KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KALSİYUM KARBONAT DOLGU MALZEMESİNİN KAYNAKLI VE KAYNAKSIZ PE100 POLİETİLEN BORULARIN MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

İlbeyi KILAVUZ

KOCAELİ 2013

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

KALSİYUM KARBONAT DOLGU MALZEMESİNİN KAYNAKLI VE KAYNAKSIZ PE100 POLİETİLEN BORULARIN MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

MAK. YÜK. MÜH. İLBEYİ KILAVUZ

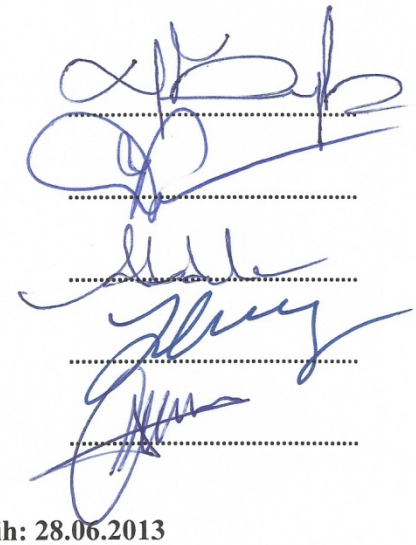
Prof. Dr. Paşa YAYLA
Danışman, Kocaeli Üniv. .....

Prof. İbrahim UZMAN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....

Prof. Dr. Abdullah MİMAROĞLU
Jüri Üyesi, Sakarya Üniv. .....

Prof. Dr. Şafak YILMAZ
Jüri Üyesi, İTÜ .....

Doç. Dr. A. Armağan ARICI
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv. .....



Tezin Savunulduğu Tarih: 28.06.2013

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Polimerler geçtiğimiz yüzyılın başlarından beri sıklıkla kullanılmaya başlanmış ve polimer bilimindeki ilerlemeler arttıkça kullanım alanları gün geçtikçe yaygınlaşmaya başlamıştır. Zaman içinde bazı özelliklerin arttırılması için polimerlere katılan katkı ve dolgu maddelerinin araştırılması konusu önem kazanmıştır.

Polimerlerin içine dolgu maddelerinin katılması her ne kadar basınçsız poliolefin borular için yaygın bir uygulama olsa da basınçlı borularla ilgili böyle bir çalışma bulunmamaktadır. Mineral dolgulu basınçlı boruların yavaş çatlak ilerlemesine direnci, mineral dolgulu polietilen boruların kaynak kabiliyetlerinin incelenmesi kaynaklı bağlantıların yavaş çatlak ilerlemesi ve çevresel gerilme çatlağına karşı verdikleri tepkilerin karşılaştırılması ile ilgili bir araştırma literatürde bulunmamaktadır. Ayrıca bu çalışma ile ülkemizde çok fazla bilinmeyen çevresel gerilme çatlağı direnci (ESCR) testlerinin de yaygınlaştırılması da planlanmaktadır.

Tez çalışmam başlangıçta danışman hocamın içinde bulunduğu benim de burssuz ve ücretsiz olarak çalıştığım 105M220 numaralı TÜBİTAK projesinin bir parçası olarak başladı. Ancak zaman içinde farklı sebeplerden ötürü proje grubundan ayrıldım ve tez çalışmam dolgulu PE100 boruların kaynak yapısının incelenmesi, kaynaklı ve kaynaksız numunelerin ESCR testlerinin yapılması konusunda özelleşti. ESCR testlerimi Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi (BAP) tarafından desteklenen 2010-14 numaralı proje çerçevesinde temin ettiğimiz test cihazı ile gerçekleştirdim. Buradan Kocaeli Üniversitesi Rektörlüğü'ne, KOÜ Bilimsel Araştırmalar Proje Birimi çalışanlarına teşekkürlerimi sunmak istiyorum. Bahsedilen proje kapsamındaki destekleri için TÜBİTAK yönetimine de buradan teşekkürlerimi sunuyorum.

Tesisat sektöründe başladığım makina mühendisliği mesleğimde bir akademisyen adayı olarak plastik boruların özellikleri ile ilgili bir doktora çalışması hazırlamayı kaderin ilginç bir cilvesi olarak görüyorum. Öncelikle tarihe geçmesi bakımından 50-D kadrosunun yaşattığı moral ve motivasyon bozukluğunu burada belirtmek istiyorum. Her ne kadar bu tez benim çalışmam olsa da bu uzun ve yorucu süreçte ilham kaynağı olan, yardımcı olan ve destek olan pek çok kişi var. Çalışmalarım sırasında numune hazırlamamdaki yardımları için Teknisyen Abdülkadir YAYLA'ya teşekkür ediyorum. Değerli dostlarım ve meslektaşlarım Mak. Y. Müh Alpay Tamer ERTÜRK, Yrd. Doç. Dr. Ersin Asım GÜVEN hem fikirleri, hem de deneysel çalışmalarım sırasındaki yardımları ile teşekkürü hak ediyorlar. Çalışmalarım sırasında beni yüreklendiren ve babacan tavırları ile desteğini esirgemeyen gerçekten bunalıp sıkıldığım bir dönemde tekrar motive olmama yardımcı olan Makine Mühendisliği Bölümü Başkanı Prof. İbrahim UZMAN hocama teşekkür ediyorum. Polimer konusunda bana bu çalışmada yol gösteren, sadece tezimle ilgili olarak değil

plastik boru sektörü konusundaki yönlendirmeleri ile bakış açımın artmasını sağlayan ve değerli danışmanım Prof. Dr. Paşa YAYLA'ya teşekkürlerimi sunuyorum.

Son olarak beni bugünlere getiren makina mühendisi olarak ve dürüstlüğü ile her zaman örnek aldığım babam İbrahim KILAVUZ ve güleryüzlülüğü ve sabrıyla örnek aldığım annem Bedriye KILAVUZ'a ve bu yorucu süreçte sıkıldığım anlarda beni gülümsemesiyle güldüren, hem sosyal hem de akademik yönden yardımcı olan eşim Seda'ya sonsuz şükranlarımı sunuyorum.

Mayıs – 2013 İlbeyi KILAVUZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR i
İÇİNDEKİLER iii
ŞEKİLLER DİZİNİ v
TABLOLAR DİZİNİ ix
SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR x
ÖZET xii
ABSTRACT xiii
GİRİŞ 1
1. GENEL KISIMLAR 4
1.1. Polimerlerin Genel Özellikleri 4
1.2. Polietilen Malzemeler 7
1.2.1.Polietilen malzemelerin özellikleri 7
1.2.2.Etilenin polimerizasyon ile polietilen haline getirilmesi 8
1.3. Mineral Dolgulu Polimer Malzemeler 10
1.4. Polietilen Borular ve Polietilen Borulara Uygulanan Testler 13
1.4.1. HDPE boru sistemlerinde beklenen servis ömrü 15
1.4.2. Kullanımda olan HDPE borular 16
1.4.3. Polietilen boruların performanslarının değerlendirilmesi 18
1.4.3.1. İç basınca dayanım 18
1.4.3.2. Gerilme çatlağına dayanım 19
1.4.3.3. Hızlı çatlak ilerlemesine dayanım 20
1.4.4.HDPE boru malzemeleri için son gelişmeler ve iyileştirmeler 20
1.5. Polimerlerin Birleştirilme Metotları 23
1.6. Yavaş Çatlak İlerlemesi Ve Çevresel Gerilme Çatlağı Dayanımı (ESCR) 27
1.6.1.Etilen plastiklerin çevresel çatlak ilerlemesinin tayini için standart test metodu (ASTM D 1693) 33
1.6.2. Silindirik çentikli çubuk testi ve tam çentikli sürünme testi 35
1.6.3. Polietilen boruların çevresel çatlak ilerleme direncinin tayini için standart test metodu (ASTM F1248) 37
1.6.4. PE boruların ve reçinelerin yavaş çatlak ilerlemesine direncini ölçmek için çentikli çekme testi (ASTM F1473) 37
1.7. Dolgu İlavesinin Maliyet Yönünden İncelenmesi 37
2. DENEYSEL ÇALIŞMA 40
2.1. Kullanılan Malzemeler 40
2.2. Karışım Hazırlanması ve Boru İmalatı 41
2.3. Kaynak Metodu 41
2.4. Yapılan Deneyler 44
2.4.1.İç basınç testleri 44
2.4.2.Çekme testleri 47
2.4.3.Çentik darbe testleri 49

2.4.4.Erime akış indeksi (MFI) testleri 50
2.4.5.Vicat yumuşama sıcaklığı (VST) testleri 50
2.4.6.Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyleri 51
2.4.7.Çevresel Gerilme Çatlağı Direnci (ESCR) Testleri 53
2.4.8.Görüntü analizi 56
3. BULGULAR VE TARTIŞMA 57
3.1. İç Basınç Test Sonuçları 57
3.2. Çekme Test Sonuçları 63
3.2.1. Enjeksiyon numunelerinin çekme testleri 64
3.2.2. Boru üstünden işlenerek elde edilen kaynaklı ve kaynaksız numunelerin çekme testleri 72
3.2.3. Boru üzerinden kesme kalıbı ile çıkartılan kaynaklı, kaynaksız ve kaynak bölgesi temizlenmiş numunelerin çekme testleri 78
3.3. Çentik Darbe Testi Sonuçları 80
3.4. Erime Akış İndeksi (MFI) Test Sonuçları 92
3.5. Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VST) Test Sonuçları 93
3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Test Sonuçları 94
3.7. Çevresel Gerilme Çatlağı Direnci (ESCR) Test Sonuçları 97
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 104
4.1. Sonuçlar 104
4.2. Öneriler 108
KAYNAKLAR 110
EKLER 118
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 132
ÖZGEÇMİŞ 133

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Etilen molekülü ve polietilen molekülünün gösterimi. 4
Şekil 1.2. Polimerlerin gündelik hayatta kullanım yerlerinden bazıları 5
Şekil 1.3. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri 7
Şekil 1.4. Polietilenin yapısının üç farklı gösterimi: a) katı üç boyutlu model, b) üç boyutlu uzay model, c) basit iki boyutlu model 8
Şekil 1.5. Polietilen moleküllerinin yapılarının yoğunluğa etkisinin şematik gösterimi. 9
Şekil 1.6. Basınçlı borularda kullanılan hammaddelerin yıllara göre değişimi 14
Şekil 1.7. 1956 yılından beri testte olan 1. nesil HDPE boru. 15
Şekil 1.8. Hoechst Malzeme Departmanı'nda ilk sürünme test cihazları 16
Şekil 1.9. Plastik ve kompozitlerin birleştirme prosesleri 24
Şekil 1.10. Plastik ve kompozitlerin kaynak proseslerinin sınıflandırılması 26
Şekil 1.11. HDPE malzemenin lamelli yapısı ve yüksek gerilme altında akarak hasara uğraması 29
Şekil 1.12. HDPE malzemede düşük gerilme altında çatlak oluşumu 30
Şekil 1.13. Regresyon eğrileri (Basınç – Zaman – Sıcaklık Eğrileri) 32
Şekil 1.14. ASTM D 1693 testi. a) Numune tutucusu içindeki numuneler, b) ESCR Testi 34
Şekil 1.15. (a) Silindirik çentikli çubuk testi ve (b) tam çentikli numune şekilleri 36
Şekil 1.16. ASTM F1248 standardında boru numunesinin ve baskı plakalarının şematik gösterimi 37
Şekil 2.1. Alın kaynağı yapılan bir borunun görünüşü 42
Şekil 2.2. Alın kaynağı çevrimi 43
Şekil 2.3. Deney parçasına iç basınç uygulanmasında kullanılan iki ayrı tip uç kapatma sisteminin şematik olarak gösterilmesi. sırasıyla tip a ve tip b 45
Şekil 2.4. Su içinde su metoduyla basınç testine maruz bırakılan borular. 46
Şekil 2.5. Yarıkristalin polimerik malzemenin çekme uzama davranışı. 48
Şekil 2.6. TS EN 12814-2 standardına uygun çekme deneyi için çentikli deney parçası. 48
Şekil 2.7. Kaynaklı boru numunelerinin çekme testi 49
Şekil 2.8. Vicat yumuşama sıcaklığı tayini cihazı 51
Şekil 2.9. DSC ile kaydedilen ısıl faaliyetlerin şematik gösterimi 52
Şekil 2.10. Numune bükme aparatı. 54
Şekil 2.11. Igepal CO-630'un kimyasal bileşimi 54
Şekil 2.12. ESCR test cihazı. 55
Şekil 2.13. Sonlandırılmış bir test (sol) ve devam eden bir test (sağ) 55
Şekil 3.1. İç basınç testi ile hasarlanmış kaynaklı ve kaynaksız numuneler C-1 (sol) ve C-3 sağ. 58
Şekil 3.2. İç basınç testinde hasar görmeyen saf numune (sol) ve hasarlı numune C-1 (sağ) 60

Şekil 3.3. İç basınç testi sonucu oluşan sünek (C-1 sol) ve gevrek (A-1 sağ) hasar türleri.... 60
Şekil 3.4. Sünek hasar gösteren A-1 borusunun dış yüzeyi 61
Şekil 3.5. C-1Hasarlı borunun iç yüzey incelenmesi (10 kat büyütme).... 61
Şekil 3.6. C-3 hasarlı borunun iç yüzey incelenmesi (60 kat büyütme). 62
Şekil 3.7. C-3 hasarlı borunun iç yüzey incelenmesi (500 kat büyütme) 62
Şekil 3.8. Kalsiyum karbonatın iç basınç altındaki boruda çentik etkisi 63
Şekil 3.9. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş saf PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 64
Şekil 3.10. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 65
Şekil 3.11. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm ağırlıkça %15 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 65
Şekil 3.12. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 66
Şekil 3.13. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 67
Şekil 3.14. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 67
Şekil 3.15. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 68
Şekil 3.16. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 69
Şekil 3.17. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 69
Şekil 3.18. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü ..... 1,65 µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı. 70
Şekil 3.19. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş saf ve dolgulu polietilen malzemelerin elastisite modüllerinin karşılaştırılması. 71
Şekil 3.20. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş saf ve dolgulu polietilen malzemelerin akma gerilmelerinin karşılaştırılması. 72
Şekil 3.21. Kaynaksız ve kaynaklı boru üstünden çıkarılan çekme numuneleri.... 73
Şekil 3.22. Boru üstünden işlenerek elde edilen katkısız kaynaklı ve kaynaksız polietilen numunenin gerilme – uzama grafiği. 73
Şekil 3.23. Sünme hasarı tipi (soldaki resim) ve kırılma hasarı tipi (sağdaki resim) (TS ISO 13953). 74
Şekil 3.24. Hacimce %15 dolgulu malzemenin kaynaklı olarak çekme testi sonrası makro (sol) ve mikroskop altındaki (sağ) görüntüleri 74

Şekil 3.25. Saf kaynaklı polietilenin kopmuş hali 75
Şekil 3.26. Dolgulu polietilen boruların kaynaklı olarak çekme testi sonrası makro (sol) ve mikroskop altındaki (sağ) görüntüleri 75
Şekil 3.27. Borudan işlenerek elde edilen sırasıyla hacimce %10, %15 ve % 20 oranında 5 μm çaplı $CaCO_3$ ilaveli kaynaklı ve kaynaksız polietilen numunenin gerilme – uzama grafiği. 76
Şekil 3.28. Borudan işlenerek elde edilen sırasıyla hacimce %10, %15 ve % 20 oranında 2,15 μm çaplı $CaCO_3$ ilaveli kaynaklı ve kaynaksız polietilen numunenin gerilme – uzama grafiği. 76
Şekil 3.29. Borudan işlenerek elde edilen sırasıyla hacimce %10, %15 ve % 20 oranında 1,65 μm çaplı $CaCO_3$ ilaveli kaynaklı ve kaynaksız polietilen numunenin gerilme – uzama grafiği. 77
Şekil 3.30. Çekme testi yapılmış boru numuneleri ve malzeme içindeki boşluklar C-3 (sol) ve A-1 (sağ) 78
Şekil 3.31. Kaynak bölgesinde kapanan ve kapanmayan boşluklar B-2 numunesi 78
Şekil 3.32. Kaynaklı boru üstünden kesme kalıbı ile hazırlanmış çekme numuneleri 80
Şekil 3.33. Kaynaklı Charpy darbe numunesi 81
Şekil 3.34. Kaynaklı ve kaynaksız safı numunenin çentik darbe dayanım değerleri 82
Şekil 3.35. Saf polietilen borunun çentik darbe yüzeyleri kaynaklı (sol) ve kaynaksız (sağ). 83
Şekil 3.36. Saf polietilen numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü 83
Şekil 3.37. Saf polietilen numunesinin çatlak ilerleme bölgeleri II bölgesi (sol), IV bölgesi (sağ). 84
Şekil 3.38. 5 μm boyutlu dolgulu malzemelerin çentik darbe deneyi sonuçları 85
Şekil 3.39. A-3 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (14x) 86
Şekil 3.40. A-3 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (500x) 86
Şekil 3.41. A-3 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (1500x) 87
Şekil 3.42. 2,15 μm dolgulu malzemelerin çentik darbe deneyi sonuçları 87
Şekil 3.43. 1,65 μm dolgulu malzemelerin çentik darbe deneyi sonuçları 88
Şekil 3.44. Katkılı ve katkısız polietilen boruların Charpy çentik darbe deneyi sonuçları 89
Şekil 3.45. C-2 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (14x) 90
Şekil 3.46. C-2 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (500x) 91
Şekil 3.47. C-2 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (1500x) 91
Şekil 3.48. Katkılı ve katkısız malzemelerin erime akış indeksi değerleri 92
Şekil 3.49. Saf ve katkılı polietilen boruların Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VST) sonuçları 93
Şekil 3.50. Polietilen borunun kaynaklı ve kaynaksız bölgelerinin DSC grafikleri 95
Şekil 3.51. Polietilen borunun kaynaklı ve kaynaksız bölgelerinin DSC testi ile elde edilen erime sıcaklıkları 97
Şekil 3.52. Hasar gören kaynaksız ESCR test numunelerinin hasarlanma süreleri 99

Şekil 3.53. Hasar gören kaynaklı ESCR test numunelerinin hasarlanma süreleri 99
Şekil 3.54. ESCR testi sonucunda hasarlanmış 5 µm büyüklüğünde %20 $CaCO_3$ (A-3) dolgulu polietilen numunenin SEM görüntüsü (15x) 100
Şekil 3.55. ESCR testi sonucunda hasarlanmış 5 µm büyüklüğünde %20 $CaCO_3$ (A-3)dolgulu polietilen numunenin SEM görüntüsü (60x) 101
Şekil 3.56. ESCR testi sonucunda hasarlanmış 2,15 µm büyüklüğünde %20 $CaCO_3$ (C-3)dolgulu kaynaklı polietilen numunenin SEM görüntüsü (14x) 102
Şekil 3.57. ESCR testi sonucunda hasarlanmış 5 µm büyüklüğünde %20 $CaCO_3$ (C-3) dolgulu kaynaklı polietilen numunenin SEM görüntüsü (60x) 102

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Orijinal ürün katalog değerleri ile sökülmüş borudan elde edilen değerlerin karşılaştırılması 17
Tablo 1.2 PE100 ve PE80 malzemelerin iç basınç dayanım değerleri 19
Tablo 1.3. ESCR Test Koşulları..... 34
Tablo 1.4. Farklı oranlı PE-EVA karışımlarının değişik sıcaklıklarda %10 Igepal çözeltisi içinde ESCR testi hasarlanma süreleri 35
Tablo 1.5. Kalsiyum karbonat ile PE100 hammaddesinin karışım oranları ve parçacık çapına göre maliyet analizi tablosu. 39
Tablo 2.1. HE3494-LS polietilen malzemenin katalog verileri 40
Tablo 2.2. Mineral dolguların imalatçı verileri..... 41
Tablo 2.3. Alın kaynağı parametreleri 44
Tablo 3.1. Kaynaklı ve kaynaksız test numunelerinin iç basınç testi altında ortalama hasar süreleri..... 57
Tablo 3.2. Enjeksiyon kalıplama ile üretilen saf ve katkılı polietilen malzemelerin ortalama kopma uzamaları. 70
Tablo 3.3. Çekme testlerinin sonuçları 79
Tablo 3.4. Polietilen borunun erime entalpileri ve kristallik oranları..... 96
Tablo 3.5. ESCR test numunelerinin %20'sinin hasarlanma süreleri..... 98

SİMGELER DİZİNİ VE KISALTMALAR

B	: Charpy numunesinin çentik açıldıktan sonraki genişliği (mm)
C	: Karbon
$CaCO_3$	: Kalsiyum karbonat
CO_2	: Karbondioksit
°C	: Santigrad derece
C_V	: Charpy çentik darbe dayanımı
cm	: Santimetre
D	: Dış çap
g	: Gram
H	: Hidrojen
L	: Lamel kalınlığı
M	: Moleküler
MPa	: Megapaskal
P	: Basınç
t	: Et kalınlığı
t_1	: Süre
T	: Sıcaklık (Kelvin)
W	: Kırmada harcanan enerji
Φ	: Charpy deneyi için geometrik faktör

Alt İndisler

a	: Amorf malzeme
c	: Kristalin malzeme
w	: Ağırlık (weight)
m	: Erime (melting)

Kısaltmalar

ABS	: Akrilonutril-butadien-stiren kopolimeri
APME	: Association of Plastic Manufacturers in Europe
ASTM	: American Standard of Testing Materials (Amerikan Malzeme Test Standartları
DOP	: Dioetylphthalate
EAİ	: Erime Akış İndeksi
EN	: European Norm (Avrupa Normu)
ESC	: Environmental Stress Cracking (Çevresel Gerilme Çatlağı)
ESCR	: Environmental Stress Cracking Resistance (Çevresel Gerilme Çatlağı Direnci)
HDPE	: High Density Polyethylene (Yüksek Yoğunluklu Polietilen)
ICI	: Imperial Chemical Industries
ISO	: International Organization for Standardization

LAS	: Leica Application Suite (Leica Uygulama Takımı)
LDPE	: Low Density Polyethylene (Alçak Yoğunluklu Polietilen)
LLDPE	: Linear Low Density Polyethylene (Lineer Alçak Yoğunluklu Polietilen)
MDPE	: Medium Density Polyethylene (Orta Yoğunluklu Polietilen)
MFI	: Melt Flow Index (Erime Akış İndeksi)
PA	: Poliamid
PB	: Polibütilen
PC	: Polikarbonat
PE	: Polietilen
PMMA	: Polimetilmetikrilat
PP	: Polipropilen
PS	: Polistiren
PVC	: Polivinilklorür
RCP	: Rapid Crack Propagation (Hızlı Çatlak İlerlemesi)
SAN	: Stiren akrilonitril
SCG	: Slow Crack Growth (Yavaş Çatlak İlerlemesi)
SDR	: Standart Dimensional Ratio (Standart Boyut Oranı)
SN	: Stiffness Nominal (Nominal Katılık)
TSE	: Türk Standartları Enstitüsü

KALSİYUM KARBONAT DOLGU MALZEMESİNİN KAYNAKLI VE KAYNAKSIZ PE100 POLİETİLEN BORULARIN MEKANİK VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Plastik borular geçtiğimiz yüzyılın başlarından beri hayatımızda yer almaktadır. Mekanik özelliklerini iyileştirmesi ve rijitliklerini arttırması sebebiyle atık su hatlarında kullanılan basınçsız plastik borularda uzun süreden beri kalsiyum karbonat, talk gibi dolgu maddelerinin kullanıldığı bilinmektedir. Ancak bu özelliklere sahip dolgu maddeleri içme suyu, doğalgaz gibi basınçlı boru hatlarında kullanılmamaktadır.

Çalışmamızda içme suyu borusu yapımında kullanılan PE100 polietilen ile yaygın kullanılan 5µm, 2,15µm, 1,65µm ortalama çapında kalsiyum karbonat dolgu malzemesi hacimce %10, %15 ve %20 oranında ekstrüderde harmanlanmıştır. Bu malzemeden enjeksiyon kalıplama ile çekme numuneleri ve ekstrüder ile SDR 11 sınıfı borular üretilmiştir. Saf ve katkılı borulara iç basınç testleri uygulanmış kalsiyum karbonat dolgu malzemesinin iç basınç dayanımını önemli oranda düşürdüğü tespit edilmiştir. Katkılı ve katkısız PE100 polietilen borular alın kaynağı metodu kullanılarak kaynak yapılmış, kalsiyum karbonat dolgu maddesinin kaynak kabiliyetine etkisi incelenmiş ve dolgulu malzemelerin kaynak edilebilmesinde olumsuz bir etki oluşmadığı tespit edilmiştir.

SEM ve stereo mikroskop ile yapılan görüntü analizlerinde çentik darbe testi numunelerinde katkılı polimerlerin dolgu matris arayüzey bağlanmalarının iyi olmadığı, ekstrüzyonla üretilen numunelerde boşluklar bulunduğu tespit edilmiş, dolgu malzemesinin parçacık çapına göre darbe dayanımını artırıcı veya azaltıcı etki yapabildiği belirlenmiştir. İç basınç altında çevresel ve eksenel gerilmeye maruz kalan borularda mineral dolgunun gerilme yığılmasına yol açarak çatlak başlangıcına sebep olduğu, bu durumun katkılı borularda hasarın gevrek ve sünek özelliği bir arada göstermesi sonucunu doğurduğu görülmüştür.

