |
| | rozszerzalności cieplnej 68 | |
| | 5.3. Algorytm i oprogramowanie modelu numerycznego | |
| • | Wyniki badań72 | |
| | 6.1. Wyniki modelowania temperatury | |
| | 6.2. Wyniki modelowania naprężeń75 | |
| | 6.2.1. Naprężenia obwodowe | |
| | 6.2.2. Naprężenia promieniowe76 | |
| | 6.2.3. Napreżenia wzdłużne | |

| 6.2.4. Omówienie wyników modelowania naprężeń 78 |
|---|
| 6.3. Weryfikacja wyników modelowania naprężeń |
| 6.3.1. Pomiary relaksacji naprężeń |
| 6.3.2. Warstwa wierzchnia |
| 6.4. Badanie właściwości mechanicznych oraz zawartości fazy |
| krystalicznej |
| 6.4.1. Oznaczenie pełzania próbek rozciąganych |
| 6.4.2. Wpływ prędkości rozciągania i wygrzewania na właściwo- |
| ści wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu94 |
| 6.4.3. Omówienie wyników badań wytrzymałościowych 99 |
| 6.4.4. Ocena anizotropii mechanicznej ścianki rury na podstawie |
| próby rozciągania udarowego100 |
| 6.4.5. Pomiary zagłębienia 101 |
| 6.4.6. Stanowisko do pomiarów rozciągania udarowego 102 |
| 6.4.7. Omówienie wyników badań108 |
| . Podsumowanie i wnioski końcowe 111 |
| Literatura114 |
| Streszczenie 122 |
| Załącznik A 128 |

CONTENTS

| Basic designations | 9 |
|---|----|
| 1. Introduction | 11 |
| 2. Analysis of literature | 13 |
| 2.1. Thermoplastic polymers used for pipe manufacturing | 13 |
| 2.1.1. Polyethylene (PE) | 13 |
| 2.1.2. Polypropylene (PP) | 16 |
| 2.1.3. Polybutene, (poli-1-butene) (PB) | 18 |
| 2.1.4. Polyvinylidene fluoride (PVDF) | 19 |
| 2.2. Pipelines made of thermoplastic polymers | 20 |
| 2.2.1. Industrial systems | 21 |
| 2.2.2. Gas pipelines | 21 |
| 2.2.3. Water supply systems | 21 |
| 2.3. Testing and assessment of pipe properties | 22 |
| 2.4. Extrusion process | 24 |
| 2.5. Solidification process | 29 |
| 3. Thesis, objective and scope of work | |
| 3.1. Thesis | 39 |
| 3.2. Objective | 40 |
| 3.3. Scope | 41 |
| 4. Physical model of calibration process | 42 |
| 4.1. Assumptions | 42 |
| 4.2. Physical model | 42 |
| 5. Mathematical and numerical model of sizing process | 46 |
| 5.1. Mathematical model of temperature field | 46 |
| 5.1.1. Heat exchange | 46 |
| 5.1.2. Boundary conditions | 48 |
| 5.1.3. Internal heat sources | 50 |

| 5.1.4. Temperature field50 |
|--|
| 5.1.5. Specific heat |
| 5.1.6. Thermal conductivity54 |
| 5.1.7. Thermal diffusivity55 |
| 5.1.8. Measurement of thermal diffusivity coefficient |
| 5.1.9. Testing station |
| 5.1.10. Results of thermal diffusivity tests of PE-HD60 |
| 5.1.11. Approximating function |
| 5.1.12. Verification of approximating function65 |
| 5.2. Mathematical model of stress distribution |
| 5.2.1. Thermal stresses |
| 5.2.2. Moulding stresses |
| 5.2.3. Function approximating module G68 |
| 5.2.4. Function approximating Poisson's ratio |
| 5.2.5. Density (specific volume)69 |
| 5.2.6. Function approximating coefficient of linear thermal |
| expansion71 |
| 5.3. Algorithm and numerical model software |
| 6. Test results77 |
| 6.1. Temperature modelling results77 |
| |
| 6.2. Stress modelling results80 |
| 6.2. Stress modelling results |
| 6.2. Stress modelling results.806.2.1. Circumferential stresses.806.2.2. Radial stresses82 |
| 6.2. Stress modelling results806.2.1. Circumferential stresses806.2.2. Radial stresses.826.2.3. Longitudinal stresses84 |
| 6.2. Stress modelling results.806.2.1. Circumferential stresses.806.2.2. Radial stresses826.2.3. Longitudinal stresses.846.2.4. Comment on stress modelling results.86 |
| 6.2. Stress modelling results.806.2.1. Circumferential stresses.806.2.2. Radial stresses826.2.3. Longitudinal stresses.846.2.4. Comment on stress modelling results.866.3. Verification of stress modelling results.90 |
| 6.2. Stress modelling results.806.2.1. Circumferential stresses.806.2.2. Radial stresses826.2.3. Longitudinal stresses.846.2.4. Comment on stress modelling results.866.3. Verification of stress modelling results.906.3.1. Measurements of stress relaxation.91 |
| 6.2. Stress modelling results.806.2.1. Circumferential stresses.806.2.2. Radial stresses826.2.3. Longitudinal stresses.846.2.4. Comment on stress modelling results.866.3. Verification of stress modelling results.906.3.1. Measurements of stress relaxation.916.3.2. Surface layer.94 |

| 6.4. Measurements of mechanical properties |
|---|
| 6.4.1. Measurements of creep of specimens subject to tension95 |
| 6.4.2. Influence of tension rate and annealing on strength properties |
| at static tension102 |
| 6.4.3. Comment on results of strength tests108 |
| 6.4.4. Assessment of mechanical anisotropy of pipe wall based on |
| impact tension test109 |
| 6.4.5. Caving measurement110 |
| 6.4.6. Station for measuring impact tension111 |
| 6.4.7. Comment on test results |
| 7. Summary and conclusions124 |
| Bibliography127 |
| Abstract135 |
| Annex A141 |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |
| |

Wykaz ważniejszych oznaczeń i symboli

a- współczynnik dyfuzyjności cieplnej, mm²/s b- promień zewnętrzny rury, mm, Bi-liczba Biota, cp- ciepło właściwe, J/gK, d- promień wewnętrzny rury, mm, e- grubość warstwy zestalonej, mm, Fo- liczba Fouriera, F-K- równanie Fouriera- Kirchoffa MFR-- wskaźnik prędkości płynięcia, g/10min, p- ciśnienie, MPa pv- wydajność wewnętrznych źródeł ciepła, W/m³, r- promień warstwy elementarnej, mm, R- promień zewnętrzny, mm, Rz- promień warstwy zestalanej, mm, T- temperatura, ⁰C, v- predkość, m/s, α -współczynnik przejmowania ciepła, W/(m²*K), α_T - współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej, 1/K, β- współczynnik objętościowej rozszerzalności cieplnej, 1/K, ε- odkształcenie, λ- współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m*K), u- współczynnik tarcia, v- liczba Poissona, ρ- gęstość, g/cm³, σ- naprężenie, MPa, τ- czas, s,

PE- polietylen,

PE-HD- polietylen dużej gęstości,

PP- polipropylen,

PVC- poli(chlorek winylu),

PVDF- poli(fluorek winylidenu),

PB- polibuten-1,

ABS- terpolimer akrylonitryl/butadien/styren

1. Wprowadzenie

Znaczący postęp w technologiach wytwarzania i przetwarzania polimerów spowodował miedzy innymi intensywne wypieranie rurociągów metalowych przez rurociągi z polimerów lub kompozytów polimerowych. Szczególnie czesto do przesyłania różnego rodzaju mediów pod ciśnieniem do 1,6 MPa stosuje się rurociągi z polimerów termoplastycznych, zwłaszcza o strukturze krystalicznej. Kiedy przesyłanym medium jest ciecz lub gaz niebezpieczny, które w razie awarii rurociagu moga spowodować zagrożenie życia, wtedy stawiane sa rurom najwyższe wymagania. Na bezawaryjna prace rurociagu wpływa wiele czynników, a w tym ogólnie pojęta jakość rury, o której decydują w równym stopniu jakość surowca jak i parametry technologii wytłaczania. Jedna z grup parametrów wytłaczania mających bezpośredni wpływ na wydajność całego procesu są warunki procesu kalibrowania. W tym procesie kształtowane są powierzchnia zewnętrzna i wewnętrzna oraz grubość ścianki rury oraz powstają naprężenia wewnętrzne związane z procesem chłodzenia i zestalania. Warunki kalibrowania i chłodzenia leża u podstaw rozkładu naprężeń w ściance rury. Naprężenia własne wywołują szereg niekorzystnych oddziaływań mogących dać w efekcie uszkodzenia rury podczas transportu, składowania lub eksploatacji. Jeżeli stosowane jest nieodpowiednie tworzywo lub parametry wytłaczania są niewłaściwe, to mogą powstać pękniecia w ściance rury. Problem naprężeń własnych badany jest od wielu lat, przy czym są to przede wszystkim eksperymenty nie stosowane do kontroli rur w fazie produkcji. Pierwsze doniesienia (w roku 1927) o identyfikacji stanu naprężeń na podstawie pomiarów odkształceń odnoszą się do rur

stalowych. Do badania rur z polimerów termoplastycznych stosuje się podobną metodykę badań, lecz brak jest analizy zjawisk leżących u podstaw powstawania naprężeń.

Niniejsza praca jest próbą rozwiązania tego problemu.

2. Analiza literatury

2.1. Polimery termoplastyczne do produkcji rur

Podstawowymi polimerami o strukturze krystalicznej stosowanymi do produkcji rur, kształtek i armatury są:

- polietyleny,
- polipropylen,
- polibuten,
- poli(fluorek winylidenu).

Metody otrzymywania, właściwości oraz kierunki zastosowań wymienionych polimerów opisane są szczegółowo w licznych monografiach i książkach, na przykład w: [15, 17, 27, 28, 31, 34, 35, 37, 47, 71, 83]. W niniejszej monografii opisane zostaną tylko niektóre wybrane właściwości wyżej wymienionych polimerów.

2.1.1. Polietylen (PE)

Od wielu lat na rynku tworzyw sztucznych dostępne są nie tylko homopolietyleny o dużej (PE-HD) i o małej gęstości (PE-LD), ale również kopolimery etylenu i mieszaniny polimerowe (Polyblends) na bazie polietylenu oraz polietyleny modyfikowane (usieciowane, spienione) i wzmocnione. Właściwości polietylenu można również modyfikować za pomocą odpowiednio dobranych dodatków zwiększających na przykład odporność na palenie, promieniowanie ultrafioletowe itp.

Ważniejsze właściwości polietylenu to:

- mała gęstość, zależna od stopnia krystaliczności,
- wysoka ciągliwość i duże wydłużenie przy zerwaniu,
- bardzo dobre właściwości elektryczne i dielektryczne,
- bardzo mała absorpcja wody,

- duża odporność na działanie odczynników chemicznych,
- w porównywalnym zakresie gęstości, PE o dużym ciężarze cząsteczkowym jest bardziej odporne na pęknięcia naprężeniowe od PE o małym ciężarze cząsteczkowym (kopolimery są odporniejsze od homopolimerów),
- dobre właściwości przetwórcze i podatność na obróbkę wykańczającą (metodami spawania i zgrzewania).

Polietylen o dużej gęstości otrzymuje się metodą polimeryzacji koordynacyjnej w obecności katalizatorów metaloorganicznych Zieglera-Natty, Phillipsa lub Standard Oil. Jest to polimeryzacja nisko- lub średniociśnieniowa prowadząca do powstania makrocząsteczek o budowie liniowej z niewielką liczbą rozgałęzień (od 1 do 5 rozgałęzień na każde 1000 atomów węgla). Stopień rozgałęzienia ma istotny wpływ na zdolność polietylenu do tworzenia struktur przestrzennie uporządkowanych, tj. do krystalizacji.

W punktach rozgałęzień znajdują się tzw. trzeciorzędowe atomy węgla i tworzą one słabe miejsca łańcucha, wrażliwe na szkodliwe oddziaływania czynników zewnętrznych. Polietylen potrzebuje w związku z tym szczególnej ochrony w postaci odpowiednich stabilizatorów, zabezpieczających tworzywo przed utleniem i degradacją łańcuchów, np. przez napromieniowanie krótkofalowe, cieplne lub oddziaływanie czynników klimatycznych.

Łańcuchy makrocząsteczek polietylenu mogą tworzyć regularne struktury przestrzenne i uporządkowane podczas przejścia od stanu płynnego do stałego. Stopień krystaliczności jest tym większy, im mniejsza jest liczba rozgałęzień, gdyż boczne rozgałęzienia utrudniają zbliżanie się łańcuchów. Skrystalizowane obszary polimeru, rozmieszczone w polimerze nieskrystalizowanym, powodują przez swoją większą gęstość ogólny wzrost gęstości i usztywniają całą strukturę.

Właściwości polietylenu zależą od gęstości, ciężaru cząsteczkowego i rozkładu ciężaru cząsteczkowego. Ze wzrostem gęstości to jest zawartości fazy krystalicznej, zwiękasza się: wytrzymałość na rozciąganie, sztywność, twardość, odporność chemiczna i nieprzenikliwość dla gazów i par. Natomiast następuje obniżenie: odporności na udarowe obciążenia, przeźroczystości i odporności na pękanie naprężeniowe.

Ze wzrostem ciężaru cząsteczkowego zwiększa się udarność i odporność na uderzenia oraz wydłużenie do zerwania. W obszarze o podobnej gęstości wzrasta również odporność na tworzenie pęknięć naprężeniowych przy wzroście ciężaru cząsteczkowego, lecz przetwarzanie tworzywa staje się trudniejsze. Dlatego do wtryskiwania wybiera się odmiany polietylenu o mniejszym ciężarze cząsteczkowym aniżeli do wytłaczania.

Ciężar cząsteczkowy i rozkład ciężaru cząsteczkowego wpływają na właściwości fizyczne w tym również na właściwości przetwórcze. Polietyleny o wąskim rozkładzie ciężaru cząsteczkowego są odporniejsze na uderzenia (również w niskich temperaturach) i na pęknięcia naprężeniowe od polimerów o szerokim rozkładzie ciężaru czasteczkowego. Te drugie z kolei są podatniejsze do przetwarzania.

Dla wielu obszarów zastosowania do dyspozycji jest szeroki asortyment tego najważniejszego polimeru, którego odmiany różnią się właściwościami i podatnością na przetwarzanie. Liczne odmiany specjalne posiadają na przykład: właściwości antystatyczne, odporność na działanie płomienia lub odporność na promieniowanie ultrafioletowe. Liczne zastosowania znajdują również:

- polietyleny o b. dużym ciężarze cząsteczkowym,
- polietyleny modyfikowane,
- polietyleny usieciowane.

Na elementy rurociągów najczęściej stosowane są polietyleny o gęstości powyżej ok. 940 kg/m³ (najczęściej 930 do 960 kg/m³). Wytwarza się z nich rury, kształtki oraz armaturę, tj. zawory, kompensatory, elementy kotwiące itp. W zależności od przeznaczenia można stosować PE klasy 50, 63, 80 lub 100. Ze względu jednak na cenę surowca najpowszechniej przetwarza się PE 80.

2.1.2. Polipropylen (PP)

Pomimo dużego podobieństwa do polietylenu, polipropylen wykazuje następujące odmienne właściwości:

- mniejszą gęstość (0,90 g/cm³),
- wyższą temperaturę zeszklenia,
- wyższą temperaturę topienia i tym samym większą odporność na zmianę kształtu pod wpływem ciepła,
- homopolimery propylenu są kruche w niskich temperaturach, natomiast kopolimery z etylenem posiadają w tych warunkach dobrą udarność,
- kształtki wykonane z polipropylenu są odporne na pęknięcia naprężeniowe,
- polipropylen ma małą odporność na utlenianie.

Podczas procesu polimeryzacji możliwe jest różne usytuowanie przestrzenne grup metylowych CH₃. Skutkiem tego otrzymujemy produkty o różnych właściwościach.

W zależności od przestrzennego usytuowania grup CH₃ rozróżnia się:

- polipropylen izotaktyczny jeżeli wszystkie grupy CH₃ występują po tej samej stronie łańcucha węglowodorowego względnie przy ułożeniu spiralnym wskazują na zewnątrz;
- polipropylen syndiotaktyczny jeżeli grupy CH₃ umieszczone są regularnie na przemian na obu stronach łańcucha węglowodorowego;
- polipropylen ataktyczny- jeżeli grupy CH₃ w stosunku do łańcucha węglowodorowego są rozmieszczone statystycznie.

Polipropylen izotaktyczny o symetrycznej budowie, w przeciwieństwie do dwóch pozostałych możliwych konfiguracji, posiada wysoki stopnia krystaliczności i tym samym ma duże znaczenie techniczne. Polipropylen ataktyczny o strukturze amorficznej stosowany jest jako składnik elastomerów.

Im niższy jest udział fazy amorficznej, tym wyższe są: stopień krystaliczności, temperatura topienia, wytrzymałość na rozciąganie, sztywność i twardość. Morfologiczna budowa polipropylenu jest złożona. Stwierdzono istnienie czterech rodzajów sferolitów. Znana jest prawidłowość, że małe sferolity zwiększają przeźroczystość i elastyczność lecz zmniejszają sztywności oraz odporność na podwyższoną temperaturę.

Z polipropylu wytwarza się: kontenery, korpusy urządzeń, armaturę, obudowy aparatów, konfekcję dla elektrotechniki, elementy dla techniki motoryzacyjnej (korpusy filtrów powietrza, przewody powietrza); urządzenia medyczne poddawane sterylizacji; opakowania; walizki, sprzęt gospodarstwa domowego, zabawki, obcasy obuwia, nartostrady, sznury dla snopowiązałek, taśmy do opakowań, tkaniny, worki, warstwy podkładowe dywanów, włókna techniczne, sztuczne trawniki, aparaty dla przemysłu chemicznego, złączki rurowe, wykładziny zbiorników, zbiorniki wielkogabarytowe, rozdmuchiwane przedmioty wydrążone.

2.1.3. Polibuten, (poli-1-buten) (PB)

Otrzymywany jest w wyniku stereospecyficznej polimeryzacji 1butenu przy użyciu katalizatorów Zieglera-Natty. Posiada strukturę częściowo krystaliczną w wysokim stopniu izotaktyczą. Ze stopu powstaje wpierw metastabilna struktura tetragonalna. W ciągu kilku dni (ok. 4 do 6) następuje utworzenie struktury romboedrycznej z jednoczesnym skurczem. Podczas przemiany fazowej następuje zmiana gęstości od 0.89 do 0.915 g/cm³ z jednoczesnym wzrostem granicy plastyczności, modułem sprężystości i twardości. Temperatura topnienia wynosi 125 do 130^oC.

PB jest polimerem o właściwościach mechanicznych zbliżonych do PE-LD i jednocześnie:

- lepszej sprężystości postaciowej,
- dużej elastyczności,
- dobrych właściwościach elektrycznych i dielektrycznych,
- dobrej odporności chemicznej,
- dobrej odporności na ścieranie,
- odporności na pękanie naprężeniowe,
- lepszej odporności cieplnej,
- dobrej wytrzymałości długotrwałej i małej podatności na pełzanie,
- mimo dużej masy cząsteczkowej zdolności do przetwórstwa,
- niskiej temperaturze kruchości,
- konieczności stabilizowania właściwości po wytworzeniu.

Podobnie jak pozostałe poliolefiny, PB jest dobrze palny i mało odporny na czynniki zewnętrzne.

Można go stabilizować sadzą. Dopuszczony do kontaktu z żywnością i obojętny fizjologicznie.

Wykorzystywany jest do produkcji rur instalacji centralnego ogrzewania i ogrzewania podłogowego, powłok na kablach elektrycznych, urządzeń dla przemysłu chemicznego, folii do różnych zastosowań.

2.1.4. Poli(fluorek winylidenu) (PVDF)

Otrzymywany w wyniku rodnikowej polimeryzacji fluorku winylidenu. Zawiera 57% fluoru. Ogólne właściwości są następujące:

- wysokie właściwości wytrzymałościowe i dobra ciągliwość,
- niezła termoodporność,
- wytrzymałość w niskich temperaturach,
- duża odporność chemiczna.

Stopień krystaliczności zależy od obróbki cieplnej kształtek i prędkości chłodzenia. Produkty przeźroczyste o małej zawartości fazy krystalicznej otrzymuje się przy dużej prędkości chłodzenia. Wygrzewanie w temperaturze 135^oC zwiększa zawartość fazy krystalicznej podwyższając sztywność.

PVDF spełnia wysokie wymagania pod względem czystości monomeru i dlatego stosowany jest do konstrukcji aparatury i rurociągów w przemyśle spożywczym, farmaceutycznym oraz elektronicznym.

Elementy z PVDF mogą być spajane wszystkimi metodami (spawanie, zgrzewanie i klejenie).

Spawanie i zgrzewanie wymaga urządzeń z dokładnymi regulatorami temperatury, gdyż w podwyższonych temperaturach może wydzielać się wolny fluor.