Poliolefin plastiklerde önemli hasar mekanizmalarından biri olan çevresel gerilme çatlağı (ESC) görünür bir uyarı olmadan vahim sonuçlara sebep olabilir. ESCR test numuneleri en yaygın metot olan ASTM-D 1693 ile test edilmiş ve sonuçlar incelenmiştir. Dolgulu PE100 borularda yavaş çatlak ilerlemesinin izlenmesi için ESCR testleri yerine iç basınç testleri yapılmasının daha tatminkâr sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çevresel Gerilme Çatlağı Direnci, PE100, Plastik Boru Kaynağı, Polietilen Borular, Yavaş Çatlak İlerlemesi.

OPTIMIZATION OF SHORT AND LONG TERM PERFORMANCE EFFECTS OF MINERAL FILLERS ON POLYOLEFIN PIPE GRADE MATERIALS

ABSTRACT

Plastic pipes are a part of our lives since the beginning of the last century. It is known that evaluating mechanical properties and increasing rigidity fillers like calcium carbonate and talc are being used in unpressurized pipes used in the waste water lines. But these fillers are not used in pressurized polyolefin pipes like potable water and natural gas lines.

In our study PE100 polyethylene material used in potable water lines and widely used filler calcium carbonate mean size diameters are 5 μm, 2,15 μm, 1,65 μm is mixed with %10, %15 and %20 volume fractions. Injection moulded tensile testing samples and SDR 11 type pipes are prepared using these mixtures. Unfilled and filled samples are exposed to inner pressure tests. The addition of calcium carbonate filler has significantly reduced internal pressure strength. Filled and unfilled PE100 polyethylene pipes were jointed using butt-welding method; effect of calcium carbonate filler on weldability of polyethylene pipes were investigated and no adverse effects are established.

Cavities were detected in the microstructures of extrusion molded samples. Poor interfacial bonding between matrix and fillers was detected by visual investigations made using SEM or stereo microscope. Reducing or increasing impact resistance was determined depending on the particle diameter. Mineral fillers are seen to cause stress concentrations and crack initiations in pressurized pipes exposed to circumferential and axial stresses thus this situation caused both ductile and brittle damage.

One of the main failure mechanisms of polyethylene which can cause a catastrophic damage is ESC (Environmental Stress Cracking) without any visible warning. ESCR samples were tested according to ASTM –D 1693 and results were investigated. Internal pressure test results were found more satisfactory compared to ESCR testing to observe slow crack growth in filled PE100 pipes.

Keywords: Environmental Stress Cracking Resistance (ESCR), PE100, Plastic Pipe Welding, Polyethylene Pipes, Slow Crack Growth.

GİRİŞ

Polimerler sürdürülebilir kalkınmanın en önemli faktörlerinden biridir. Çevre korunmasına yaptığı katkılar, ekonomik gelişmeye ve sosyal ilerlemeye yaptığı katkılar çok yüksek boyuttadır. Petrol, diğer fosil yakıtlar, su ve gıda gibi kaynakların tasarrufunu sağlamaları hafif olmaları ve kolay işlenebilmeleri sayesinde çevreyi korumamıza, plastik endüstrisinin istihdama sağladığı katkı sayesinde ekonomik gelişmeye, ürünleri daha ucuz olarak bireylere aktarılmasındaki hayati rolü ile sosyal gelişmeye katkı sağlamaktadır (Yayla ve Kılavuz, 2004).

Plastikler dünyada tüketilen petrolün yaklaşık %4'lük gibi küçük bir kısmını kullanmalarına rağmen bunun karşılığında fosil yakıt rezervlerinin çok daha verimli kullanılmasına yardımcı olmaktadır. Batı Avrupa'da otomotiv sektörünün yılda 1,7 milyon ton plastik tükettiği, bunları üretmek için 3,25 milyon tona eşdeğer petrol kullandığı ancak araçlarda kullanılan plastik parçaların hafifliği sayesinde yakıttan yılda 12 milyon ton petrolün tasarruf edildiği tahmin edilmektedir. Bu tasarruf sayesinde de CO_2 emisyonunun yılda 30 milyon ton azaldığı düşünülmektedir (Yayla ve Kılavuz, 2004).

Boru sistemleri de plastiklerin bu gelişimlerinden paylarını almaktadır. Hafif, esnek ve kolay taşınabilir olmaları sayesinde plastik boruların kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde ulaşımın yaya olarak sağlandığı bölgelerde plastik boru kullanımı pek çok sorunun çözümüne büyük yardım sağlamaktadır (Kılavuz ve Yayla, 2010).

Altyapı projelerinde ve konut projelerinde doğalgaz, temiz içme suyu ve atık suyun transferinde polietilen (PE), polipropilen (PP) ve polivinilklorür (PVC) malzemeden imal edilmiş borular kullanılmaktadır. Sıhhilik ve hijyen bakımından PE ve PP borular daha çok içme suyu temininde, PVC borular ise atık su tesisatlarında kullanılmaktadır. Ancak bu kesin bir ayrım değildir, her bir uygulama için her üç tip hammaddeden imal edilmiş ürünler kullanılabilir (Savaşçı ve diğ., 2002).

Polimerler işlenirken kullanılacakları alanlara göre pek çok katkı ve dolgu maddesi eklenir. Katkı maddeleri olarak plastikleştiriciler, alev geciktiriciler, antioksidanlar, ısı stabilizatörleri, renklendiriciler, antistatik maddeler, ultraviyole (UV) stabilizatörleri sayılabilir. Katkı maddeleri polimerin kullanılacağı yere göre sahip olması gereken özellikleri kazanmasını sağlar. Örneğin PVC normalde sert bir malzeme iken plastikleştirici katıldığında elektrik kablosunun üstüne kaplanabilecek yumuşaklığa erişebilir. Dolgu maddeleri rijitliği arttırmak için eklenebileceği gibi genellikle maliyet düşürmek amacıyla karıştırılır. Polimere katılan dolgu maddelerinin miktarı belli bir değerin üstüne çıktığı zaman mekanik özellikleri zayıflatır ve sertliği arttırır. Bu nedenle dolgu maddelerinin bir üst sınırı vardır (Saçak, 2005).

Atık su boruları gibi basınçsız boru hatlarında kullanılan PVC borularda kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) dolgu maddesi yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca deterjan kabı, şampuan kutusu polietilenden imal edilmiş kozmetik kaplarda da maliyeti düşürmek amacıyla dolgu malzemesi kullanıldığı bilinmektedir. Korige tabir edilen kanalizasyon altyapı borularında SN olarak tanımlanan halka rijitliği değerini arttırmak için bir miktar kalsiyum karbonat ilave edilmektedir. Basınçlı içme suyu borularında ise şimdilik dolgu ilavesine izin verilmemektedir. Bu çalışmada basınçlı PE boru üretiminde kullanılan PE100 hammaddesinin içine hacimce belli oranda dolgu katılarak ekstrüderde karıştırılmasıyla imal edilen boruların mekanik özellikleri incelenmiştir.

Polietilen borular üretim esnasında teorik olarak sonsuz boyutlara ulaşabilirler. Ancak nakliye sorunları sebebiyle küçük çaplı borular kangal halinde büyük çaplı borular ise belli uzunlukta kesilerek taşınırlar. Kullanılacakları yerde ise kaynak ile birleştirilirler. Kaynak bölgeleri genellikle boru hatlarında riskli bölgeler olarak adlandırılır. Bir sistemin dayanımı, en zayıf kısmının dayanımı ile belli olduğundan kaynaklı bölgelerin de incelenmesi gereklidir. Bu çalışmada PE100 polietilen borular alın kaynağı ile birleştirilerek kaynaklı ve kaynaksız bölgelerde mekanik testler gerçekleştirilmiştir. Bu sayede mineral dolguların kaynak kabiliyetine yaptığı etkiler incelenmiştir.

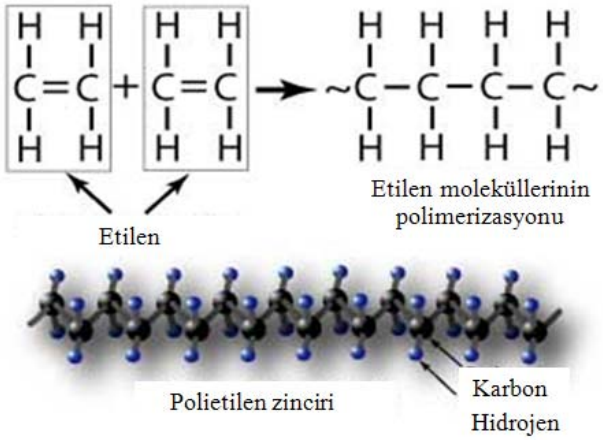
Polietilen borularda hasar yavaş veya hızlı olarak ilerleyebilir. Yavaş çatlak ilerlemesi (Slow Crack Growth – SCG) ya da çevresel gerilme çatlağı (Environmental Stress Cracking – ESC) önceden tespit edilemez ve en önemli hasar türlerinden birisidir. Ekstrüderle üretilen mineral dolgulu polietilen boruların çevresel gerilme çatlağı dayanımı (Environmental Stress Crack Resistance – ESCR) ile ilgili çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu çalışmada kaynaklı ve kaynaksız bölgelerden alınan numunelere ESCR testi uygulanarak karşılaştırmalar yapılmış, dolgu maddesinin oranının ESCR dayanımına etkisi incelenmiştir.

1. GENEL KISIMLAR

1.1. Polimerlerin Genel Özellikleri

Mühendislik açısından bakıldığında temel olarak doğada 3 farklı malzeme bulunmaktadır. Bunlar polimer, metal ve seramik olarak sınıflandırılabilir. Plastik sanayisinin 1868'de nitroselülozun ticari üretimi ile başladığı kabul edilir. Nitroselülozdan yaklaşık 40 yıl sonra fenol-formaldehit esaslı polimerler üretilmiştir. Diğer plastiklerin üretimleri ise 19. Yüzyılın ikinci yarısında birtakım deneylerle ve pek çoğu da tesadüfen ortaya çıkmıştır (Savaşçı ve diğ., 2002).

Polimerler moleküllerin nasıl sentezlendiğine, moleküler yapılarına ya da kimyasal ailelerine göre farklı şekillerde sınıflandırılmalarına rağmen en sık kullanılan metot sıcaklığa karşı davranışlarına göre ayrılmaktadır. Termoplastik, termoset ve elastomerler olarak 3 farklı polimer kategorisi vardır.



Şekil 1.1. Etilen molekülü ve polietilen molekülünün gösterimi. (Askeland, 1994)

Polimer kelimesi 1920'de Staudinger tarafından ortaya atılan bazı maddelerin moleküllerinin, geleneksel kimyasal modellerinin olabileceğine yönelik görüşün 1930 yılında kabul edilmesi ile bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır. 1980'lerin başında dünya plastik üretimi dünya toplam çelik üretimini geçmiştir (Saçak, 2005).



Şekil 1.2. Polimerlerin gündelik hayatta kullanım yerlerinden bazıları (http://plastic.sabic.eu)

Monomerler birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Şekil 1.1'de etilen molekülleri ve bunların birbirine bağlanmasıyla oluşan polietilen molekülleri gözükmektedir. Polietilen üretiminin temel girdisi petrol rafinerilerinden sağlanan gaz halindeki monomerdir. Etilen molekülleri kovalent bağlar Şekil 1.1'dekine benzer şekilde birbirlerine bağlanırlar ve polietilen molekülüne dönüşürler. Polimerler günlük hayatımızın pek çok safhasında karşımıza çıkarlar. Şekil 1.2'de bu kullanım alanlarından bazıları görülmektedir.

Termoplastik polimerler monomerleri ya da küçük molekülleri bir arada tutan uzun zincirlerden oluşur. Davranışları genellikle plastik ve sünek şeklindedir. Sıcaklıkları arttırıldığında yumuşar ve viskoz akış gösterirler. Kolayca geri dönüştürülebilen bu polimerler ekstrüder veya enjeksiyonla işlenebilir, kaynak edilebilirler. Çok yaygın kullanılan PE, PVC, PS gibi polimerler termoplastiktir.

Termoset polimerler üç boyutlu ağ yapısı oluşturacak şekilde birbirine çapraz bağlı zincirlerde oluşur. Termosetler, termoplastiklere göre genellikle daha dayanıklı ve gevrektir. Çapraz bağ gerçekleştikten sonra genellikle tekrar işlenemeyen ve belirli bir erime sıcaklığı olmayan hatta ortam sıcaklığı arttığında genellikle bozunarak tepki veren bu malzemeler elektrik prizleri gibi yerlerde kullanılır. Fenol-

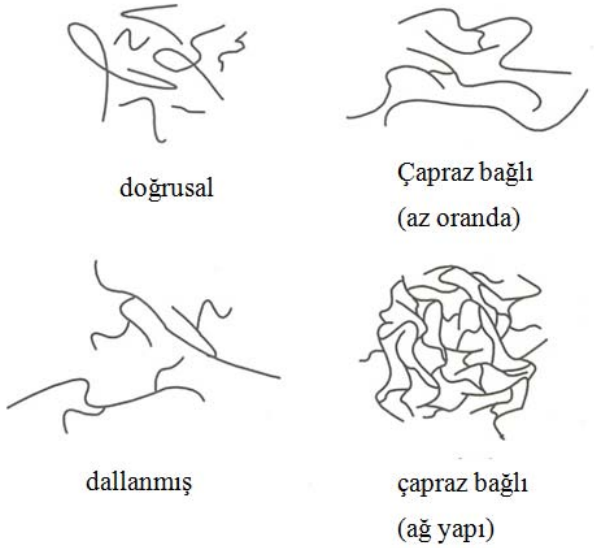
formaldehit, üre-formaldehit ve çapraz bağlı polietilen (PE-X) termosetlere örnek olarak verilebilir (Savaşçı ve diğ., 2005).

Elastomerler, bazı sınıflandırmalarda kauçuklar olarak geçer. Ancak kauçuğu da içine alan bir sınıftır. Zincir yapılarında bazı çapraz bağlar oluşabilir. Elastomerlerin en önemli özelliği kalıcı şekil değişikliğine sebep olmadan büyük elastik şekil değişim kabiliyetleri olmasıdır (Askeland, 1994, Savaşçı ve diğ., 2002).

Uzun polimer molekülleri bir zincire monomer molekülleri ise zincirin halkasına benzetildiği için çoğu kez polimer zinciri ifadesi kullanılır. Polimer zincirleri fiziksel şekilleri göz önüne alınarak

- Doğrusal polimerler
- Dallanmış polimerler
- Çapraz bağlı polimerler

olarak gruplara ayrılabilir. Doğrusal polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Uygun çözücülerle çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden işlenebilirler (işleme, kalıplama, biçimlendirme). Dallanmış polimerler polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan tepkiler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Yan dalların uzunlukları birbirinden farklı olabileceği gibi yan dalların üzerinde ayrıca başka dallar da bulunabilir. Çapraz bağlı polimerlerde ise ana zincirler birbirine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması halinde Şekil 1.3'te görülen ağ yapılı polimer yapısı elde edilir. Ağ yapılı polimerlerin tüm zincirleri birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem tek bir molekül gibi düşünülebilir ve polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin hareketi anlamına gelir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Çapraz bağ oranı düşükse kauçuğumsu davranış gözlenir, çapraz bağ oranı yüksekse çözücüde şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenir (Saçak, 2005).



Şekil 1.3. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri (Saçak, 2005)

1.2. Polietilen Malzemeler

1.2.1. Polietilen malzemelerin özellikleri

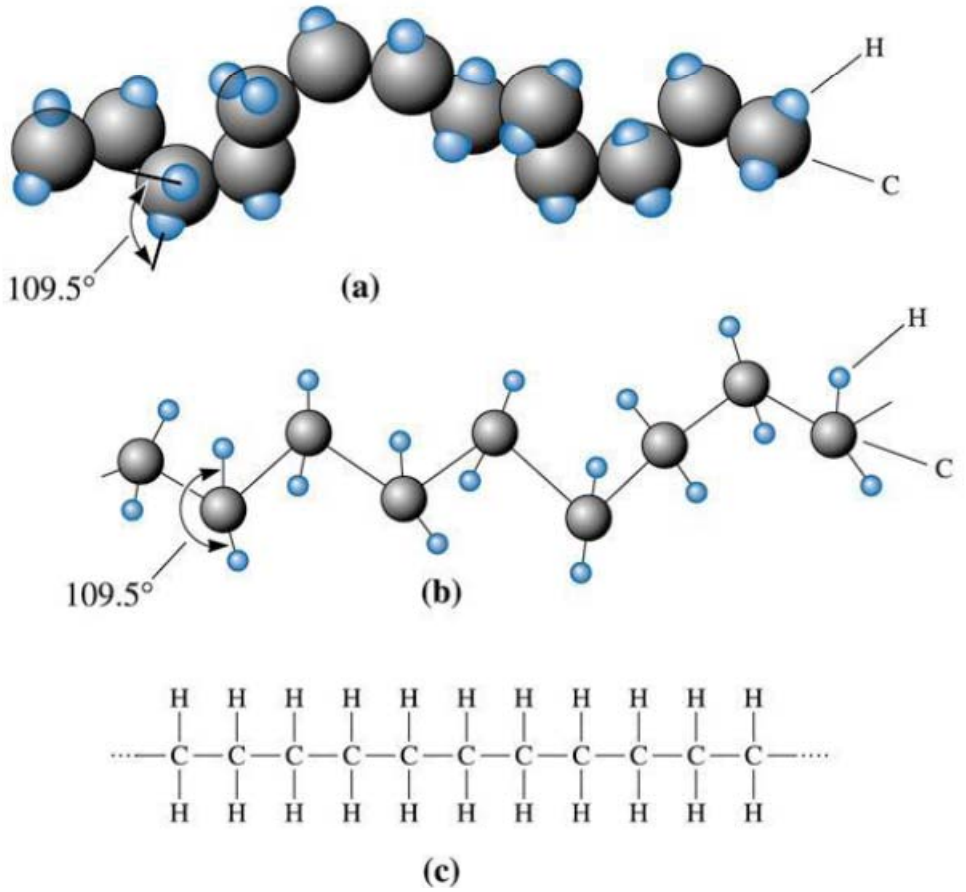
Etilenin polimerizasyonuyla elde edilen polietilen malzemeler dünyanın en çok kullanılan polimerleridir (Smith, 2001). Bütün polietilen malzemeler pratik olarak dallanmış olduğu için basitleştirilmiş gösterimi $(-CH_2CH_2-)n$ olarak bilinmektedir. Malzemenin katı üç boyutlu modeli, üç boyutlu uzay modeli ve iki boyutlu olmak üzere üç farklı gösterimi de Şekil 1.4'te gösterilmektedir. PE'nin temel özellikleri moleküler yapısı ile belirlenir. Bu özellikler spesifik olarak kristallenme derecesine, polimerizasyon derecesine, M_W ortalama molekül ağırlığına ve molar kütle dağılımına bağlıdır. Polietilen esnek, mukavemeti amorf fazlarının ve kristalin yapısının oranına bağlı olarak dikkate değer oranda değişebilen yarı-kristalin bir malzemedir. Lamel adı verilen küçük birimler şekil olarak düzlemseldir ve 5-15nm aralıklarla bu düzleme dışarı ve içeri sıralamalarla dik bir biçimde zincirlerden oluşur (Andersen, 2004).

Polietilenin fiziksel özellikleri üç temel yapısal değişkenden etkilenir:

1-Polietilenin ortalama zincir uzunluğu (molekül ağırlığı) ve zincir uzunluğu dağılımı (moleküler ağırlığı dağılımı)

2-Dallanma tipi, uzunluğu, dağılımı, miktarı

3-Zincirdeki yapısal bozukluklar ve safsızlıklar (Ezdeşir ve diğ., 1999).



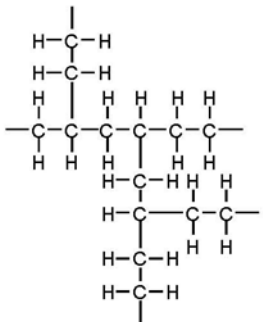
Şekil 1.4. Polietilenin yapısının üç farklı gösterimi: a) katı üç boyutlu model, b) üç boyutlu uzay model, c) basit iki boyutlu model (Askeland, 1994)

Bu özelliklerden ilk ikisi birbirinden bağımsız olarak polietilenin işleme özelliğini ve mamul dayanıklılığını belirleyen temel özelliklerdir. Optik ve elektriksel özellikleri de bu iki özelliğe ilaveten zincirdeki safsızlıkların ve yapısal bozuklukların etkisi de önemlidir (Ezdeşir ve diğ., 1999).

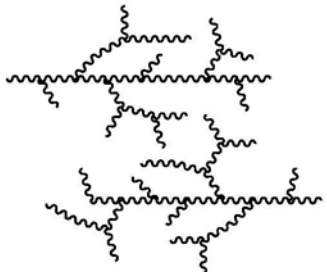
1.2.2. Etilenin polimerizasyon ile polietilen haline getirilmesi

Polietilenin farklı sınıflandırma metotları vardır. Yoğunluğa göre sınıflandırma yapıldığında sırasıyla yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE, high density polyethylene, HDPE), orta yoğunluklu polietilen (OYPE, medium density polyethylene, MDPE), alçak yoğunluklu polietilen (AYPE, low density polyethylene,

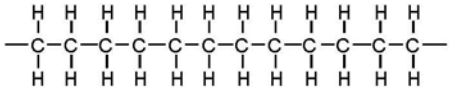
LDPE) ve lineer alçak yoğunluklu polietilen (lineer low density polyethylene, LLDPE) olarak sınıflandırılır. HDPE içerdiği katalizör sistemine göre ikiye ayrılır. Ziegler metodunda titanyum helidler, titanyum esterler ve alüminyum alkilleri katalizör olarak kullanılır. Philips metodunda ise yardımcı katalizör olarak krom oksitleri kullanılır. İki metotta da basınç düşüktür (en fazla 50 MPa) ve etilen molekülleri lineer (dallanmamış) makromoleküller haline gelir. HDPE'nin düşük seviyeli dallanması yüksek kristallenme oranına, dolayısıyla 0.942 g/cm^3 ile 0.965 g/cm^3 arasında yüksek yoğunluğa sebep olur. LDPE 100 ile 300 MPa arasında yüksek basınç altında oksijen ya da organik peroksit katalizörleri ile üretilirler. Bu şartlar altında dallanmış zincirler oluşur. Sıradan ticari bir LDPE molekülü %40-50 arasında kristallenme oranına ve 0.915 g/cm^3 ile 0.935 g/cm^3 arasında yoğunluğa sahiptir (Andersen, 2004).



LDPE : polimer moleküllerinde dallanma var



Moleküller birbirine yakın duramıyorlar



HDPE: polimer moleküllerinde dallanma az ya da yok



Moleküller çok küçük açıklıklarla birbirlerine yakın durabiliyorlar

Şekil 1.5. Polietilen moleküllerinin yapılarının yoğunluğa etkisinin şematik gösterimi (www.chem.uky.edu)

HDPE zincirleri yaklaşık 10,000 monomerden oluşurken LDPE zincirleri yaklaşık 500 monomerden oluşur. Şekil 1.5'te daha kısa ve dallanmış LDPE ile uzun ve az dallanmış ya da dallanmamış HDPE'nin farkı şematik olarak gösterilmiştir. Dallanma oranı arttıkça moleküller birbirine yaklaşmakta zorlanmaktadır. Ancak

dallanma oranı azaldıkça moleküller birbirine daha sıkı bağlanabilmekte ve daha mukavemetli polimerler oluşabilmektedir.

LLDPE ürünleri için etilen 1- büten, 1-heksen, ya da 1-oktan gibi bir α-olefin ile kopolimerize edilir. Bu ürünlerin yoğunluğu da 0.917 g/cm^3 ile 0.939 g/cm^3 arasındadır. Bu polimerizasyon düşük basınç (2 MPa) ve düşük sıcaklıkta (100 C° civarı) geçiş metallerinin yardımıyla koordine edilir. Titanyum halidler, alüminyum alkiller ve krom oksitler bu işlemde katalizör olarak kullanılırlar (Andersen, 2004).

1.3. Mineral Dolgulu Polimer Malzemeler

Polimerik malzemelere işlemeyi kolaylaştırmak, malzeme özelliklerini iyileştirmek ya da maliyet azaltmak amacıyla, karbon siyahı gibi UV koruyucuları ve inorganik dolguların katıldığı bilinmektedir. Bu çalışmalar hem uzun süreden beri yapılmakta hem de sürekli geliştirilerek güncelliğini korumaktadır. (Lu ve diğ., 2012, Ali ve Elleithy, 2011, Yuan ve diğ., 2010, Tannriu and Misra 2005, Misra ve diğ., 2004, Thio ve diğ., 2002, Gonzalez ve diğ., 2002, Tjong ve diğ., 1997).

Pek çok araştırmacı çalışmalarında güçlendirme amacıyla kalsiyum karbonat (kalsit), mika, kalsiyum silikat (wollastonite), cam elyaf, jüt (hint keneviri lifi), silika, kil (clay), fındıkkabuğu, ceviz kabuğu gibi farklı dolgular kullanmışlardır (Ali ve Elleithy, 2011). Kalsiyum karbonat bu dolguların içinde düşük maliyeti, yaygın olarak bulunması, istenilen boyutlarda öğütülebilmesi sayesinde tokluk arttırmak amacıyla poliolefin kompozit endüstrisinde en çok kullanılan dolgudur. Tokluğun arttırılması ile ilgili pek çok çalışma olmakla beraber tokluk mekanizması ile ilgili genel bir uzlaşı sağlanamamıştır. Dolgular arasındaki mesafenin her bir polimer için kendine has karakteristik kritik bir değerden düşük olması halinde gevrek – sünek geçiş mekanizmasının oluşacağı tahmin edilir. Bu durum poliamid için dolgu parçacıkları arasında en küçük kayma gerilmesi gösteren kristal düzlemlerin eksenlenmesi ile ortaya konmuştur. (Thio ve diğ.., 2002, Muratoğlu ve diğ., 1995).

PVC ve agalmatolit karışımı ile yapılan kompozitlerde 10-40 phr aralığında kalsiyum karbonata göre aynı koşullar ve üretim şartlarında daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Burada geçen phr ifadesi son mamul içinde dolgu oranını ifade etmektedir. Genellikle amorf kabul edilen PVC reçinesi içine katılan plastikleştiricinin (DOP)

camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü tespit edilmiştir. $CaCO_3$ dolgu malzemesinin PVC için kopma uzamasını düşürdüğü ancak, elastisite modülü ve kopma gerilmesi değerini daha da fazla düşürdüğü tespit edilmiştir. Çekmedeki akma gerilmesine artan agalmatolit miktarının daha az negatif etki yaptığı deneyler sonucunda ortaya çıkmıştır. Agalmatolit miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığındaki düşüş olduğu, aynı oranda $CaCO_3$ dolgu malzemesinin ise camsı geçiş sıcaklığında bir düşüşe yol açmadığı görülmüştür (Bakar ve Rosli, 2006, Pedro ve diğ., 2001).

Polipropilen malzemelerin düşük sıcaklıkta ya da darbe altında veya çentik etkisi altında zayıf olduğu bilinmektedir. Bu durum malzemenin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır. Kauçuk ilavesiyle karışım yapmak tokluğu arttırmaktadır ancak çekme ve rijitlik özellikleri bu durumda oldukça kötüleşmektedir. 0,07 μm, 0,7 μm ve 3,5 μm ortalama çapında kalsiyum karbonat parçacıklar polipropilenle karıştırıldığında diğerleri negatif etki ya da önemsiz sayılabilecek etkiler yaparken 0,7 μm ortalama çapında olan dolgulu parçanın izod çentik darbe değerinin, dolgusuz saf matrise göre 4 kata kadar daha yüksek çıktığı görülmüştür. Burada esas tokluk mekanizması yüzeyler arasındaki bağlanma, çatlak ilerlemesi ve iç bağların plastik deformasyonu olmuştur (Zhang ve diğ., 2004, Thio ve diğ., 2002). Dağılımın ve yüzeyler arası bağlanmanın arttırılması için dolgu malzemesinin yüzeyinin stearik asit ile kaplanması durumunda darbe dayanımının oldukça arttığı görülmüştür (Zuiderduin ve diğ., 2003, Argon ve Cohen, 2003). Çekme gerilmesi değerlerini düşürdüğü bilinmekle beraber çekme-çekme çevrimsel yüklemelerinde dolgu varlığının yorulma dayanımını iyileştirdiği ortaya konmuştur (Kültural ve Eryürek, 2006, Rocha ve diğ., 2005). Enjeksiyon kalıplama ile imal edilen polipropilen kompozitlerin elastik modüllerinin arttığı buna rağmen çekme ve akma gerilmelerinde düşme olduğu görülmüştür.

Dünyanın en çok kullanılan polimerleri olmaları sebebiyle polietilen malzemeler üzerinde de iyileştirme çalışmaları sürekli olarak yapılmaktadır. Titanyum dioksit, karbon siyahı, kalsiyum sülfat anhidrit lifler gibi pek çok farklı dolgu malzemesi olmasına rağmen kalsiyum karbonat ucuz olması, yaygın bulunması ve küresel şekli sebebiyle daha çok tercih edilmektedir. Polietilenler takviyelendirildiğinde genellikle elastisite modülü, akma dayanımı ve darbe dayanımı iyileşir. Dolgu hacmi arttıkça mekanik kısıtlama sebebiyle matrisin deforme olabilmesi

kısıtlandığından elastisite modülü değeri de artar (Gonzales ve diğ., 2002, Guerrica-Echevarria ve diğ,. 1998). Parçacık boyut ve dağılımının düzgünlüğü kopma ve akma dayanımını etkiler. Dolgunun dağılımı düzgün olmadığından, matris içinde yerel düzensizlikler, homojenite bozuklukları olduğu için kırılma mekanizmaları tam olarak anlaşılamamıştır. Hasar modunun arayüzey dayanımına, arayüzeydeki gerilme yığılmalarına ve dolgu ile matrisin sünek veya gevrek olmasına bağlı olduğu düşünülmektedir (Gao ve Tsou, 1999).

Polietilen moleküller arası çekim kuvveti zayıf bir malzemedir. Polimer zincirleri kristal bir yapı oluşturur. Polimere mekanik dayanımı kazandıran bu kristalliktir. Dolgunun mevcudiyeti kristal yapıda süreksizliklere sebep olur ve mukavemette azalmaya yol açar. Ancak eğer kristal yapıdaki süreksizlik, dolgu ile matris arayüzeyinde etkileşimle dengelenirse (iyi yapışma sağlanırsa) akma dayanım değerleri aynı kalır ya da artabilir. Bu sayede matris ile dolgu arasındaki arayüzey etkileşimi ile daha yüksek akma dayanımlı polimer kompozitler elde edilebilir (Misra ve diğ., 2004).

Termal özelliklerinin incelendiği DSC analizlerinde endotermik piklerin dolgulu ya da dolgusuz kompozitlerin için birbirine yakın olduğu, kalsiyum karbonat dolgu miktarı arttıkça erime sıcaklığının az miktarda arttığı görülmüştür. Erime sıcaklığının artması Thompson-Gibbs denkleminde lamellerin daha kalın olduğunun ifadesi olarak kabul edilmektedir (Sahebian, 2009). Enjeksiyon kalıplama ile üretilen numunelerde kristallenme oranının $CaCO_3$ yüzdesi arttıkça azaldığı literatürde görülmektedir. Kristallenme oranı hesaplanırken kompozit numunenin entalpisinin katkısız polietilenin entalpisine oranına bakılmaktadır. Dolgu miktarı arttıkça kristallenme oranı da azalmaktadır (Elleithy, 2010). Entalpinin dolgu ilaveli malzemelerde azalması enjeksiyon ya da ekstrüzyon anında daha az enerji ve daha az maliyet olarak da ifade edilebilir. Bağıl kristallenmenin azalması kristalleşme sırasında makromoleküllerin kalsiyum karbonat molekülleri yüzünden düzenli bir hal alamaması ve boşlukların azalarak hareket kabiliyetlerinin kısıtlanması olarak da ifade edilebilir (Zuiderduin ve diğ., 2003, Argon and Cohen, 2003).

Polietilen malzemelerin $CaCO_3$ dolgu maddesi ile takviyelendirilmesi konusundaki yayınların neredeyse tamamında ekstrüderde belirli oranları içeren bir karışım

yapılmakta ve bu karışımdan enjeksiyon ile deney numuneleri hazırlanmaktadır (Misra ve diğ., 2006, Elleithy, 2010). Bu çalışmada sadece enjeksiyon numuneleri değil ekstrüderde üretilen boru numunelerinden hazırlanan çekme numuneleri ile klasik enjeksiyon numunelerinin sonuçları karşılaştırılmaktadır.

1.4. Polietilen Borular ve Polietilen Borulara Uygulanan Testler

Polietilen 1933 yılında Imperial Chemical Industries (ICI) tarafından İngiltere'de icat edilmiştir. Ancak ticari önemi İkinci Dünya Savaşı'nın başladığı 1939 yılında telefon kablolarının ve koaksiyel kabloların yalıtımında kullanılana kadar çok anlaşılamamıştır. İlk polimerizasyon prosesleri çok yüksek basınçlı (14000 – 44000 psi = 965 – 3000 bar) otoklav reaktörleri ve yüksek sıcaklıklar (93°C - 316°C) altında yapılmaktaydı. Serbest bir radikal zincir reaksiyonunda etilen gazının yüksek basınç altında peroksit veya oksijen ile birleştirilmesi ile üretilen polimer "yüksek basınçlı polietilen" olarak adlandırılmaktaydı. Orijinal işlem çok tehlikeli ve pahalı olduğundan daha güvenli ve düşük maliyetli işlemler geliştirilmiştir (Plastic Piping Handbook, 2009).

Etilenin organo-metalik katalizör ortamında düşük basınç ve sıcaklık altında polimerizasyonu 1953 yılının Kasım ayında Prof. Dr. Karl Ziegler ve araştırma grubu tarafından başarılarak "Yüksek Yoğunluklu Polietilenin Düşük Basınçta İmali Prosesi" keşfedilmiştir. Bu buluş sayesinde Karl Zieger, İtalyan Kimyacı Giulio Nata ile birlikte kimya alanında 1963 yılında Nobel ödülü sahibi olmuşlardır.

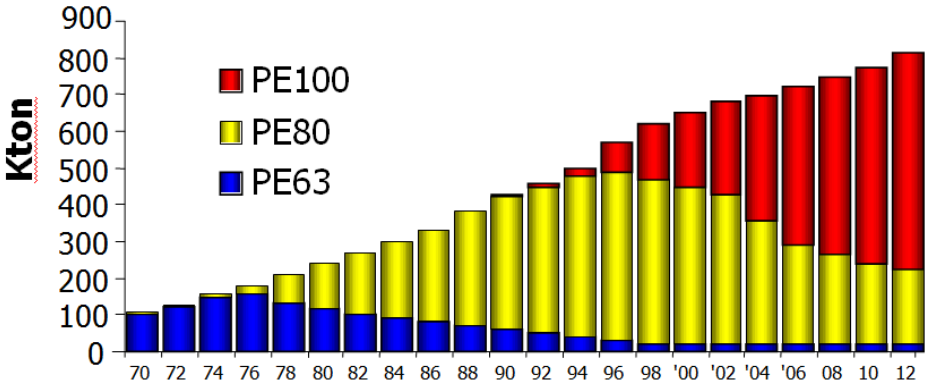
Düşük basınçta imal prosesinin başarılmasıyla 10 ton üretim kapasitesi olan ilk pilot tesisi 1954 yılında Frankfurt'da çalışmaya başlamıştır. Ziegler'in raporlarına göre 1955 yılında 200 ton malzeme üretilmiştir. 1955 yılının sonlarına gelindiğinde aylık 200 ton kapasiteli üretim tesisi çalışmaya başlamıştır. 1958 yılında dünya yıllık HDPE üretimi 17.000 tona; 1962 yılında ise 200.000 tona ulaşmıştır. Günümüzde dünya çapında 28 milyon ton HDPE (2005 yılı tüm polimerizasyon uygulamaları) kullanımı öngörülmekte ve bunun yaklaşık 3,7 milyon tonunun açık alanlardaki boru uygulamaları için kullanılması beklenmektedir. (Schulte, 2006).

HDPE boruların ilk uygulamaları 1950'lerin sonundaki yayınlarda büyük yer almıştır. Plastik borular ilk olarak mühendislerin ve kullanıcıların yılların

deneyimiyle iyi bildikleri alanlarda çelik, dökme demir ve beton gibi geleneksel malzemelerle birlikte kullanılmışlardır. HDPE boru malzemesi olarak kullanımı ilk olarak Hostalen ticari adıyla 1955 yılında Hannover Fuarı'nda tanıtılmıştır (Hausen,1955).

Polietilenin boru malzemesinin Avrupa'daki tarihsel gelişimi aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1955-1960: Boru malzemesi olarak ilk HDPE bileşimin kullanılması
- 1972: Basınçlı borular için ilk MDPE (Orta Yoğunluklu Polietilen) kullanılması
- 1989: Komonomer olarak bütan kullanılarak ilk bimodal PE100 üretilmesi
- 1996: Komonomer olarak heksen kullanılarak ilk bimodal PE100 üretilmesi
- 2001: Modern döşeme tekniklerinde kullanılmak üzere gerilme çatlağına dayanıklı ilk bimodal PE100 üretimi



Şekil 1.6. Basınçlı borularda kullanılan hammaddelerin yıllara göre değişimi (Belloir ve diğ., 2008)

İlerleyen zamanda polietilen basınçlı borulardan istenen özellikler gelişme göstermiştir. Yavaş çatlak ilerlemesi (SCG) , hızlı çatlak ilerlemesi (RCP) ve çevresel gerilme çatlağı (ESC) mekanizmalarının daha iyi anlaşılması ile dayanım ve rijitlik değerlerindeki isteklere göre farklı üretimler yapılmıştır. PE 80 kullanımı özellikle HDPE80 kullanımı azalmaya devam edecektir. MDPE80 kullanımı da azalacaktır; ancak esnekliği ve bükülebilme kabiliyeti sayesinde 63mm çapa kadar olan borularda MDPE80 kullanımının sürmesi beklenmektedir (Belloir ve diğ., 2008).

1.4.1. HDPE boru sistemlerinde beklenen servis ömrü

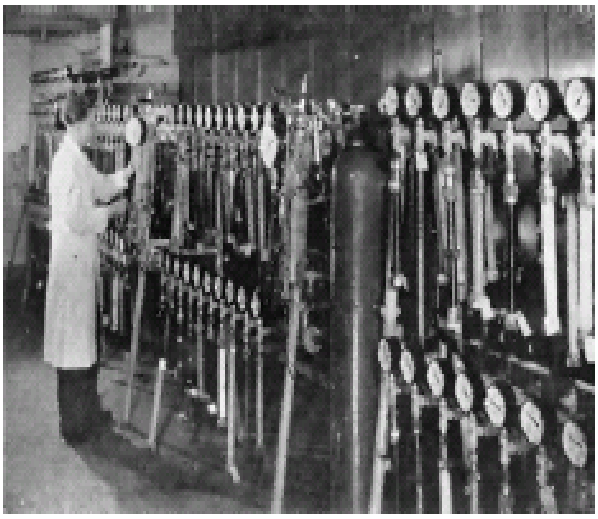
HDPE boru malzemeler başlangıçlarından beri 50 yıllık bir servis ömrünü karşılamak amacıyla geliştirilmiştir. HDPE boruların sürünme testleri 1956 yılından beri devam etmektedir Şekil 1.7 ve Şekil 1.8'de ise ilk sürünme cihazı görülmektedir. Hoechst Malzeme Departmanı başkanı Dr. Kurt Richard çeliklerin yüksek sıcaklıklar için servis ömrü tahmini için kullanılan Larson-Miller korelasyon metodunu HDPE'nin gerilme özelliklerine göre uyarlamıştır (Schulte, 2006). Bu korelasyon sürünme testindeki çatlak ilerleme hızının (kimyasal proseslerdeki hız gibi) aktivasyon enerjisinin fonksiyonu olduğunu belirtir. Arrhenius formülünü esas alarak Larson-Miller korelasyonu aşağıdaki gibi ifade edilmiştir.

$$T.(C+\log t)= \text{sabit} \qquad (1.1)$$

Burada T Kelvin cinsinden mutlak sıcaklığı, t çatlak ilerleme oranını ve C sabit bir sayıyı gösterir. Sürünme eğrisinin yatay çizgisi için 47,5 gibi bir değer bulunurken, kırılma çizgisi için C=22 elde edilmiştir. 1959 yılında, 80°C sıcaklıktaki testin başlangıcından sadece 4 ½ yıl sonra zaman-hasar değerlerinin ekstrapolasyonu test edilen borular için 20°C sıcaklıkta 50 yıllık bir servis ömrünün tahmin edilmesine olanak vermiştir. 1956 yılında testi başlatılan iki boru numunesi 5 N/mm^2 (MPa) ve



Şekil 1.7. 1956 yılından beri testte olan 1. nesil HDPE boru. (Belloir, 2008)



Şekil 1.8. Hoechst Malzeme Departmanı'nda ilk sürünme test cihazları (Belloir, 2008)

7,5 N/mm^2 (MPa) çevresel gerilmeleri altında 20°C sıcaklıkta hala hasara uğramamışlardır. 18 Kasım 2006 itibariyle boruların servis ömrü tahminleri tamamen doğrulanmıştır. Bu durum günümüzde üretilen boruların servis ömrü tahminleri de aynı yöntemle yapıldığı için çok büyük önem arz etmektedir (Kılavuz ve Yayla, 2010).

Günümüzde üretilen HDPE borularda en az 50 yıllık servis ömrü istenmektedir. Ancak bazı hammadde üreticileri bu sınırı kendi istekleri ile 100 yıla çıkartmışlardır (www.pe100plus.net, 2011).

1.4.2. Kullanımda olan HDPE borular

HDPE borular için asıl ilgilenilen durum laboratuar ortamında test edilen borulardan ziyade gerçek hayatta kullanılan boruların durumudur. Bilinen uzun süreli araştırmalardan birisinde de Almanya Frankfurt'da 1955 yılında Alman kimya firması Hoechst AG kendi binasına laboratuarlarına ve ofis binalarına su temin etmek için sıhhi tesisat borusu olarak kendi ürettiği boruları döşemiştir. Bu binaların ve tesisatların bazıları hala kullanımdadır. 1961'de inşa edilen binalardan birisi 2002 yılında kullanılmamaya başlanmış, bu binanın sıhhi tesisatından alınan borular ölçümlere tabii tutulmuşlardır. Numune alınan borular soyunma odası ve duşların olduğu kısımda olup buradaki ortalama sıcaklık 23°C'dir. Boru sistemleri binanın giriş katına temiz su temin etmek için kullanılmıştır ve boruların 41 yıl boyunca

sürekli oksijene doymuş su ile çalıştığı varsayılabilir. Tablo 1.1'de ürünün imal edildiği zamandaki veri tabloları ve ürünün şu anki performansı hakkında bilgi verilmektedir (Schulte, 2006).

Tablo 1.1. Orijinal ürün katalog değerleri ile sökülmüş borudan elde edilen değerlerin karşılaştırılması (Schulte, 2006)

Özellik	Birim	Katalog değerleri (1966 yılı için)	75 mm SDR11 siyah basınçlı boru		
			İç	Orta	dış
Yoğunluk	gr/cm^3	0,955	-	0,9547	-
MFR 190/5	g/10 dak	0,3	-	0,22	-
MFR 190/21.6	g/10 dak	-	-	7,89	-
İndirgenmiş viskozite	dl/g	3,5	3,64	3,6	3,23
OIT 200 °C	dak		2	25	28
DSC Tm_1	°C		130,28	130,01	129,98

Doğal olarak 1966 yılı katalog değerleri karışımın değerinin birebir aynısı olamaz, daha da ötesi ölçüm ve kontrol teknolojisi de yıllar içinde çok fazla değişmiştir. Buna rağmen sonuçlar boruların 41 yıl sonra bile hala iyi durumda olduğunu göstermektedir. Orijinal malzeme ile kullanılmış boru malzemesinin viskozite sayılarının karşılaştırılması (bu değerler ortalama molekül ağırlığının ölçümüdür) boruların hala termal stabilite sınırlarına gelmediğini göstermektedir. Kalan stabilizatör miktarı OIT ile ölçülmüştür. Kullanılan stabilizatör türü dikkate alınırsa elde edilen yüksek OIT değerleri boruların kalan ömrünün tahminini için yorum yapmayı zorlaştırmaktadır. Beklendiği gibi 41 yıllık kullanım süresi sonucunda borunun iç yüzeyinde daha düşük miktarda stabilizatör belirlenmiştir. Bu borulardan elde edilen değerler sonucunda tahmini kullanım ömrünün 27 yıl daha sürmesi

beklenmektedir. Böylece borular kendilerinden beklenen 50 yıllık ömrü doldurmuş olmakla kalmayıp bunu aşmış da olacaklardır.

1.4.3. Polietilen boruların performanslarının değerlendirilmesi

PE boruların kalite standartları uluslararası standart komiteleri tarafından belirlenmektedir. Su ve doğalgaz şebekelerinde polietilenin kullanımı PE100 malzemesinin gelişiminden sonra çok daha gelişmiştir. PE100 boruların standartları temel olarak iç basınca dayanım, gerilme çatlağına dayanım ve hızlı çatlak ilerlemesine dayanım gibi üç özelliğe dayanır (www.pe100plus.net, 2011).

1.4.3.1. İç basınca dayanım

İç basınca dayanım testinde plastik borunun sabit iç basınç altında sürünme dayanımı ölçülür. Bu test borunun tahmini ömründeki dayanabileceği iç basıncı belirlediği için çok önemlidir. PE80 borularla PE100 borular arasındaki en önemli fark iç basınca mukavemet değerlerinin farklı oluşudur. PE100 borular aynı çap ve et kalınlığında PE80 borulara göre daha yüksek iç basınç dayanımına sahiptir. İç basınca dayanım testi ISO 1167 (2006) ve EN 921 (1997) standartlarında açıklanmıştır. Test ortam sıcaklığını sabit tutacak şekilde ya su içinde su ya da hava içinde su testi şeklinde yapılır. Numune hasar görene kadar sürdürülen test sonuçları logaritmik basınca karşı logaritmik zaman grafiğinde işaretlenir.

Tablo 1.2'de PE80 ve PE100 boruların sıcaklığa bağlı iç basınç dayanım değerleri görülmektedir. Buradan PE100 malzemenin daha yüksek basınçlı projelerde kullanılabileceği görülmektedir. Bu durum da mühendislerin pek çok projede plastik boru kullanabilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca PE100 boru kullanmanın bir yararı da dış çapın sabit olduğu durumlarda daha ince et kalınlığına sahip olduğundan iç çapın artmasını ve böylece daha düşük basınç kayıplarına sebep olmasıdır. Bu sayede pompa maliyetleri ve sistemin işletme maliyetleri düşmektedir.

Polietilen malzemelerde hasar gevrek ve sünek olmak üzere iki türlü oluşur. Sünek hasarlar genellikle yüksek basınçta ve kısa zamanda oluşur. Gevrek hasarlar ise düşük basınç ve uzun süreler sonucunda oluşur. Sünek hasarlar malzemenin kristallenme oranıyla dolayısıyla yoğunluğuyla ilgilidir. Eğer malzeme yüksek

kristalliğe sahipse sünek hasara daha dayanıklı olacaktır. Gevrek kırılma düşük basınçta ve uzun zaman aralığında oluşur ancak ortamda bulunan bazı aşındırıcı ve kimyasallar (stress cracking agents) bu süreyi kısaltabilir (Lustiger, 1983).

Tablo 1.2 PE100 ve PE80 malzemelerin iç basınç dayanım değerleri (ISO 15494)

Sıcaklık(^{o}C)	Zaman (yıl)	Çevresel gerilme (MPa)	
		PE 100	PE 80
20	50	10,0	8,0
25	50	9,4	7,5
30	50	8,7	7,0
35	50	8,0	6,4
40	50	7,3	6,0

1.4.3.2. Gerilme çatlağına dayanım

Gerilme çatlağı polietilenlerin testinde önemli özelliklerden biridir. Polietilen boruların gerilme çatlağına dayanımı genellikle ISO 13479 Çentikli Borular Üzerinde Yavaş Çatlak İlerlemesi Deneyi standardına göre yapılır. Deney iç basınç testine benzer şekilde yapılır ancak numuneler üzerinde 90° aralıklarla uzunlamasına çentikler açılır. Her bir çentik 60° Chevron çentiğidir ve derinliği cidar kalınlığının %20'sidir. Çentikli boru numuneleri PE100 için 4.6MPa, PE80 için 4.0MPa çevresel gerilmeye maruz kalacak şekilde 80°C sıcaklıkta iç basınç altında tutulur. İlgili standartlar numunelerin bu şartlar altında en az 165 saat hasar görmeden dayanmasını istese de bazı hammadde üreticileri bu sürenin kendi numunelerinde 500 saate kadar dayanmalarını istemektedir (www.pe100plus.net). Daha yüksek yavaş çatlak ilerlemesine dayanım boruların döşenmesi esnasında oluşabilecek yüzey çentiklerinin (çakıl batması vs.) boru performansını etkilememesini sağlar. Bu özellik yeni nesil kanalsız (trenchless methods) döşeme uygulamaları ya da kum yatağı olmadan (no sand bed) döşeme uygulamalarında çok önemlidir. Şimdilik sadece su şebekelerinde kullanılan doğalgaz şebekelerinde kullanılmayan kanalsız

döşeme uygulamaları ya da kum yatağı olmadan döşeme uygulamalarını ilerleyen dönemde uygulamak kolaylıkları açısından çok faydalı olacaktır.

1.4.3.3. Hızlı çatlak ilerlemesine dayanım

Hızlı çatlak ilerlemesi (RCP – Rapid Crack Propagation) plastik borulama tekniğinde göz önüne alınması gereken önemli konulardan biridir. Bu tarz hasar genellikle su koçu, kazı makinalarının yarattığı ani şoklardan veya taş kaya gibi dış etkenlerin sebep olduğu gerilme yığılmaları sonucu oluşur. Hızlı bir çatlak yüzlerce metre uzunluğa kadar ulaşabilir ve saniyede 100 – 350 metre arası hızlarla ilerleyebilir. Bilinen en uzun çatlak Macaristan'da 315 mm çapında bir polietilen boru üzerinde oluşmuştur ve 700 metreden daha uzundur (Yayla, 2005, Greig ve diğ, 1992). Bu tarz hasarlar özellikle gaz hatlarında çok büyük miktarda gazın bir anda kontrolsüz olarak açığa çıkmasına sebep olur. Hızlı çatlak ilerlemesi için gerekli enerji basınç altındaki akışkan tarafından sağlanır. Polietilen borularda hızlı çatlak ilerlemesi sadece düşük sıcaklıklarda (genellikle 5°C'nin altında) ve yüksek basınç seviyelerinde oluşur. Boruların basınca karşı mukavemetleri arttıkça ve işletme basınçları yükseldikçe hızlı çatlak ilerlemesi daha kritik ve incelenmesi gereken bir hal almaktadır. Daha önce çelik borularda incelenen durum kısmen polietilen borulara uygulanmıştır. Polietilenlerin hızlı çatlak ilerlemesine karşı dayanımının ölçülmesi için iki tür test vardır. Tam ölçekli test (Full Scale Test ISO 13478) ve S4 olarak da bilinen küçük ölçekli kararlı hal testi (Small Scale Steady State Test ISO 13477). Numune boyutlarının küçüklüğü ve laboratuar ortamında kullanılabilmesi sayesinde S4 testi daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Yayla, 1991, Yayla ve diğ., 1992).