2.2. Rurociągi z polimerów termoplastycznych

Zasadniczymi obszarami stosowania przewodów rurowych z polimerów termoplastycznych są sieci gazowe, sieci i instalacje wodociągowe oraz sieci i instalacje przemysłowe [26, 28, 35, 37, 62]. Wybór odpowiedniego tworzywa zależny jest od warunków eksploatacyjnych. Jako podstawowe kryteria przyjmuje się temperaturę, rodzaj przesyłanego czynnika oraz ciśnienie. W zależności od stopnia zagrożenia wywołanego awarią rurociągu różnicuje się zasady projektowania i wprowadza dodatkowe kryteria. W kolejności stopnia zagrożenia i wymagań są: instalacje przemysłowe, gazociągi oraz wodociągi [16, 62].

Podział systemów rurowych z polimerów termoplastycznych i utwardzalnych można usystematyzować w następujący sposób:

- rurociągi przemysłowe,
- sieci gazociągów,
- sieci wodociągów,
- sieci ciśnieniowej kanalizacji deszczowej i sanitarnej,
- sieci bezciśnieniowej kanalizacji deszczowej i sanitarnej.

2.2.1. Instalacje przemysłowe

Do wytwarzania instalacji przemysłowych stosuje się następujące polimery: PE-HD, PP, PVC, PVDF, PB, ABS. Kryterium wyboru rodzaju polimeru stanowi odporność chemiczna polimeru i temperatura. Temperatury eksploatacji mieszczą się od –20 do 120^oC przy ciśnieniach do 2,5 MPa. Lista substancji chemicznych obejmuje kilka tysięcy pozycji. Dziedzinami zastosowań są: przemysł chemiczny, farmaceutyczny, elektroniczny, spożywczy i energetyka. W skali europejskiej brak jest kompleksowych uregulowań prawnych w zakresie projektowania, montażu i eksploatacji instalacji przemysłowych.

2.2.2. Gazociągi

Podstawowym polimerem wykorzystywanym do wytwarzania rur, kształtek i elementów armatury na potrzeby gazownictwa jest polietylen o dużej gęstości. Stosowany w Europie [16, 26] od kilkudziesięciu lat, w Polsce dopiero od początku lat 90. budowane są większe ilości gazociągów (kilka tysięcy kilometrów rocznie) ze względu na brak ograniczeń importowych surowca. Jest to podstawowy materiał na sieci nisko- i średnioprężne (do 1,6 MPa) [62]. Pełna charakterystyka oraz wymagania, które powinny spełniać polietyleny stosowane w gazownictwie, zawarte są w normie EN 1555 oraz EN 12007. Zakres średnic wytłaczanych rur obejmuje od 20 do 630 mm.

2.2.3. Wodociągi

Do połowy lat dziewięćdziesiątych podstawowym polimerem wykorzystywanym do budowy sieci wodociągowych na ciśnienie do 1,0 MPa był PVC. Lepsze doświadczenia eksploatacyjne z rurami z PE zdecydowały, że obecnie jest to materiał dominujący [28]. Największe średnice montowanych wodociągów wynoszą 1600 mm, w Polsce do 1200 mm. Uregulowania normalizacyjne w zakresie właściwości polietylenów i rur stosowanych na wodociągi precyzuje norma EN 12001.

2.3. Wytwarzanie i ocena właściwości rur

Głównym kierunkiem badań i oceny właściwości przewodów rurowych jest odzwierciedlenie rzeczywistych warunków pracy.

Można uznać, że dominujące obciążenie pochodzi od ciśnienia wewnętrznego, a grubość ścianki jest wielokrotnie mniejsza od dwu pozostałych wymiarów. Klasyfikuje to przewody rurowe w grupie ustrojów powierzchniowych jako powłoki osiowo - symetryczne obciążone ciśnieniem wewnętrznym. Skutkiem przyjęcia takiego sposobu pracy jest odpowiednie obciążenie próbek podczas badań i wyznaczenie stanu naprężeń w ściance.

Podstawową cechą braną pod uwagę przy stosowaniu rur z polimerów termoplastycznych jest wytrzymałość długotrwała. Na tej podstawie dokonuje się podziału na klasy w danej grupie polimeru. Na wartość wytrzymałości długotrwałej w pierwszym rzędzie mają wpływ czynniki makromolekularne, z których można wymienić na przykład średni ciężar cząsteczkowy i stopień rozgałęzienia makrocząsteczki. Wśród pozostałych czynników do najważniejszych należą warunki przetwarzania. Znane są przypadki znacznego pogorszenia właściwości długotrwałych na skutek niewłaściwych parametrów wytłaczania. Procedury kwalifikacyjne przewidują poza badaniem surowca również badanie gotowej rury i sprawdzenie jej wytrzymałości długotrwałej.

Do specjalnych badań rur zaliczane są badania na szybką i wolną propagację pęknięć [3, 16, 19].

Obie te cechy mają ścisły związek z warunkami eksploatacyjnymi, lecz do tej pory brak jest zadowalającego wyjaśnienia teoretycznego powstawania obu zjawisk.

Zestaw norm obejmujących wszystkie właściwości rury przeznaczonej do określonego zastosowania obejmuje kilkadziesiąt pozycji.



Rys. 1. Pęknięcie rury klasyfikowane jako szybka propagacja pęknięć [16]
Fig. 1. Fracture of pipe classified as rapid crack propagation [16]

2.4. Proces wytłaczania

Wytłaczanie po technologii wtryskiwania jest najszerzej stosowanym procesem przetwarzania polimerów termoplastycznych [27, 65, 72]. Wysokie wymagania jakościowe i szerokie zastosowanie rur polimerowych na wszelkiego rodzaju sieci i instalacje wymusiło znaczny postęp w konstrukcji maszyn i narzędzi, przy jednoczesnym rozpoznaniu procesów elementarnych przebiegających w wytłaczarce i głowicy [76]. Proces zestalania polimeru związany z kalibrowaniem traktowano podobnie jak proces chłodzenia wypraski w formie wtryskowej [40].



- Rys. 2. Schemat linii wytłaczarskiej; 1- wytłaczarka, 2- kalibrator, 3wanna chłodząca, 4- urządzenie ciągnące, 5- urządzenie konfekcjonujące
- Fig. 2. Scheme of extrusion line; 1- extruder, 2- former, 3- cooling tank, 4- houl off machine, 5- confectioning machine

Przejście polimeru ze stanu uplastycznionego do stanu stałego ma miejsce w kalibratorze, który jest jednym z urządzeń linii wytłaczarskiej (rys. 2).

W zależności od rodzaju polimeru, grubości ścianki itp. stosowane są różne typy kalibratorów. Najczęściej stosuje się kalibratory próżniowe (rys. 3, rys. 4) [6, 12].

Zasadniczym elementem kalibratora jest tuleja kalibrująca. Dokonuje się w niej obiór ciepła z jednoczesnym formowaniem powierzchni zewnętrznej rury. Fotografię tulei kalibrującej przedstawia rys. 5. Przyleganie uplastycznionej warstwy polimeru zapewnia podciśnienie oraz otwory w ściance tulei kalibrującej. Szczególnie intensywnego chłodzenia wymaga pierścień kalibrujący na wejściu tulei kalibrującej (rys. 6).



Rys. 3. Schemat kalibratora próżniowego Fig. 3. Scheme of vacuum former

W niektórych rozwiązaniach konstrukcyjnych stosowane są również kalibratory wewnętrzne lub ciśnieniowe z dodatkowym chłodzeniem wnętrza wytłaczanej rury powietrzem doprowadzanym przez kanał w głowicy (rys. 7). Zapewnia to szybszą wymianę ciepła i, jak zaobserwowano, mniejsze odkształcenia rury po wytłaczaniu.

Struktura polimeru opuszczającego głowicę jest wstępnie zorientowana na skutek procesu uplastyczniania w cylindrze i płynięcia w kanałach głowicy. Uznaje się, że dominującym kierunkiem orientacji jest kierunek wytłaczania. W kalibratorze odbiór ciepła jest prostopadły do tworzącej rury, a powstający gradient temperatury wywołuje powstawanie naprężeń (promieniowych, obwodowych i wzdłużnych) związanych z postępującym procesem zestalania.



- Rys. 4. Kalibrator próżniowy w linii wytłaczarskiej;1- cylinder wytłaczarki, 2- głowica, 3- kalibrator.
- Fig. 4. Vacuum former in extrusion line; 1- extruder's cylinder, 2- die, 3- former



Rys. 5. Tuleja kalibrująca Fig. 5. Sizing sleeve



Rys. 6. Pierścień kalibrujący na wejściu tulei kalibrującej Fig. 6. Sizining ring at entrance of sizing sleeve



- Rys. 7. Kalibrator ciśnieniowy z chłodzeniem wnętrza rury; 1-doprowadzenie sprężonego powietrza, 2, 3-głowica wytłaczarska, 4, 6-doprowadzenie i odprowadzenie wody chłodzącej, 5-kalibrator, 7-rura wytłaczana, 8-korek zaślepiający
- Fig. 7. Vacuum former with inner cooling of pipe; 1-compressed air supply, 2, 3-die, 4, 6-supply and offtake of cooling water, 5-tempering device, 7-extruded pipe, 8-blank plug

Naprężenia wzdłużne w warstwie zestalanej powodują swobodne 'wyciąganie' makrocząsteczek z przylegającej warstwy, natomiast obwodowe nie mają takiej możliwości. W wyniku takich ograniczeń następuje przemieszczanie makrocząsteczek, a dominującym kierunkiem orientacji jest kierunek obwodowy. W warunkach rzeczywistych prędkość odciągania rury jest nieco większa niż prędkość wytłaczania. Nadwyżka prędkości powoduje 'wyciąganie' uplastycznionego polimeru i orientację wzdłużną ścianki plastycznej rury. Odkształcenie wzdłużne ograniczone jest odkształceniem zestalającej się warstwy. W miarę przemieszczania się rury w kalibratorze postępuje zestalanie i zwiększenie sztywności warstwy przylegającej do ścianki kalibratora. Rosnąca grubość warstwy zestalonej i wzrost jej sztywności zmniejszają odkształcalność całego przekroju ścianki. Gdy grubość warstwy zestalonej jest wystarczająco duża, występują w niej tylko odkształcenia sprężyste wynikające z siły odciągania rury (między innymi pokonanie oporów tarcia o ścianki kalibratora). W efekcie warstwa zestalona stanowi zewnętrzną sztywną powłokę z plastyczną warstwą wewnętrzną. Można zatem uznać, że na warstwy wewnętrzne nie działają żadne dodatkowe siły wzdłużne i zestalają się swobodnie.

2.5. Proces zestalania

Zestalanie jest procesem przekształcenia polimeru ze stanu uplstycznionego w stan stały i obejmuje zmianę wielu parametrów struktury oraz związanych z nimi właściwościami fizycznymi polimeru [13, 17, 27, 33, 42, 45, 46, 47, 55, 65, 71, 74, 77, 82, 83]. Zmiany te obejmują właściwości reologiczne, mechaniczne, termiczne itp. Każda z tych właściwości jest funkcją stanu charakteryzowaną zmienną. Miarą szybkości zestalania jest szybkość zmian przyjętej zmiennej. Do grupy parametrów stanu zaliczyć można parametry termodynamiczne (temperatura, ciśnienie, objętość) oraz chwilowe charakterystyki struktury (stopień krystaliczności, stopień orientacji molekularnej, gęstość fazy amorficznej). W ujęciu fenomenologicznym związki opisujące proces kalibracji wystąpią w postaci równań:

- ciągłości,
- ruchu z odpowiednimi warunkami brzegowymi,
- bilansu energii dla materiału nieściśliwego,
- reologicznych stanu,
- kinetycznych dla procesów elementarnych,
- zależności między reologicznymi funkcjami materiałowymi, parametrami stanu i warunkami deformacji.

Zastąpienie równania reologicznego wyrażeniem wiążącym naprężenie z temperaturą jako parametrem stanu nakłada konieczność wprowadzenia pomocniczych zmiennych (termicznych i mechanicznych) do układu równań. Z kolei w równaniu bilansu energii wystąpią zmienne pomocnicze zależne od temperatury.

W najprostszym modelu zestalania decydującym procesem termokinetycznym jest wymiana ciepła, której towarzyszy krystalizacja i orientacja makrocząsteczek. Parametrami stanu w procesie kalibrowania są: temperatura, stopień orientacji, stopień krystaliczności i objętość krystalitu. Proces krystalizacji związany jest ze zmianą objętości właściwej, czego skutkiem jest powstawanie naprężeń prowadzących do orientacji makrocząsteczek i pogorszenia właściwości w kierunku prostopadłym do kierunku orientacji (rys. 8, pekniecie w prawej rurze jest prostopadłe do osi rury).

Naprężenia powstające podczas zestalania zostają utrwalone (zamrożone) i pozostają po ochłodzeniu rury. Obecność naprężeń w ściance wytłoczonej rury przejawia się odkształceniem obwodowym i wzdłużnym, szczególnie widocznym na swobodnym końcu rury (rys. 9, rys. 10- naprężenia obwodowe niwelują odległość wyciętego fragmentu).



Rys. 8. Pęknięcie kruche (lewa rura) i ciągliwe (prawa rura) Fig. 8. Brittle fracture (left pipe) and ductile fracture (right pipe)

W niektórych rodzajach wyrobów grubościennych naprężenia mogą doprowadzić do pęknięć (rys. 11).



Rys. 9. Odkształcenia wzdłużne na swobodnym końcu rury Fig. 9. Longitudinal strain on free end of pipe



Rys. 10. Rura wodociągowa DN 550 po wycięciu fragmentu ścianki Fig. 10. Water pipe 550mm in diameter with a cut-off wall segment

Zagadnieniem identyfikacji stanu naprężeń zajmowało się wielu autorów [7, 14, 20, 26, 28, 78,], a podejmowane próby określenia naprężeń własnych oparte są na pomiarze odkształceń i wprowadzeniu odpowiadającego im stanu naprężeń.



Rys. 11. Pęknięta po nawierceniu tuleja grubościenna z PA Fig. 11. PA thick-walled sleeve fractured after spot drilling

Oceny dokonywano tylko na drodze eksperymentalnej. Do najlepiej znanych należy metoda wytaczania pierścieni z odcinka rury, następnie pomiarach średnicy i oceny naprężeń na podstawie wielkości odkształcenia po przecięciu pierścienia. Zakłada się przy tym trójkątny rozkład naprężeń w ściance rury [26, 28].

Na podstawie wielkości odkształcenia i modułu można wyznaczyć naprężenia w danej chwili czasu [28], a znając moduł relaksacji określić naprężenia w ściance, gdy rura osiąga temperaturę otoczenia po wyjściu z urządzenia chłodzącego linii wytłaczarskiej. Zmierzone odkształcenia obwodowe [26] wynosiły na zewnętrznej powierzchni ścianki rury 90x8,2 1,3% (ściskanie) i wewnętrznej 0,8% (rozciąganie) oraz odpowiednio 1% i 0,6% dla rury 200x18,5.

Brak jest analizy zjawisk towarzyszących procesowi powstawania naprężeń.

Obecność naprężeń po wystudzeniu rury pozwala domniemać, że naprężenia w ściance rury generowane są w czasie zestalania polimeru. Przyczyną powstania naprężeń są zmiany objętości właściwej na froncie zestalanego polimeru. Zmniejszająca się objętość polimeru związana z gradientem temperatury wywołuje w tym obszarze naprężenia rozciągające, a w warstwach zewnętrznych ścianki naprężenia ściskające. Przemieszczający się w głąb ścianki rury front zestalania kształtuje rozkład naprężeń na jej grubości. Naprężenia te mają charakter technologiczny a ich rozkład jest charakterystyczny dla technologii wytłaczania.

Naprężenia własne jako naprężenia wstępne wpływają na roboczy stan obciążenia rury. Przy obciążeniu wewnętrznym ciśnieniem cieczy lub gazu do naprężeń własnych dodają się naprężenia wywołane ciśnieniem. W zależności od czasu, który upłynął od wytłoczenia rury, może wystąpić przekroczenie naprężeń dopuszczalnych wynikających z granicy plastyczności polimeru. Znane są przypadki samoistnego pękania rury po wytłoczeniu podczas badań długotrwałych. W analizie procesów z udziałem wymiany ciepła prócz naprężeń własnych także należy wziąć pod uwagę stan struktury polimeru ścianki rury, szczególnie jeżeli tworzywo zaliczane jest do krystalicznych, gdyż warunki chłodzenia pociągają za sobą zróżnicowanie struktury [46, 48]. Wynika to z kinetyki procesu krystalizacji, który zależny jest od temperatury i historii termicznej polimeru [57]. W polietylenach, należących do polimerów krystalicznych, ma miejsce krystalizacja sferolityczna z zarodków pierwotnych, występująca podczas zestalania ze stanu stopionego. Wzrost sferolitów postępuje w kierunku przeciwnym do kierunku przepływu ciepła i prostopadle do frontu krystalizacji. Dla danego polimeru częstość zarodkowania zależy od temperatury, ciśnienia oraz czasu, który upłynął od początku krystalizacji, a szybkość wzrostu sferolitów tylko od temperatury i czasu.

Przebieg krystalizacji izotermicznej opisuje równanie Avramiego [54]:

$$X(\tau) = 1 - \exp[-k(T) \cdot \tau^n], \qquad (1)$$

gdzie: $X(\tau)$ - stopień krystaliczności,

k(T)- stała szybkości krystalizacji,

 τ - czas,

n- wykładnik Avramiego.

Podstawowym elementem morfologicznym tworzonym ze stopu jest lamela, w której łańcuchy zajmują położenie prostopadłe do powierzchni płytki. Rozbudowujące się od zarodków promieniowo lamele tworzą sferolity. Struktura polimeru tworzona ze stopu charakteryzuje się sferycznymi polikrystalicznymi obszarami z otoczeniem o dużej liczbie defektów i lamel. Sferolity są największymi tworami polikrystalicznymi, gdyż wymiary ich oceniane są na 50 do 1000 μm.

Nadmolekularna struktura sferolitów, ich forma, wymiary, rozkład wymiarów, typ i stopień podobieństwa oraz powiazań moga silnie zmieniać się w zależności od dwóch czynników: warunków tworzenia i późniejszej obróbki. Warunki tworzenia określone sa polem temperatury, ciśnieniem, rozkładem zarodków heterogenicznych, obróbką termiczną po krystalizacji i deformacja, przy czym obszary uporządkowane graniczą z amorficznymi. Z tego powodu morfologia polimerów krystalizujących posiada złożony charakter. Badania z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej lub optycznej w dużym powiększeniu pozwoliły określić grubość lamel na ok. 100 A przy rozmiarach poprzecznych kilku µm. Doprowadziło to do stwierdzenia. że makrocząsteczka układa się w lameli tam i z powrotem. W sfałdowanej makrocząsteczce wyróżnić można wzajemnie prostopadłe osie charakteryzujące elementarną komórkę. W ten sposób przy oddziaływaniu naprężeń wyróżnia się kąty pomiędzy kierunkami osi krystalograficznych. Przy rozciąganiu jako miarę orientacji można przyjąć kąt pomiędzy osią krystalograficzna a kierunkiem działania naprężenia. W polikryształach bardziej miarodajna jest wartość średnia kąta grupy kryształów [42, 55].

Złożona struktura polikrystaliczna zawiera defekty skoncentrowane na granicy faz, a obszary krystaliczne rozdzielone są obszarami amorficznymi. Polimery krystaliczne mają strukturę dwufazową; fazę amorficzną (cieczy przechłodzonej) i krystaliczną (ciało stałe). Prowadzi to do istotnego znaczenia wolnych końców makrocząsteczek przechodzących jednocześnie przez kilka monokryształów.

Podobnie jak złożona jest struktura monokryształów, tak wolne końce makrocząsteczek odgrywają istotną rolę w połączeniach między monokryształami. Obszary amorficzne dzielące obszary krystaliczne wpływają na podatność i ulegają istotnym przemieszczeniom w czasie wygrzewania. Wygrzewanie wpływa znacząco na strukturę i właściwości monokryształów. Ze wzrostem temperatury wygrzewania rośnie grubość monokryształu. Zmiana grubości ma związek z pojawieniem sie defektów na powierzchni płytki. Zwiększenie grubości lamel prowadzi także do wzrostu temperatury topnienia. Monokryształy formujące się podczas krystalizacji ze stopu przy jednoczesnym działaniu pola naprężeń mają istotnie inny charakter. Kryształy formowane w czasie płynięcia stopu wyróżniają się specyficzna morfologia, przypominającą kształtem dyski nanizane na centralny rdzeń. Takie nadmolekularne struktury, nazywane szaszłykami, znalazły eksperymentalne potwierdzenie. Badania wykazały również, że struktura rdzenia składa się z wyprostowanych makrocząsteczek, miceli i defektów. Podczas wygrzewania liczba miceli zwiększa się. Tworzenie się struktur szaszłykowych ma miejsce w strumieniu zestalającego się polimeru w polu naprężeń ścinających. Zjawisko to leży u podstaw tworzenia się struktur krystalicznych powstających ze stopu podczas zestalania.

W przypadku formowania rury, struktura polimeru zależeć będzie od odległości od powierzchni zewnętrznej stykającej się ze ścianką kalibratora. Strumień ciepła przepływa promieniowo ku powierzchni zewnętrznej, a zestalanie polimeru ścianki postępuje w kierunku przeciwnym. Najpóźniej temperaturę otoczenia osiągają warstwy wewnętrzne. Polimery krystaliczne mają charakterystyczną temperaturę i czas tworzenia struktury krystalicznej [57, 59]. Na skutek małej przewodności cieplnej polimerów zróżnicowanie prędkości studzenia wpłynie na morfologię fazy krystalicznej. Duża prędkość chłodzenia warstwy przylegającej do ścianki kalibratora ograniczy ilość fazy krystalicznej na korzyść fazy amorficznej oraz zmienii morfologię fazy krystalicznej. Wraz ze wzrostem odległości od powierzchni zewnętrznej zwolnienie prędkości studzenia sprzyjać będzie wzrostowi grubości lamel charakteryzujących się wyższą temperaturą topnienia. Na fotografii (rys. 12) zróżnicowana głębokość strefy topienia wskazuje na zmienną zawartość fazy krystalicznej.

Brak chłodzenia wewnętrznej powierzchni rury prowadzi do otrzymania struktury gruboziarnistej z dobrze wykształconymi sferolitami o małej odporności na pękanie [18, 60], a równocześnie naprężenia na postępującym w głąb ścianki froncie zestalania będą wpływały na kształt sferolitów.



Rys. 12. Przekrój zgrzeiny doczołowej [57] Fig. 12. Cross-section of butt weld

Na morfologię sferolitów silnie wpływa temperatura krystalizacji. W niskiej temperaturze tworzona jest struktura drobnoziarnista, będąca efektem dużych prędkości zarodkowania (duża liczba centr krystalizacji). Takie struktury mają wysoką plastyczność ze względu na dużą liczbę makrocząsteczek przechodzących przez wiele drobnych sferolitów. W wysokich temperaturach krystalizacji krystality mogą osiągnąć znaczne rozmiary, gdyż liczba zarodków jest niewielka, a prędkość wzrostu lamel duża. Tego typu struktury nadmolekularne składające się ze rozrośniętych kryształów mają wysoki moduł, niskie wydłużenie do zerwania, skłonność do pęknięć i znaczną anizotropię optyczną. Według badań pęknięcia w takich strukturach przemieszczają się na granicach sferolitów.

Orientacja obok krystaliczności istotnie wpływa na właściwości użytkowe produktów. Występuje wtedy, gdy wywołujemy odkształcenie, przy czym mało istotny jest stan fizyczny polimeru. Podczas przetwórstwa zachodzić będzie w stanie plastycznopłynnym, a po zestaleniu w stanie wymuszonej elastyczności.

W wiekszości przypadków orientacja jest wynikiem procesu technologicznego i może być wywołana w sposób świadomy i kontrolowany (włókna, folie) lub niezależnie od parametrów przetwarzania (wtryskiwanie, wytłaczanie, termoformowanie). Na przykład w produktach wtryskiwanych orientacja jest efektem płyniecia polimeru w kanałach doprowadzających i w gnieździe formującym, w termoformowanych powstaje wskutek odkształcania polimeru w formie. Efektem orientacji jest anizotropia właściwości w zależności od kierunku działania odkształcenia. W kierunku równoległym do odkształcenia właściwości poprawiają się, a prostopadle pogarszają. W stanie dwuosiowego odkształcenia w obu właściwości sa podobne. Na odkształcalność kierunkach zorientowanego polimeru ma wpływ stan fizyczny odkształcanego polimeru. Gdy odkształcenie wywołane zostało w stanie plastycznopłynnym, odkształcalność w kierunku orientacji rośnie, a w stanie elastyczności z jednoczesną maleje poprawa wymuszonej

wytrzymałości. Istotna jest przy tym wartość odkształcenia względnego [74]

Podczas procesu zestalania polimer przechodzi ze stanu uplastycznionego w stan stały. Zmniejsza się wtedy objętość właściwa, co wywołuje odkształcenie i orientację krystalizujących lamel i sferolitów.

Wymienione czynniki wpłyną na orientację struktury [17, 55] a w konsekwencji anizotropię właściwości ścianki rury na grubości [72,] oraz anizotropię w warstwie o danym promieniu (odległość od ścianki kalibratora).

Celowe jest rozpoznanie przebiegu zmian stanu naprężeń, gdyż stanowi to istotny przyczynek do wyjaśnienia procesów zachodzących podczas kalibrowania, przez co umożliwia trafniejsze prognozowanie właściwości eksploatacyjnych rur z tworzyw termoplastycznych oraz ich stanów granicznych. 3. Teza, cel i zakres pracy

3.1. Teza pracy

We wszystkich polimerach termoplastycznych występują naprężenia własne, które biorą swój początek w fazie chłodzenia, w następstwie czego nazywane są naprężeniami wewnętrznymi (zamrożonymi). Chłodzenie wytłaczanych rur zwykle odbywa się w kąpieli wodnej, wywołując naprężenia w ściance rury. W trakcie chłodzenia zewnętrzna warstwa przylegająca do ścianki kalibratora zestala się, podczas gdy wewnętrzne warstwy rury są plastyczne. Kiedy więc wewnętrzna warstwa kurczy się w następstwie skurczu termicznego, zmiany długości tej warstwy ograniczane są przez powierzchnię zewnętrzną, która zestaliła się wcześniej. W rezultacie wewnętrzna maprężeniu ściskającemu, co spowoduje, że po wystudzeniu rury pozostaną w ściance naprężenia. Można zatem postawić następujące tezy pracy.

Termodynamiczne warunki kalibrowania wpływając na stan struktury polietylenu podczas zestalania są przyczyną powstawania naprężeń technologicznych, a skutkiem generowania pola naprężeń jest orientacja składników fazowych polietylenu oraz wynikowy stan naprężeń własnych charakterystycznych dla zestalonej powłoki cylindrycznej.

Identyfikacja czynników materiałowych i technologicznych, determinujących rozwój naprężeń technologicznych, umożliwia ocenę naprężeń własnych, a przez to prognozowanie właściwości eksploatacyjnych, osiowo symetrycznych elementów konstrukcyjnych wykonanych z polietylenu.

39

Przeprowadzana przez autorów prac [7, 14, 20, 28] analiza stanu naprężeń obecnych po wystudzeniu rury nie wyjaśnia przebiegu powstawania naprężeń oraz nie wiąże ich z parametrami procesu kalibrowania i właściwościami termicznymi i mechanicznymi polimeru (polietylenu lub innych polimerów krystalicznych).

3.2. Cel pracy

Celem pracy jest modelowanie naprężeń technologicznych podczas zestalania i ocena naprężeń własnych oraz anizotropii mechanicznej polietylenu w ściance rury na podstawie wybranych właściwości mechanicznych, w szczególności wytrzymałości na rozciąganie udarowe.

Stan naprężeń w ściance wytłaczanej rury dla zadanej chwili czasu zestalania można wyznaczyć rozwiązując równanie przewodzenia ciepła, układ równań równowagi wiążących składowe główne stanu naprężeń wywołane gradientem temperatury oraz ciśnieniem formowania. Zdefiniowania wymagają warunki brzegowe, początkowe oraz funkcje właściwości termicznych i mechanicznych polimeru.

Tak postawiony problem wymaga zastosowania metod numerycznych ze względu na uwikłany układ równań, nieliniowe, zależne od temperatury i stanu naprężenia współczynniki materiałowe oraz niestacjonarne pole temperatury.

Charakter zagadnienia narzuca zastosowanie zorientowanych problemowo metod programowania.

W pracy zostaną przedstawione: własny model fizyczny procesu zestalania, równania prowadzące do wyznaczenia temperatury i naprężeń w czasie zestalania oraz wyniki symulacji z wykorzystaniem opracowanego do tego celu oprogramowania. Symulację przeprowadzono w oparciu o dane wytrzymałościowe i termiczne dla PE-HD. Zaprezentowane zostaną również wyniki badań właściwości mechanicznych próbek pobranych z różnych warstw ścianki w prostopadłych kierunkach oraz wyniki pomiarów naprężeń własnych w ściance rury.

3.3. Zakres pracy

Zakres pracy obejmuje:

- opracowanie własnego modelu fizycznego, matematycznego i numerycznego procesu kalibrowania,
- konstrukcje własne stanowisk do pomiarów wybranych właściwości termicznych i mechanicznych polimerów,
- pomiary wybranych właściwości termicznych i mechanicznych,
- opracowanie i analizę merytoryczną wyników badań oraz w szczególności:
 - konstrukcję, wykonanie i uruchomienie stanowiska do pomiaru współczynnika dyfuzyjności cieplnej,
 - konstrukcję, wykonanie i uruchomienie stanowiska do pomiaru zagłębienia,
 - konstrukcję, wykonanie i uruchomienie stanowiska do pomiarów wytrzymałości na rozciąganie udarowe.

4. Model fizyczny procesu kalibrowania

4.1. Założenia do modelu

Model matematyczny i numeryczny zostały opracowane, a dalszą analizę przeprowadzono po przyjęciu następujących założeń:

- rozkład struktury i właściwości polimeru na wejściu do kalibratora jest izotropowy i jednorodny,
- pomija się siły masowe,
- zakłada się jednostajny ruch ścianki z prędkością wytłaczania i rozważa się proces jako quasi-statyczny,
- pomija się anizotropię właściwości termicznych i sprężystych zestalającego i zestalonego polimeru,
- pomija się zmiany geometrii wywołane skurczem,
- pole temperatury oblicza się przyjmując model nieograniczonej płyty z brakiem wymiany ciepła na wewnętrznej powierzchni ścianki rury.

4.2. Model fizyczny

Analizie zostanie poddany model w postaci elementarnego pierścienia o grubości dz, promieniu wewnętrznym d i zewnętrznym b. Temperatura zewnętrzna otoczenia, które stanowi kalibrator, jest stała w czasie i wynosi T_F . Tworzywo o początkowej temperaturze T_W zestala się w temperaturze T_Z na promieniu R_Z , a grubość warstwy zestalonej wynosi e. W dowolnym punkcie leżącym na promieniu r takim, że $R_Z < r < b$, a temperatura wynosi $T(r,\tau)$, wystąpią naprężenia termiczne związane z różnicą temperatur $T(r,\tau)-T_F$. Naprężenia te powstają w warstwie zestalonej, w której temperatura jest niższa niż T_Z . Znając rozkład temperatury na przekroju ścianki



Rys. 13. Zależności geometryczne, oznaczenia temperatur (a) i naprężeń (b) w ściance rury podczas kalibrowania
Fig. 13. Geometrical relationships, signification of temperatures (a) and stresses (b) across the wall thickness of pipe in the course of calibration można wyznaczyć naprężenia dla każdego r, w którym temperatura jest mniejsza od T_z . Prócz naprężeń termicznych o składowych: obwodowej, promieniowej i wzdłużnej, podciśnienie lub nadciśnienie kalibrowania wywoła naprężenia obwodowe i promieniowe o wartości wynikającej z grubości ścianki i promienia wewnętrznego. Podstawowe zależności geometryczne i oznaczenia temperatur przyjętego modelu przedstawia rys. 13.

Oznaczenia na rysunku:

d- promień wewnętrzny rury,

b- promień zewnętrzny rury,

e- grubość warstwy zestalonej,

Rz- promień warstwy zestalanej,

r- promień warstwy elementarnej,

T_F- temperatura kalibratora,

 T_{W} - temperatura początkowa polimeru równa temperaturze wytłaczania,

Tz- temperatura zestalania polimeru,

 $T(r,\tau)$ - temperatura warstwy elementarnej o promieniu ,r' w czasie τ ,

p_p,**p**_k- podciśnienie lub ciśnienie kalibrowania,

 $\sigma_{r1,2}$ - naprężenia promieniowe: 1- termiczne, 2- podciśnienia kalibrowania,

 $\sigma_{\Theta 1,2}$ - naprężenia obwodowe: 1- termiczne, 2- podciśnienia kalibrowania,

 σ_{Z} - naprężenia wzdłużne termiczne.

5. Model matematyczny i numeryczny procesu kalibrowania

5.1. Model matematyczny pola temperatury

5.1.1. Wymiana ciepła

Zgodnie z prawem Fouriera-Kirchoffa temperaturę w dowolnym punkcie przestrzeni i chwili czasu τ opisuje równanie [25, 69, 66]:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + (\mathbf{v} \cdot \nabla)T = \frac{p_{\mathbf{v}}}{c \cdot \rho} + \frac{1}{c \cdot \rho} \left[\nabla \cdot (\lambda \nabla T) \right], \qquad (2)$$

gdzie: v- prędkość płynu,

- p_v wydajność wewnętrznych źródeł lub upustów ciepła,
- c ciepło właściwe,
- ρ gęstość,
- λ przewodność cieplna.

W przypadku gdy element układu termokinetycznego jest ciałem stałym, nie występuje w nim ruch czynnika, wobec tego v=0.

Przyjmując, że materiał jest izotropowy i jednorodny oraz ciepło właściwe, gęstość oraz przewodność nie zależą od temperatury (zagadnienie liniowe) lub uproszczenie takie jest do przyjęcia, to równanie F-K przyjmuje postać:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{p_{\nu}}{c \cdot \rho} + \frac{1}{c \cdot \rho} \left[\nabla (\lambda \nabla T) \right]$$
(3)

Jeżeli oznaczymy, że:

$$\frac{\lambda}{c \cdot \rho} = a , \qquad (4)$$

to wtedy:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{p_v}{c \cdot \rho} + a \nabla^2 T \tag{5}$$

Jeżeli obszar jest bezźródłowy $(p_{\nu}=0)$, to:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \nabla^2 T , \qquad (6)$$

gdzie: a- dyfuzyjność cieplna.

W przypadku stygnięcia lub nagrzewania ciała temperatura w dowolnym punkcie zależy od czasu i zagadnienie staje się niestacjonarne.

Nagrzewanie lub stygnięcie polimerów krystalicznych wiąże się ze zmianami fazowymi, skutkiem czego w temperaturze przemiany fazowej ciepło jest wydzielane (stygnięcie) lub pochłaniane (nagrzewanie). Do modelowania pola temperatury w wyrobach z polimerów krystalicznych wykorzystywane jest równanie F-K z wewnętrznymi źródłami ciepła, których wydajność zależy od postępu krystalizacji lub topienia [7, 42, 46, 48]. Rozwiązanie tak postawionego problemu wiąże się z koniecznością założenia niezależności od temperatury dyfuzyjności cieplnej i przewodności oraz wyznaczenia z eksperymentu stałych opisujących proces krystalizacji. Podejście takie jest celowe w analizie kinetyki krystalizacji lub topnienia, lecz proces powstawania naprężeń ma miejsce, gdy polimer ulega zestaleniu (wzrasta moduł sprężystości). Odrębne zagadnienie stanowi uwzględnienie wpływu naprężeń na proces krystalizacji, gdyż w produktach podczas chłodzenia gradient temperatury pociąga za sobą powstawanie naprężeń.

W pracy wprowadzono uproszczenie polegające na pominięciu wewnętrznych źródeł ciepła oraz jednoczesnym wyznaczeniu współczynnika dyfuzyjności cieplnej, uwzględniającym ciepło przemiany fazowej. Takie założenie znacząco upraszcza procedurę numeryczną wyznaczania rozkładu temperatury. W dalszych rozważaniach przyjęto równanie F-K w postaci równania (6).

5.1.2. Warunki brzegowe

Rozwiązanie równania F-K lub któregoś z jego szczególnych przypadków polega na wyznaczeniu funkcji temperatury od współrzędnych przestrzeni i czasu. Wyznaczenie tych funkcji nie jest możliwe bez określenia stanu w chwili początkowej oraz charakteru wymiany ciepła między rozważanym układem termokinetycznym a otoczeniem. Oba te czynniki muszą być określone jako warunki początkowe i brzegowe przy rozwiązywaniu stanów nieustalonych [25, 65, 66, 69, 72]. W procesach przetwórstwa tworzyw najczęściej występują trzy warunki brzegowe lub ich kombinacje.

Warunek pierwszego rodzaju sprowadza się do przyjęcia niezależności temperatury od czasu na powierzchni układu termokinetycznego [56]. Ma miejsce w obliczeniach: rozkładu temperatury i czasu studzenia w wypraskach wtryskiwanych, wypraskach prasowanych z tworzyw termoutwardzalnych, prasowania płyt, utwardzania ciągłego produktów z żywic utwardzalnych oraz w fazie kalibrowania rur i kształtowników w kalibratorze. Temperatura na powierzchni układu jest znana i stała.

Warunek drugiego rodzaju polega na określeniu gęstości strumienia ciepła doprowadzonego do powierzchni ograniczającej obszar termokinetyczny i ma miejsce podczas nagrzewania ciała z wykorzystaniem promieniowania (najczęściej podczerwonego).

Przepływ ciepła opisany jest prawem Stefana-Boltzmana, gdy temperatura ośrodka jest znacząco wyższa od temperatury nagrzewanego ciała. Warunek drugiego rodzaju występuje podczas nagrzewania w termoformowaniu, spawaniu wiązką światła, utwardzaniu powierzchniowym powłok lakierniczych.

Warunek trzeciego rodzaju definiuje przypadki, w których ciepło do powierzchni układu termokinetycznego dopływa przez konwekcje i promieniowanie [12]. Rozwiązanie tego zagadnienia możliwe jest pod warunkiem określenia temperatury ośrodka i współczynnika przejmowania ciepła (radiacyjnego i konwekcyjnego) przez powierzchnię na brzegu układu termokinetycznego. Warunek trzeciego rodzaju ma zastosowanie w procesie wytłaczania folii z rozdmuchem, kalandrowania, wytłaczania rur, płyt i profili w komorze chłodzącej, studzenia swobodnego wyprasek wtryskiwanych, wytwarzania włókien.

Warunek czwartego rodzaju ma miejsce na granicach stykających się elementów układu termokinetycznego, będących ciałami stałymi [59]. Istotne jest pominięcie oporu cieplnego pomiędzy stykającymi się ciałami. Warunek ten zakłada się w procesach zgrzewania goracym elementem.

W wielu procesach występują warunki mieszane, gdzie części układu znajdują się w różnych warunkach lub w poszczególnych fazach procesu przetwarzania warunki ulegają zmianie.

5.1.3. Wewnętrzne źródła ciepła

Przypadki wystąpienia wewnętrznych źródeł ciepła w procesach przetwarzania tworzyw sztucznych występują sporadycznie. Wewnetrzne źródła ciepła uwzględnia się w procesie nagrzewania pojemnościowego (zgrzewanie, suszenie utwardzanie), zgrzewania ultradźwiękowego oraz procesów chemoutwardzania (laminatów, produktów odlewanych).

Chwilowe działanie wewnętrznych źródeł lub upustów występuje w procesie ogrzewania i studzenia produktów z tworzyw krystalicznych. Jako uproszczenie można przyjąć stałe wartości ciepła właściwego, przewodności cieplnej i gęstości, lecz należy uwzględnić zależność wydajności ciepła krystalizacji od temperatury i czasu. Przy braku takiego założenia do analizy nieliniowych procesów termicznych związanych z przepływem ciepła powinny być znane funkcje współczynników materiałowych od temperatury.

5.1.4. Pole temperatury

elementarne produktów kształty Najczęściej spotykane z materiałów polimerowych, w których wyznacza się pole temperatury, to nieograniczona płyta lub nieograniczony walec. Dla rur, ze względu na niewielką grubość w stosunku do średnicy, przyjęto rozwiązanie dla nieograniczonej płyty [25, 69, 66]. Przedstawia się ono następująco:

$$T(\mathbf{x},\tau) = T_p + (T_p - T_F) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cdot \Phi(\mu_n \cdot \frac{\mathbf{x}}{\delta}) \exp\left[-(\mu_n \cdot \frac{\delta_{\nu}}{\delta})^2 \cdot Fo_{\nu}\right]$$
(7)

W równaniu tym $\mu_n = f(Bi)$ są pierwiastkami równania:

$$ctg\mu = \frac{\mu}{Bi},\tag{8}$$

gdzie: **Bi=** $\alpha/(\delta^*\lambda)$, (kryterium Biota).

Przy założeniu, że $\alpha \rightarrow \infty$, czyli $Bi \rightarrow \infty$ (w warunkach rzeczywistych wartość współczynnika konwekcji a wynosi od 1500 do 12000, [12]), warunek brzegowy trzeciego rodzaju przechodzi w warunek pierwszego rodzaju i wtedy temperatura nieskończonego odbiornika (lub źródła) ciepła równa jest T_F .