1.4.4. HDPE boru malzemeleri için son gelişmeler ve iyileştirmeler

Ziegler'in buluşu uzun bir başarı hikâyesinin başlangıcını oluşturmuştur. Temel katalizör kimyası son elli yılda çok az değişmiş olsa da plastik üreticilerinin bakış açısıyla önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Katalizörün faydası oldukça artmıştır. İlk kalite şartnamelerinde, kesin kalite kriterlerinden birisi mutlak katalizör kalıntısına sebep olan pH değeriyken bu sorun da artık geçmişte kalmıştır. Katalizör esaslı araştırmalar sayesinde HDPE'nin polimer yapısı önemli derecede iyileştirilmiştir ve

bu iyileşme kendisini tokluk ve rijitlik değerleri arasındaki dengeyle göstermektedir (Schulte, 2006).

Ziegler'in HDPE boru malzemesinin tanınmasından kısa bir süre sonra, krom katalizör esaslı PE boru malzemesi geliştirilmiş ve pazara sunulmuştur. Sonuç olarak orta yoğunluklu polietilen MDPE ve yüksek yoğunluklu polietilen malzemeleri birbirleriyle yarış haline girmişlerdir. MDPE malzemeler moleküler yapılarında genel olarak HDPE malzemelerden daha fazla sayıda yüzey zinciri gösterirler. Sonuçta ünimodal MDPE malzemeden imal edilmiş borular daha toktur ama aynı zamanda daha düşük rijitliğe ve daha düşük eksenel ve çevresel gerilme dayanımına sahiptirler (Schulte, 2006).

Polimerizasyonda kesin bir kırılma bimodal teknolojinin gelişmesiyle oluşmuştur. Solvay Poliolefins firması 1980'lerin sonlarında PE100 malzemesini tanıttıktan sonra PE63, PE80 ve PE100 malzemeleriyle ilgili standartlarda bir ayrıma gitme zorunluluğu doğmuş ve PE63 için 1. nesil ve PE80 için 2. nesil ifadeleri kullanılmıştır. Bimodal teknoloji kullanılarak şekillendirilen 3. nesil polietilenin tanıtılmasıyla iyileştirilmiş PE80 hammaddesi ve sonunda PE100 hammaddesi üretilmiştir (URL-3, 2008).

Sonraki çalışmalar bir yandan komonomer kompozisyonundaki değişiklikleri içerirken diğer yandan iyileştirilmiş Ziegler katalizörünün kullanıldığı yeni prosesler yardımıyla multimodal boru malzemelerinin imalatı ile gelişmiştir. Bu teknoloji ile üretilen polietilen malzemeler, PE100 sınıflandırması için gerekli 10MPa uzun süreli gerilme dayanımından sorumlu kısa zincirli, yüksek kristalin bölgelerden ve gerilme çatlağı ve hızlı çatlak ilerlemesine yüksek dirençten sorumlu bilinçli gömülmüş dallar içeren uzun zincirli bölgelerden oluşmaktadır. Bu yeni nesil yüksek yoğunluklu polietilenin test sonuçlarının ekstrapolasyonu ile elde edilen tahmini servis ömürleri 100 yıldır. 4. nesil polietilenin tasarımı ise devam etmektedir.

Katkı maddelerinin teknolojisinde de büyük gelişmeler sağlanmıştır. 1980'lerin başında ısıl yaşlandırmaya karşı hasar zamanını defalarca arttıran yeni nesil antioksidanlar geliştirilmiştir. Malzemelerin sıcaklığa karşı dayanımları arttığından işlenebilirlikleri de artmıştır. Karbon siyahı stabilizatörünün yeni çeşitleri daha az su emme eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte hala 1. nesil polietilenden üretilmiş

boruların kullanımda olduğu da unutulmamalıdır. Kullanıcılar yerlerine uygun şekilde monte edildiklerinde eski şebeke borularının herhangi bir hasar belirtisi göstermediklerini belirtmektedirler (Hessel, 2006).

Bimodal polietilenin hızlı çatlak ilerlemesine karşı dayanımı bilinmekle beraber yapılan çalışmalarda 8" bir SDR 11 boru için kritik sıcaklığın bimodal yüksek yoğunluklu polietilen için 0°C'nin altında olduğunu, ünimodal yüksek yoğunluklu ve ünimodal orta yoğunluklu polietilen için ise 0°C'nin üstünde olduğunu göstermiştir. Hızlı çatlak ilerlemesine dayanım aşağıdaki sıralama ile gösterilebilir.

Bimodal PE > Ünimodal PE >Ünimodal MDPE

Hızlı çatlak ilerlemesi testlerini yapan endüstriyel uzmanlara göre hızlı çatlak ilerlemesi yavaş çatlak büyümesiyle yarattığı hasarın sonucunda oluşur. Yavaş çatlak büyümesine karşı yüksek direnç gösteren bimodal polietilen malzemeler doğal olarak hızlı çatlak ilerlemesine karşı da dayanıklıdır. Polietilenlerin akma ve kırılma davranışlarında kristallenme oranının önemli bir etkisi vardır. Moleküler ağırlık dağılımı ve moleküler dallanma da çok önem arz etmektedir. Yüksek moleküler ağırlıklı zincirler ve üniform ve kısa zincirli komonomerler istenmektedir.

1960'tan beri HDPE borular ABD'de gaz dağıtım sistemlerinde artan bir oranda kullanılmaktadır. İlk Alman gaz dağıtım firması – Main Gas, Frankfurt – 1971'den beri HDPE borular kullanmaktadır. Günümüzde içme suyu ve gaz dağıtım sistemlerinin HDPE borular kullanılmadan döşenmesi hayal bile edilemez. Atıksu sisteminin yenilenmesi için Farbwerke Hoechst 1962 yılında HDPE borular kullanmaya başlamıştır. 1965 yılında döşenmiş olan atıksu borularının toplam uzunluğu 35 km olmuştur. Filament sarımlı borular 1400mm çapa kadar üretilebilirken, 1000 mm çapa boruların ekstrüzyonu gerçekleştirilmiştir. Başlangıçlarından beri yüzlerce HDPE projesi dünya çapında uygulanmıştır. Günümüzde spiral sarımlı boruların en yüksek çapı 4 metreyken çapı 2 m'ye kadar ulaşan HDPE borular ekstrüde edilebilmektedir.

Son dönemde bilinen büyük çaplı basınçlı borular arasında SDR 26 sınıfında 2000mm x 77 mm (Belloir, 2008), ve ülkemizde üretilen, Melen Suyu İstanbul Boğazı Geçişi Projesi'nde kullanılan aynı çapta bilinen en yüksek et kalınlığına sahip

SDR 11 sınıfı 1200mm x 110 mm (Laurent, 2008, Uluceviz ve Erdoğdu, 2008) sayılabilir. HDPE borular sıcak iklim bölgelerinde de kullanılmaktadır. Ortadoğu'da bilinen en yüksek çaplı basınçlı polietilen boru SDR 26 sınıfında 1600 mm x 61mm olarak Abu Dabi'de kullanılmaktadır (Walton, 2008).

1.5. Polimerlerin Birleştirilme Metotları

Plastiklerin birleştirilmesi ürünlerin imalatında kritik proseslerden biridir. Bileşenlerin karşılaması gereken talepler arttıkça özellikle yapısal uygulamalarda birleştirme çok önemlidir. Aşağıdaki durumlarda birleştirmeye ihtiyaç duyulur.

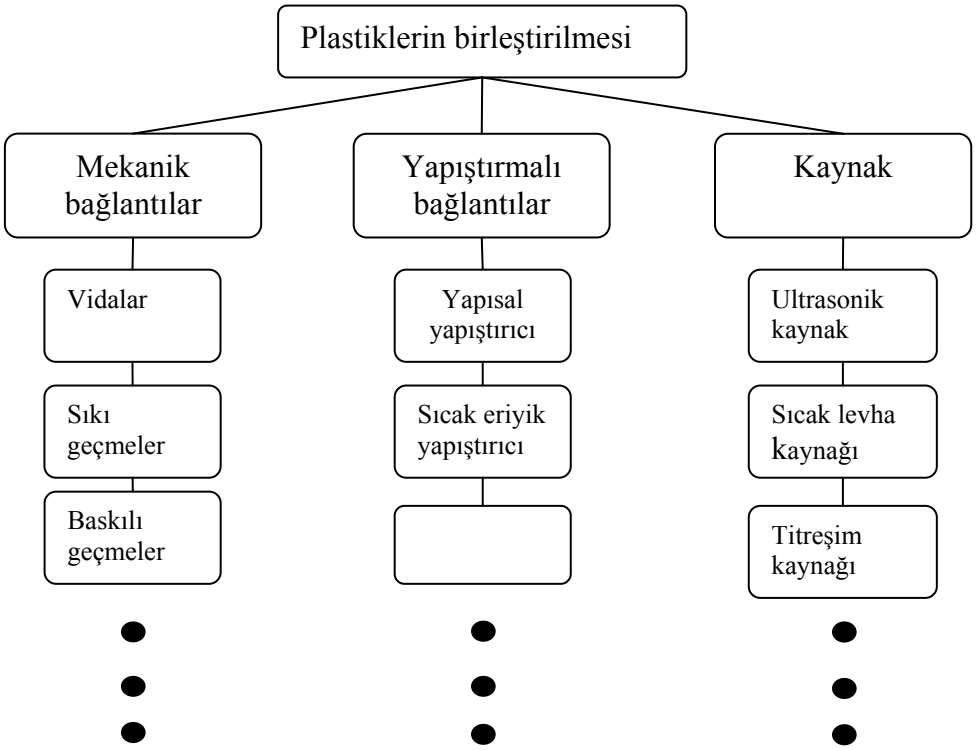
- ✓ Maliyet ya da karmaşıklıktan ötürü parçaların tek olarak imal edilmesi mümkün değilse
- ✓ Bir yapıda farklı malzemeler kullanılacaksa
- ✓ Demonte olma zorunluluğu varsa

Hasarın tamiri gerekiyorsa Şekil 1.9'da gösterilen plastiklerin birleştirilme proseslerinde bağlantı parçası seçiminde özen gösterilmezse bağlantıda elde edilen faydadan daha büyük kayıplar yaşanabilir. Örneğin hafiflik ya da korozyon dayanımı malzeme seçiminde önemli bir kriterse metal parçalarla bağlantı yapmak büyük bir hata olur. Plastiklerde ve kompozitlerde dikkat edilmesi gereken hususlar aşağıdaki gibidir Grewell ve Benatar, 2007):

- ✓ Bağlantının karşılaması gereken yük miktarı
- ✓ Bağlantıya gelen yükün türü
- ✓ Parçaların geometrik yapısı
- ✓ Parçanın çalışacağı ortam
- ✓ Güvenirlik ve tekrar edilebilirlik
- ✓ Beklenen tahmini işletme ömrü

Plastiklerin ve kompozitlerin birleştirilmesi için temel olarak mekanik birleştirmeler, yapıştırmalı bağlantılar ve kaynaklı bağlantılar olmak üzere 3 farklı metot vardır (Grewell ve diğ., 2003). Mekanik bağlantılar metalik ya da polimer vidalar gibi birleştiricilerdir. Birleştirilecek elemanların şekilsel özellikleri sayesinde bağlantılar yapılır. Yapıştırmalı bağlantılarda birleştirilmesi istenen yüzeyler arasına bir yapışkan sürülür bu yapışkan parçaları bir arada tutarken bağlantı üstünden yükün ya

da kuvvetin aktarımını da sağlar. Kaynaklı bağlantılarda ise polimer ısı etkisiyle eritilerek ya da yumuşatılarak arayüzeydeki karşılıklı moleküller arası difüzyonun zincirleri bağlanması sağlanır.



Şekil 1.9. Plastik ve kompozitlerin birleştirme prosesleri (Grawell ve Benatar, 2007)

Yapıştırmalı bağlantılarda yapıştırıcı kullanılabildiği gibi çözücü de kullanılabilir. Polimere sürülen çözücü, polimer zincirlerinin difüzyona uğraması için gerekli hareketliliği sağlar. Çözücü polimer yüzeyini şiddetle plastikleştirdiği için bu metot öncelikle polikarbonat, akrilik ve polistren gibi camsı amorf termoplastiklere uygulanır. Bu teknikler düşük maliyetleri ve hızlı imalata kolay adapte edilebilmeleri nedeniyle yaygınlık kazanmışlardır. Ayrıca yapıştırmalı ve çözücülü bağlantılar montajlı bölgelerde gerilmelerin düzgün dağılmasını kolaylaştırarak, ağırlığa oranla düzgün dayanım elde edilmesini sağlar. Çözücü kullanılarak sadece amorf plastikler birleştirilebilirken yapıştırıcı ile tüm plastikler birleştirilebilir (Petrie, 2007, Brockmann ve diğ., 2009, Habernicht, 2008, Gosh, 2008).

Mekanik bağlantılar metal vidalar, cıvata, perçin, rondela gibi ilave parçaların kullanılmasını gerektirir. Mekanik birleştirme ile hem aynı hem de farklı malzemeler birleştirilebilir. Örneğin mekanik bir bağlantı, metal bir parça ile plastik bir parçayı birleştirmek gerektiğinde, kalıcı ya da geçici bir bağlantı yapmak gerektiğinde, ya da bağlantıyı sökmek gerektiğinde kullanılabilir. Bu uygulamanın avantajlarından birisi yüzeylere işlem yapmanın gerekmemesi ve tamir ya da gözlem için bağlantının ayrılmasının çok kolay olmasıdır. Dezavantajları ise ağırlığın diğer yöntemlere göre fazla olması, yüksek gerilme yığılmalarının oluşması ve korozyona maruz kalabilmeleridir. Bu tür bağlantılar otomobil ve uzay sanayisinde sıklıkla kullanılmaktadırlar (Traglia Amancio-Filho ve diğ, 2012, Lincoln ve diğ, 1984).

Termoplastikler birbirine ısıyla kopabilen zayıf ikincil kimyasal bağlarla bağlı pek çok polimer zincirinden oluşur, bu yüzden bir termoplastik ısıtıldığında moleküller arası zayıf ikincil bağlar kırılır ve moleküller yeniden şekillenmeye izin verecek biçimde birbirlerine bağlı olarak hareket eder ve kaynak arayüzeyini oluşturur. Amorf polimerler camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altındaki sıcaklıklarda camsı katı özellikleri gösterirler. Camsı geçiş sıcaklığının üstünde amorf bir polimer yumuşar ve yeniden şekillendirilebilir. Yarı-kristalin polimerlerin de camsı geçiş sıcaklıkları olmasına rağmen kristalitlerin de eridiği erime sıcaklıkları vardır (T_m). Bu yüzden pek çok yarı-kristalin camsı geçiş sıcaklığının üstünde ve erime sıcaklığının altındaki aralıklardaki uygulamalarda kullanılabilir. Bu çalışmada kullanılan HDPE'nin camsı geçiş sıcaklığı -120°C'dir ve 75°C'nin altındaki sıcaklıklarda yeteri kadar sağlam katı özellikleri gösterir (Rotheiser, 2009, PPI Handbook, 2004, Grewell ve diğ., 2003, Benatar ve diğ, 2001).

Kalsiyum karbonat, talk, mika gibi dolgu malzemelerinin polimerik malzemelerin rijitlik değerlerini iyileştirirken çekme dayanımı ve kopma uzaması değerini düşürebilmektedir. Polipropilenin içine ilave edilen mika, talk ve kalsiyum karbonat, kaynaklı parçalarda da çekme gerilmesini ve kopma uzaması değerini düşürmektedir (Sancaktar ve Walker, 2004).

Yer altı gaz ve su hatlarında büyük oranda kullanılan polietilen boruların birleştirilmeleri alın kaynağı ile yapılmaktadır. Yarı kristalin bir malzeme olan polietilenin yapısal özellikleri ile mekanik davranışlarının karşılaştırılması çokça

yapılmış olmakla beraber kaynak bölgesinin özelinde incelemeler az bulunmaktadır. PE 80 malzemesi ile imal edilmiş boruların kaynak edilmesi ile yapılan çalışmada çekme testi sonuçlarına göre kaynaklı ve kaynaksız bölgelerde çekme mukavemeti hemen hemen aynı olmaktadır. Ancak plastik deformasyon mekanizması kaynaktan etkilenmekte ve genleme miktarı sıcaklığa bağlı olarak bazen yarı yarıya bazen de üçte bire varan orana kadar düşmektedir. Hasara dayanımın ölçüsü olarak kabul edilen darbe testlerinde ise oda sıcaklığında kaynaklı bölgeden alınan numuneler ile kaynaksız bölgelerin arasında yine üç kata kadar azalma olduğu görülmüştür (Leskovics ve diğ., 2006).



Şekil 1.10. Plastik ve kompozitlerin kaynak proseslerinin sınıflandırılması (Grewell ve diğ, 2003)

Enjeksiyon ile üretilmiş PP, PE malzemelerin kaynağı ile ilgili çalışmalar ve ekstrüderle üretilmiş PE 80 boruların kaynağı ile ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur; ancak mineral dolgulu boruların kaynağı ile ilgili inceleme henüz mevcut

değildir. Bu çalışmanın kaynakla ilgili olan kısmı bu eksikliğin giderilmesine katkıda bulunmayı amaçlamaktadır.

1.6. Yavaş Çatlak İlerlemesi Ve Çevresel Gerilme Çatlağı Dayanımı (ESCR)

Plastiklerin zamana bağlı olarak hasar görmesi çok iyi bilinen bir mekanizma değildir. Çünkü malzemelere uygulanan testler genellikle kısa süreli testler olup uzun süreli testler konusunda genellikle kısıtlı veri bulunmaktadır. Bu nedenle de tasarım anında yanlış prensipler kullanılırsa ve plastik parçaların uzun süreli performanslarında problemlerin ortaya çıkma ihtimali yüksektir (PPI Handbook, 2006).

İlk olarak 1959 yılında Howard tarafından "normalde aynı gerilme altında hasar oluşmayacak numune veya parçanın yüzeyden başlayan gevrek çatlaklı ya da çok eksenli gerilme altında bir ortamla temas ederken hasara uğraması" olarak tanımlanan "Çevresel Gerilme Çatlağı" (ESC – Environmental Stress Cracking) polietilen malzemelerdeki hasarların önemli bir kısmını kapsamaktadır. Polietilenin üretiminin ilk yıllarında kimyasallar dâhil bütün sıvılara dayanıklı olduğu düşünüldüğünden pek çok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Ancak kısa bir süre sonra kullanıcılardan hasar haberi gelmiştir (Howard, 1959, Lustiger, 1983, Ghanbari-Siahkali ve diğ., 2005).

ESC oda sıcaklığında alkol, sabun, boya gibi yüzey aktif maddeleri içeren ortamlarda iç veya dış gerilmelerin etkisiyle malzemenin çatlayarak hasar görmesidir. Her ne kadar ortamdaki kimyasallar ile polimerin etkileşimi ile oluşsa da, ESC ikisinin arasındaki kimyasal bir etkileşimden kaynaklı değildir. Kimyasallar polimerde herhangi bir kimyasal bozunmaya sebebiyet vermezler, sadece makro gevrek çatlak oluşumu prosesini hızlandırırlar. ESC kimyasalların depolanması, nakliyesi gibi uzun süreli kullanımlarda ortaya çıkan bir sorundur. Çatlakların ilerlemesine bağlı bir sorun olduğundan gerilme miktarı azaldıkça dayanım ömrü artar. Gerilme çatlakları artan sıcaklıkla artar ve çekme mukavemetinin yanında önemsiz sayılabilecek gerilmelerde bile ortaya çıkar (Andersen, 2004).

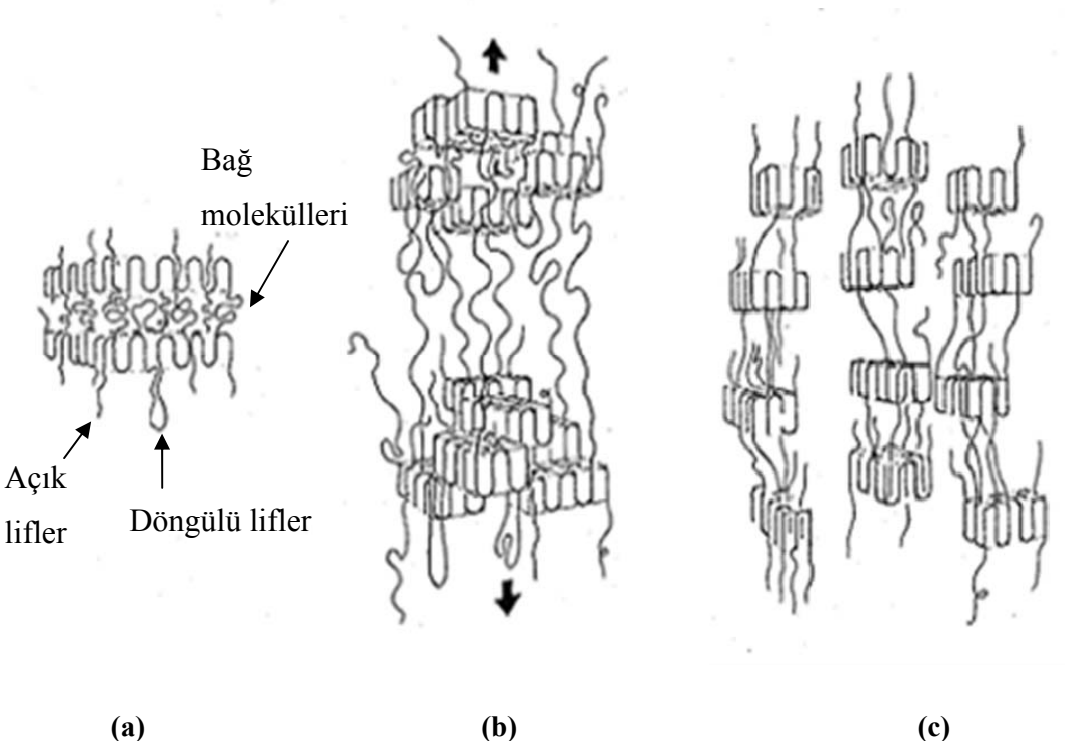
Temel olarak ESC ABS, PC, PMMA, PS, PVC ve SAN gibi amorf polimerlerle birlikte PE, PP, PA, PB gibi termoplastiklerde de görülür. Amorf polimerlerde bu

hasara karşı daha yüksek bir eğilim görülür. Çünkü zayıf yapısal yapıları sıvının polimerin içine nüfuz etmesine daha kolay izin verir (Al Saidi ve diğ, 2003). Amorf polimerlerde ESC camsı geçiş sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda artar. Çatlak oluşumu daha çok sır çatlağı (craze) şeklinde görülür. Polietilen gibi yarı kristalin polimerlerde gerilme altında gevrek kırılma görülür. Bu malzemelerde kristalitler amorf yapıya bağ molekülleri ile bağlıdır. Bağ molekülleri polimerin mekanik özelliklerinde önemli etkiye sahiptir (Andersen, 2004).

Termoplastik polimerlerin hasarlarının yaklaşık %15'inden ESC'nin sorumlu olduğu sanılmaktadır, hatta bazı araştırmacılar bu rakamın %40 seviyesine çıktığına inanmaktadır. Çevresel çatlak ilerlemesinin başlangıç aşamalarında kimyasal ile temas eden yüzeyde sır çatlakları (craze) oluşur ve bu çatlaklar ilerleyerek parçada hasar oluşmaktadır (Yayla, 2005).

Çevresel çatlak ilerleme direncinin belirlenmesinde 40'ı aşkın test metodu vardır. Ancak bunların en çok bilineni 1950'li yıllarda telefon endüstrisinde tel ve kablo kaplamaları için geliştirildiği için "Bell test" veya dar parça eğme testi (strip bent test) olarak da adlandırılan ASTM D1693 (2012) çevresel çatlak ilerleme direnci testidir. Bunun dışında ASTM D1248 (2012) Polietilen Boruların Çevresel Çatlak İlerleme Direncinin Tayini İçin Standart Test Metodu ve test ortamının diğerlerinden farklı olarak Igepal yerine hava olduğu ASTM F1473 (2011) Polietilen Boruların Ve Reçinelerin Çevresel Gerilme Çatlağı Direncini Ölçmek İçin Çentikli Çekme Testi de kullanılmaktadır.