W takim szczególnym przypadku powyższe równanie przyjmuje postać:

(9

Pozostałe składniki wzoru (6) wynoszą:

$$A_n$$
:

dla nieograniczonej płyty o grubości 2δ:

$$\frac{2\sin\mu}{\mu + \sin\mu_n\cos\mu_n} \tag{10}$$

Składnik $\Phi(\mu_n \frac{x}{\delta})$ jest równy:

$$\cos(\mu_n \frac{x}{\delta}) \tag{11}$$

Pozostałe wielkości oznaczają:

liczba Fouriera: $Fo = a \tau / \delta_V^2$ oraz:

 $\delta_{v} = \delta$ dla nieskończonej płyty.

Rozwiązanie dla nieograniczonej płyty o grubości 'e' po podstawieniu odpowiednich wartości do wzoru (7) przedstawia się następująco:

$$T(x,\tau) = T_p + \frac{4}{\pi} (T_p - T_F) \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{e} \exp(-\frac{a(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{e^2}) \right]$$
(12)

Dla tworzyw krystalicznych dyfuzyjność cieplna nie jest stała, szczególnie w otoczeniu temperatury krystalizacji. Dzieląc rozpatrywany obszar na warstwy elementarne, można założyć stałą wartość współczynnika dyfuzyjności cieplnej w danej warstwie i obliczyć temperaturę rozwiązując układ równań metodą numeryczną, jeżeli znana jest postać funkcji a=f(T).

5.1.5. Ciepło właściwe

Rzeczywista właściwa pojemność cieplna (ciepło właściwe) zależy od rodzaju struktury nadcząsteczkowej polimeru. Dla polimerów amorficznych zmiany ciepła właściwego od temperatury są niewielkie i nie stanowią istotnego ograniczenia w obliczeniach numerycznych rozkładu temperatury w elementach płaskich lub walcowych [44, 64, 72].

W polimerach krystalicznych w temperaturze topnienia następuje przemiana strukturalna i zmiany ciepła właściwego są bardzo silne (rys. 14).



Rys. 14. Zależność ciepła właściwego od temperatury PE-HD, [31] Fig. 14. Relation specific heat and temperature acc. to [31] for PE-HD

Aproksymowanie eksperymentalnej zależności zmian ciepła właściwego od temperatury wymaga odpowiedniego wyboru funkcji aproksymującej. Funkcja musi być ciągła w całym przedziale temperatur, a w temperaturze topnienia przyjmować skończone wartości ciepła właściwego, natomiast nachylenie obu zboczy decyduje o zbieżności procedury iteracyjnej.

Trudności w doborze funkcji spowodowały, że częściej korzysta się ze zmian entalpii od temperatury (rys. 15), [44] lub uwzględnia w równaniu F-K wewnętrzne źródła (lub upusty) [48].





5.1.6. Przewodność cieplna

Polimery należą do złych przewodników ciepła. Zależność współczynnika przewodzenia ciepła od temperatury, rodzaju polimeru i jego orientacji jest wyczerpująco przedstawiona w wielu pracach [13, 17, 21, 22, 46, 48]. W procesach wymiany ciepła przewodność odgrywa zasadniczą rolę w powstawaniu gradientu temperatury podczas nagrzewania i studzenia. Jako czynnik w liczbie Biota

wpływa na klasyfikację układu termokinetycznego termicznie 'drobnego' lub 'grubego'. Drobny to taki, w którym zakłada się równomierny rozkład temperatury wewnątrz ciała.

Zależność zmian współczynnika przewodzenia ciepła od temperatury dla PE-HD przedstawia rys. 16.





5.1.7. Dyfuzyjność cieplna

Rozwiązanie równania F-K metodami numerycznymi, z uwzględnieniem wewnętrznych źródeł ciepła lub ich pominięciem, wymaga znajomości prezentowanych zależności współczynników termicznych od temperatury. W pracy podjęto pomiary współczynnika dyfuzyjności cieplnej, który ujmuje zależności wszystkich trzech współczynników termicznych.

Dyfuzyjność cieplna (współczynnik wyrównywania temperatury) jest definiowana zgodnie ze wzorem (4), a jej mianem jest m^2/s .

Wyraża 'efektywną' prędkość wyrównywania temperatury wewnątrz układu termokinetycznego. W zagadnieniach liniowych jest niezależna od temperatury. W polimerach krystalicznych ze względu na silną zależność ciepła właściwego, przewodności cieplnej i gęstości od temperatury (rys. 14, rys. 16, rys. 26) założenie takie jest dużym uproszczeniem. W pracy podjęto badania w celu wyznaczenia zależności współczynnika dyfuzyjności cieplnej od temperatury dla PE-HD wg metody zaproponowanej w [22].

5.1.8. Pomiar współczynnika dyfuzyjności cieplnej

Do określenia współczynnika dyfuzyjności cieplnej wykorzystano przypadek równania F-K we współrzędnych walcowych (bez wewnętrznych źródeł ciepła), który przedstawia się następująco:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right)$$
(13)

Przy założeniu, że nagrzewanie odbywa się ze stałą szybkością 'v', a wsad jest drobny (Bi<0.5, warunki nagrzewania quasistatyczne):

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \nu , \qquad (14)$$

równanie (12) przekształca się do postaci:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{v}{r}$$
(15)

Przy warunkach brzegowych: $T=T_A \text{ dla } r=R$ oraz $T=T_B \text{ dla } r=0$,

rozwiązanie równania (15) ma postać:

$$T_{A} - T_{B} = \Delta T_{1} = \frac{\nu}{a} \frac{R^{2}}{4} \left(1 - \frac{r^{2}}{R^{2}} \right)$$
(16)

Dla **r=0** po przekształceniu otrzymujemy:

$$a = \frac{R^2}{4} \frac{v}{\Delta T_1} \tag{17}$$

Umożliwia to pomiar dyfuzyjności cieplnej na podstawie pomiaru różnicy temperatur pomiędzy powierzchnią zewnętrzną a środkiem próbki.

5.1.9. Stanowisko badawcze

Schemat stanowiska do wyznaczenia wartości współczynnika dyfuzyjności cieplnej przedstawiają rysunki (rys. 17 i rys. 18). Obliczenia wykonano na podstawie wzoru (17). Szybkość nagrzewania wynosiła 0.027 K/s.



Rys. 17. Schemat stanowiska do pomiaru współczynnika dyfuzyjności cieplnej

Fig. 17. Scheme of station for measuring heat diffusivity coefficient



 1- stopione tworzywo
 2- izolacja termiczna
 3- cylinder grzejny
 4- tłok z obciążnikiem
 5- termopara centralna
 6- termopara zewnętrzna
 7- płaszcz grzejny

Rys. 18. Schemat konstrukcji cylindra pomiarowego Fig. 18. Scheme of measuring cylinder construction

5.1.9.1. Wzorcowanie termopar

Wzorcowanie termopar przeprowadzono z wykorzystaniem termometru wzorcowego. Do pomiarów wykorzystano trzy termopary o najlepszej liniowości i zbliżonej czułości. Wartości współczynników prostych aproksymujących dla mierzonych termopar przedstawia tab.1.

Tabela 1

| Wyniki | wzorco | wania t | ermopa | r pomiarow | ych. |
|--------|---------|---------|---------|------------|------|
| Współc | zynniki | prostyc | h aprok | symującyc | h |

| Nr termopary | a | b | R | Odch. stand. |
|--------------|----------|--------------------|---------|--------------|
| | mV | mV/ ⁰ C | 1 | mV |
| 1* | -0,18189 | 0,04226 | 0,99996 | 0,02398 |
| 2* | -0,21189 | 0,04154 | 0,99996 | 0,02654 |
| 3 | -0,46395 | 0,04301 | 0,99901 | 0,12493 |
| 4 | -0,33081 | 0,04273 | 0,99913 | 0,111 |
| 5* | -0,17172 | 0,04175 | 0,99995 | 0,02528 |

*) termopary wykorzystane do pomiarów

5.1.10. Wyniki badań dyfuzyjności cieplnej PE-HD

Wyniki pomiarów różnic temperatur i obliczonego współczynnika dyfuzyjności cieplnej przedstawia tab. 2 i rys. 19. Pierwszy pomiar przeprowadzono dla granulatu. Po ochłodzeniu cylindra pomiarowego wykonano drugi pomiar, oznaczony jako 'po stopieniu'.

Tabela 2

Wyniki pomiarów dyfuzyjności cieplnej granulatu i po stopieniu PE-HD (HOSTALEN GC 6270) w zależności od

| Granulat | | | Po stopieniu | | | |
|---------------------|--------------------|------------------------|---------------------|--------------------|------------------------|--|
| T [⁰ C] | $\Delta T [^{0}C]$ | a [mm ² /s] | T [⁰ C] | $\Delta T [^{0}C]$ | a [mm ² /s] | |
| 45 | 3,5 | 0,12036 | 52,5 | 2,8 | 0,15045 | |
| 52,5 | 3,6 | 0,11702 | 60 | 2,7 | 0,15603 | |
| 60 | 3,7 | 0,11386 | 67,5 | 2,8 | 0,15045 | |
| 67,5 | 3,8 | 0,11086 | 75 | 2,8 | 0,15045 | |
| 75 | 4 | 0,10532 | 82,5 | 2,9 | 0,14526 | |
| 82,5 | 4,2 | 0,1003 | 90 | 3,1 | 0,13589 | |
| 90 | 4,3 | 0,09797 | 97,5 | 3,1 | 0,13589 | |
| 97,5 | 4,6 | 0,09158 | 105 | 3,6 | 0,11702 | |
| 105 | 4,6 | 0,09158 | 112,5 | 4,5 | 0,09362 | |
| 112,5 | 6,3 | 0,06687 | 118 | 5,3 | 0,07948 | |
| 115 | 6,4 | 0,06582 | 120 | 6,7 | 0,06288 | |
| 118 | 7,5 | 0,05617 | 123 | 8 | 0,05266 | |
| 120 | 9 | 0,04681 | 126 | 9,8 | 0,04299 | |
| 123 | 10,1 | 0,04171 | 129 | 10,9 | 0,03865 | |
| 126 | 11,6 | 0,03632 | 132 | 12,7 | 0,03317 | |
| 129 | 14,3 | 0,02946 | 134 | 15,9 | 0,02649 | |
| 132 | 15,8 | 0,02666 | 135 | 16,6 | 0,02538 | |
| 135 | 13,2 | 0,03191 | 136 | 15,3 | 0,02753 | |
| 138 | 11,6 | 0,03632 | 138 | 10,2 | 0,0413 | |
| 139 | 7 | 0,06018 | 139 | 6,1 | 0,06906 | |
| 140 | 5,2 | 0,08101 | 140 | 4,6 | 0,09158 | |
| 141 | 4,5 | 0,09362 | 142,5 | 3,6 | 0,11702 | |
| 144 | 3,6 | 0,11702 | 150 | 3,3 | 0,12766 | |
| 147 | 3,4 | 0,1239 | 157,5 | 3,3 | 0,12766 | |
| 150 | 3,4 | 0,1239 | 165 | 3,4 | 0,1239 | |
| 153 | 2,8 | 0,15045 | 172,5 | 3,4 | 0,1239 | |
| 157,5 | 2,7 | 0,15603 | 180 | 4,4 | 0,12343 | |
| 165 | 2,9 | 0,14526 | | | | |
| 172.5 | 3.4 | 0,1239 | | | | |





Charakter zmian dyfuzyjności cieplnej jest typowy dla polimerów krystalicznych. Silne załamanie krzywej związane jest z przemianą fazową. Temperaturę topnienia można ocenić na około 135^oC, przy czym proces topnienia rozpoczyna się od około 110^oC, a kończy w temperaturze 145^oC. Różnice pomiędzy krzywymi dla granulatu i po stopnieniu wynikają z obecności pęcherzyków powietrza pomiędzy granulkami. Proces topnienia granulatu rozpoczyna się w temperaturze około 100^oC (krzywe granulatu i po stopnieniu zbiegają się).

Współczynnik dyfuzyjności cieplnej w funkcji temperatury otrzymano podczas ogrzewania próbki, a zatem zależność przedstawia proces topnienia. Podczas chłodzenia, początek procesu zestalania rozpoczyna się w niższej temperaturze, którą wyznaczono z badań DSC. Rysunek 20 przedstawia wyniki pomiarów DSC próbek polietylenu o podobnej gęstości przy szybkościach: nagrzewania 10^{0} C/min i chłodzenia 5, 10 i 20^{0} C/s.





Z pomiarów wynika, że w zależności od szybkości chłodzenia zestalanie rozpoczyna się w temperaturze 118 do 114⁰C. Dobierając współczynniki funkcji aproksymującej uwzględniono przesunięcie temperatury zestalania w stosunku do temperatury topnienia.

5.1.11. Funkcja aproksymująca

W celu wykorzystania wyników przeprowadzonych badań do obliczeń numerycznych aproksymowano je odpowiednio dobraną funkcją. Jako najlepsze przybliżenie wyników pomiarów przyjęto funkcję w postaci:

$$y = A_{\min} + \frac{A1 - A_{\min}}{1 + 10^{((x-x_1) + h_1)}} + \frac{A2 - A_{\min}}{1 + 10^{((x_2 - x_1) + h_2)}},$$
 (18)

gdzie: A1, A2- asymptoty górne,

Amin- odcięta dolnego minimum,

x1, x2- rzędna zbocza przedniego i tylnego,

h1, h2- zakrzywienie przednie i tylne.

Wykres funkcji aproksymującej wyniki pomiarów przedstawia rys. 21.



- Rys. 21. Wykres funkcji aproksymującej dyfuzyjność cieplną PE-HD podczas nagrzewania
- Fig. 21. Diagram of function approximating heat diffusivity at heating of PE-HD melt on temperature

Po uwzględnieniu temperatury zestalania otrzymano wartości współczynników:

$$A_{min}=0.006,$$

 $A1=0.150,$
 $A2=0.123,$
 $x1=93,$
 $x2=110,$
 $h1=0.04,$
 $h2=0.085.$

Wykres zmodyfikowanej wartości współczynnika dyfuzyjności cieplnej przedstawia rys. 22.



- Rys. 22. Zmodyfikowany wykres funkcji aproksymującej zależność dyfuzyjności cieplnej od temperatury podczas chłodzeniu stopionego PE-HD
- Fig. 22. Modified diagram of function approximating relation between heat diffusivity and temperature at cooling of PE-HD melt

5.1.12. Weryfikacja funkcji aproksymującej

W celu weryfikacji funkcji aproksymującej przeprowadzono pomiary zmian temperatury w środku płyty o grubości 8 mm z PE-HD i porównano z wynikami modelowania numerycznego. Próbkę o wymiarach 70x70 mm nagrzano do temperatury 150° C i chłodzono w wodzie o temperaturze 20° C. Temperaturę zmierzono termoparą o grubości 0,5 mm.

Wyniki pomiarów i krzywą z symulacji numerycznej przedstawia rys. 23.



- Rys. 23. Zmiany temperatury od czasu w środku płyty z PE-HD. Wyniki pomiarów i symulacji numerycznej
- Fig. 23. Changes of temperature inside plate. Results from measurements and numerical simulation

Na podstawie otrzymanych wykresów można stwierdzić zadowalająca zgodność wyników modelowania i pomiarów co upoważnia do przyjęcia funkcji aproksymującej do modelowania temperatury.

5.2. Model matematyczny rozkładu naprężeń

5.2.1. Naprężenia termiczne

W przypadku różnicy temperatur na zewnętrznej i wewnętrznej pobocznicy rury grubościennej

$$\Delta T = T_b - T_d \tag{19}$$

pojawia się w ściance pole odkształceń i naprężeń termicznych. Dla logarytmicznego rozkładu temperatury, wynikającego z przewodzenia ciepła przez ściankę, temperaturę określa wzór [73, 80]:

$$T(r) = \Delta T \frac{\ln \rho}{\ln k}, \qquad (20)$$

gdzie: $\rho=b/r$, k=b/R_z,

a naprężenia termiczne wynoszą zgodnie ze wzorami:

-promieniowe:

$$\boldsymbol{\sigma}_{r} = \frac{\boldsymbol{E}_{T} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{T} \cdot \Delta T}{2(1-\nu)} \left[\frac{\ln \rho}{\ln k} + \frac{1}{k^{2}-1} (1-\rho^{2}) \right], \quad (21)$$

-obwodowe:

$$\boldsymbol{\sigma}_{\Theta} = \frac{\boldsymbol{E}_{T} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{T} \cdot \Delta \boldsymbol{T}}{2(1-\boldsymbol{\nu})} \left[\frac{1-\ln \boldsymbol{\rho}}{\ln \boldsymbol{k}} - \frac{1}{\boldsymbol{k}^{2}-1} (1+\boldsymbol{\rho}^{2}) \right], \qquad (22)$$

-wzdłużne:

$$\boldsymbol{\sigma}_{r} = \frac{\boldsymbol{E}_{T} \cdot \boldsymbol{\alpha}_{T} \cdot \Delta \boldsymbol{T}}{2(1-\nu)} \left[\frac{1-2\ln\rho}{\ln \boldsymbol{k}} - \frac{2}{\boldsymbol{k}^{2}-1} \right], \quad (23)$$

gdzie: E_T - moduł sprężystości lub $E_T/2(1-\nu)=G$ oraz α_T –współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej.

Zmieniająca się grubość warstwy zestalonej czyni z promienia R_z zmienną zależą od czasu studzenia. Wymaga to obliczania naprężeń dla każdej z zestalonych warstw w postępujących krokach czasu studzenia.

Rozwiązania równań 21 do 23 otrzymano przy założeniu niezależności modułu sprężystości, liczby Poissona i współczynnika rozszerzalności cieplnej od temperatury [73]. W modelu numerycznym zakłada się stałą wartość współczynników materiałowych w warstwie elementarnej.

5.2.2. Naprężenia formowania

Naprężenia formowania powstają w wyniku podciśnienia w kalibratorze lub nadciśnienia wewnątrz kalibrowanej rury i są konieczne, aby wywołać ścisłe przyleganie powierzchni zewnętrznej rury do ścianki kalibratora (spełnienie warunków brzegowych I rodzaju). Naprężenia obwodowe i promieniowe można wyliczyć ze wzoru [80]:

$$\boldsymbol{\sigma}_{\Theta,\boldsymbol{r}} = \frac{\boldsymbol{p} \cdot \boldsymbol{d}^2}{\boldsymbol{b}^2 - \boldsymbol{d}^2} \left[1 \pm \left(\frac{\boldsymbol{b}}{\boldsymbol{r}}\right)^2 \right]$$
(24)

5.2.3. Funkcja aproksymująca moduł G

Na podstawie danych dostępnych [26] i przedstawionych na rys. 24) moduł G aproksymowano funkcją:

$$G = G0 + A1exp(-T/B1) + A2exp(-T/B2)$$
(25)



Rys. 24. Zależność modułu G od temperatury dla PE-HD, [26] Fig. 24. Relation between G module and temperature acc. to [26] for PE-HD

Wartości współczynników funkcji aproksymującej wynoszą odpowiednio:

5.2.4. Funkcja aproksymująca współczynnik Poissona

Na podstawie danych dostępnych [26] i przedstawionych na rys. 25 współczynnik Poissona aproksymowano funkcją:

$$v = v\theta + Aexp(-T/B) \tag{26}$$

Wartości współczynników funkcji aproksymującej wynoszą odpowiednio:

v0=0,53279 *A*=-0,19611 *B*=86,79634 100



- Rys. 25. Zależność współczynnika Poissona PE-HD od temperatury [26]
- Fig. 25. Relation between Poisson's ration and temperature acc. to [26] for PE-HD

5.2.5. Gęstość (objętość właściwa)

Zmiany gęstości wywołane zmianami temperatury związane są z rozszerzalnością termiczną polimeru i zależność tę można przedstawić w postaci:

$$\rho(t) = \frac{\rho(T_0)}{1 - \beta(T - T_0)}$$
(27)

lub:

 $V(T) = V_0 (1 + \beta \Delta T), \qquad 27a$

gdzie: β - współczynnik objętościowej rozszerzalności cieplnej.

Współczynnik β można wyrazić jako:

$$\beta = \frac{1}{v_0} \cdot \frac{(dv)}{(dT)_P}$$
(28)

W celu obliczenia współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej ' α_T ' korzysta się z przybliżonej zależności:

 $\boldsymbol{\beta} = 3 \cdot \boldsymbol{\alpha}_T \tag{29}$

Dla polimerów amorficznych w obliczeniach jako wystarczające przybliżenie przyjmuje się stałą wartość współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej. Dla polimerów krystalicznych współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej znacznie silniej zależy od temperatury (rys. 26) i założenie jego stałej wartości w zakresie od temperatury otoczenia do temperatury przetwórstwa obarczone jest znacznym błędem [72].



Rys. 26. Zależność objętości właściwej od temperatury PE-HD [26, 31, 55]

Fig. 26. Relation between specific volume and temperature of PE-HD acc. to [26, 31, 54] for PE-HD

Natomiast korzystanie ze wzoru (28) nie jest możliwe ze względu na ostrze funkcji w temperaturze przemiany fazowej. Do obliczeń numerycznych przyjęto stałą wartość β jak dla stopu, wprowadzając jednocześnie korektę temperatury, aby otrzymać objętość właściwą w temperaturach poniżej temperatury topnienia.
5.2.6. Funkcja aproksymująca współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej

Zasada korekty temperatury umożliwia wykorzystanie zależności objętości właściwej od temperatury dla danego polimeru do wyznaczenia współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej [31]. W temperaturach poniżej temperatury topnienia objętość właściwą można obliczyć wg wzoru (27a) wprowadzając korektę o wartości ΔT w stosunku do prostej o stałej wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej (prosta odniesienia). Różnicę temperatur obliczano z wartości funkcji aproksymującej objętość właściwą poniżej temperatury topnienia na podstawie danych [31]. Prosta odniesienia wyznaczona została z odcinka objętości właściwej powyżej temperatury topnienia. Zasadę obliczania korekty temperatury przedstawia rys. 27.





Przebieg zmian objętości właściwej od temperatury poniżej temperatury zestalania przedstawia rys. 28.

Przebieg zmian aproksymowano funkcją:

V=V0+Aexp(T/B)

o współczynnikach odpowiednio:

V0=1.03313 *A*=0.01104 *B*=45.43519



Rys. 28. Zależność objętości właściwej od temperatury PE-HD poniżej temperatury zestalania
Fig. 28. Relation between specific volume and temperature for PE-HD below solidification temperature

5.3. Algorytm i oprogramowanie modelu numerycznego

Na podstawie modeli matematycznych skonstruowano model numeryczny. Program składa się z czterech podstawowych bloków: deklaracji zmiennych i stałych modelu, procedury obliczania rozkładu temperatury przy zadanych wartościach geometrycznych i temperaturowych, procedury obliczania naprężeń wyznaczonego rozkładu

(30)



Rys. 29. Schemat blokowy algorytmu numerycznego Fig. 29. Block diagram of numerical algorithm temperatury oraz zapisu wyników. Wyniki obliczeń zapisywane są w formatach rozpoznawalnych przez specjalistyczne programy graficzne w celu ich wizualizacji.

Deklarowane są: średnica zewnętrzna i wewnętrzna, temperatura wytłaczania, kalibrowania i końcowa studzenia, podciśnienie kalibrowania oraz liczba podziałów grubości ścianki. Krok czasu przyjęty w obliczeniach numerycznych wynosi jedną sekundę.

Schemat blokowy algorytmu modelu numerycznego przedstawia rys. 29.

Oprogramowanie napisano w języku Pascal. Kod źródłowy programu zamieszczono w dodatku A.

6. Wyniki badań

6.1. Wyniki modelowania temperatury

Zaprezentowane wykresy (rys. 30 do rys. 41) przedstawiają wyniki symulacji dla rury o średnicy zewnętrznej 160 mm i grubości ścianki 15 mm, temperatury wytłaczania 200°C, temperatury kalibratora 20°C, temperatury końcowej 30°C przy liczbie podziałów ścianki na 100 części. Przeprowadzono również symulacje przy innych danych (średnice rur od 100 do 400 mm i różne grubości ścianek). Parametry temperaturowe przyjęto takie, jakie stosowane są najczęściej przy wytłaczaniu rur z PE-HD.



- Rys. 30. Zależność temperatury na przekroju ścianki rury od czasu studzenia
- Fig. 30. Temperature as function of time and wall thickness in the course of cooling

Zróżnicowana jest także prędkość chłodzenia na różnych głębokościach ścianki. Może być to powodem zróżnicowania zawartości fazy krystalicznej oraz właściwości mechanicznych.



Rys. 31. Wykres warstwicowy rozkładu temperatury na grubości ścianki rury w zależności od czasu studzenia
Fig. 31. Contour line diagram of temperature profile in pipe wall thickness in relation to cooling time

Wyniki symulacji temperatury przedstawia w formie wykresu przestrzennego (rys. 30), w formie warstwic (rys. 31) oraz temperatury na głębokościach 3,6,9,12 i 15 mm (rys. 32).

Dla zadanych wartości temperatur i grubości ścianki temperatura końcowa (30^oC) osiągana jest po czasie około 2200 s (rys. 32). Charakter zmian temperatury zależy od odległości od powierzchni wymiany ciepła. Duże prędkości studzenia warstw zewnętrznych ograniczają wydzielanie ciepła krystalizacji i związany z nim wzrost temperatury jest niewielki. Na głębokości około 3 mm można zauważyć wydzielanie ciepła krystalizacji i wraz ze wzrostem odległości od powierzchni odbioru ciepła wydzielanie ciepła krystalizacji wzrasta. Na wewnętrznej ściance wydzielanie ciepła powoduje podwyższenie temperatury o około 5⁰C.





Fig. 32. Temperature at depths of 3, 6, 9, 12 and 15 mm from surface of pipe outside wall

6.2. Wyniki modelowania naprężeń

Wyniki symulacji naprężeń obwodowych, wzdłużnych i promieniowych w formie wykresu przestrzennego i warstwicowego przedstawiają rysunki: 33 do 38.

6.2.1. Naprężenia obwodowe



Rys. 33. Zależność naprężenia obwodowego na grubości ścianki rury od czasu studzenia

Fig. 33. Circumferencial stresses as function of cooling time and wall thickness



- Rys. 34. Wykres warstwicowy zależności naprężenia obwodowego na grubości ścianki rury od czasu studzenia
- Fig. 34. Contour line diagram of relation between circumferential stress in pipe wall thickness and slow cooling time

6.2.2. Naprężenia promieniowe



- Rys. 35. Zależność naprężenia promieniowego na grubości ścianki rury od czasu studzenia
- Fig. 35. Radial stresses as function of cooling time and wall thickness



- Rys. 36. Wykres warstwicowy naprężenia promieniowego na grubości ścianki rury od czasu studzenia
- Fig. 36. Contour line diagram of radial stress in pipe wall thickness in relation to cooling time

6.2.3. Naprężenia wzdłużne



- Rys. 37. Naprężenia wzdłużne na grubości ścianki rury w zależności od czasu studzenia
- Fig. 37. Longitudinal stresses as function of cooling time and wall thickness





Fig. 38. Contour line diagram of longitudinal stress in pipe wall thickness in relation to cooling time

6.2.4. Omówienie wyników modelowania naprężeń

Okres do osiągnięcia temperatury otoczenia można podzielić umownie na trzy fazy. Pierwsza faza, trwająca kilka pierwszych sekund, charakteryzuje się silną zmianą naprężeń. W zestalonej warstwie o grubości dziesiątej części milimetra naprężenia obwodowe rozciągające wywołane podciśnieniem formowania osiągają wartość ponad 15 MPa (rys. 33).

Wzrost grubości warstwy zestalonej pociąga za sobą pojawienie się naprężeń termicznych, skutkiem czego następuje zmiana znaku i wartości naprężeń obwodowych oraz wystąpienie naprężeń wzdłużnych ściskających. Po upływie kilkunastu sekund naprężenia ściskające obwodowe i wzdłużne stabilizują się wynosząc odpowiednio około 14 MPa i 15 MPa i postępuje dalsze przemieszczanie w głąb ścianki frontu zestalania (faza druga), na którym powstają naprężenia obwodowe rozciągające o wartości około 2.5 MPa przy naprężeniach wzdłużnych około –0,05 MPa i promieniowych około –0,1 MPa (rys. 35, rys. 37).

Dla wybranych, charakterystycznych czasów każdej z faz przedstawiono dodatkowo wykresy naprężeń i temperatury na przekroju ścianki (rys. 39 do rys. 41).

Na rysunku (rys. 39) wykresy naprężeń przedstawiono wraz z wykresem temperatury. Naprężenia obwodowe są rozciągające do temperatury około 50°C. Poniżej tej temperatury następuje zmiana znaku i stają się ściskające. Zatem przez cały okres zestalania i formowania struktury panują naprężenia rozciągające. Taki stan trwa do osiągnięcia przez wewnętrzną ściankę temperatury początku zestalania (około 120°C i około 1200 sekunda studzenia). Po tym czasie (faza trzecia) naprężenia rozciągające obwodowe i wzdłużne zaczynają rosnąć aż do uzyskania temperatury otoczenia osiągając wartość ok. 12.5 MPa na powierzchni ścianki wewnętrznej. Na powierzchni ścianki zewnętrznej naprężenia ściskające wynoszą około 13 MPa. Naprężenia promieniowe w środkowych warstwach ścianki osiagają wartość około 0,6 MPa (rys. 41).

Na wszystkich wykresach warstwicowych po czasie studzenia niespełna 500 s widoczne jest opóźnienie zestalania wywołane wydzielaniem ciepła krystalizacji. Wyraźny wpływ opóźnienia zestalania na przebieg naprężeń występuje na głębokości od 10 do 50% grubości ścianki licząc od warstwy zewnętrznej.

Można domniemać, że w połączeniu z optymalną prędkością zarodkowania, niską lepkością stopu i jednoosiowym (obwodowym) stanem naprężenia, makrocząsteczki będą miały ułatwioną możliwość przemieszczania się, w związku z czym warunki tworzenia struktur krystalicznych będą bardziej korzystne aniżeli w pozostałych warstwach ścianki rury.



- Rys. 39. Zależność naprężenia obwodowego, wzdłużnego i temperatury na grubości ścianki rury po upływie 1 s czasu studzenia. '0' - powierzchnia zewnętrzna
- Fig. 39. Circumferencial, longitudinal stresses and temperature after 1 s as a function of wall thickness, 0 outer wall

Skutkiem takiego stanu naprężeń i warunków termicznych chłodzenia zróżnicowane powinny być również właściwości wytrzymałościowe. Próbki pobrane z kierunku obwodowego i równoległego mogą różnić się wydłużeniem do zerwania, gdyż na wydłużalność polimeru w zasadniczym stopniu wpływa liczba powiązań pomiędzy lamelami. Duża liczba makrocząsteczek łącząca obszary krystaliczne umożliwia przejęcie przez te obszary

odkształcenia, co w efekcie prowadzi do znacznego wydłużenia i umacniania się próbki podczas rozciągania.



Rys. 40. Zależność naprężenia obwodowego, wzdłużnego, promieniowego i temperatury na grubości ścianki rury po upływie 50 s czasu studzenia. '0' - powierzchnia zewnętrzna
Fig. 40. Circumferencial, longitudinal radial stresses and temperature after 50 s as a function of wall thickness, 0 - outer wall

Mała liczba powiązań to w efekcie małe wydłużenie i skrócenie fazy umocnienia. Wolne studzenie umożliwi powstanie struktury o rozwiniętych sferolitach i słabej orientacji wzdłużnej (bardzo małe naprężenia wzdłużne) oraz silnej orientacji obwodowej. Wraz z wydłużeniem czasu studzenia procesy te będą się nasilały prowadząc do wytworzenia sferolitów powiązanych w znikomym stopniu. Sytuację taką można sugerować w trzeciej fazie w wewnętrznej warstwie ścianki rury, w której dodatkowo wytworzone zostaną silne naprężenia rozciągające. W takiej, poddanej naprężeniom, strukturze pęknięcia będą przebiegały na granicy faz, a jakiekolwiek wady powierzchni przyczynią się do inicjacji i dalszego ich rozprzestrzeniania.



- Rys. 41. Zależność naprężenia obwodowego, wzdłużnego i promieniowego na grubości ścianki po wystudzeniu rury,
 - '0' powierzchnia zewnętrzna
- Fig. 41. Circumferencial, longitudinal and radial stresses after the cooling time as a function of wall thickness, 0 outer wall

6.3. Weryfikacja wyników modelowania naprężeń

Pomiary odkształceń i oceny naprężeń własnych przeprowadzono zgodnie z metodą zaprezentowaną w pracy [20]. Do badań wykorzystano rurę o średnicy 90 mm i grubości ścianki 8,2 mm oznaczoną: PE 80 MFR-010 90X8,2 SDR11. Badania przeprowadzono po czasie około 90 dni po wytłoczeniu rury.

Z odcinków rury wytoczono trzy komplety pierścieni do badań. Widok pierścieni przedstawia rys. 42.



- Rys. 42. Odkształcenie warstwy zewnętrznej (lewe zdjęcie) i wewnętrznej (prawe zdjęcie), środkowe zdjęcie - pierścień oryginalny
- Fig. 42. Strain of outer (left photo) and inner (right photo) layers, photo in the middle original ring



Rys. 43. Odkształcenia pierścieni zewnętrznych i wewnętrznych, 0 - ścianka zewnętrzna Fig. 43. Strains of outer and inner rings, 0 - outer wall

Wyniki pomiarów odkształceń pierścieni zewnętrznych i wewnętrznych przedstawia rys. 43.

Aby ocenić wartości odpowiednich naprężeń (rozciągających lub ściskających), konieczna jest znajomość odpowiednich modułów relaksacji - rozciągania i ściskania. Zaprezentowane w pracy [20] obliczenia naprężeń oparto na module relaksacji wyznaczonym z próby rozciągania, co jest równoznaczne z przyjęciem, że relaksacja przy rozciąganiu i ściskaniu ma ten sam przebieg. W dalszej części pracy przeprowadzono badania relaksacji naprężeń z próby rozciągania i ściskania.

6.3.1. Pomiary relaksacji naprężeń

Po osiągnięciu przez ściankę rury temperatury otoczenia naprężenia maleją na skutek procesu relaksacji. Znając zależność naprężeń od czasu przy stałym odkształceniu z próby relaksacji można określić naprężenia dla dowolnej chwili czasu. Pomiary relaksacji przy ściskaniu i rozciąganiu wykonano mierząc zmiany siły w funkcji czasu przy stałym odkształceniu. Naprężenia ustalono tak, aby odpowiadały w przybliżeniu wartościom otrzymanym z symulacji. Wyniki pomiarów przedstawia rys. 42.



- Rys. 44. Zależność naprężeń ściskających i rozciągających od czasu w próbie relaksacji
- Fig. 44. Relation between compressive and tensile stresses and time in relaxation test

Przebieg zmian naprężeń dla ściskania i rozciągania istotnie się różni. Naprężenia ściskające maleją znacznie wolniej niż naprężenia rozciągające. Wyjaśnia to wyniki pomiarów, w których zarejestrowano znacznie większe odkształcenia w warstwach zewnętrznych (ściskanie). Ze względu na to, że żaden z prostych modeli reologicznych [74, 75] nie przybliżał wyników badań z wystarczająca dokładnością, naprężenia aproksymowano funkcją:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}_0 + \boldsymbol{B} \mathbf{1} \cdot (\log \tau) + \boldsymbol{B} \mathbf{2} \cdot (\log \tau)^2 + \boldsymbol{B} \mathbf{3} \cdot (\log \tau)^3, \qquad (31)$$

gdzie: τ - czas relaksacji naprężeń [min].

Wartości współczynników B1 do B3 przedstawia tab. 3.

Tabela 3

Współczynniki równań aproksymujących krzywe relaksacji

| Naprężenia | | Współczynniki równania | | | | | |
|-----------------|----------------|------------------------|-------|--------|------|-------|--|
| (krzywa) | σ ₀ | B1 | B2 | B3 | n*) | R*) | |
| Ściskanie(D) | 11,20 | 1,947 | 0,166 | 0,0908 | 1015 | 0,999 | |
| Rozciąganie (H) | 12,62 | 1,083 | 0,213 | 0,0401 | 883 | 0,996 | |
| Ściskanie (F) | 7,197 | 1,336 | 0,055 | 0,0481 | 849 | 0,999 | |
| Rozciąganie (B) | 8,899 | 0,565 | 0,137 | 0,0201 | 1044 | 0,998 | |

*) n - liczba pomiarów, R- współczynnik korelacji.

Zakres adekwatności funkcji obejmuje czas od 0,05 do 10³ min.

Współczynniki korelacji krzywych aproksymujących upoważniają do prognozowania naprężeń tylko do następnej dekady czasu, tj. 10⁴ min (do 7 dni).

W publikacji [20] obliczono naprężenia na ściance wewnętrznej i zewnętrznej przyjmując odpowiednie wartości modułu relaksacji. Do obliczenia naprężenia na wewnętrznej powierzchni ścianki badanej rury wykorzystano prezentowaną w pracy [20] zależność modułu relaksacji od czasu i odkształcenia. Zmierzone w badaniach odkształcenie wynosiło 0,5%, co po upływie 90 dni świadczy o obecności naprężenia około 3 MPa (E=600 MPa). Na prezentowanych wykresach relaksacji naprężeń rozciągających (rys. 44), naprężenie z wartości 14 MPa spadło do około 6 MPa po upływie 10³ min (16,7 h). Na czas relaksacji istotny wpływ ma temperatura. Wraz z jej wzrostem procesy relaksacji ulegają przyśpieszeniu. Badania przeprowadzono w temperaturze 20⁰C, natomiast w warunkach rzeczywistych temperatura rury jest wyższa. Przyśpiesza to procesy relaksacji, co w konsekwencji zmniejsza naprężenia własne.

6.3.2. Warstwa wierzchnia

Zmiana znaku naprężeń obwodowych z rozciągających na ściskające w pierwszej fazie zestalania wskazuje, że utworzona warstwa wierzchnia nie przylega do wewnętrznej powierzchni kalibratora i staje się samonośną powłoką cylindryczną. Siła tarcia naskórka warstwy wierzchniej na odcinku przylegania do ścianki kalibratora pokonywana jest przez siłę odciągania urządzenia ciągnącego rurę (rys. 13). Warunek równowagi nakłada, aby:

$$F=P$$
, (32)

(34)

lecz:

a:

$$F = p_p \cdot \mu \cdot 2\Pi \cdot b \cdot l_k, \qquad (33)$$

 $l_k = v_k \tau_{0,}$

gdzie: v_k - prędkość odciągania rury,

l_k - długość czynna kalibratora,

 τ_0 - czas, po którym następuje zmiana kierunku naprężeń obwodowych (z rozciągających na ściskające).

Odkształcenia warstwy wierzchniej o grubości 'h' będą tylko sprężyste, jeżeli:

$$\frac{P}{2 \cdot \Pi \cdot h} \le R_e \tag{35}$$

Przyjęto, że grubość h jest mała w porównaniu ze średnicą rury. Po przekształceniach otrzymamy:

$$h = \frac{p_p \cdot \mu \cdot v_k \cdot \tau_0}{R_e}$$
(36)

Wyrażenie 36 określa grubość warstwy, która odkształcana jest na skutek różnych prędkości wytłaczania i odciągania. Prędkość wytłaczania warstwy wierzchniej jest mniejsza niż prędkość odciągania, co powoduje, że warstwa wierzchnia wydłuża się. Wydłużenie to wprowadza dodatkową orientację wzdłużną warstwy wierzchniej. Można uznać, że warstwa wierzchnia jest zorientowana również wzdłużnie.

6.4. Badanie właściwości mechanicznych oraz zawartości fazy krystalicznej

W ramach badań przeprowadzono następujące pomiary:

- wpływu stopnia krystaliczności na prędkość pełzania,
- wpływu stopnia krystaliczności i prędkości rozciągania na cechy wytrzymałościowe w próbie rozciągania,
- zagłębienia w zależności od stopnia krystaliczności,

 anizotropii mechanicznej ścianki rury na podstawie próby rozciągania statycznego i udarowego.

6.4.1. Oznaczenie pełzania próbek rozciąganych

Badania przeprowadzono na rurze SDR 11 z PE-HD (PE 80) o wskaźniku szybkości płynięcia MFR-005 (0,4 do 0,7 g/10 min), średnicy zewnętrznej 160 mm i grubości ścianki 14,6 mm.



Rys. 45. Schemat położenia próbki wiosełkowej przy wykrawaniu z pobocznicy rury

Fig. 45. Location of dumbbell specimens in pipe's wall

Ściankę rury podzielono na trzy warstwy o grubości około 5 mm i oznaczono jako z, s, w, (zewnętrzna, środkowa, wewnętrzna). Ułożenie próbki w warstwie przedstawia rys. 45, a wymiary próbki do pomiarów pełzania przedstawia rys. 46. Próbki do wyznaczenia stopnia krystaliczności metodą DSC zostały pobrane z wiosełka do pomiarów pełzania. Kształtki do badań wykrawano wykrojnikiem [49, 51].



Rys. 46. Wymiary próbki do pomiarów pełzania Fig. 46. Dimensions of specimen for measuring creep

6.4.1.1. Zawartości fazy krystalicznej

Wyniki pomiarów stopnia krystaliczności przedstawia tab. 4.