Çevresel çatlak ilerlemesi direnci ve yavaş çatlak ilerlemesinde dikkate alınan önemli bir husus ilgili polimer ile içinde bulunduğu ortamın reaksiyona girmemesi olduğundan bazı çalışmalarda referans numune ile şartlandırılmış numune arasındaki farklar CLSM (Confocal Laser Scanning Microscopy – Lazer Taramalı Mikroskop), TGA (Termogravimetrik Analiz), DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetre), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), Raman ve LS (Light Scattering – Işık Saçılması) gibi metotlarla incelenmiş ve polimer ile içinde bulunduğu ortamın reaksiyona girip girmediği ve bozunma miktarları tayin edilebilmiş, ayrıca kristalin ve amorf yapı zincirlerindeki yönlenmelerdeki değişim de incelenerek malzeme ile kimyasal arasında reaksiyon olmadığı tespit edilmiştir (Ghanbari ve diğ., 2005).

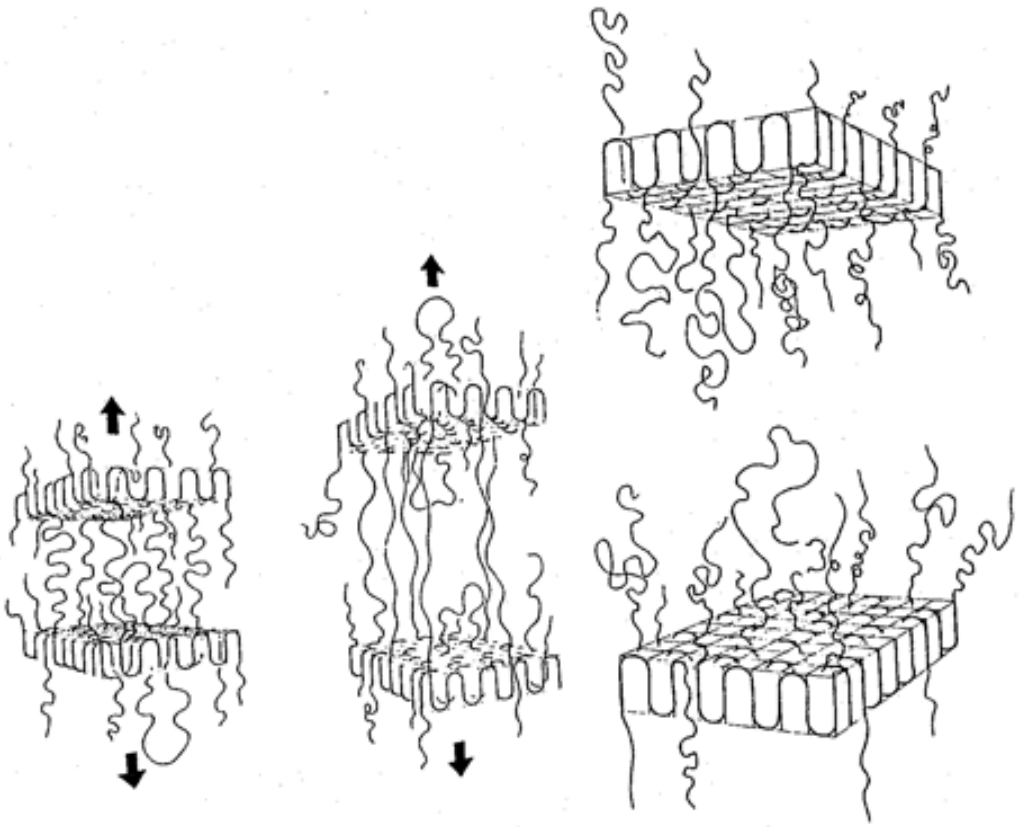


Şekil 1.11. HDPE malzemenin lamelli yapısı ve yüksek gerilme altında akarak hasara uğraması (Lustiger, 1983)

PP ve PE gibi yüksek oranlı yarı kristalin malzemelerin mükemmel kimyasal dirençlerine ve mukavemetlerine karşılık bu tür malzemelerde yavaş çatlak oluşumu önemli bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. PE malzemenin mikro yapısı incelendiğinde Şekil 1.11a'daki gibi iki farklı bölgeden oluştuğu görülür. Bunlardan ilki düzenli bir şekilde yerleşen ve PE moleküllerinin oldukça yönlendiği sıkı bir şekilde paketlenmiş üç boyutlu olan kristalin bölgesidir. Yapının ikinci bölgesi ise moleküler bağların daha düzensiz olarak yerleşmiş olduğu amorf bölgedir. Bu şekilde iki farklı bölgeden oluşan yapı yarı kristal bir yapı olarak adlandırılır. Bu iki bölge arasındaki malzeme de ESCR için önemlidir.

Bir HDPE malzemenin mikro yapısı Şekil 1.11a'daki gibi açık lifler (cilia), döngülü lifler (loose loops) ve bağ molekülleri (tie molecules) olan bir seri lamelli yapıdan oluşmaktadır. Açık lifler kristal zincirin sonundan serbest şekilde sallanan liflerdir. Döngülü lifler aynı lamelde başlayıp biten zincirlerdir. Bağ molekülleri ise bitişik lamelleri bağlayan liflerdir. İlk defa Lustiger (1983, 1996) tarafından önerilen modele göre PE malzemeye yüksek ölçekli bir gerilme uygulandığında; bu bağlayıcı zincirler komşu lameller arasında kalmakta olup daha sonra da artan gerilmeyle

birlikte bağ moleküller uzayarak yapının bu bölgeden bel vererek plastik olarak şekil değişimine ve nihayetinde de kırılmasına neden olmaktadır (Şekil 1.11b ve Şekil 1.11c).



Şekil 1.12. HDPE malzemede düşük gerilme altında çatlak oluşumu (Lustiger, 1983)

Ancak uygulanan gerilme düşük olduğunda, lameller arasındaki bağların gerilme altında şekil değiştirerek uzamaları için yeterli zamanları olduğundan Şekil 1.12'de görüldüğü gibi kısmen daha pürüzsüz gevrek bir kırılma göstererek birbirlerinden ayrılmaktadırlar. Bu şekilde başlayan çatlaklar yavaş ilerlerler. Ancak yavaş ilerleyen çatlağın uzunluğu kritik bir değere ulaştığında bu çatlaklar hızlı çatlak ilerlemesini de tetikleyebilmektedir.

ESC'ye etki eden faktörlerin başlıcaları olarak moleküler ağırlık, dallanmış zincirlerin kısalığı, yoğunluk ve kristallik oranı sayılabilir. Moleküler ağırlığı ölçmek için erime akış indeksi değerinden faydalanılabilir. Genel olarak polietilenlerde erime akış indeksi değeri azaldıkça ESCR (Çevresel gerilme çatlağı dayanımı) değeri artar. Ampirik olarak moleküler ağırlık arttıkça zincirlerin uzadığı

ve zincirler uzadıkça ESCR değerinin iyileşeceği sanılabilir. Moleküler zincir uzadıkça kristalin bölge ile amorf bölge arasındaki bağlantıyı sağlayan moleküller azalır (Andersen, 2004). Bu durum mikro çatlak oluşumuna ve hasara sebep olur. Ancak eğer moleküller fazla ise ve bağ molekülleri iki kristalin bölge arasında bağlantıyı sağlıyorsa iç bölgenin şekli korunur ve kusurların oluşması önlenir. Bağ moleküllerinin sayısı fazla ise yüksek molekül ağırlığı ESCR'yi iyileştirir. Kısa zincir dallanması polietilenin ESCR dayanımını arttırır. Kısa zincirler ne kadar kısa ise kristallenme oranı o kadar azalır.

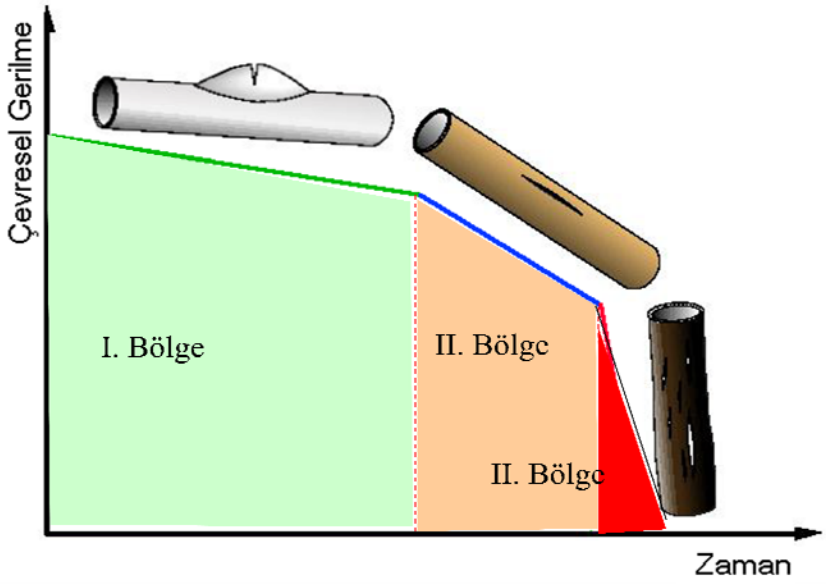
Yoğunluk arttıkça da ESCR değeri azalır. Polimerin yoğunluğunun yüksek olması sadece birkaç büyük kristalin bölgeden oluştuğu anlamına gelmez. Kristalin bölgelerin sayısının yanında kısa zincirli bölgelerin sayısı az olsa da hala kristallerin boyutunu etkileyen başka faktörler vardır. Bu faktörlerden biri yan kısa zincir dallanmasıdır. Diğer faktör ise moleküllerin içinde kristalleşme başlama hızının yüksek olmasıdır. Soğuma başladığında polimer eriyiğinin birçok farklı yerinde kristallenme başlar. Bu kristaller birbiri ile karşılaşana kadar büyümeye devam eder. Bu kristallerin her biri bir iç faz bölgesiyle çevrilidir. Kristal büyümesinin doğası gereği yüksek yoğunluklu polimerlerde bu iç faz bölgelerinden amorf polimerlere göre daha fazla vardır. Böylece bu bölgeler gerilme çatlağı başlatmaya daha uygundur. Bu yüzden yüksek yoğunluklu polimerlerin ESCR değeri daha düşüktür (Andersen, 2004, Al-Zubi ve diğ, 2012).

Yüksek yoğunluklu polimerlerin ESCR dayanımının düşük olmasına karşı çekme mukavemeti değerleri daha yüksektir. Bu yüzden plastik boru endüstrisinde bimodal polietilen kullanılmakta ve tanımlamalar PE80, PE100 gibi kullanım ömrüne göre yapılmaktadır.

Pratikte uygun şartlar altında kullanıldıklarında plastikler mükemmel uzun süreli davranış sergilerler. Doğalgaz ve su iletim hatları gibi basınçlı boru hatlarında uzun süreli performans değerlendirmesi yapılmalıdır. Bunun için malzemenin yaşlanma davranışının bilinmesi gerekir. Bunu belirlemek üzere Şekil 1.13'te de görülen standart ekstrapolasyon yöntemi kullanılarak elde edilen Eyring veya Arrhenius eğrileri olarak da bilinen regresyon eğrileri kullanılır (Andersen, 2004). Şekil 1.13'te gösterilen grafikte dikey eksen logaritmik olarak çevresel gerilmeyi (circumferential

stress – hoop stress), yatay eksen ise logaritmik olarak zamanı gösterir. Boruların hasara uğraması sıcaklık ve çevreden dolayı olur. Mekanik etkilerden oluşan hasar iç basınç gibi mekanik gerilmelerden oluşur. Kimyasal bozunma ise polimerlerle tepkimeye giren veya girmeyen maddelerin etkisiyle oluşabilir. Hasar genel olarak üç farklı bölgede ele alınır. 1. bölge mekanik etkilerden kaynaklanan sünek kırılma bölgesidir. 2. bölge mekanik ve kimyasal bozunmanın çatlağın başlamasından ve yayılmasından sorumlu olduğu kısımdır. 3. bölge ise kimyasal bozunmanın devrede olduğu gevrek hasar bölgesidir.

Basınç altında polietilen borular sünek ve gevrek kırılma şeklinde hasara uğrarlar. Hasarın türünü uygulanan gerilme ve sıcaklık belirlemektedir. Düşük sıcaklık ve yüksek gerilme sünek kırılmaya, yüksek sıcaklık ve düşük gerilme ise gevrek kırılmaya neden olur (Yayla, 2005).



Şekil 1.13. Regresyon eğrileri (Basınç – Zaman – Sıcaklık Eğrileri)

Sünek kırılma boruda basınç altında meydana gelir ve boru çapında ve et kalınlığında aşırı şekil değiştirmeler sonucu oluşmaktadır. Boruda belirli bölgede önce aşırı şişmeler ve buna bağlı olarak da et kalınlığında incelmeler meydana gelmekte ve sonuçta "balık gözü" olarak da bilinen boru eksenine paralel çatlaklar, yarılmalar oluşmaktadır. Bu tip hasarı belirleyen en önemli özellik boru et kalınlığında oluşan sürünme ile ortaya çıkan visko-elastik şekil değiştirmedir. Malzemede yoğunluk (kristalleşme) arttıkça malzemenin sürünme performansı iyileşip boru sünek

kırılmaya karşı daha dirençli olacaktır. Bu tür bir hasar boruya kimyasal olarak bir zarar vermediği sürece test ortamından bağımsızdır. Boğma sonucu ortaya çıkan et kalınlığındaki incelmeler de bu tür hasarlara neden olabilmektedir.

Gevrek kırılma durumunda hasar sonucunda boru et kalınlığında kayda değer bir şekil değişimi meydana gelmez. Ancak bu hasar sonucu boruda et kalınlığı boyunca eksenel yönde mikroçatlaklar oluşur. Basınç düştüğünde çatlaklar kapanarak dışarıdan bakıldığında boruda herhangi bir hasarın varlığı tespit edilemez bir hale gelir. "Yavaş Çatlak İlerlemesi - SCG" olarak da adlandırılan bu hasar gerilmeye bağlı olduğundan hasarın ortaya çıkması, uygulanan gerilmeden ziyade ağırlıklı olarak ortama bağlıdır. Deterjan, alkoller ve bazı organik asitler gibi yüzey aktif malzemeler hasara uğrama süresini belirgin olarak kısaltırlar (Sahnoune ve diğ., 1999).

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

1.6.1. Etilen plastiklerin çevresel çatlak ilerlemesinin tayini için standart test metodu (ASTM D 1693)

Bu teste göre (ESCR), test edilen numunelerin %50, %20 ya da %10'unda çatlağın oluştuğu saate karşılık gelen süredir. Şekil 1.14'te gösterilen ESCR testinde test numunelerini yavaş bir şekilde eğilerek numune tutucuya yerleştirilir. Daha sonra numune tutucu ve test numuneleri içinde belirli bir yüzey aktif kimyasal sıvı olan test tüpüne yerleştirilirler.



Şekil 1.14. ASTM D 1693 testi. a) Numune tutucusu içindeki numuneler, b) ESCR Testi

Tablo 1.3. ESCR Test Koşulları

Koşul		Kalınlık (mm)	Çentik Derinliği (mm)	Banyo Sıcaklığı (°C)
A	min	3	0,5	50
	max	3,3	0,65	
B	min	1,84	0,3	50
	max	1.97	0,4	
C	min	1,84	0,3	100
	max	1,97	0,4	

ASTM D 1693 testinde aynı anda onlu numuneler test edilir. Test numunelerinde hasarın oluşup oluşmadığı düzenli olarak kontrol edilir. Çatlaklar genellikle çentiklerden başlayarak çentiğe dik bir şekilde ilerleyerek numunenin yan kenarlarına kadar ulaşır.

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

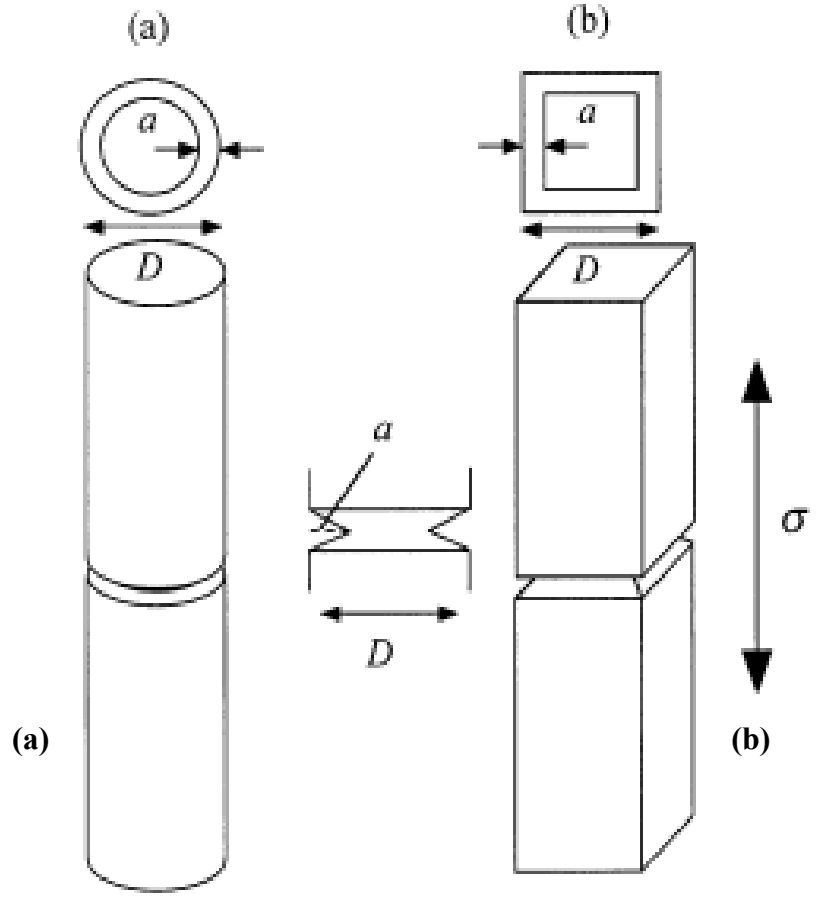
Tablo 1.4. Farklı oranlı PE-EVA karışımlarının değişik sıcaklıklarda %10 Igepal çözeltisi içinde ESCR testi hasarlanma süreleri

Ağırlıkça % PE-EVA oranı	30 °C'de hasar zamanı (h)	50 °C'de hasar zamanı (h)	60 °C'de hasar zamanı (h)	70 °C'de hasar zamanı (h)
100 – 0	3	1	6	5
98,2 – 1,8	6	2	10	8
96,4 – 3,6	9	3	23	-
94,6 – 5,4	23	5	46	-
92,9 – 7,1	23	7	-	-
90,1 – 8,9	-	-	-	-

Standart testlerin yapılması için gerekli sıcaklığı 50°C olarak belirtmesine rağmen sıcaklığın artması ile deneylerin daha kısa sürede sonlanabileceği düşünülmemelidir. PE-EVA karışımı ile farklı sıcaklıklarda yapılan ESCR testlerinde en kısa sürenin 50°C olduğu görülmektedir. Tablo 1.4'de – gösterimi 1000 saatlik test süresince hasar olmadığını belirtmektedir (Andersen, 2004).

1.6.2. Silindirik çentikli çubuk testi ve tam çentikli sürünme testi

Hava içinde sürünme testi için Şekil 1.15'de gözüken kare veya silindirik, orta noktasından çentik açılmış numuneler kullanılır. Çekme test numunesinin çevresi boyunca çentik açılması düzlem genleme oluşmasını ve sürünme şartlarında boyun vermenin oluşumunun önlenmesine yardımcı olur. Benzer numuneler kullanılarak nispeten yüksek yüklerde yavaş çatlak ilerlemesi testleri yapılmasını mümkün kılmaktadır.



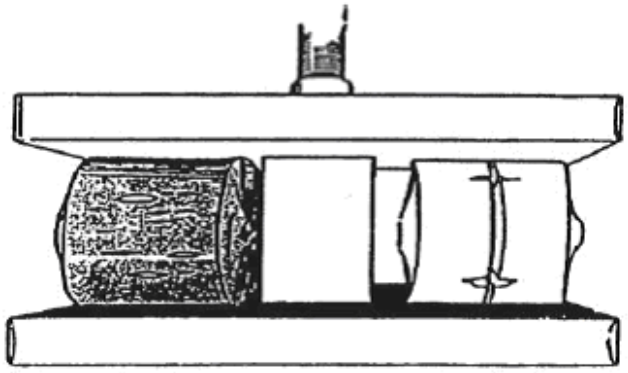
Şekil 1.15. (a) Silindirik çentikli çubuk ve (b) tam çentikli numune şekilleri

Numuneler genellikle talaş kaldırılarak işlenip daha sonra bir bıçak yardımıyla çatlak başlatılır. Hazırlanmış numuneler bir etüve bağlı olarak çalışan standart bir çekme cihazı kullanılarak, testin yapılacağı ortam sıcaklığında yaklaşık 1 saat süre ile şartlandırıldıktan sonra sürünme testi başlatılır.

Boru ile ilgilenenlerin kullandığı tam çentikli sürünme testinde deneyler hava yerine Igepal içinde yapılır. Kare prizma şeklinde 10x10x100 mm boyutlarında işlenmiş bir numunenin Şekil 1.15(b)'de gösterildiği gibi ortasına bir çentik açılır ve testler bu numunelere yapılır. Numuneler testin yapılacağı ortam sıcaklığında yaklaşık 1 saat şartlandırıldıktan sonra sürünme testi başlatılır.

1.6.3. Polietilen boruların çevresel çatlak ilerleme direncinin tayini için standart test metodu (ASTM F1248)

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



Şekil 1.16. ASTM F1248 standardında boru numunesinin ve baskı plakalarının şematik gösterimi

1.6.4. PE boruların ve reçinelerin yavaş çatlak ilerlemesine direncini ölçmek için çentikli çekme testi (ASTM F1473)

Boru üzerinden veya plakalardan alınan numuneler hava içinde yüksek sıcaklıklarda sabit genleme testine maruz bırakılır. Test genellikle 80°C'de ve 2,4 MPa gerilme altında gerçekleştirilir ancak farklı sıcaklık ve basınç metotları da mevcuttur. Zamana bağlı hasar kaydedilir.

1.7. Dolgu İlavesinin Maliyet Yönünden İncelenmesi

Mineral dolguların polimerlere dolgu olarak katılmasında mekanik ve fiziksel özelliklerin iyileştirilmesinin yanında daha düşük maliyetli ürün elde edilme talebi de önemli bir yer tutmaktadır. Basınçlı ve ağırlıklı olarak da basınçsız atıksu boru hatlarında özellikle polivinilklorür (PVC) malzemenin içine kalsiyum karbonat katılması yaygın bir uygulamadır. Birim fiyatı 700-1000 $/ton arasında değişen PVC

malzemenin içine mekanik özelliklerini bozmadan katılabilecek birim fiyatı 50-150 $/ton olan kalsiyum karbonat katılması maliyeti önemli ölçüde düşürmektedir. Benzer durumun basınçlı ve basınçsız polietilen boru hatlarında da maliyet düşürme ihtimali bu çalışmada incelenmiştir.

İçme suyu ve doğalgaz hatlarında yaygın olarak kullanılan PE100 boru malzemesinin içine, kalsiyum karbonat katılmasının etkilerini amaçlayan bu çalışmada SDR oranlarının aynı olması için polietilen malzeme içine hacimce %10, %15 ve %20 oranında kalsiyum karbonat ilave edilmiştir. Dolgu miktarları ağırlıkça belirtilirse dolgunun saf malzemeye oranı sırasıyla %23,98, %33,38, %41,51 olarak ifade edilebilir. PE100 malzemenin fiyatı 1500 USD/ton, bu çalışmada kullanılan kalsiyum karbonatın fiyatı ise parçacık büyüklüğüne göre 5 µm ortalama çapındaki malzeme için 88 USD, 2,15 µm ortalama çapındaki malzeme için 108 USD ve 1,65 µm ortalama çapındaki malzeme için 122 USD'dir. Üretilen boruların ağırlıkça yüzdelerine göre hammadde maliyet oranları hesaplanırsa 'deki sonuçlar elde edilir. Dolgulu borulardan dolgusuz boruyla aynı mekanik ve fiziksel performans elde edilmesi durumunda parçacık boyutu yüksek olan ve dolgu oranı en fazla olan A-3 numunesinin kullanımının yaklaşık %39 oranında hammadde maliyetini düşürerek en ekonomik sonucu vermesi beklenir. Ya da en ideal boru malzemesi deneyler ile belirlendikten sonra maliyet oranın yine tablodan hesaplanması planlanmıştır.

Tablo 1.5. Kalsiyum karbonat ile PE100 hammaddesinin karışım oranları ve parçacık çapına göre maliyet analizi tablosu.

NUMUNE KODU	Ortalama parçacık büyüklüğü (µm)	Hacimce dolgu oranı (%)	Ağırlıkça dolgu oranı (%)	Kalsiyum karbonat maliyeti (ton/USD)	PE100 maliyeti (ton/USD)	Toplam hammadde maliyeti (ton/USD)	Katkısız malzeme maliyetine oranı (%)	Ø110 SDR 11 Boru		
								Birim ağırlığı (gr/m)	Hammadde maliyeti (USD/m)	Hammadde maliyeti (TL/m)
KATKISIZ (N)	0	0	0	0	1500	1500,00	100,00	1385	2,08	3,99
A-1	5	10	23,98	21,10	1.140,30	1161,40	77,43	1640	1,90	3,66
A-2	5	15	23,98	25,90	1.140,30	1166,20	77,75	1767	1,81	3,48
A-3	5	20	23,98	29,26	1.140,30	1169,56	77,97	1895	1,73	3,32
B-1	2,15	10	33,38	29,37	999,30	1028,67	68,58	1649	1,92	3,69
B-2	2,15	15	33,38	36,05	999,30	1035,35	69,02	1767	1,83	3,51
C-1	1,65	10	41,51	36,53	877,35	913,88	60,93	1640	1,92	3,68
C-2	1,65	15	41,51	44,83	877,35	922,18	61,48	1767	1,84	3,53
C-3	1,65	20	41,51	50,64	877,35	927,99	61,87	1895	1,76	3,37

2. DENEYSEL ÇALIŞMA

2.1. Kullanılan Malzemeler

Deneylerde basınçlı içme suyu ve doğalgaz hatlarında çoğunlukla kullanılan yüksek yoğunluklu polietilen malzeme (PE100) ve kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) dolgu malzemesi kullanılmıştır. Çalışma plastik borularla ilgili olduğu için piyasada yaygın olarak kullanılan ağırlıkça dolgu yerine hacimce dolgu metodu tercih edilmiştir. Buradaki temel prensip aynı basınç altında aynı debiyi verebilecek özelliklere sahip boru imalatına yaklaşmaktır. Aynı çapa ve aynı et kalınlığına sahip (aynı SDR oranına sahip) borular üzerinde test yapmaya çalışmaktır.

Bu amaçla polietilen malzeme içine hacimce %10, %15 ve % 20 oranında kalsiyum karbonat eklenmiştir. Tablo 2.1'de polietilen malzemenin özellikleri Tablo 2.2'de ise kalsiyum karbonat dolgu malzemesinin özellikleri gösterilmiştir.

Tablo 2.1. HE3494-LS polietilen malzemenin katalog verileri [Borealisgroup, 2008]

Özellik	Birim	Test şartları	Test Metodu	Değer
Yoğunluk	kg/m^3	Granül	ISO 1183	951
Erime Akış İndeksi (MFI)	gr/10 min	190°C 5 kg	ISO 1133	0,30
Akma Gerilmesi	MPa	50mm/min	ISO 527-2	25
Kopma Uzaması	%		ISO 527-2	>600
Elastisite Modülü	MPa	1mm/min	ISO 527-2	1100
Termal Stabilitesi	Min	200°C	EN 728	>20

Tablo 2.2. Mineral dolguların imalatçı verileri (Imerys-MikroMineral, 2008)

Mineral Dolgu	Firma	Yoğunluk [g/cm3] ISO 787/10	Ortalama Partikül Çapı [μm]		Parlaklık %
			d50%	d97%	DIN 53163
Imercarb-1G	Mikro Mineral	2,7	1,65	7,50	97-98
Imercarb-2XG	Mikro Mineral	2,7	2,15	11,6	97-98
Imercarb-5G	Mikro Mineral	2,7	5.00	28	97-98

2.2. Karışım Hazırlanması ve Boru İmalatı

Temin edilen polietilen ve kalsiyum karbonat hammaddesinden hacimce sırayla %10, %15 ve %20 oranında kalsiyum karbonat dolgulu kompozit malzeme hazırlanmıştır. Karışım çift vidalı ekstrüderde harmanlanmış daha sonra da tek vidalı ekstrüderli boru üretim makinasında üretilmiştir. Genellikle plastik sektöründe dolgu miktarı ağırlıkça dolgu olarak verilir. Ancak çalışmada dolgulu boruların mekanik özellikleri ve yavaş çatlak ilerlemesi, çevresel gerilme dayanımı gibi özelliklerinin birbiriyle karşılaştırılması istendiğinden aynı SDR (Standart Boyut Oranı- Standard Dimension Ratio) oranına sahip boruları imal etmek için hacimce ilave düşünülmüştür. Standart boyut oranı

$$SDR = \frac{D}{t} \tag{2.1}$$

ifadesi ile gösterilir. D dış çapın, t ise et kalınlığının ifadesidir. SDR 11 tipi polietilen borular doğalgaz ve su borusu hatlarında yaygın olarak kullanıldığından bu çalışmada üretilen boruların SDR11 olmasına çalışılmıştır.

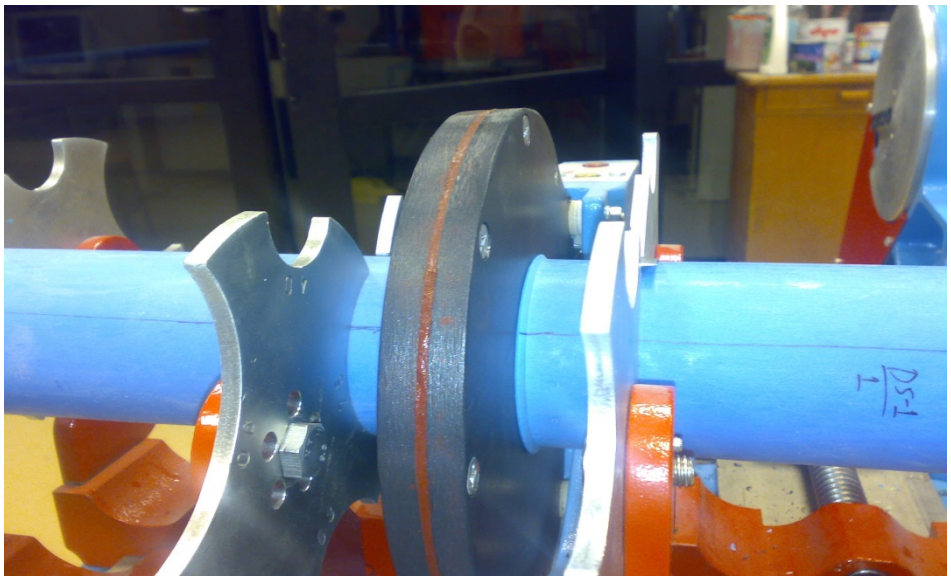
2.3. Kaynak Metodu

Plastiklerin kaynak prosesleri esas olarak kullanılan ısıtma türüne göre dış ısıtmalı ve iç ısıtmalı prosesler olarak ikiye ayrılabilir. Alın kaynağı dış ısıtmalı proseslerden biridir.

Alın kaynağı yöntemi plastik kaynak metotları arasında sağlam kaynak yapabilmenin uygulaması kolay, güvenilir ve ekonomik bir yolu oluşu sebebiyle en çok tercih

edilen metotlardan birisidir. Bu yöntemde kaynaklanacak iki boru ısıtılmış metal bir plakaya yaslanır. Kaynak bölgesi erimesi sağlanana kadar ısıtılır ve iki yüzeyde de yeterli erime sağlandıktan sonra ısıtıcı levha aradan çıkartılır ve iki yüzey bir araya getirilir.

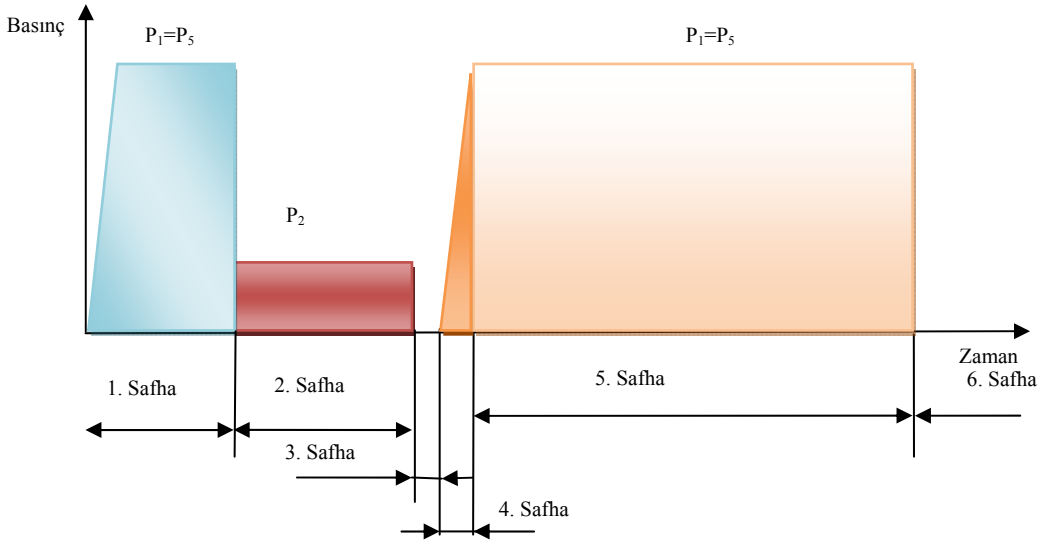
Alın kaynağı metodu ağırlıklı olarak dış çapı 90mm ve üzeri poliolefin boruların kaynağı için de en çok kullanılan metotlardan biridir. Çok büyük çaplı polietilen borulardan oluşan temiz su şebeke hatları ve doğalgaz borularında da kullanılır. Kaynağın yapılacağı alanda bulunan diğer kirleticiler ve tozun işlem esnasında düşünülmesi gerekir. Bu sebepten dolayı kaynak edilecek yüzeylerin temizliğine dikkat edilmelidir. Özel aparatlarla yüzey temizliği yapıldıktan hemen sonra kaynak işlemine başlanmalıdır.



Şekil 2.1. Alın kaynağı yapılan bir borunun görünüşü

Alın kaynağı metodu boruların birbirine kaynatılmasında kullanılacağı gibi, diğer fittings ve adaptörlerin bağlantısında da kullanılabilir. Çalışmada kullanılan kaynak makinası Turan Makina tarafından üretilen TSE onaylı AL160 isimli 40-160 mm arasındaki boruların kaynağını yapabilen bir makinadır. Kaynak sırasında malzeme t_1 süresi boyunca basınçlı ısıtmaya tabi tutulur. Bu süre genellikle dudak oluşumu için gereken süredir. Basınçlı ısıtma için verilen süre bittikten sonra borular ısıtma için daha düşük basınçta t_2 süresi kadar sıcak levhaya temas edecek şekilde bekletilirler. Bu aşamadan sonra sıcak levha yüzeyleri bozmadan aradan çekilir ve erimiş boru yüzeyleri birbirinin üstüne bastırılarak kaynak işlemi sağlanır. Bu

esnada kaynak edilecek yüzeyler kesinlikle ellenmemeli ya da üzerinde çizik oluşturarak bir duruma maruz bırakılmamalıdır. Kaynak işlemi esnasında hata yapıldığına dair bir endişenin oluşması durumunda kaynak prosesi yüzey temizliği aşamasıyla en baştan başlatılır. Kaynak edilen yüzeyler kristal yapının düzene girmesi için belli bir süre soğuyana kadar basınç kaldırılmaz.



Şekil 2.2. Alın kaynağı çevrimi (TS ISO 11414, 1999)

Tablo 2.3'te verilen değerler TS ISO 11414 standardı uyarınca uyulması gerekenlerdir. Çalışma yapılırken kaynak makinası üreticilerinin önerilerine uygun olarak t_2 süresi 75 sn ve t_6 bekleme süresi minimum 11 dakika olarak belirlenmiştir. Katkılı ve katkısız bütün boru kaynakları 210°C sıcaklıkta ve 0,18 N/mm^2 basınç altında gerçekleştirilmiştir. Et kalınlığı değişimlerinden etkilenmemek için numuneler önce eksenleri boyunca işaretlenmiş daha sonra şerit testere ile kesilmiştir.

Kaynak makinasına bağlı freze bıçakları ile kaynatılacak yüzeyler temizlenmiştir. Temizleme işlemi bittikten sonra kesinlikle yüzeyler ellenmemiş ve toz, kir ve yağ gibi etkenlerden korunmuştur. Daha sonra borular aynı eksenler üst üste gelecek şekilde kaynak işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaynak işlemleri 24°C ortam sıcaklığına sahip Makina Mühendisliği Takım Tezgâhları Laboratuarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.3. Alın kaynağı parametreleri (TS ISO 11414, 1999)

Parametreler		Birimler	Değerler
Isıtıcı plaka sıcaklığı (T)		°C	± 10
1. Safha	Basınç (P_1) Süre (t_1)	N/mm^2 (MPa) s	0,18 $1 < t \leq 2$
2.Safha	Basınç (P_2) Süre (t_2)	N/mm^2 (MPa) s	0,03 ± 0,02 $(30+0,5\ d_n) \pm 10$
3.Safha	Süre (t_3)	s	en çok 3 + 0,01 $d_n \leq 8$
4.Safha	Süre (t_4)	s	en çok 3 + 0,01 $d_n \leq 6$
5.Safha	Basınç (P_5) Süre (t_5)	N/mm^2 (MPa) dakika	0,18 ± 0,02 en az 10
6.Safha	Süre (t_6)	dakika	En az 1,5 e_n ve en fazla 20

Numunelerin kaynak edildiği laboratuar kapalı bir ortam olup rüzgâr etkisi oluşmamıştır. Saha şartlarında yapılan kaynaklarda rüzgârlı havalarda veya çok düşük ortam sıcaklıklarında boruların uçları kapatılarak soğuma hızının düşük kalması sağlanmalıdır.

2.4. Yapılan Deneyler

2.4.1. İç basınç testleri

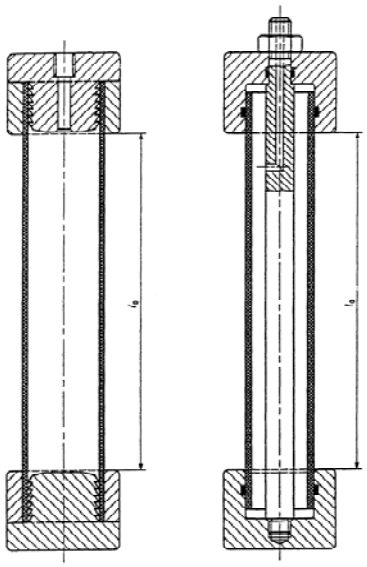
İç basınç testleri temel olarak borunun belirli bir süre boyunca sabit sıcaklıkta ve sabit iç basınç altında bekletilmesi işlemidir. Genel olarak iç basıncı sağlayan akışkan olarak ve çevresini saran akışkan olarak su kullanılır. Borularda çevresel ve eksenel gerilme olmak üzere iki çeşit gerilme oluşur. Çevresel gerilme borunun çevresi boyunca olan gerilme olup

$$\sigma_\theta = \frac{P(D-t)}{2t} \tag{2.2}$$

formülü ile hesaplanır. Eksenel gerilme ise

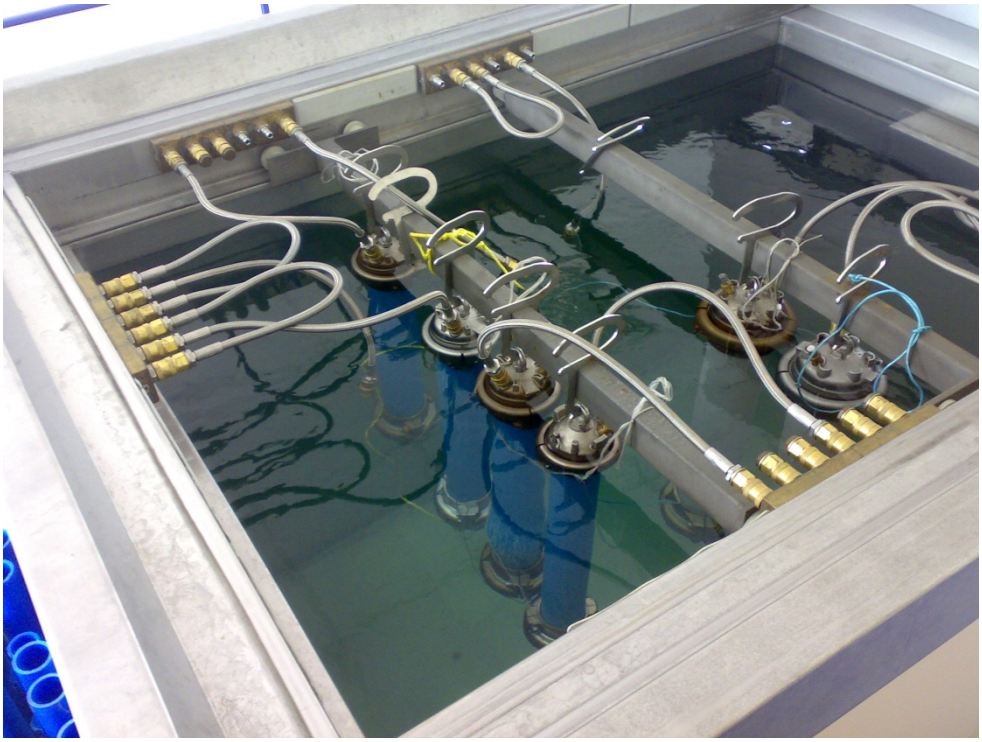
$$\sigma_z = \frac{P(D-t)}{4t} \tag{2.3}$$

formülü ile hesaplanır. Burada P iç basıncı gösterir.



Şekil 2.3. Deney parçasına iç basınç uygulanmasında kullanılan iki ayrı tip uç kapatma sisteminin şematik olarak gösterilmesi. sırasıyla Tip A ve Tip B (TS EN 921, 2002)

Çevresel gerilme eksenel gerilmenin iki katı olduğu için hesaplamalar çevresel gerilmeye göre yapılır. Genellikle şebeke borularının üstünde eksenel gerilmeye karşı bir gerilme bulunmaz. Bu yüzden borunun iki ucu kapatılarak iç basınçlandırma yapılır. Eğer borunun üzerine gelecek bir eksenel zorlama varsa bunun da hesaba katılması gerekir. Bu durumlar için TS EN 921 standardı iki ayrı kapak önermektedir. Bu çalışmada Tip A türü kapak kullanılmıştır. Şekil 2.3'te TİP A metal çubuksuz (hidrostatik eksenel yükleri deney parçasına ileten) ve Tip B metal çubuklu (hidrostatik eksenel yükleri deney parçasına iletmeyen) türü kapaklar gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Su içinde su metoduyla basınç testine maruz bırakılan borular.

İç basınca dayanım testinde plastik borunun sabit iç basınç altında sürünmeye dayanımı ölçülür. Bu test borunun tahmini ömründeki dayanabileceği iç basıncı hızlandırılmış bir şekilde. belirlediği için çok önemlidir. PE80 borularla PE100 borular arasındaki en önemli fark iç basınca mukavemet değerlerinin farklı oluşudur. PE100 borular aynı çap ve et kalınlığında PE80 borulara göre %20 daha yüksek iç basınç dayanımına sahiptir. İç basınca dayanım testi ISO 1167 ve TS EN 921 standartlarında açıklanmıştır. Test çevre sıcaklığını sabit tutacak şekilde ya su içinde su ya da hava içinde su testi şeklinde yapılır. Numune hasar görene kadar sürdürülen test sonuçları logaritmik çevresel gerilmeye karşı logaritmik zaman grafiğinde işaretlenir. Plastik borularda test basıncı

$$P = 10\sigma \frac{2e_{\min}}{d_{em} - e_{\min}} \tag{2.4}$$

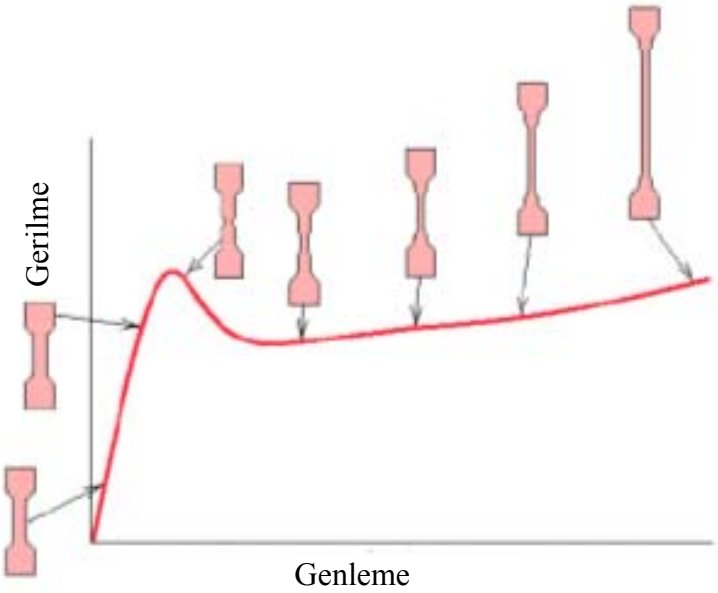
formülüyle hesaplanır. Burada P iç basınç (bar), σ çevresel gerilme (MPa), e_{min} ölçülen minimum et kalınlığı (mm), d_{em} ölçülen ortalama dış çap değeri (mm) olarak verilmiştir.

2.4.2. Çekme testleri

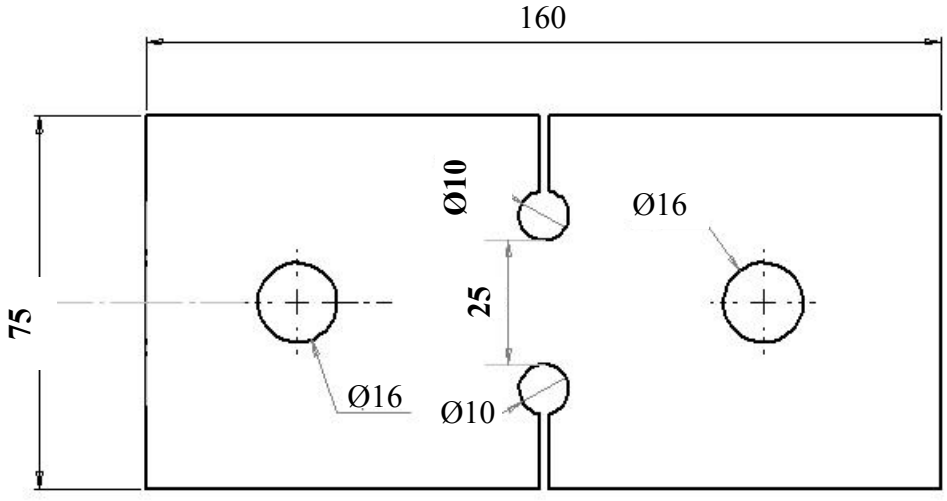
Tek eksenli çekme testleri polimerlerin uzama davranışının incelenmesi için gerçekleştirilir. Çekme testleri genellikle kaşık numune olarak adlandırılan numunelere uygulanır. Polietilen gibi yarı kristalli malzemelerde deformasyonun Şekil 2-5'te görüldüğü gibi 3 farklı bölgesi vardır. Akmadan önceki birinci elastik davranış gerilme genleme eğrisinin ilk doğrusal kısmında gösterilir. Buradaki doğrusal kısmın eğimi malzemenin elastik modülünün ölçüsüdür (Ward, 1971). Akma gerçekleşene kadar uzama yük arttıkça artar. Akma gerçekleştikten sonra sünek deformasyon ya da soğuk çekme meydana gelir. Soğuk çekme fazında polimer zincirleri ve lameller çekme doğrultusunda tekrar yönlenir numune tamamen kopana ya da genleme pekleşmesi oluşana kadar yük nispeten aynı seviyede kalır (Cheng, 2008). Genleme pekleşmesinde artan uzama ile numune kopana kadar yük artmaya devam eder. Kristalin polimerler kristal bölgelerin yüksek dayanımı sebebiyle amorf polimerlere göre kopma noktasında daha yüksek gerilmeye sahiptir.

Çekme testleri iki farklı çekme cihazında yapılmıştır. Kaynaklı ve kaynaksız borudan Şekil 2.6'da gösterilen TS EN 12814-2 standardına uygun biçimde işlenerek hazırlanan numuneler Şekil 2.7'de gösterildiği gibi DARTEC marka 60 kN kapasiteli servo-hidrolik bilgisayar kontrollü çekme cihazında çekilmiştir . Deney parçası uzun ekseni boyunca, kopma veya akma meydana gelene kadar sabit hızla çekilmiştir. Deney esnasında deney parçasının maruz kaldığı kuvvet ölçülerek kaynaklı ve kaynaksız parçaların dayanım farklılıkları incelenmiştir. Ayrıca kopma türünün sünek veya gevrek olması ve kopmanın meydana geldiği bölgeye göre kaynak işleminin başarı ile gerçekleştirilip gerçekleştirilmediği incelenmiştir.

Enjeksiyon numuneleri, kaynaklı ve kaynaksız borulardan kesme kalıbı ile çıkartılan çekme numuneleri ve kaynaklı borulardan çıkartılıp kaynak dudakları temizlenen çekme numunelerinin çekme testleri ise 5kN kapasiteli Instron 4411 vidalı üniversal elektromekanik test cihazında yapılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ve 50mm/dak'lık çekme hızında gerçekleştirilmiştir. Deney sonunda numunenin gerilme – genleme diyagramları elde edilmiş malzemeler mukavemet ve süneklik bakımından karşılaştırılmıştır.



Şekil 2.5. Yarıkristalin polimerik malzemenin çekme yükü altındaki gerilme-genleme davranışı



Şekil 2.6. TS EN 12814-2 standardına uygun çekme deneyi için çentikli deney parçası



Şekil 2.7. Kaynaklı boru numunelerinin çekme testi

2.4.3. Çentik darbe testleri

Saf ve katkılı polietilen numunelerin çentik darbe deneyleri Ceast marka Resil 25 model çentik darbe deney cihazı kullanılarak yapılmıştır. Deney numuneleri ekstruderle imal edilmiş borulardan BS EN 179-1 standardına uygun olarak 80x10x4 mm boyutlarında işlenerek hazırlanmıştır. Mesnetler arası mesafe 62 mm olup deneyler 22°C oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Deney numunelerinin hazırlanmasında borunun daha kritik olan iç taraflarının incelenmesi amacıyla borunun dış kısmından talaş kaldırılarak numuneler aynı kalınlığa indirilmiştir.