Tabela 4

Wyniki pomiarów stopnia krystaliczności metodą DSC

| Lp. | Próbka | T _{top} [°C] | ΔH [J/g] | X _c [%] | $\overline{X}, \%$ |
|-----|--------|-----------------------|----------|--------------------|-------------------------------------|
| 1 | w1 | 135,6 | 123,4 | 42,6 | |
| 2 | w2 | 138,2 | 116,6 | 40,2 | $\overline{X}_{w} = 42,90 \pm 3,24$ |
| 3 | w3 | 139,2 | 133,3 | 45,9 | |
| 4 | s1 | 136,6 | 129,6 | 44,7 | in the second second |
| 5 | s2 | 135,6 | 130,4 | 45,0 | $\overline{X}_s = 44,06 \pm 1,54$ |
| 6 | s3 | 135,1 | 123,2 | 42,5 | |
| 7 | z1 | 140,5 | 113,3 | 39,1 | |
| 8 | z2 | 141,1 | 112,8 | 39,7 | $\overline{X}_z = 39,26 \pm 0,43$ |
| 9 | z3 | 138,3 | 113,0 | 39,0 | |

Oznaczony stopień krystaliczności w badanych próbkach różni się rozrzutem wyników. Można domniemać, że przyczyną było miejsce pobrania próbki. Wiosełka do badań były wykrawane wykrojnikiem, co w pobliżu powierzchni wycinania wprowadza wzrost krystaliczności wywołany silnym odkształceniem plastycznym.

ciąg dalszy tabeli 5

6.4.1.2. Pomiary pełzania

Celem określenia najkorzystniejszych warunków badania, przed przystąpieniem do właściwych pomiarów wykonano serię badań wstępnych. Możliwości stanowiska pomiarowego umożliwiały badania w temperaturze 60°C. Naprężenia określono na podstawie wielkości odkształcenia, które można mierzyć dostępnymi przyrządami pomiarowymi (czujniki zegarowe). Badano próbki w czasie 100 h przy różnych naprężeniach. Uznano za wystarczające odkształcenie próbek wynoszące około 5 mm po 100 h, aby rejestrować proces pełzania po dłuższym czasie. Taką wartość odkształcenia uzyskano przy naprężeniach 4 MPa.

Na podstawie badań wstępnych dobrano również odstępy czasu, między kolejnymi odczytami odkształcenia w badaniach zasadniczych. Ustalono pomiary odkształcenia po: 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1; 2; 4; 8; 10; 20; 40; 80; 100; 200; 400; 800; 1000 h.

Wyniki pomiarów pełzania przedstawiają: tab. 5 oraz rys. 47.

| Nr pomiaru | Czas τ [godz] | Warstwa wewnętrzna | | Wa śroc | Warstwa środkowa | | Warstwa zewnętrzna | |
|---------------|------------------|-----------------------|-----------------|------------|---------------------|------|-----------------------|--|
| | | SW | odch. stand. | SS | odch. stand. | SZ | odch. stand. | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| 1 | 0.1 | 3.85 | 0.418 | 3.83 | 0.149 | 3.59 | 0.265 | |
| 2 | 0.2 | 4.29 | 0.441 | 4.23 | 0.165 | 3.91 | 0.284 | |
| 3 | 0.4 | 4.73 | 0.456 | 4.67 | 0.151 | 4.20 | 0.280 | |
| 4 | 0.8 | 5.1 | 0.443 | 5.03 | 0.149 | 4.46 | 0.287 | |
| 5 | 1 | 5.22 | 0.450 | 5.14 | 0.160 | 4.53 | 0.289 | |
| 6 | 2 | 5.49 | 0.408 | 5.41 | 0.132 | 4.68 | 0.300 | |

Wyniki pomiarów pełzania

Tabela 5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|----|-----|------|-------|------|-------|------|-------|
| 7 | 4 | 5.79 | 0.435 | 5.68 | 0.157 | 4.90 | 0.318 |
| 8 | 8 | 6.05 | 0.455 | 5.92 | 0.174 | 5.09 | 0.324 |
| 9 | 20 | 6.43 | 0.463 | 6.27 | 0.199 | 5.34 | 0.330 |
| 10 | 40 | 6.70 | 0.493 | 6.57 | 0.228 | 5.61 | 0.311 |
| 11 | 80 | 6.95 | 0.571 | 6.79 | 0.274 | 5.78 | 0.351 |
| 12 | 100 | 7.04 | 0.589 | 6.89 | 0.288 | 5.88 | 0.306 |
| 13 | 200 | 7.32 | 0.651 | 7.15 | 0.331 | 6.13 | 0.315 |
| 14 | 406 | 7.78 | 0.778 | 7.61 | 0.438 | 6.62 | 0.398 |
| 15 | 796 | 8.22 | 0.812 | 7.98 | 0.495 | 7.05 | 0.408 |



- Rys. 47. Zależność odkształcenia od czasu w próbie pełzania próbek pobranych z różnych warstw, sz - zewnętrzna, ss - środkowa, sw - wewnętrzna
- Fig. 47. Relation between strain and time for creep test for specimens sampled from different layers, sz outer, ss middle, sw inner

Celem oceny przebiegu procesu pełzania w zależności od miejsca położenia próbki na grubości ścianki rury oraz zawartości fazy krystalicznej w próbce, obliczono dla każdej prostej współczynnik kierunkowy. Sposób postępowania przy wyznaczaniu tego współczynnika określa [53] Do oceny wartości współczynnika kierunkowego, zgodnie z normą, wykorzystano pięć ostatnich pomiarów.

Ze względu na zróżnicowaną zawartość fazy krystalicznej dla kolejnych warstw można założyć, że prędkość pełzania (współczynnik kierunkowy) zależy od zawartości fazy krystalicznej. Zależność pomiędzy współczynnikiem kierunkowym dla pięciu ostatnich pomiarów a stopniem krystaliczności przedstawia tab. 6 i rys. 48.

Tabela 6

Współczynnik kierunkowy prostej aproksymującej w zależności od stopnia krystaliczności

| A | X [%] | |
|-------|--------------|---|
| 0,086 | 39,26 ± 0,43 | |
| 0,073 | 42,9 ± 3,24 | - |
| 0,070 | 44,06 ± 1,54 | |



Rys. 48. Zależność współczynnika kierunkowego 'A' od stopnia krystaliczności Fig. 48. Relation between directivity factor 'A' and crystallinity

degree

6.4.1.3. Omówienie wyników pomiarów pełzania

Przeprowadzone pomiary pełzania wykazują zróżnicowaną prędkość pełzania różnych warstw polimeru w ściance rury. Spowodowane jest to zmienną zawartością fazy krystalicznej wytworzonej na skutek odmiennych warunków chłodzenia. Najwyższą zawartość fazy krystalicznej ma warstwa środkowa (najdłuższy czas i duże przechłodzenie). Warstwa wewnętrzna ma nieco mniejszą zawartość fazy krystalicznej. Wyższa zawartość fazy krystalicznej daje strukturę mniej podatną na pełzanie (niższy współczynnik kierunkowy), co sugeruje, że struktura o wyższej zawartości fazy amorficznej ulega szybszemu pełzaniu. Na tej podstawie można wnioskować, że odkształcanie polimeru krystalicznego rozpoczyna się w fazie amorficznej, a jej morfologia (stopień powiązania między krystaliczną. Mała ilość powiązań pomiędzy obszarami krystalicznymi spowoduje szybsze osiągnięcie granicznych

odkształceń bez naruszenia struktury fazy krystalicznej. Sytuacja taka może zachodzić, gdy wystąpi orientacja w jednym kierunku. Prostopadle do kierunku orientacji wydłużalność będzie mniejsza.

Właściwości wytrzymałościowe polietylenu zależa od warunków pomiaru i historii termicznej (wygrzewania). Rurociagi w warunkach eksploatacji obciążone są ciśnieniem zmiennym w czasie, a przesyłane media mają podwyższoną temperaturę. Zmienne warunki obciążenia (prędkość wzrostu naprężeń i temperatura) moga wpłynać na stateczność rury, szczególnie że maksymalne naprężenia od ciśnienia wewnętrznego występują na powierzchni wewnętrznej ścianki rury. W dalszej części pracy przeprowadzono badania wytrzymałościowe celem oceny wpływu prędkości rozciągania i dodatkowego wygrzewania podstawowe właściwości na wytrzymałościowe z próby rozciągania próbek pobranych z różnych warstw ścianki rury.

6.4.2. Wpływ prędkości rozciągania i wygrzewania na właściwości wytrzymałościowe przy statycznym rozciąganiu

Badania przeprowadzono na próbkach przygotowanych w sposób opisany w punkcie 6.4.1 z prędkościami rozciągania: 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 mm/min. Jedna z serii była dodatkowo wygrzewana w temperaturze 130⁰C przez 3 godziny i chłodzona wraz z piecem. Dla tych próbek badania przeprowadzono przy prędkości: 20, 75, 200 mm/min.

Z próby rozciągania wyznaczono:

- granicę plastyczności,
- wydłużenie do granicy plastyczności,
- naprężenia przy zerwaniu,
- wydłużenie do zerwania.

Rys. 49 i rys. 50 przedstawiają przykładowe wykresy z próby rozciągania próbek z warstwy wewnętrznej przy prędkości 20 i 200mm/min. Wyniki pomiarów zamieszczono w tab. 7 oraz na rys. 51 do rys. 53.



Rys. 49. Zależność naprężenia od odkształcenia podczas rozciąganiu próbki z prędkością 20 mm/min, warstwa wewnętrzna
Fig. 49. Relation between stress and strain during specimen tension at speed of 20 mm/min, inner layer



Rys. 50. Zależność naprężenia od odkształcenia podczas rozciąganiu próbki z prędkością 200 mm/min, warstwa wewnętrzna
Fig. 50. Relation between stress and strain during specimen tension at speed of 200 mm/min, inner layer

95



- Rys. 51. Zależność naprężenia na granicy plastyczności od prędkości rozciągania; z, s, w - warstwa zewnętrzna, środkowa i wewnętrzna, wz, ws, ww- odpowiednie warstwy po wygrzewaniu
- Fig. 51. Relation between stress at yield point and tension speed; z, s, w - outer, middle and inner layers, wz, ws, ww corresponding layers after annealing



- Rys. 52. Zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu od prędkości rozciągania; z, s, w - warstwa zewnętrzna, środkowa i wewnętrzna, wz, ws, ww - odpowiednie warstwy po wygrzewaniu
- Fig. 52. Relation between unit elongation at rupture and tension speed; z, s, w - outer, middle and iner layers, wz, ws, ww corresponding layers after annealing



- Rys. 53. Zależność naprężenia przy zerwaniu od prędkości rozciągania; z, s, w - warstwa zewnętrzna, środkowa i wewnętrzna, wz, ws, ww - odpowiednie warstwy po wygrzewaniu
- Fig. 53. Relation between stress at rupture and tension speed; z, s, w - outer, middle and inner layers, wz, ws, ww corresponding layers after annealing

Rys. 51 do rys. 53 przedstawiają zależność naprężenia na granicy plastyczności, wydłużenia do zerwania i naprężenia do zerwania od prędkości rozciągania dla warstwy zewnętrznej, środkowej i wewnętrznej. Na wykresach naniesiono również odpowiednie wartości dla próbek wygrzewanych.

ciąg dalszy tabeli 7

Tabela 7

Cechy wytrzymałościowe (wartości średnie) w próbie rozciągania przy różnych prędkościach rozciągania oraz próbek wygrzewanych

| | | UIUZ | proven | | unjon | | |
|-------------------|--|--|--|---|---|--|------------------------------------|
| Oznaczenie próbki | Wydłużenie względne przy grani- cy plastyczności ε _y [%] | Granica plastyczności σ _y [MPa] | Wydłużenie względne przy ma- ksymalnym naprężeniu rozciąga- iącym ε _M [%] | Wytrzymałość na rozciąganie σ _M [MPa] | Wydłużenie względne przy zerwa- niu ɛ _B [%] | Naprężenie przy zerwaniu σ _B [MPa] | Moduł sieczny E _t [MPa] |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| z5 | 20,7 | 20,00 | 1065 | 26,3 | 1071 | 25,3 | 85,5 |
| s5 | 21,0 | 20,8 | 1039 | 24,8 | 1045 | 23,9 | 87,5 |
| w5 | 21,7 | 20,8 | 1137 | 24,9 | 1145 | 23,9 | 86,9 |
| z10 | 21,1 | 20,8 | 1013 | 25,1 | 1019 | 24,3 | 88,0 |
| s10 | 21,2 | 21,5 | 1031 | 24,3 | 1039 | 23,6 | 92,9 |
| w10 | 21,2 | 21,8 | 1080 | 24,1 | 1088 | 23,1 | 97,7 |
| z20 | 24,9 | 21,2 | 953 | 23,7 | 961 | 22,6 | 92,9 |
| s20 | 24,0 | 21,9 | 999 | 23,1 | 962 | 21,7 | 97,6 |
| w20 | 21,9 | 22,5 | 1104 | 24,1 | 1077 | 22,7 | 102 |
| z50 | 22,3 | 23,0 | 974 | 24,6 | 981 | 23,8 | 101 |
| s50 | 22,1 | 23,5 | 22,1 | 23,7 | 923 | 21,5 | 109 |
| w50 | 22,9 | 23,7 | 22,1 | 23,8 | 850 | 17,2 | 113 |
| z100 | 24,3 | 22,8 | 948,0 | 23,5 | 954 | 22,6 | 97,6 |
| s100 | 24,0 | 23,9 | 22,2 | 24,1 | 908 | 18,9 | 109 |
| w100 | 21,3 | 24,2 | 20,9 | 24,2 | 863 | 14,9 | 114 |
| z200 | 23,8 | 23,7 | 23,0 | 23,8 | 868 | 14,7 | 110 |
| s200 | 21,8 | 24,8 | 21,4 | 24,6 | 787 | 15,1 | 119 |
| w200 | 21,0 | 24,9 | 20,6 | 25,1 | 920 | 14,7 | 121 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| z500 | 18,6 | 24,9 | 17,5 | 24,9 | 328 | 16,1 | 141 |
| s500 | 21,1 | 25,6 | 20,1 | 25,7 | 125 | 12,7 | 136 |
| w500 | 20,5 | 25,9 | 19,9 | 25,9 | 236 | 13,7 | 141 |
| wz20 | 21,6 | 21,0 | 1064 | 23,2 | 1071 | 22,2 | 104 |
| ws20 | 23,8 | 20,4 | 1100 | 23,7 | 1107 | 22,6 | 99,10 |
| ww20 | 20,5 | 20,0 | 1132 | 21,4 | 1139 | 20,0 | 102 |
| wz75 | 21,0 | 21,5 | 20,7 | 21,6 | 947 | 17,9 | 114 |
| ws75 | 21,3 | 22,1 | 21,2 | 22,5 | 842 | 11,4 | 99 |
| ww75 | 21,1 | 21,6 | 20,6 | 22,2 | 848 | 13,4 | 100 |
| wz200 | 19,6 | 23,0 | 18,9 | 23,6 | 574 | 11,1 | 134 |
| ws200 | 21,9 | 23,0 | 20,5 | 23,1 | 385 | 10,3 | 112 |
| ww200 | 20,0 | 23,0 | 19,5 | 23,2 | 439 | 11,7 | 121 |

Oznaczenia próbek: z, s, w- warstwa zewnętrzna, środkowa i wewnętrzna oraz prędkość rozciągania w mm/min. Dodatkowe oznaczenie 'w' dla próbek wygrzewanych.

6.4.3. Omówienie wyników badań wytrzymałościowych

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdzają ogólnie znaną zależność granicy plastyczności od szybkości rozciągania oraz obniżanie się wydłużenia do zerwania wraz ze wzrostem szybkości odkształcenia. Należy jednak zwrócić uwagę na obniżanie się granicy plastyczności wraz ze zmniejszaniem szybkości odkształcenia. Ma to szczególne znaczenie dla warstwy wewnętrznej, na powierzchni której jak wykazano, występują naprężenia własne rozciągające. Mała szybkość odkształcania to niska granica plastyczności. Wzrost szybkości odkształcania podnosi granicę plastyczności, lecz obniża odkształcalność (wydłużenie do zerwania). Zastosowanie do produkcji rury polietylenu niskiej jakości, na przykład z przemiału o małej granicy plastyczności, może spowodować zbliżenie się naprężeń własnych do granicy plastyczności, co wraz z naprężeniami wywołanymi ciśnieniem wewnętrznym, na przykład podczas próby szczelności rurociągu może doprowadzić do utraty stateczności rury.

W dalszej części badań, celem oceny anizotropii mechanicznej ścianki rury związanej z zakładaną orientacją, przeprowadzono badania wytrzymałości na rozciąganie udarowe.

6.4.4. Ocena anizotropii mechanicznej ścianki rury na podstawie próby rozciągania udarowego

Ze względu na małe wymiary próbek wykorzystanych w tym badaniu, możliwe jest wycięcie ich z kierunku obwodowego i porównanie właściwości z kierunkiem wzdłuż osi rury.

Jedną z grup badań umożliwiających oceną anizotropii i zróżnicowania struktury poprzez ocenę przełomów są badania właściwości określanych podczas pomiarów dynamicznych (zginanie, rozciąganie, skręcanie). W pracy przedstawiono próbę rozciągania udarowego (udarności). Wyposażenie młota udarowego w siłomierz oraz czujnik przemieszczeń umożliwia pomiar siły i przemieszczenia [50] w próbie udarności, a w próbie rozciągania udarowego [52] ocenę charakteru zmian siła - przemieszczenie. Na podstawie takiego wykresu dokonano pośredniej oceny orientacji makrostruktury.

Przeprowadzono również badania porównawcze statycznego rozciągania dla takich samych próbek wg [49, 51] przy szybkości odkształcenia 50 mm/min.

6.4.5. Pomiary zagłębienia

Celem oszacowania rozkładu zawartości fazy krystalicznej na przekroju ścianki rury posłużono się pomiarem zagłębienia pod obciążeniem stożkowego penetratora, gdyż znana jest zależność twardości o stopnia krystaliczności. W badaniach pomiary zagłębienia posłużyły do określenia położenia warstwy, z której pobrano próbki do badań wytrzymałości na zrywanie udarowe.

Optymalne obciążenie, kształt końcówki oraz czas pomiaru dobrano na podstawie oddzielnych badań wykorzystując zalecenia dla badań twardości metodą kulki. Obciążenie wynosiło 200 g, kąt stożka 60⁰, promień końcówki 0,1 mm



Rys. 54. Zagłębienie na grubości ścianki rury. Ramką zaznaczono warstwę z której pobrano próbki do badań 0 - powierzchnia wewnętrzna, 20 - powierzchnia zewnętrzna, oznaczenie obszarów pobrania próbek: W-wewnętrzny, S-środkowy, Z-zewnętrzny
Fig. 54. Penetrator sinking versus position on pipe wall cross

section. Regions of pipe wall from which test pieces were taken are also shown Urządzenie wyposażono w przesuwny stolik umożliwiający przemieszczanie zamocowanej w uchwycie próbki z dokładnością 0,1 mm. Umożliwiało to pomiar zagłębienia co ok. 1 mm.

Wyniki pomiarów zagłębienia oraz warstwy z których pobrano próbki do badań przedstawia rys. 54.

Pomiary zagłębienia wykonano dla innych grubości ścianek (10 do 20 mm) i uzyskano podobne rozkłady zagłębienia. Do badań na rozciąganie udarowe wybrano grubość ścianki 20 mm ze względu na możliwość otrzymania próbek z kierunku obwodowego.

6.4.6. Stanowisko do pomiarów rozciągania udarowego

Pomiary rozciągania udarowego przeprowadzono na urządzeniu skonstruowanym i wykonanym zgodnie z zalecaniami zawartymi w pracach [50, 52]. Urządzenie do rozciągania udarowego wyposażono w układ pomiaru siły i przemieszczenia. Do rejestracji przebiegów wykorzystano kartę A/C o częstotliwości ok. 17 kHz na kanał zainstalowaną w komputerze PC. Kartę A/C obsługiwało specjalnie do tego celu skonstruowane oprogramowanie, gdyż w przypadku kart z zapisem sekwencyjnym (zapis w kolejnych kanałach) konieczne jest uwzględnienie w oprogramowaniu przesunięcia czasowego pomiędzy kolejnymi pomiarami. Liczba punktów pomiarowych z całego pomiaru wahała się wokół 200.

Energia młota wynosiła ok. 12 J przy prędkości w chwili uderzenia ok. 3,4 m/s. Dokładne wartości prędkości i energii obliczane były przez oprogramowanie z bieżących danych odczytywanych przez układ pomiarowy. Widok urządzenia przedstawia rys. 55, a siłomierz i uchwyt ruchomy do mocowania próbki rys. 56.



Rys. 55. Urządzenie do rozciągania udarowego Fig. 55. Impact tension machine



Rys. 56. Widok siłomierza i uchwytu ruchomego do mocowania próbki

Fig. 56. Dynamometer and movable grip for fastening specimen

6.4.6.1. Próbki do badań

Badania przeprowadzono na próbkach pobranych z odcinka rury o średnicy 225 mm i SDR 11 wykonanej z PE-HD w grupie MFR- 010 (0,7 do 1,3 g/10 min). Z każdej warstwy wykrawano po pięć próbek w kierunku wzdłużnym (oznaczenie W) i obwodowym (oznaczenie O).

Z odcinków rury wytaczano warstwy o grubości ok. 2,5 mm. Próbki wykrawano wykrojnikiem. Ułożenie próbek w warstwie przedstawia rys. 57, a wymiary próbki rys. 58.



Rys. 57. Położenie próbek w warstwie Fig. 57. Position of specimens in layer



- Rys. 58. Wymiary próbki do pomiarów rozciągania statycznego i udarowego
- Fig. 58. Dimensions of specimen for measuring static and impact tension

Widok próbki przed i po zerwaniu przedstawia rys. 59.