Charpy testinin temel prensibi ortasından çentik açılmış bir numunenin darbe altında kırılması esasına dayanır. Yatay olarak iki uçtan desteklenen numunenin ortasına çentiğin ters tarafına, ağırlığı bilinen çekiç belirli bir yükseklikten bırakılır. Malzeme kırıldıktan sonra çekicin yüksekliğindeki azalma esas alınarak hazırlanan bir skaladan kırma işi için hesaplanan enerji bulunur (Yayla, 2007). Enstrümante edilmiş hesaplama yapılırken çentikli numunelerin Charpy çentik darbe dayanım değeri aşağıdaki denklemle hesaplanır.

$$C_v = \frac{W'}{BD\Phi} \tag{2.5}$$

Burada W' kırmada harcanan enerjiyi, B numunenin çentik açıldıktan sonra kalan kısmının genişliği, D numunenin kalınlığını, Φ ise D,B ve L oranlarına bağlı bir katsayı olan geometrik faktörü (Williams, 1987) ifade eder.

2.4.4. Erime akış indeksi (MFI) testleri

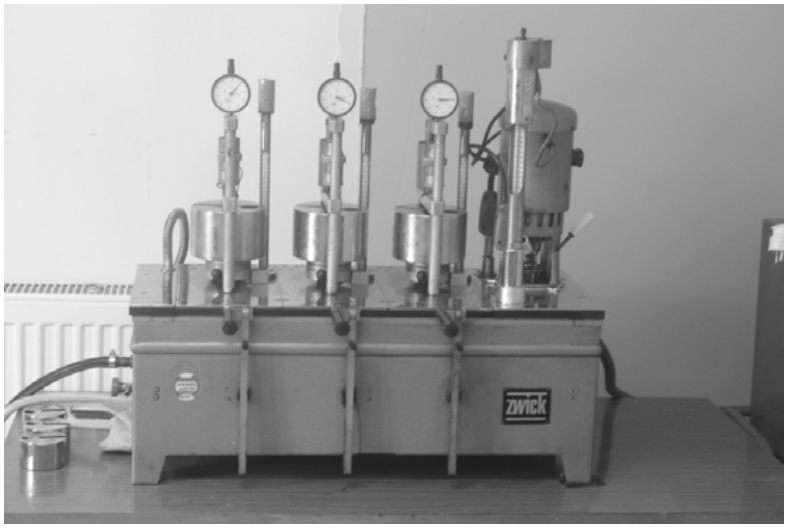
Erime akış indeksi deneyi plastiğin ergimiş haldeki viskozitesinin ölçülmesi deneyidir. Genel bir kural olarak akmaya karşı direnci daha fazla olan polimerlerin (küçük MFI değerli) molekül ağırlığı akmaya karşı direnci daha küçük olan polimerlerin molekül ağırlığından daha fazladır. Genel ifade ile plastik hammaddesi üreten ve işleyen firmaların, üretimlerinin üniform olmasını kontrol edebilmek amacıyla faydalı bir deney olarak tanımlanır (Savaşçı ve diğ., 2002).

Erime akış indeksi test cihazları kompakt ve kullanımı kolay cihazlardır. Temel olarak sabit sıcaklığa ısıtılmış uygun kapiler kalıp içinden plastiğin bir süre ısıtılarak akışkan hale getirilmesi ve sabit bir ağırlık altında akmaya zorlanmasıdır. Polietilen malzemeler için testler standartlar gereği 190°C sıcaklıkta ve 5kg ağırlık altında deneyler yapılmıştır (ASTM D1238-10, ISO 1133).

Polietilen borularda erime akış indeksi ölçümü hem hammaddeden hem de son mamulden numune alınarak yapılır. Hammadde ile mamulün MFI değerleri arasında %20'den fazla fark olmaması istenir. Bu sayede polimerin ekstruzyon esnasında zincir yapısında bozunma olup olmadığı anlaşılabilir. Bu çalışmadaki testler Kocaeli Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan Zwick Roel 4106 E marka test cihazı ile yapılmıştır.

2.4.5. Vicat yumuşama sıcaklığı (VST) testleri

Vicat yumuşama sıcaklığı testleri Kocaeli'de bulunan PİMAŞ firmasının AR-GE laboratuarında bulunan Zwick marka cihazla yapılmıştır. Cihazın içindeki gliserin banyosuna yerleştirilen 4x10x20 mm ölçülerindeki numuneler 50°C/h düzgün sıcaklık artışı ile ısıtılmakta ısınmanın düzgün olması için tankın arka kısmında bulunan bir pompa ile tankın içindeki sıvı karıştırılmaktadır



Şekil 2.8. Vicat yumuşama sıcaklığı tayini cihazı (Fındık, 2009)

Isıtma süresince 1.15mm çapa sahip metal bir iğne 50N'luk bir yük ile numuneye dikey olarak baskı uygulamaktadır. İğnenin numuneye 1 mm battığı sıcaklık Vicat yumuşama sıcaklığı olarak belirlenir. TS EN ISO 306 standardı gereğince ölçülen sıcaklıklar arasındaki fark 2°C'nin altında ise test edilen numunelerin aritmetik ortalaması alınır. Eğer fark daha büyükse test tekrar edilir.

2.4.6. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) deneyleri

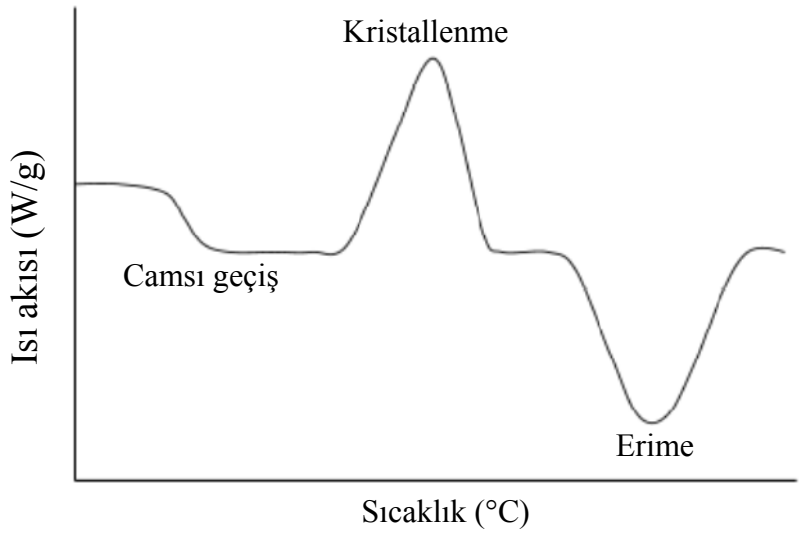
Bir malzemenin termal özellikleri moleküler yapısı hakkında da bilgi vermektedir. Örneğin kristal bir malzemenin amorf bir malzemeye göre daha yüksek gizli erime ısısı vardır. DSC deneyleri polimerlerin faz geçişlerini incelemek için kullanılan termoanalitik tekniklerden biridir. Yöntem polimerizasyon işlemi esnasında ısı akışının incelenmesinin yanında termoset polimerlerin kürlenmesinin incelenmesi için de kullanılabilir (Mathot, 1993).

DSC testlerinde malzeme ısıl sığası bilinen referans bir malzeme ile aynı ısıtma ya da soğutma hızında ısıtılır ya da soğutulur. Numuneye veya referans malzemeye ısı akışı ısıl bir faaliyet oluşana kadar, örneğin erime başlayana kadar aynı olur. Isıl bir faaliyet oluştuğunda numune ve referans numuneyi aynı sıcaklıkta tutmak için daha fazla ısı verilmesi gerekir. DSC bu ısı akışını zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydeder. DSC grafiklerindeki pikler numunedeki termal geçişleri sıcaklık artarken oluşan entalpi değişimlerinden tanımlar (Stuart,2002). Şekil 2.9'da

gösterilen grafik, polimerin sıcaklık artışı sonucunda ısı akısı eğrisinin davranışını göstermektedir. Ekzotermik davranış (kristallenme) ısıl akı eğrisinde artış olarak ya da içbükey bir eğri olarak ortaya çıkmaktadır. Diğer taraftan camsı geçiş ya da erime gibi endotermik bir davranış ise ısı akısında azalmaya sebep olur ve bir düşüş ya da dışbükey bir eğriye sebep olur. Kristallenme ya da erime entalpileri piklerin altındaki alanlara bağlıdır (Cheng, 2008).

Polimerin kristallik oranı erime entalpisi (ΔH) Denklem (2.6) ile hesaplanır (Stuart, 2002). Denklemde a indisi amorf standart malzemeyi, c indisi ise kristalin standart bir malzemeyi ifade eder.

$$\%\,\text{Kristallik oranı} = \frac{\Delta H_a - \Delta H}{\Delta H_a - \Delta H_c} x100 \qquad (2.6)$$



Şekil 2.9. DSC ile kaydedilen ısıl faaliyetlerin şematik gösterimi (Cheng, 2008)

Polietilenlerin genelde kristallenme oranı yüksek olduğundan a indisli amorf malzemenin erime entalpisinin toplam entalpiye katkısı sıfır olarak kabul edilebilir. Buradan Denklem (2.7)'de gösterilen daha sık bilinen halini alır.

$$\%\,\text{Kristallik oranı} = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} x100 \quad (2.7)$$

Kristallik oranına ilave olarak, polietilenin lamel kalınlığı DSC'den elde edilen erime sıcaklığından Denklem (2.8)'deki Gibbs-Thomson denkleminden yaklaşık olarak tahmin edilebilir (Lippits ve diğ, 2007, Wlochowicz and Eder,1984).

$$T_m = T_m^0\left(1 - \frac{2\sigma_e}{\Delta h_m l}\right) \quad (2.8)$$

Burada T_m DSC eğrisindeki tepe nokta olan malzemenin erime sıcaklığı, l lamel kalınlığıdır. Bu çalışmada polietilen ile ilgili hesaplamalar yapılırken van-Krevelen'e (1990) uygun olarak %100 kristal polietilenin teorik değeri 293.6 J/g olarak kabul edilmiştir. Saf polietilen için kaynaklı ve kaynaksız bölgeden alınan 10 mg ağırlığındaki numuneler kullanılarak TA Instruments DSC 2920 cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

2.4.7. Çevresel gerilme çatlağı direnci (ESCR) testleri

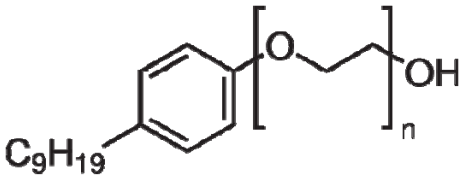
Farklı oranlarda (%10, %15, %20) ve faklı partikül büyüklüğünde (1,65µm, 2,15µm, 5µm) $CaCO_3$ ile takviyelendirilen yüksek yoğunluklu polietilen malzemeden ekstrüder ile boru imalatı yapılmıştır. Üretilen borular daha sonra 210°C ve 0,15N/mm^2 basınç altında alın kaynağı metodu ile kaynatılmış ve oda sıcaklığında minimum 24 saat dinlendirildikten sonra numune hazırlama işlemlerine başlanmıştır.

Hem kaynak bölgesinden hem de kaynak dışı bölgeden ESCR numunesi freze ile kalınlığı 2mm'ye indirerek hazırlanmıştır. Numunelerin hepsinde dış yüzeyden kalınlık inceltmesi yapılarak borunun iç cidarından kalınlığı 1.97mm'den az olmayacak şekilde numuneler hazırlanmıştır. ASTM D 1693 standardına uygun bir kesme kalıbı ile kesilen 13x38xmm ebatlarındaki numunelere yine standarda uygun mikrometre kontrollü bir çentik açma aparatı ile 0.35mm derinliğinde çentikler açılmıştır. Çentikli parçalar bir bükme aparatı ile uzunlamasına ikiye bükülmüş ve daha sonra taşıma aparatı ile numune tutuculara yerleştirilmiştir.



Şekil 2.10. Numune bükme aparatı

Kalsiyum karbonat katkılı polietilen malzemelerin ve kaynak edilmiş dolgulu malzemenin çevresel gerilme çatlağına dayanımının belirlenmesi için Bell Test olarak bilinen test gerçekleştirilmiştir. Bu testte ASTM D 1693 standardı gereği yoğunluğu 1,056 g/ml olan Igepal CO-630 solüsyonu kullanılmıştır.



Şekil 2.11. Igepal CO-630'un kimyasal bileşimi (www.sigmaaldrich.com)

Şekil 2.12'de deneylerin gerçekleştirildiği IPT marka H3037 numaralı ESCR test cihazı görülmektedir. Şekil 2.13'te sonlandırılmış bir test ile halen devam eden bir test görülmektedir.

Test numuneleri paslanmaz çelik U-tüplerin içine açılan çentikler dışarıda kalacak şekilde yerleştirilip hacimce % 10 Igepal CO-630 içeren solüsyona yerleştirilmiştir.



Şekil 2.12. ESCR test cihazı



Şekil 2.13. Sonlandırılmış bir test (sol) ve devam eden bir test (sağ)

Daha sonra ağzı folyoya sarılmış tıpalarla kapatılan test tüpleri 50°C sıcaklıktaki sıcak su havuzuna bırakılmıştır. Standartta F_{20} olarak belirtilen 10 numuneden 2

tanesinin kırılması durumunda parçanın hasarlanacağı kabulü yapılmış olup kıyaslamalar bu kabule göre yapılmıştır.

2.4.8. Görüntü analizi

Çekme numuneleri, kaynaklı ve kaynaksız boru numuneleri, çentik darbe numuneleri ve ESCR numunelerinin dijital fotoğraf makinası ile makro resimleri çekilmiş, stereo mikroskop ve taramalı elektron mikroskobu ile hasar bölgelerinden görüntüler alınmıştır.

Stereo mikroskop ile alınan görüntülerde KOÜ Makine Mühendisliği Bölümü İleri Malzemeler Araştırma Laboratuarı bünyesinde bulunan Leica M80 stereomikroskop kullanılmıştır. Bahsedilen cihaz 80 kata kadar büyütme yapabilmekte, fotoğraf çekilebilmekte ve LAS (Leica Application Suite) yazılımı ile çekilen fotoğraflar modifiye edilebilmektedir. Polimer numunelerinde kırılma yüzeyi incelenirken zımparalama veya parlatma yapılmadığı için numunenin alt ve üst yüzeyleri arasında mesafe olmaktadır. Odaklama yapılırken bu odaklamanın yapılacağı nokta alt veya üst olarak seçildiğinde diğer noktada görüntü bulanık gözükmektedir. Çıplak göz ile gözükebilen bu görüntüler dijital ortama aktarılamamaktadır. Bu yüzden stereo mikrokopta yüksek büyütme oranlarına çıkılabilse de bu çalışmada 40 büyütmeden fazlası kullanılmamıştır.

SEM incelemeleri ise KOÜ Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Elektron ve Işık Mikroskobisi Laboratuarı bünyesinde bulunan Jeol 6060 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Cihaz 12 – 100.000 kat arası büyütme yapabilmekte olup odaklama, astigmatizm korrektörü, kontrast ve parlaklık ayarlayıcı özellikleri mevcuttur.

Taramalı elektron mikroskobu yapısı gereğince sadece elektron yansıması olabilecek iletken yüzeylerden görüntü alınmasına imkân vermektedir. Polietilen numuneler incelenmeden önce yine aynı laboratuarda bulunan BAL-TECH Sputter (saçıcı – atom sökme) düzeneği vasıtasıyla altın kaplanarak yüzeyinde iletken bir film tabakası oluşturulmuştur.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. İç Basınç Test Sonuçları

80°C sıcaklıkta yapılan mineral dolgulu ve dolgusuz polietilen numunelerin iç basınç testleri TS 418-2 ve EN 12201-2 standardına göre yapılmış olup numuneler 5,4 MPa çevresel gerilme (circumferential stress) altında basınca maruz bırakılmıştır. Numunelerin ortalama hasar süresi ve boyutsal özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Kaynaklı ve kaynaksız test numunelerinin iç basınç testi altında ortalama hasar süreleri

NUMUNE KODU	Ortalama Partikül büyüklüğü (μm)	Hacimce % Dolgu Oranı	Ortalama dış çap (mm)	Minimum et kalınlığı (mm)	Hasar süresi 1. Deney (kaynaksız)	Hasar süresi 2. Deney (kaynaklı)
KATKISIZ	0	0	75,56	6,59	500 saatlik test süresince hasar göstermedi	500 saatlik test süresince hasar göstermedi
A-1	5	10	75,18	6,62	18 saat 12 dakika	3 saat 46 dakika
A-2	5	15	75,12	7,35	7 dakika	1 dakika
A-3	5	20	75,06	7,52	27 dakika	21 dakika
B-1	2,15	10	75,25	7,53	1 dakika	22 dakika
B-2	2,15	15	75,34	7,70	10 dakika	14 dakika
C-1	1,65	10	75,40	6,59	1 dakika	45 dakika
C-2	1,65	15	75,56	6,60	62 dakika	47 dakika
C-3	1,65	20	75,46	7,38	7 dakika	14 dakika

İç basınç testleri ikişer adet kaynaklı ve ikişer adet kaynaksız numune ile tekrarlanmıştır. Yapılan iç basınç testlerinin hiçbirinde kaynak bölgesinde hasarlanma meydana gelmemiştir. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi sünek hasar türü gösteren numunelerde hasar borunun üzerinde herhangi bir noktada başlamıştır ve çevresel gerilmeye dik olacak şekilde eksene paralel olarak ilerlemiştir. Kaynak bölgesi ve kaynaktan etkilenen bölge (Heat affected zone - HAZ) kaynak bağlantılarında kritik bölgeler olarak kabul edilmektedir. Yapılan kaynaklarda yüzey temizliğine dikkat edildiği, uygun ortam sıcaklığında ve ısıtıcı sıcaklığında yapıldığı için hiçbir boru numunesinde kaynaklı bölgede çatlak başlangıcı ya da ilerlemesi görülmemiştir.



Şekil 3.1. İç basınç testi ile hasarlanmış kaynaklı ve kaynaksız numuneler C-1 (sol) ve C-3 (sağ)

Doğalgaz ve içme suyu hatlarında kullanılan katkısız PE100 boruların EN12201-2 (2012) standardı gereğince 80°C'de 165 saatlik iç basınç testlerinde (yaklaşık 1 hafta) hasar görmemesi istenir. Katkısız numune bu sürenin 3 katı kadar sürede (yaklaşık 500 saat) hasar görmeyince test sonlandırılmıştır. Hasar gören ve hasar görmeyen iki numune Şekil 3.2' de gevrek ve sünek hasar türleri ise Şekil 3.3'te görülmektedir.

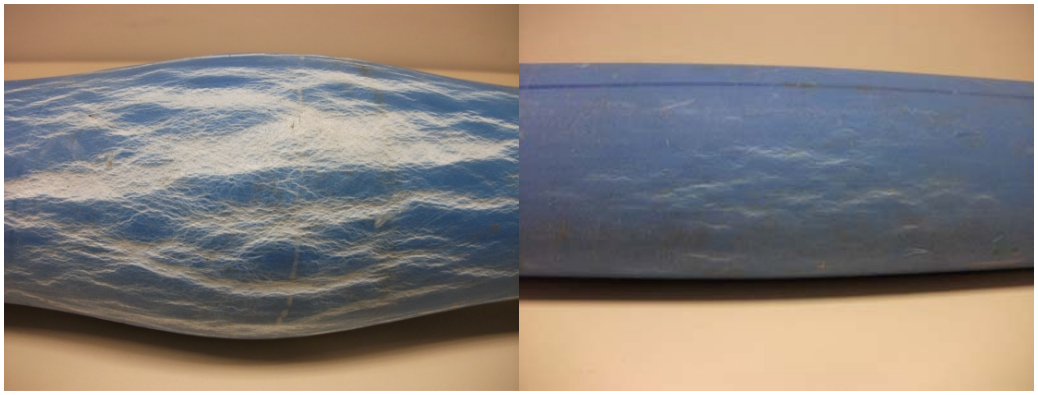
Deney sonuçlarına göre saf PE 100 borudan sonra, ortalama parçacık çapı 5 μm olan %10 $CaCO_3$ içeren (A-1) kompozit borunun diğer numune borulara göre en uzun süre iç basınca dayandığı tespit edilmiştir. Numunenin yüzeyinde belirgin bir hasar noktası gözükmemekle beraber belli belirsiz kılcal çatlaklar görülmektedir (Şekil 3.4). Katkı oranı arttıkça bu dayanma süresi de azalmış % 15 katkılı numunede bu süre 1-2 dakikaya % 20 oranında katkılı numunede ise ortalama 24 dakikaya düşmüştür.

Saf PE 100 polietilen borular kısa süreli hasar gördüklerinde sünek, uzun süreli ya da kimyasal etki altında kalarak hasar gördüklerinde ise gevrek hasar gösterirler. Sünek hasarı oluşumunda (Şekil 3.25) izotrop malzemenin soğuk çekilmesi durumu oluşur. Bu durumda izoptropik malzeme yüksek oranda yönlenmiş bir halde yüksek uzama ve incelmeye sahip olur. Daha sonra incelen numune iç basınç etkisiyle radyal yönde şekil değiştirir ve Şekil 3.3'te görülen eksene dik bir delik gözükür. Orta seviyede basınçlarda ise sünek ve gevrek hasar bir arada oluşur. Ancak literatürde mineral dolgulu borunun iç basınç testindeki davranışını veren bilgi bulunmamaktadır. Mineral dolgulu borularda delinme kısa sürede elde edilmesine rağmen sünek-gevrek karışımı bir hasar görülmüştür.

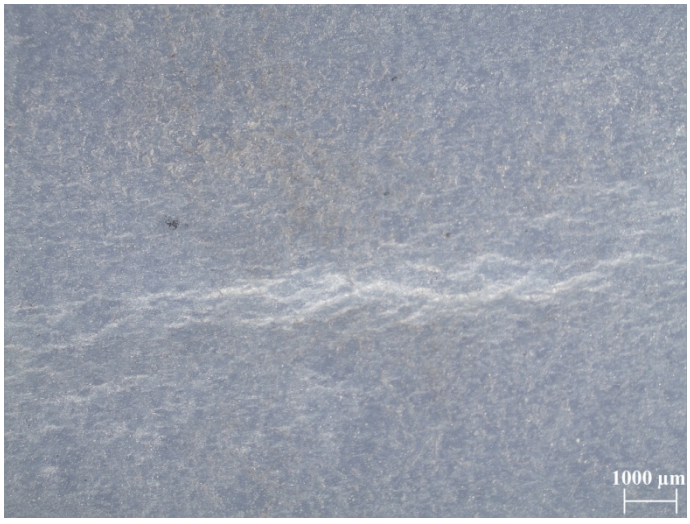
Ortalama partikül büyüklüğü 2,15 μm olan numunelerde sünek – gevrek karışımı hasar görülmüştür. Dolgu oranının % 10 olduğu durumda ortalama hasar süresi 13 dakika % 15 olduğu durumda ise 12 dakika olmuştur. Ortalama büyüklüğü 1,65 μm olan numunelerde hasar süresi %10 dolguda ortalama 24 dakika, %15 dolguda ortalama 55 dakika, %20 olan boruda ise ortalama 10 dakika olarak bulunmuştur. Mineral dolgu ile matris arayüzeyinde yapışma oluşmadığı için iç basınç çap boyunca boruya düzgün dağılımlı olarak etki etmek yerine parçacık-matris ara yüzeyi gerilme yığılmasına neden olarak çatlak başlangıcı bölgesi olarak görülmüştür. SEM ile yapılan incelemelerde numune iç yüzeyinden bakıldığında bir noktadan hasarlanmak yerine pek çok noktadan delikler açıldığı görülmektedir. (Şekil 3.5). Hasarlı bölgelerden birine daha yakından bakıldığında Şekil 3.6 ve Şekil 3.7 de görüldüğü gibi dolgu malzemenin homojen bir malzeme gibi davranmadığı iç basınç etkisiyle dolgulu malzemenin parçacık-matris arayüzeyinde ayrışma yaşandığı anlaşılmaktadır.