Rys. 59. Widok próbki przed i po zerwaniu Fig. 59. Test piece before and after impact tensile test

6.4.6.2. Rozciąganie udarowe

Przebieg zmian naprężenia i odkształcenia względnego przy rozciąganiu udarowym wybranych próbek wyciętych w kierunku wzdłużnym i obwodowym przedstawiają odpowiednio rys. 60 oraz rys. 61. W tab. 8 zamieszczone są wyniki obliczeń wydłużenia i naprężenia na granicy plastyczności oraz wydłużenia i naprężenia do zerwania.

Tabela 8

Odkształcenie i naprężenie na granicy plastyczności oraz przy zerwaniu z próby zrywania udarowego

| Kierunek pobrania próbek | Warstwa | ε _E % | σ _E MPa | ε _R % | σ _R MPa |
|-----------------------------|---------|---------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|
| Wzdłuż osi rury (W) | Z | 37 | 30 | 127 | 8 |
| | S | 6,65 | 28 | 25 | 25 |
| | W | 18 | 31 | * | * |
| Prostopadle do osi rury (O) | Z | 28 | 30 | 125 | 19 |
| | S | 35 | 30 | 125 | 21 |
| | W | 23 | 30 | 125 | 19 |

(*) pokrywa się z wartościami na granicy plastyczności



- Rys. 60. Zależność naprężenia od odkształcenia względnego w próbie rozciągania udarowego próbek pobranych z kierunku obwodowego
- Fig. 60. Dependence of strain on impact tensile stress during impact tensile for test pieces cut in pipe circumference direction



- Rys. 61. Zależność naprężenia od odkształcenia względnego w próbie rozciągania udarowego próbek pobranych wzdłuż osi rury
- Fig. 61. Dependence of strain on impact tensile stress during impact tensile for test pieces cut in pipe axis direction

6.4.6.3. Rozciąganie statyczne

Celem porównania charakteru zmian naprężenie-odkształcenie wyników otrzymanych z próby rozciągania udarowego przeprowadzono pomiary właściwości przy statycznym rozciąganiu na takich samych próbkach. Prędkość rozciągania wynosiła 50 mm/min. Wyniki pomiarów w uproszczonej formie graficznej (punkty charakterystyczne) przedstawia: rys. 62, rys. 63 oraz tab. 8 i tab. 9.

Tabela 9

Odkształcenia i naprężenia na granicy plastyczności i przy zerwaniu z próby rozciągania statycznego.

| Kierunek | Warstwa | ε _E | R _E | ε _R | R _R |
|-------------------------------------|---------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| pobrania próbek | | % | MPa | % | MPa |
| Wzdłuż osi rury (W) | Z | 15,5 | 13,5 | 942 | 15,0 |
| with referred points, spiritual and | S | 13,8 | 13,8 | 716 | 12,0 |
| and the second second | W | 15,5 | 13,5 | 812 | 13,3 |
| Prostopadle do osi rury (O) | Z | 15,5 | 12,7 | 1160 | 17,8 |
| | S | 13,8 | 13,7 | 1097 | 17,9 |
| | W | 15,5 | 13,5 | 1030 | 16,8 |



- Rys. 62. Zależność naprężenia od odkształcenia względnego z próby rozciągania statycznego próbek pobranych z kierunku obwodowego
- Fig. 62. Dependence of strain on tensile stress during static tensile for test pieces cut in pipe circumference direction





6.4.7. Omówienie wyników badań

6.4.7.1. Pomiary zagłębienia

Zmiany zagłębienia na grubości ścianki rury pozwalają wnioskować, że różna jest twardość (zawartość fazy krystalicznej) w zależności od odległości od powierzchni wymiany ciepła. Nie jest to zmiana monotoniczna, lecz widoczne jest silne maksimum w odległości około 5 do 7 mm od powierzchni (około 30% grubości ścianki). Na wykresach symulacji naprężeń można zauważyć, że w tych obszarach następuje zwolnienie procesu studzenia. Można mówić o optymalnych warunkach krystalizacji na tej grubości ścianki. Zróżnicowaną zawartość fazy krystalicznej zaobserwowano już podczas badań próbek do pomiarów wytrzymałości. Ze względu na sposób pobierania próbek (grubość próbki około 5 mm) pomiar zawartość fazy krystalicznej jest pewnego rodzaju oszacowaniem. Pomiar zagłębienia wydaje się bardziej precyzyjny, o lepszej rozdzielczości. Otrzymany rozkład twardości na grubości ścianki ma charakter jakościowy i do opisu ilościowego wymaga skorelowania z zawartością fazy krystalicznej innymi metodami.

6.4.7.2. Rozciąganie udarowe

Wyniki przeprowadzonych badań pozwalają na stwierdzenie istotnych różnic właściwości próbek pobranych z każdej z warstw. Największe różnice występują pomiędzy próbkami wyciętymi z kierunku wzdłuż osi rury i obwodowego (prostopadle do osi rury).

Charakter zmian naprężenie - odkształcenie próbek z warstw prostopadłych do osi jest podobny (rys. 60). Wysokie (ok. 130 do 160%) wydłużenie do zerwania wskazuje na podobny mechanizm kształtowania struktury. Można uznać, że obecność naprężeń obwodowych podczas studzenia sprzyja orientacji i poprawie właściwości wytrzymałościowych.

Istotnie różne są właściwości próbek pobranych z kierunku wzdłuż osi rury.

Charakter zależności naprężenie - odkształcenie próbek pobranych z warstwy środkowej i wewnętrznej można określić jako pękanie kruche, bez charakterystycznej fazy płynięcia na zimno (wydłużenie do zerwania ok. 80%).

Znacznie mniejsze wydłużenie do zerwania w kierunku równoległym do osi wskazuje brak orientacji wzdłużnej w fazie zestalania, przy czym tak silny spadek wydłużenia nie występuje w warstwie zewnętrznej. Sugeruje to, że w warstwie zewnętrznej występuje orientacja wzdłużna o podobnej wartości, co obwodowa. Grubość warstwy można określić na podstawie wyrażenia 35. Na wszystkich wykresy nie obserwuje się fazy umocnienia, co może wskazywać, że odkształcenie przenoszone jest tylko przez obszary amorficzne i granica rozdziału przebiega pomiędzy obszarami krystalicznymi. Przebieg takiego charakteru pękania wymaga potwierdzenia badaniami mikroskopowymi przełomów.

6.4.7.3. Rozciąganie statyczne

Są to typowe wykresy materiałów o znacznym udziale fazy płynięcia na zimno i umocnienia, z wydłużeniem do zerwania rzędu 1000% do 1200%. Warstwa środkowa i wewnętrzna równoległa do osi rury charakteryzuje się wydłużeniem ok. 700 do 800%, przy czym zmniejszenie wydłużenia do zerwania odbywa się kosztem skrócenia fazy umocnienia z jednocześnie mniejszym naprężeniem do zerwania (tab. 9).

Wyjaśnia to charakter pęknięcia rury w kształcie "papuziego dziobu" podczas badań wytrzymałości hydrostatycznej. Pęknięcie takie przedstawia rys. 8.

Warstwy prostopadłe do osi rury charakteryzują się większym naprężeniem przy zerwaniu niż w granicy plastyczności (efekt umocnienia). Ze względu na sposób obciążenia (naprężenia obwodowe od ciśnienia wewnętrznego) jest to pożądana cecha.

7. Podsumowanie i wnioski końcowe

Stosowanie tworzyw krystalicznych (PE, PP itp.) na rurociagi o wysokim stopniu zagrożenia (gazociągi, instalacje przemysłowe), powoduje konieczność dokładnego rozpoznania czynników mających wpływ na szeroko pojęta wytrzymałość. Procesy technologiczne, do których należy zaliczyć kalibrowanie, odpowiedzialne są za kształtowanie struktury i napreżeń w ściance rury. Zaproponowane modele, fizyczny i matematyczny fazy zestalania, wraz z opracowanym oprogramowaniem i funkcjami pomocniczymi, mimo wprowadzonych uproszczeń, mogą być wykorzystane do prowadzenia analizy związków funkcjonalnych i materiałowych termokinetyki procesu kalibrowania. Modelowanie umożliwia rozpoznanie zmian pola napreżeń technologicznych towarzyszacych zmianom stanu struktury polietylenu oraz stanowi istotny przyczynek do identyfikacji procesów determinujących cechy użytkowe rur. Przyczynia się do oceny wpływu czynników technologicznych (temperatura, ciśnienie) oraz materiałowych (współczynniki termomechaniczne) na stan struktury i wartość naprężeń wewnętrznych. Modelowanie procesu może być przeprowadzone dla innych polimerów krystalicznych pod warunkiem znajomości termicznych i mechanicznych właściwości polimeru w postaci odpowiednich funkcji.

Przeprowadzone badania wybranych właściwości mechanicznych wykazały istotną anizotropię mechaniczną ścianki rury. Szczególnie wartościowe wydają się wyniki pomiarów na rozciaganie udarowe, gdyż pozwalają porównać próbki pobrane z kierunku obwodowego i wzdłuż osi rury. Różnice w wydłużeniu do zerwania sugerują ostrożność w interpretacji wyników pomiarów szybkiej propagacji pęknięć i dalsze poszukiwanie czynników odpowiedzialnych za powstawanie i rozwój tego zjawiska. Nie można wykluczyć, że techniki badawcze stosowane do oceny podatności na pękanie są wystarczające, lecz warunki ich wyznaczania powinny uwzględniać anizotropię struktury polimeru i stan naprężeń w ściance rury.

Pozostałe pomiary właściwości mechanicznych przeprowadzono tylko dla kierunku wzdłużnego. Wynika to z minimalnych wymiarów próbek do badań wytrzymałości na rozciąganie, jednak duża grubość próbki uśrednia właściwości i ocena anizotropii na grubości nie jest w pełni miarodajna.

Analiza wyników badań przedstawionych w niniejszej pracy upoważnia do stwierdzenia, że w znacznym stopniu zostały wyjaśnione niektóre problemy powstawania naprężeń własnych i tworzenia orientacji struktury, a zaproponowany model numeryczny ułatwia analizowanie wpływu wybranych parametrów procesu kalibracji na stan naprężeń własnych rury. Wyniki badań mogą również mieć znaczenie dla prognozowania i identyfikacji stanów granicznych podczas eksploatacji rurociągu wykonanego z poliolefin.

Należy uznać, że tezy pracy znalazły potwierdzenie oraz osiągnięto zakładany cel pracy.

Do najważniejszych można zaliczyć następujące wnioski:

 Przedstawiony model termomechaniczny i symulacja komputerowa procesu zestalania są skutecznym narzędziem analizy stanu naprężeń technologicznych w ściance rury z polietylenu.

- Rozkład naprężeń własnych po procesie wytłaczania wynika z warunków wymiany ciepła oraz właściwości termicznych i mechanicznych polimeru.
- Wartości naprężeń nie zależą od średnicy rury i grubości ścianki, lecz od zależności objętość właściwa=f(temperatura) i parametrów procesu kalibrowania.
- Naprężenie obwodowe i wzdłużne powstające podczas zestalania ścianki rury mają charakter naprężeń technologicznych. Ich wartość jako naprężeń wstępnych powinna być uwzględniana podczas obliczeń stanu obciążenia rury w warunkach eksploatacyjnych.
- Szczególnie niekorzystne są naprężenia rozciągające na wewnętrznej ściance rury, co w połączeniu ze stanem struktury i powierzchni może być źródłem rozprzestrzenienia się pęknięcia.
 - Dominacja naprężeń obwodowych w fazie zestalania wpływa na orientację struktury i jest przyczyną anizotropii właściwości mechanicznych w kierunku obwodowym oraz wzdłużnym na niekorzyść wzdłużnego. Istotne zróżnicowanie występuje w głębszych warstwach ścianki i przejawia się mniejszym wydłużeniem do zerwania próbek pobranych wzdłuż osi rury. W warstwie zewnętrznej występuje orientacja wzdłużna i obwodowa.
 - Algorytm modelu numerycznego można wykorzystać dla innych polimerów krystalicznych oraz odmiennych warunków brzegowych i początkowych wymiany ciepła.

Literatura

- 1. Adamski M.: Naprężenia własne. Przykłady pomiarów ultradźwiękowych. Biuro Gamma, Warszawa 1999.
- Ajnbidjer S.B., Tjunina E.L., Cirulje K.I.: Swojstwa polimjerow w razlicznych naprjażennych sostojanjach. Izdatielstwo Chimja, Moskwa 1981.
- ASTM-D 5045-93. Standard test method for plane strein fracture toughness and strain energy release rate of plastics materials. Philadelphia 1993.
- 4. Bakar M.: Właściwości mechaniczne materiałów polimerowych. Politechnika Radomska, Radom 2000.
- Bartczak Z.: Gałęski A.: Odkształcenia plastyczne polimerów częściowo krystalicznych: polietylen dużej gęstości (PE-HD). Polimery 1996, nr 6 s.321-384.
- Bogdaszewski H.: Problemy kalibracji lamelowo-próżniowej w procesie wytłaczania tworzyw termoplastycznych. Polimery, 1988, nr 7, s.286 – 288.
- Boot, J.C.&Guan, Z. W.: The Measurement of residual strain in plastc pipe, Plastics, Rubber and Composites Process. Applic. 16, 123-125, 1991.
- Brogden S., Ingham E., Marshall G.P.: The crack growth resistance of PVC and PE. Plastcs Pipes IX Programme and Preprint Papers, Edinburgh 1995.
- Broniewski T., Kapko J., Płaczek W., Thomalla J.: Metody badań i ocena własności tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 2000.

- 10. Brostow W., Corneliussen R., D.: Failure of Plastics. Hanser Publishers, Munich-Vienna-New York 1989.
- Brown J.E., Chautre P., Lowdon A.: Molecularly orientated PE pressure pipes. Plastcs Pipes IX Programme and Preprint Papers. Edinburgh 1995.
- Brzezinka J., Pusz A.: Obliczanie długości kalibratorów i wanien chłodzących w przetwórstwie termoplastów metodą wytłaczania. Mechanik 1990, nr 9-10, s. 337-338.
- 13. Charitonow W.W.: Tjepłofizika polimjerow i polimjernych kompozicij. Wyższaja Szkoła, Minsk 1983.
- 14. Clutton E.Q., Williams J.G.: On Measurement of Residual Stress in Plastic Pipes. Polymer Engineering and Science. Mid September 1995. Vol 35 No. 17.
 - Dominghaus H. Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften. VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf 1976.
 - 16. Ewing L, MaineL, Greig JM.: British gas Polyethylene Distribution Sysyem- Past, Present and Future. Presentation to German Gas and Water Industry, Cologne Germany, 11 june 1991.
 - Nowakowska M. Poliolefiny w:: Chemia polimerów (praca zbiorowa, red. Florjańczyk Z., Penczek S. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1997, tom II, s. 81-98.
 - Gałęski A.: Przemieszczenia i splątania makrocząsteczek w krystalizacji polimerów o giętkich łańcuchach. Polimery 1997, nr 7-8 s.432.
 - 19. Gasrohr Handbuch. Hostalen. Copyright by Hoechst Aktiengesellschaft. Frankfurt am Main 1987.

- 20. Gebler H., Racke H H.: Bestimmen von Eigenspannungen in dicwndigen Kunststoffrohren, Kuststoffe 79, s.33, 1980,
- 21. Godowskij J.K.: Tiepłofizika polimjerow. Izdatielstwo Chimja, Moskwa 1982.
- 22. Godowskij J.K.: Tjepłofiziczeskije metody issljedowanija polimjerow. Izdatielstwo Chimja, Moskwa 1976.
- 23. Greig J. M, Ewing L.: Fracture Propagation in Polyethylene (PE) GAs Pipes. 5th Int. Conference on Plastics Pipes, Uniwersity of York, 8-10 September 1982.
- 24. Grigory S.C.: A methodology for the preventon of rapid crack propagation in polyethylene gas pipelines. Plastcs Pipes IX Programme and Preprint Papers. Edinburgh 1995.
- 25. Hering M.: Termokinetyka dla elektryków. WNT, Warszawa 1980.
- 26. Hostalen GM. Rohre aus Hostalen. Hoechst Frankfurt am Main 1992.
- 27. Hyla I.: Tworzywa sztuczne. Własności przetwórstwo zastosowanie. Wydawnictwo Politechni Śląskiej, Gliwice 1999.
- 28. Janson J. E.: Plastics Pipes for Water Supply and Sewage Disposal. Borealis, Stockholm 1999.
- 29. Janson L.E., Molin J.: Design and installation of buried plastcs pipes. Stockholm 1991.
- Kanalrohr Hadhuch. Copyright by Hoechst Aktiengesellschaft.
 Frankfurt am Main 1975.
- 31. Kenndaten fur die Verarbeitung thermolpastischer Kunststoffe.Teil 1. Thermodynamik. Carl Hanser Verlag. Munchen, Vien 1979.

- 32. Kinloch A.J., Young R.J.: Fracture Behavior of Polymers. Elsevier Applied Science. London and New York 1988.
- 33. Koszkul J., Suberlak O.: Podstawy fizykochemii właściwości polimerów. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2004.
- 34. Koszkul J.: Polipropylen i jego kompozyty. Politechnika Częstochowska, Częstochowa 1997.
- Kuliczkowski A.: Rury kanalizacyjne. Własności materiałowe.
 Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej. Kielce 2001.
- 36. Kunststoffe Hoechst. Rohre. Hostalen GM 5010 T2, Hostalen GM 7040 G. Hoechst, Frankfurt am Main 1983.
- 37. Kunststoffrohr Handbuch. Druckrohre fur Wasser, Gas, Industrieleitungen. Vulkan-Verlag, Essen 1984.
- 38. Marciniak A., Gregulec D., Kaczmarek J.: Numerical Procedures. Wydawnictwo NAKOM, Poznań 1991.
- 39. Michalski L, Eckersdorf E.: Pomiary temperatury. WNT, Warszawa 1986.
- 40. Michaeli W.: Exrusion Dies. Design and Engineering Computations. Hans Publishers, Munchen Vienna New York 1984.
- 41. Mieszkowski M.: Pomiary cieplne i energetyczne. WNT, Warszawa 1981.
- 42. Monasse B.: Crystallization under elongation of polypropylene. 6th Internationl ESAFORM Conference on Material Forming, Salerno, April 28-30, 2003.
- 43. Morris J. Stokes R.: From pipe to pipeline. Plastcs Pipes IX programme and Preprint Papers, Edinburgh 1995.

- 44. Natti S.Rao.: Designing Machines and Dies for Polymer Processing with Computer Programs. Fortran and Basic. Second edition. Hanser International, Munchen 1983.
- 45. Nicholson J W.: Chemia polimerów. WNT, Warszawa 1996.
- 46. Pawlak A., Piórkowska E.: Crystallization of isotactic polypropylene in a temperature gradient. Colloid Polym. Sci 279, p. 939-946, 2001.
- 47. Pielichowski J. Puszyński A.: Technologia tworzyw sztucznych. WNT, Warszawa 1992.
- Piórkowska E.: Krystalizacja sferolityczna polimerów- modelowanie i symulacja komputerowa. Polimery 2001, 46, nr 5, s. 323-334.
- 49. PN-EN ISO 527.: Oznaczanie właściwości przy statycznym rozciąganiu.
- 50. PN-EN ISO 179-2.: Tworzywa sztuczne. Oznaczanie udarności metodą Charpy'ego. Instrumentalne badanie udarności.
- 51. PN-EN 638.: Rury z tworzyw termoplastycznych. Oznaczanie właściwości przy rozciąganiu.
- 52. PN-ISO 8256+AC.: Tworzywa sztuczne. Oznaczanie wytrzymałości na udarowe rozciąganie.
- 53. PN-EN-705, Rury i kształtki z tworzyw sztucznych, analiza danych.
- 54. Przygocki W.: Metody fizyczne badań polimerów. PWN, Warszawa 1990.
- 55. Przygodzki W., Włochowicz A.: Fizyka polimerów. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2001.
- 56. Pusz A.: Obliczanie czasu chłodzenia wyprasek z tworzyw sztucznych. Polimery 1987, nr 1, 32, s.26.

- 57. Pusz A.: Analiza zjawisk termicznych w zgrzeinie doczołowej. Materiały II Konferencji Naukowo Technicznej "Polimery i Kompozyty Konstrukcyjne", t. II, Ustroń 1996, s. 163-173..
- 58. Pusz A.: Kinetyka zmian temperatury w zgrzeinie doczołowej w świetle jakości połączenia, materiały konferencyjne Instytutu Spawalnictwa, Gliwice 1999, s. 1-13.
- 59. Pusz A.: Wybrane zagadnienia przepływu ciepła w zgrzeinie doczołowej, Prace Naukowe Katedry Budowy Maszyn nr 1/96, Politechnika Śląska, Gliwice 1996, s. 195-205.
- 60. Pusz A.: Doraźne próby wytrzymałości połączeń spawanych i zgrzewanych, materiały konferencyjne Instytutu Spawalnictwa, Gliwice 1997, s. 1-8.
- 61. Pusz A.: Wpływ struktury nadcząsteczkowej na przebieg procesu pełzania polietylenu wysokiej gęstości, Prace Naukowe Katedry Budowy Maszyn, Gliwice 1999, nr 2, s. 165-174.
- 62. Pusz A.: Gazociągi z tworzyw sztucznych. Monografie. Seria: Gazownictwo nr 2. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wrocław 2002.
- 63. Pusz A.: Naprężenia własne a stan graniczny w rurach z tworzyw termoplastycznych. V Konferencja Naukowo–Techniczna, Nowe Technologie w Sieciach i Instalacjach Wodociągowych i Kanalizacyjnych. Ustroń, luty 2004.
- 64. Rationalisation in the injection moulding shop. Kunststofftechnik VDI-Verlag GmbH, Dusseldorf 1981.
- 65. Sikora R.: Podstawy przetwórstwa tworzyw wielkocząsteczkowych. Wydawnictwa Uczelniane. Politechnika Lubelska, Lublin 1992.

- 66. Składzień J.: Termokinetyka dla elektryków. Skrypty uczelniane Politechniki Śląskiej nr 751. Gliwice 1979.
- 67. Sprawocznik. Tiepłofiziczieskije i reołogiczieskije charaktieristiki i koeficjenty trjenija napołnienych tjermopłastow. Naukowa Dumka, Kijew 1983.
- 68. Staniszewski B.: Wymiana ciepła, podstawy teoretyczne. PWN, Warszawa 1980.
- 69. Szargut J.: Modelowanie numeryczne pól temperatury. WNT, Warszawa 1992.
- 70. Szczepański W.: Mechanika techniczna. Metody doświadczalne mechaniki ciała stałego. PWN, Warszawa 1984.
- 71. Szlezynger W.: Tworzywa sztuczne. Chemia, technologia wytwarzania, właściwości, przetwórstwo, zastosowanie. Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996.
- 72. Tadmor Z., Gogos C.: Principles of Polymer Processing. A.Wiley Interscience Publication, New York, Brisbane, Chichester, Toronto 1979.
- 73. Timoszenko S., Goodier J.N.: Teoria sprężystości. Arkady, Warszawa 1962.
- 74. Ward J.M.: Mechaniczne własności polimerów jako tworzyw konstrukcyjnych. PWN, Warszawa 1975.
- 75. Wilczyński A.P.: Mechanika polimerów w praktyce konstrukcyjnej. WNT, Warszawa 1984.
- 76. Wilczyński K.: Reologia w przetwórstwie tworzyw szucznych. WNT, Warszawa 2001.
- 77. Wilczyński K.: Przetwórstwo tworzyw sztucznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2000.

- 78. Wintergerst S.: Orientierungen und Spannungen in Spritzgussteilen. Kunnststoffe, 10, 1973,
- 79. Wróbel G., Pusz A.: Materiałowe i funkcjonalne uwarunkowania technologii ekspansyjnego osadzania wewnętrznych wykładzin z PE rurociągów. Archiwum nauki o materiałach. T.23, nr 1, s. 67 – 81.
- 80. Zakrzewski M., Zawadzki J.: Wytrzymałość materiałów, PWN, Warszawa 1983.
- 81. Zhuang Z. Guo Y. Analisys of dynamic fracture mechanisms in gas pipelines. Eng. Fracture Mechanics 64, 271-289, 1999.
- Żenkiewicz M.: Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych. WNT, Warszawa 2000.
- 83. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT, Warszawa 2000.

Materiałowe i technologiczne uwarunkowania stanu naprężeń własnych i anizotropii wtórnej powłok cylindrycznych wytłaczanych z plietylenu

Streszczenie

Obecność naprężeń w ściance wytłoczonej rury przejawia się odkształceniem obwodowym i wzdłużnym szczególnie widocznym na swobodnym końcu rury.

Na podstawie wielkości odkształcenia i modułu sprężystości podłużnej można wyznaczyć naprężenia w danej chwili czasu, a znając moduł relaksacji, określić naprężenia w ściance, gdy rura osiąga temperaturę otoczenia po wyjściu z urządzenia chłodzącego linii wytłaczarskiej. Podejmowane próby określenia naprężeń własnych oparte są na pomiarze odkształceń i wprowadzeniu odpowiadającego im stanu naprężeń.

W analizie stanu odkształcenia nie podjęto analizy wyjaśniającej proces powstawania naprężeń własnych.

Obecność naprężeń po wystudzeniu rury pozwala domniemać, że naprężenia w ściance rury generowane są w trakcie zestalania polimeru. Przyczyną powstania naprężeń są zmiany objętości właściwej na froncie zestalania. Zmniejszająca się objętość polimeru związana z gradientem temperatury wywołuje w tym obszarze naprężenia rozciągające, a w warstwach zewnętrznych ścianki naprężenia ściskające. Przemieszczający się w głąb ścianki rury front zestalania kształtuje rozkład naprężeń na jej grubości. Naprężenia te mają charakter technologiczny, a ich rozkład jest charakterystyczny dla technologii wytłaczania. Naprężenia własne, jako naprężenia wstępne, wpływają na roboczy stan obciążenia rury. Przy obciążeniu wewnętrznym ciśnieniem cieczy lub gazu do naprężeń własnych dodają się naprężenia wywołane ciśnieniem. W zależności od czasu, który upłynął od wytłoczenia rury, może wystąpić przekroczenie naprężeń dopuszczalnych wynikających z granicy plastyczności polimeru.

W analizie procesów z udziałem wymiany ciepła prócz naprężeń własnych, także należy wziąć pod uwagę stan struktury polimeru, szczególnie jeżeli zaliczany jest do polimerów krystalicznych, gdyż warunki chłodzenia pociągają za sobą jej zróżnicowanie. W przypadku formowania rury, struktura polimeru zależeć będzie od odległości od powierzchni zewnetrznej stykającej się ze ścianka kalibratora. Strumień ciepła przepływa promieniowo ku powierzchni zewnetrznej, a zestalanie postępuje w kierunku przeciwnym. Najpóźniej temperaturę otoczenia osiagają warstwy wewnetrzne. Na skutek niskiej przewodności cieplnej polimerów predkość studzenia wpłynie na morfologię fazy krystalicznej. Wraz ze wzrostem odległości od powierzchni zewnętrznej zwolnienie prędkości studzenia sprzyjać będzie rozwojowi fazy krystalicznej. Brak chłodzenia wewnętrznej powierzchni rury prowadzi do otrzymania struktury gruboziarnistej, z dobrze wykształconymi sferolitami o niskiej odporności na pękanie, a równocześnie na postępującym w głąb ścianki froncie zestalania naprężenia termiczne będą wpływały na kształt sferolitów. Należy spodziewać się orientacji struktury i w konsekwencji anizotropii właściwości, szczególnie mechanicznych, ścianki rury na grubości oraz w warstwie o danym promieniu.

Celowe jest rozpoznanie przebiegu zmian stanu naprężeń, gdyż stanowi to istotny przyczynek do wyjaśnienia procesów zachodzących podczas kalibrowania, co umożliwia trafniejsze prognozowanie właściwości eksploatacyjnych rur z polimerów termoplastycznych oraz ich stanów granicznych.

Stan naprężeń własnych w ściance rury można wyznaczyć rozwiązując równanie przewodzenia ciepła, układ równań równowagi wiążących składowe główne stanu naprężeń wywołane gradientem temperatury oraz ciśnieniem formowania, ze zdefiniowanymi warunkami brzegowymi, początkowymi i funkcjami właściwości termicznych i mechanicznych tworzywa.

Tak postawiony problem wymaga zastosowania metod numerycznych ze względu na uwikłany układ równań, nieliniowe, zależne od temperatury i stanu naprężenia współczynniki materiałowe oraz niestacjonarne pole temperatury. Charakter zagadnienia narzuca zastosowanie zorientowanych problemowo metod programowania.

W pracy przedstawiono model fizyczny procesu zestalania, równania prowadzące do wyznaczenia temperatury i naprężeń w czasie zestalania, oraz wyniki symulacji z wykorzystaniem opracowanego do tego celu oprogramowania. Symulację przeprowadzono na podstawie danych wytrzymałościowych i termicznych dla PE-HD. Zaprezentowano również wyniki badań właściwości mechanicznych próbek pobranych z różnych warstw ścianki w prostopadłych kierunkach. Material and technological conditions of internal stresses and secondary anisotropy of extrusion-moulded cylindrical coatings from polyethylene

Summary

The presence of stresses in the wall of a extruded pipe is manifested through circumferential and longitudinal strain, visible especially at the free end of a pipe.

On the basis of the value of the strain as well as the longitudinal modulus of elasticity, it is possible to determine stresses at a specific moment in time. Knowing the modulus of relaxation it is possible to determine the stresses in the wall when a pipe reaches the ambient temperature after leaving a cooling device of an exrusion line. Attempts to determine internal stresses are based on the measurement of strains and introducing stresses related to them.

A further analysis to explain the process of their formation was not undertaken.

The presence of stresses after cooling of a pipe makes it possible to presume that stresses in the wall of a pipe are generated during the solidification of a material. The reason for the generation of stresses is the changes of specific volume at the front of a solidifying material. A decreasing volume of material related to a temperature gradient generates tensile stresses in the area in question whereas compressive stresses in the external layers. The front of the solidification of the wall moving deeper into the wall of apipe forms the distribution of stresses in the thickness of the wall. The said stresses are technological in nature and their distribution is typical of an extrusion technology.

Internal stresses affect the working state of the load of a pipe as preliminary stresses. In case of inner load exerted by the pressure of liquid or gas, internal stresses are increased by the stresses exerted by the aforementioned pressure. Depending on the time that has passed since a pipe was moulded, it is possible that allowed stresses resulting from a yield point of a material will be exceeded.

During the analysis of processes involving heat exchange, in addition to internal stresses, it is also necessary to take into consideration the condition of the structure of the material used for the wall of a pipe. It is especially necessary, if the material is rated among crystalline one as cooling conditions involve the diversification of the structure of polymer. In case of the formation of a pipe, the structure of material depends on the distance from the external surface contacting the wall of a former. A heat flux flows in a radial manner towards the external surface and the solidification of the wall material advances in the opposite direction. The internals layers reach the ambient temperature at the latest. As a result of the poor heat conductivity of polymers, cooling rate affects the morphology of the crystalline phase. Along with the increase of the distance from the external surface, the slowing down of the slow cooling rate will facilitate the development of the crystalline phase. The absence of cooling of the internal surface of a pipe gives rise to the formation of a coarse-grained structure with well-shaped spherulites characterised by low resistance to cracking. At the same time, on the solidification front moving deeper into the wall, the thermal stresses influence the shape of spherulites. One ought to expect the orientation of the

structure and the resultant anisotropy of the properties on the thickness of the wall of a pipe as well as the anisotropy in the layer of a specific radius.

It is advisable to determine the course of changes of stresses as this knowledge is a significant contribution to the explanation of the processes occurring during sizing and thus enabling a more accurate prediction of operating properties of thermoplastic pipes and their limiting states.

The internal stresses in the wall of a pipe can be determined by solving the equation of heat conduction, the system of equations of equilibrium including the major components of the state of stresses induced by temperature gradient and moulding pressure with defined boundary the initial conditions and the functions of the thermal and mechanical properties of a material. The problem presented above requires the use of numerical methods due to a confounded system of equations, non-linear material coefficients depending on a temperature and stress as well as an unsteady temperature field. The character of the issue imposes the use of problem-oriented programming methods.

This work will contains the physical model of the solidification process, equations leading to the determination of the temperature and stresses during the solidification as well as the results of a simulation determined with the use of software developed for this purpose. The simulation was conducted on the basis of resistance- and heat-related data for PE-HD. Results of mechanical tests of samples token from perpendicular directions and different layers of wall are also presented.

Załącznik A

Kod źródłowy programu do obliczania temperatury i naprężeń.

program napr_ob;

uses wincrt, windos;

const b=80; podz=100; {liczba podziałów grubości ścianki} gr=15; {grubość ścianki rury} czas2=100; {czas studzenia w kwadransach}

var txy,x,epsi,trz: real; r,a,delg:real; i,j,k:integer; t,licz:integer; daneo,danez,daner,temper:text; plik:string[8]; tabt,tabo,tabz,tabr:array[0..podz] of single; napo,napr,napz:single; ttab,epsitab:single; naporel,napzrel,naprrel:single; napotab,napztab,naprtab:single;

procedure tempxt;

const s=20; {dwukrotna grubość ścianki}

> function tmp(xi:real;ti:real;ai:real):real; const tk=20; ttw=200;

> > var n:integer;

sum0,sum,fu,w,m,txx,sumx:real;

begin sum:=0; repeat sum0:=sum; m:=1/(2*n+1); w:=ai*(2*n+1)*(2*n+1)*pi*pi*ti/(s*s); fu:=(2*n+1)*pi*xi/s; sumx:=m*exp(-w)*sin(fu); sum:=sum+sumx; n:=n+1; until (abs(sum-sum0)<0.00001); txx:=tk+(4*(ttw-tk)*sum)/pi; if txx>200 then tmp:=200 else tmp:=txx; end;

function dyf(tz:real):real; const amin=0.00584; amax1=0.15102; amax2=0.12284; x01=116.55; x02=139.44; h1=0.04569; h2=0.3726;

> var p1,p2,y,a:real; m1,m2,cz1,cz2:double;

begin

a:=ln(10); p1:=(tz-x01)*h1; m1:=exp(p1*a)+1; cz1:=amax1/m1; p2:=(x02-tz)*h2; m2:=exp(p2*a)+1; cz2:=amax2/m2; dyf:=cz1+cz2; end;

begin a:=0.2; n:=0;

tx0:=200; xx := x;tt:=t: repeat a:=dyf(tx0);tx1:=tmp(xx,tt,a); a:=dyf(tx1);tx0:=tmp(xx,tt,a); if abs(tx0-tx1) > 0.01 then tx0:=(tx0+tx1)/2else tak:=true until tak: txy:=tx0; end; procedure nap t; var t1.t2.delt.tk:real; a10,a20,a30:real; alr,a2r,a3r:real; alz.a2z.a3z:real: ro.k.tx:real; i,j:integer; sigo,sigr,sigz:real; modE:real; function g(t:real):real; const a1=840: a2=-83.30494; t1=55.01752; t2=-8345.91; begin if t <= 125 then g:= $a1 \exp(-t/t1) + a2 \exp(-t/t2)$ else g:=0.01;end; function pois(t:real):real; const y0=0.53279; a1=-0.19611;

t1=86.79634;

begin if t<=150 then pois:=y0+a1*exp(-t/t1) function deltat(t:real):real; const v0=0.99018; a1=0.04247: c=84.0687: a2=1.12849: b=9.10153E-4; var vt.tn:real; begin if t<=135 then begin vt:=v0+a1*exp(t/c); tn:=(vt-a2)/b;deltat:=t-tn; end else deltat:=0 end;

else pois:=0.5;

end:

begin t1:=20; t2:=ttab; delt:=t2-t1; k:=b/a:ro:=b/r; tx:=delt*ln(ro)/ln(k);trz:=tx+20; $alo:=(1-\ln(ro))/\ln(k);$ a2o:=(1+ro*ro)/(k*k-1);a30:=a10-a20; $a1z:=(1-2*\ln(ro))/\ln(k);$ a2z:=2/(k*k-1);a3z:=a1z-a2z;alr:=ln(ro)/ln(k);a2r:=(1-ro*ro)/(k*k-1); a3r:=-a1r-a2r; tk:=deltat(tx); {tk:=100;}

if trz<135 then delt:=t2-tk-t1; sigo:=g(trz)*2.65E-4*a3o*delt; sigz:=g(trz)*2.65E-4*a3z*delt; sigr:=g(trz)*2.65E-4*a3r*delt; napo:=sigo; napz:=sigz; napr:=sigr; modE:=g(trz)*2*(1+pois(trz)); epsi:=1000*napo/modE;

end;

function rel(t:real;sig:real):real; var d:real;

begin

if sig<>0 then begin if sig>0 then begin $d := \ln(sig) - 0.08542 * \ln(t);$ rel:=exp(d);end else begin sig:=abs(sig); $d:=\ln(sig)-0.08542*\ln(t);$ rel:=-exp(d);end; end else rel:=0; end;

begin

clrscr; assign(daneo,'c:/napo.dat'); rewrite(daneo); assign(danez,'c:/napz.dat'); rewrite(danez); assign(daner,'c:/napr.dat'); rewrite(daner); assign(temper,'c:/temper.dat');

rewrite(temper); delg:=gr/podz; for j:=1 to czas do begin for i:=0 to podz do begin t:=j; x:=i*delg; tempxt; ttab:=txy; tabt[i]:=ttab; writeln(temper,j:0,'',i:0,'',txy:3:1); end; i:=podz; repeat ttab:=tabt[i]; tabt[i]:=-3e-4; i:=i-1; until ttab<142; i:=i+1; k:=i; repeat a:=b-k*delg; r:=b-i*delg; nap t; napotab:=napo; napztab:=napz; naprtab:=napr; epsitab:=epsi; tabo[i]:=napotab; tabz[i]:=napztab; tabr[i]:=naprtab; i:=i-1; until i=-1; for i:=0 to podz do begin writeln(daneo,j:0,'',i:0,'',tabo[i]:2:4); writeln(danez,j:0,'',i:0,'',tabz[i]:2:4); writeln(daner,j:0,'',i:0,'',tabr[i]:2:4); end; writeln('koniec obliczeń 1 '); for k:=1 to czas2 do

132

end;

```
begin
 t:=k*15;
 for i:=0 to podz do
      begin
 napotab:=tabo[i];
         naporel:=rel(t,napotab);
napztab:=tabz[i];
         napzrel:=rel(t,napztab);
         naprtab:=tabr[i];
         naprrel:=rel(t,naprtab);
         writeln(daneo,(k+j):0,' ',i:0,' ',naporel:3:2);
         writeln(danez,(k+j):0,'',i:0,'',napzrel:3:2);
         writeln(daner,(k+j):0,'',i:0,' naprrel:3:2);
      end;
   end:
 writeln('koniec obliczeń');
repeat until keypressed;
close(daneo);
close(danez);
close(daner);
close(temper);
end.
```

The second second

A REAL PROPERTY AND A REAL

and the second s

the second se

the second s

and the second se

and the second se

Wydano za zgodą Rektora Politechniki Śląskiej

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel. (0-32) 237-13-81 http://wydawnictwo.polsl.pl

Sprzedaż i Marketing

tel. (0-32) 237-18-48 wydawnictwo_mark@polsl.pl

| Nakł. 100+50 Ark. wyd.10 | Ark. druk.8.75 | Papier officiat 70-100.00- |
|-----------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| ddano do dniku 25.04.2005 - | D I I I I I I I | rapier offset. /0x100,80g |
| | Podpisano do druku 25.04.2005 r. | Druk ukończ. w kwietniu 2005 r. |

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1 zam. 200/05

Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

GLIWICE

- Punkt Sprzedaży ul. Akademicka 2 (237-17-87)
- "FORMAT" Akademicka 5 (architektura i budownictwo)
- "LAMBDA" ul. Akademicka 2 (237-21-40)
- Punkt Sprzedaży ul. Akademicka 16 (automatyka, elektronika, informatyka)
- → ,,ŻAK" ul. Kaszubska

RYBNIK

- "ORBITA" ul. Rynek 12
- "NEMEZIS" ul. Hallera 26

CZĘSTOCHOWA

• "AKADEMICKA" – Al. Armii Krajowej 46 (fax. 32-254-70)

ŁÓDŹ

- "POLITECHNIKA 100" ul. Żeromskiego 116 PŁ.
- Hurtownia "BIBLIOFIL" ul. Jędrowizna 9a (042) 679-26-77

KATOWICE

- Punkt Sprzedaży ul. Krasińskiego 8
- Hurtownia "DIK" ul. Dulęby 7 (032) 204-82-30
- Hurtownia "JERZY" ul. Słoneczna 24 (258-99-58)

TYCHY

• "I Ja Tours" - ul. Piłsudskiego 10 (217-00-91 w.130)

ZABRZE

• Punkt Sprzedaży – ul. Roosevelta 26

KRAKÓW

- Techniczna ul. Podwale 4 (012) 422-48-09
- Punkt Sprzedaży WND AGH, Al. Mickiewicza 30

GDAŃSK

• EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

WARSZAWA

- Studencka Pl. Politechniki 1 (022) 628-77-58
- Techniczna ul. Kaliskiego 15 (022) 666-98-02
- Techniczna ul. Świętokrzyska 14
- MDM ul. Piękna 31

BIAŁYSTOK

Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Wiejska 45 c

POZNAŃ

- Księgarnia "POLITECHNIK" ul. Piotrowo 3 (061) 665-23-24
- Księgarnia Techniczna ul. Półwiejska 28 (061) 659-00-38

NOWY SĄCZ

Księgarnia "ATOM" – ul. Hoffmanowej 3 (018) 446-08-72

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Politechnikį Śląskiej 2 o. ul. Zwycięstwa 27. tel. 230 49 50