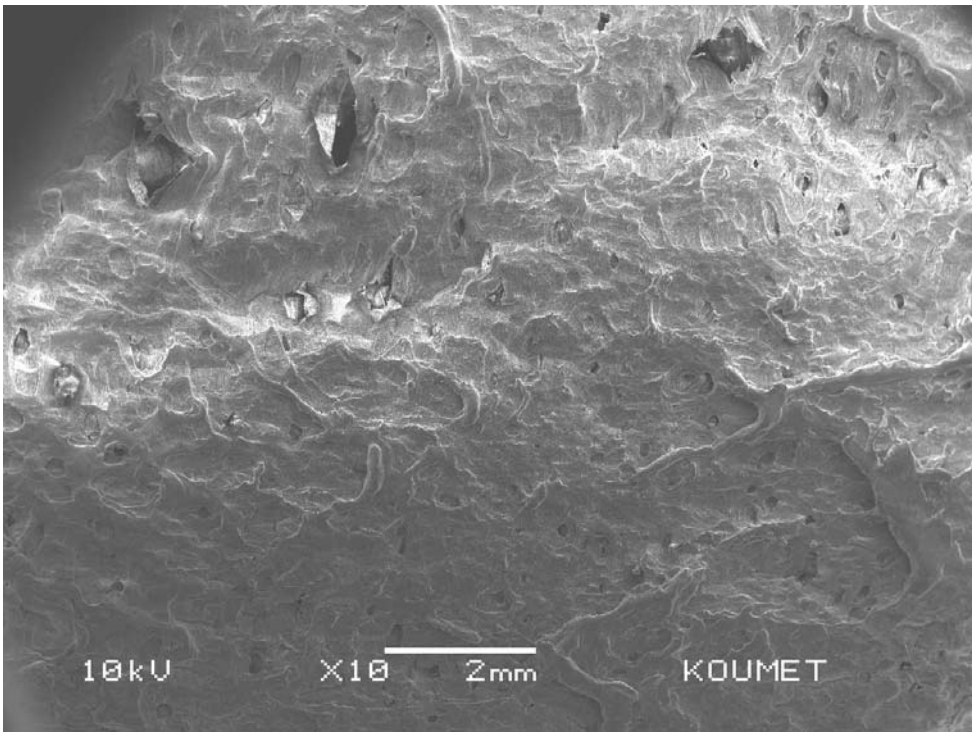
Şekil 3.2. İç basınç testinde hasar görmeyen saf numune (sol) ve hasarlı numune C-1 (sağ)



Şekil 3.3. İç basınç testi sonucu oluşan sünek (C-1 sol) ve gevrek (A-1 sağ) hasar türleri

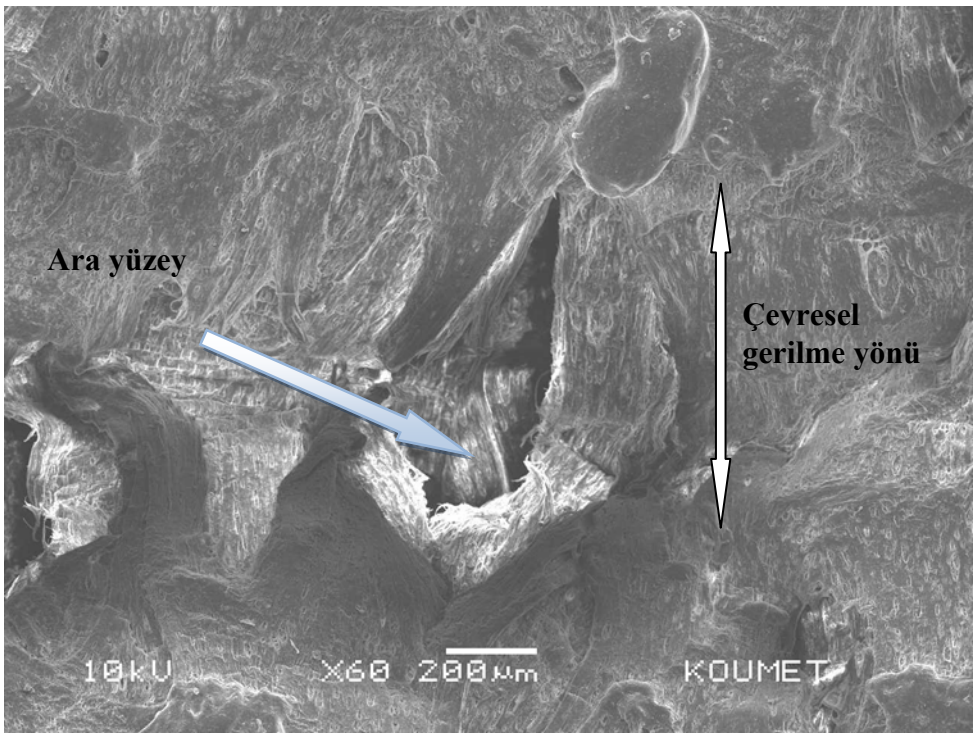


Şekil 3.4. Sünek hasar gösteren A-1 borusunun dış yüzeyi

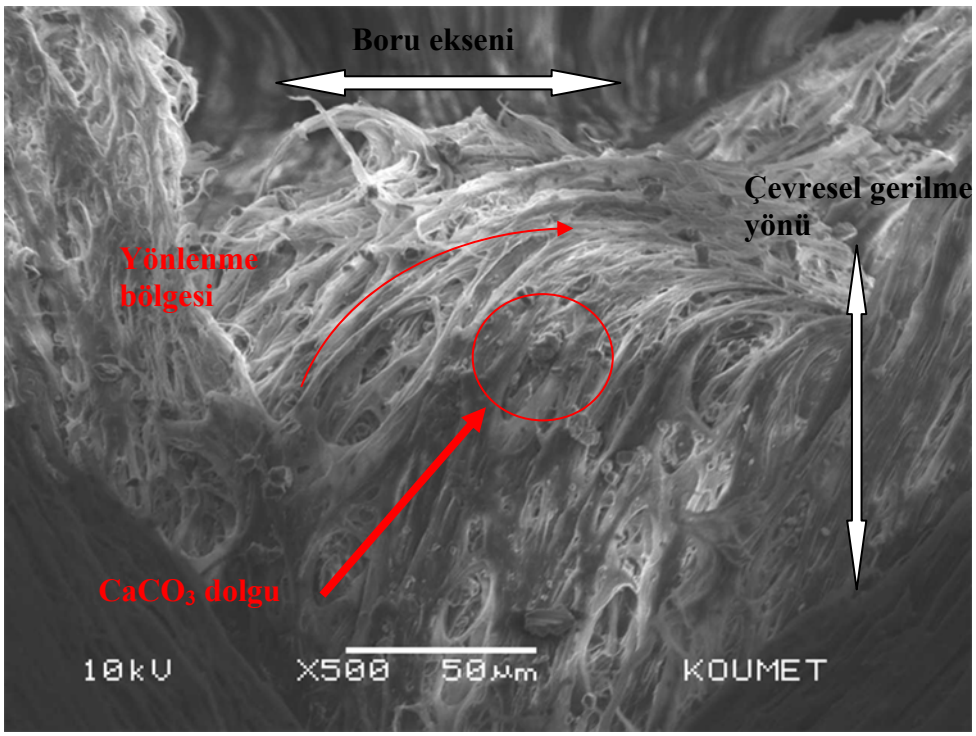


Şekil 3.5. C-1 hasarlı borunun iç yüzey incelenmesi (10 kat büyütme)

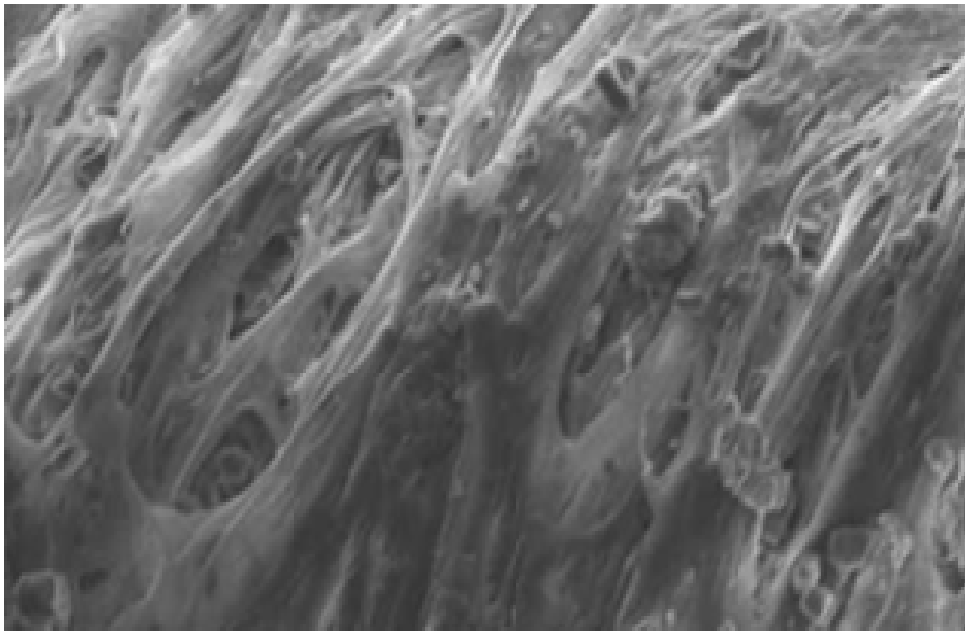
Çatlak ilerleme yönünün maksimum gerilmeye dik olması genel bir durumdur. İç basınç altındaki borularda da çevresel gerilme eksenel gerilmenin iki katı kadar daha büyük olduğu için çatlağın Şekil 3.4'te görüldüğü gibi çevresel gerilmeye dik olması beklenir. Ancak silindir şişmeye başlayıp bir balıkgözü oluştuğunda balıkgözünün kendi bir yarım küre gibi davranmaya başlar. Bu yarımkürenin içinde de basınç



Şekil 3.6. C-3 hasarlı borunun iç yüzey incelenmesi (60 kat büyütme)



Şekil 3.7. C-3 hasarlı borunun iç yüzey incelenmesi (500 kat büyütme)



Şekil 3.8. Kalsiyum karbonatın iç basınç altındaki boruda çentik etkisi

dağılımı tüm yönlerde aynı oluşur. Bu durumda gerilme et kalınlığının inceldiği yerde daha yüksek nispeten kalın kaldığı yerde ise daha düşüktür. Balon oluşumu başladığında çatlak da ters yönde yeni eksene dik olarak ilerler. Bu oluşum Şekil 3.7'de gösterilmektedir. Alt tarafta kalan liflerin eksene dik yönde uzarken çatlak yakınındaki liflerin eksene paralel uzadığı görülmektedir.

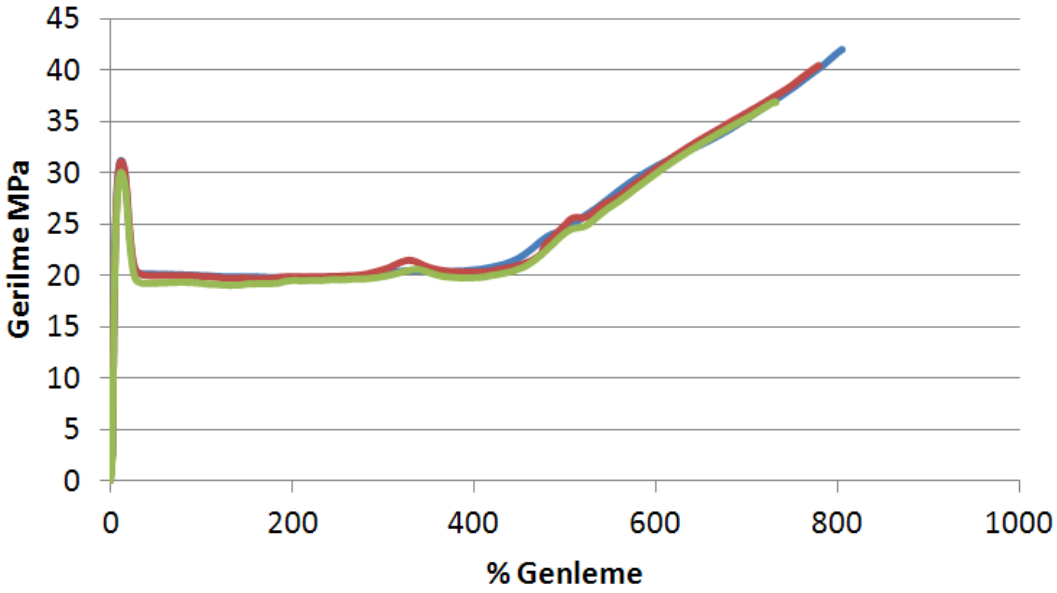
Saf polimerin çekme sonrası hasarlanma mekanizması sır çatlağı – yırtılma ve lifleşme (crzaing-tearing and fibrillation) iken dolgulu malzemede sadece lifleşme görülmesi beklenir (Misra ve diğ, 2004). Bu çalışmada da bu mekanizmalardan sadece lifleşme görülmüştür.

3.2. Çekme Test Sonuçları

Kalsiyum karbonat dolgulu polietilen malzemelerin dolgusuz malzemelerle kıyaslanabilmesi için dolgu ve hammaddeler %10, %15, %20 hacimsel oranlarda ekstrüderde harmanlanmıştır. Daha sonra elde edilen karışımlardan enjeksiyon kalıplama ile çekme numuneleri ve ekstrüder ile boru imal edilmiştir. Literatürde enjeksiyon ile elde edilen sonuçlar bulunmasına rağmen ekstrüderle elde edilen borularla ilgili çekme testi sonuçları bulunmamaktadır. Katkılı ve katkısız polietilen borular alın kaynağı ile kaynatılmış, kaynatılmış borulardan hem kaynaklı çekme numuneleri çıkartılmış hem de kesme kalıbı ile çekme numuneleri elde edilmiştir.

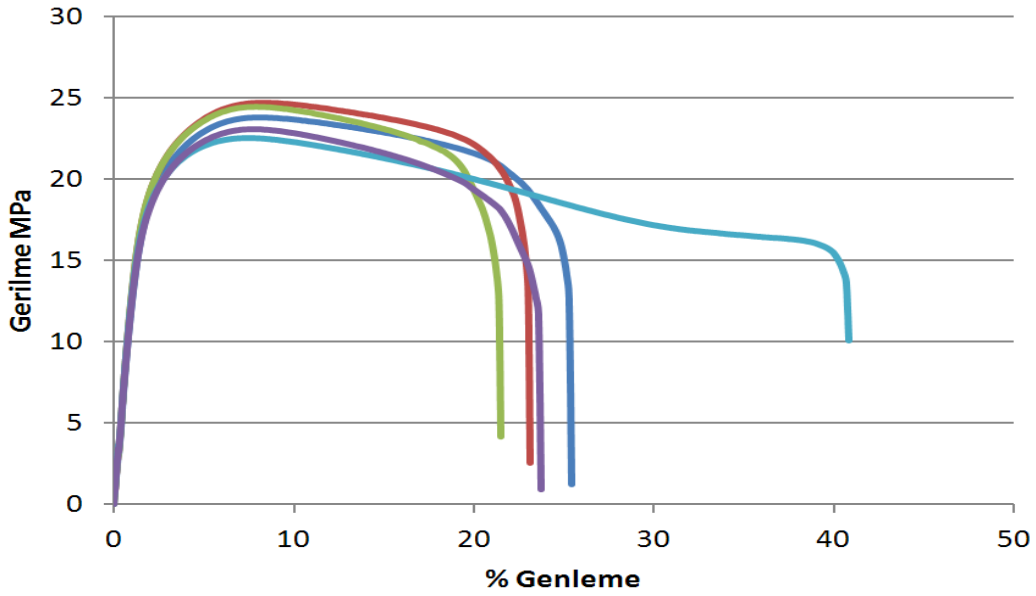
3.2.1. Enjeksiyon numunelerinin çekme testleri

Katkısız ve katkılı polietilen malzemeden enjeksiyon kalıplama ile elde edilen numunelerin 23°C ortam sıcaklığı ve 50mm/dak çekme hızında yapılan çekme test sonuçları aşağıda verilmiştir. Polipropilen malzeme içine karbon siyahı katıldığında (Kanbur, 2011), yüksek yoğunluklu polietilenin içine $CaCO_3$ katıldığında (Misra ve diğ, 2004), AYPE'nin içine ayrı ayrı kil, talk ve kalsit katıldığında (Keskingöz, 2010) akma gerilmesinin arttığı bilinmektedir. Benzer şekilde akma gerilmesinin kısmen arttığı veya kısmen azaldığı çalışmalar da vardır (Misra ve diğ, 2004, Thio ve diğ, 2002).

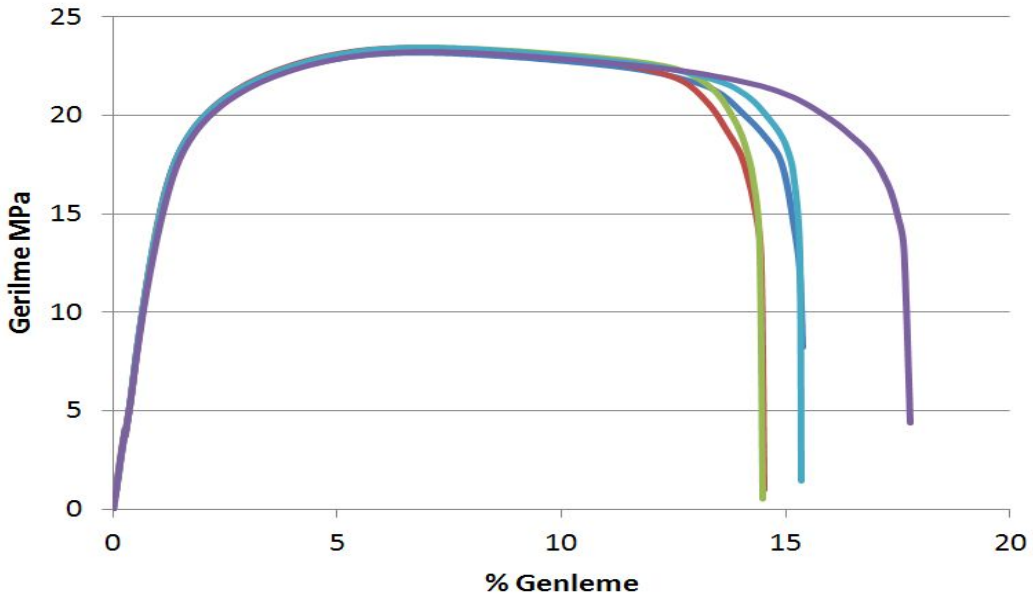


Şekil 3.9. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş saf PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı

Her farklı malzeme için 5 çekme testi yapılmıştır. Grafiklerde çekme testlerinin hepsi görülmektedir. Şekil 3.9'da enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş dolgusuz PE100 malzemenin gerilme – genleme diyagramı görülmektedir. Şekil 3.10'da A-1 kodlu numunenin gerilme genleme diyagramı görülmektedir. Ortalama partikül çapı 5 µm olan hacimce %10 oranında kalsiyum karbonat içeren PE100 hammaddenin akma gerilmesi ortalama 23,8 MPa'a kopma uzaması da ortalama %26'ya düşmüştür. Şekil 3.11'de aynı dolgu miktarının %15 olduğu ve Şekil 3.12'de ise dolgu miktarının %20 olduğu durumdaki çekme test sonuçları görülmektedir. Akma gerilmesi dayanımı değerleri sırayla 23,3 MPa ve 19,6 MPa'a düşmüştür.



Şekil 3.10. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (A-1) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı

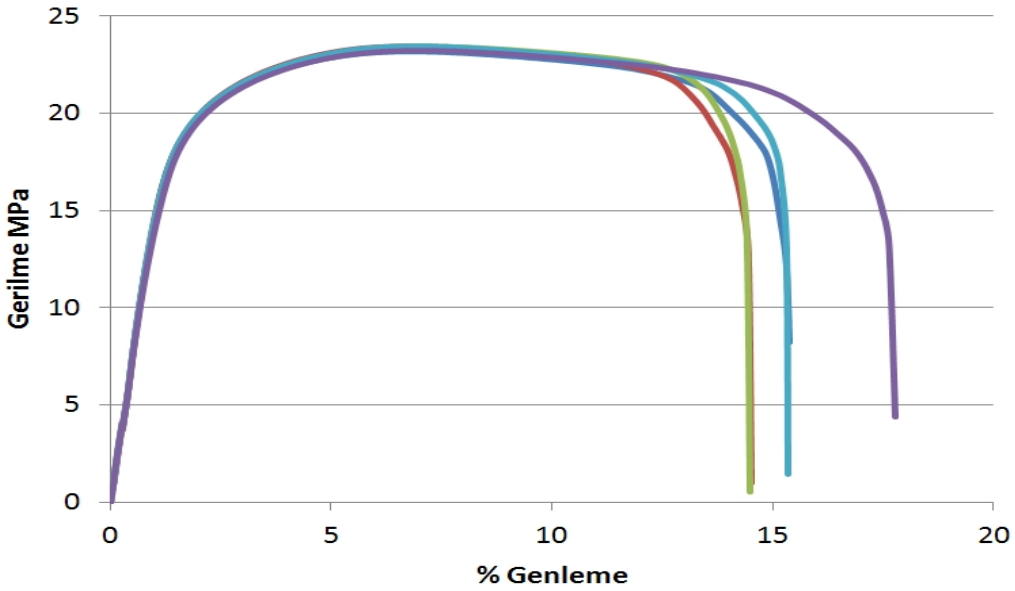


Şekil 3.11. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm ağırlıkça %15 $CaCO_3$ ilaveli (A-2) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı

Dolgu malzemesinin ortalama çapının 2,15 µm olduğu enjeksiyon kalıplama ile imal edilmiş malzemelerin gerilme-genleme diyagramları sırasıyla Şekil 3.13, Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'de gösterilmiştir. 3 µm ve 1,8 µm ortalama çaplara sahip yakın büyüklükteki kalsiyum karbonat dolgulu PE malzemelerde çekme değerlerinin saf malzemeye yakın olduğu hatta saf malzeme değerinden yüksek akma gerilmesi

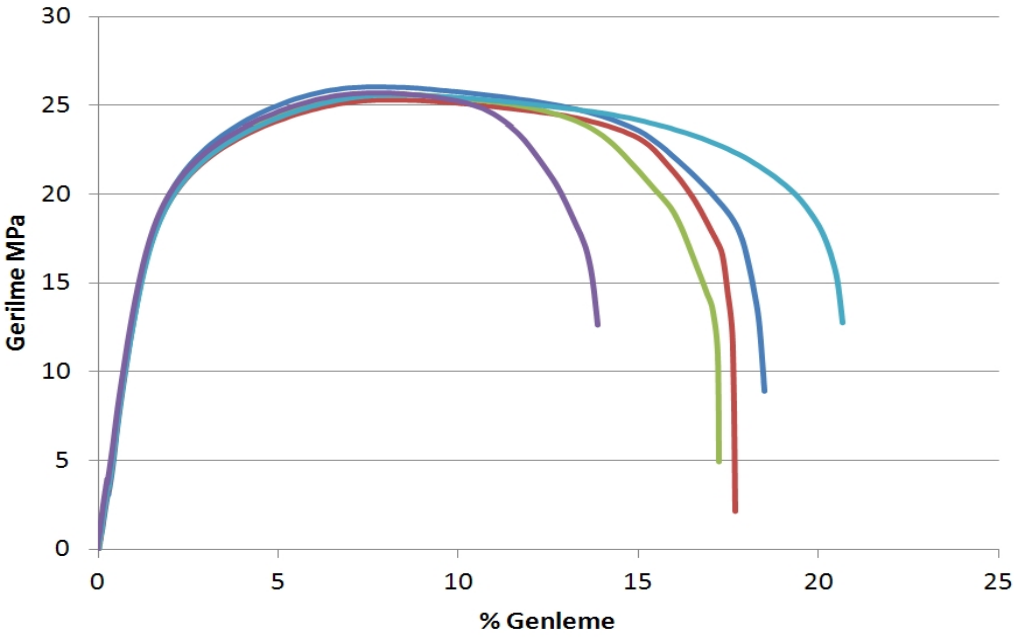
değerlerine rastlanabilmektedir (Gonzales ve diğ. 2002). Ancak çalışmada kalsiyum karbonat dolgusu oranı %10 iken akma gerilmesi değeri saf malzemeye göre %16 azalmıştır. Bu kayıp %15 ve %20 dolgu oranında ise %23 seviyesindedir.

Devam eden Şekil 3.16, Şekil 3.17 ve Şekil 3.18'de ise ortalama partikül çapı 1,65 µm olan malzemelerin çekme diyagramları verilmektedir. Bu malzemelerde de çekme deneyi sonucunda akma gerilmesi değerleri sırasıyla %15, %20 ve %27 oranında azalmıştır.

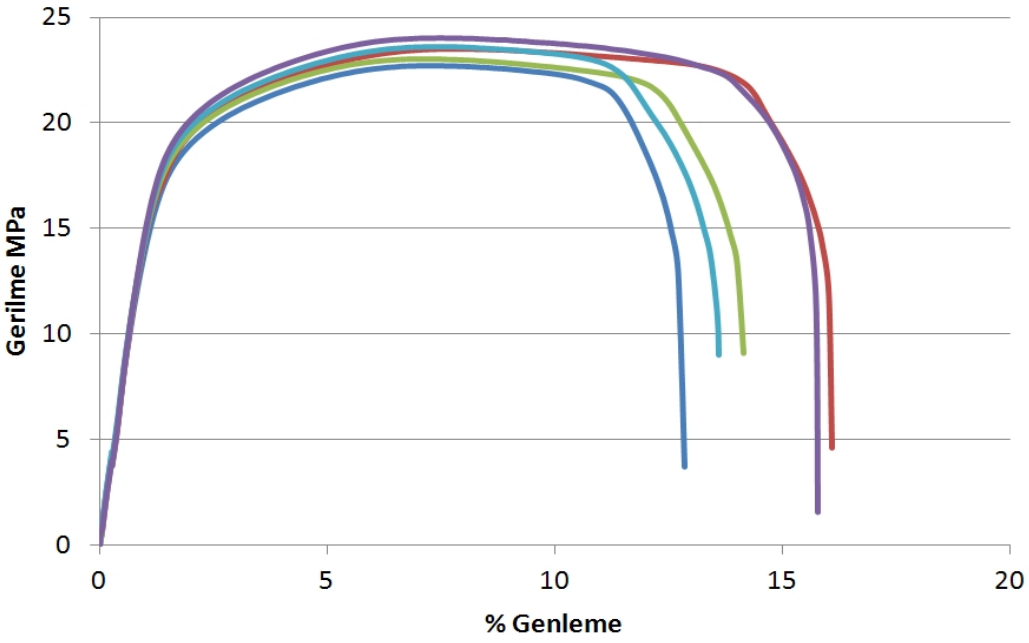


Şekil 3.12. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli (A-3) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı

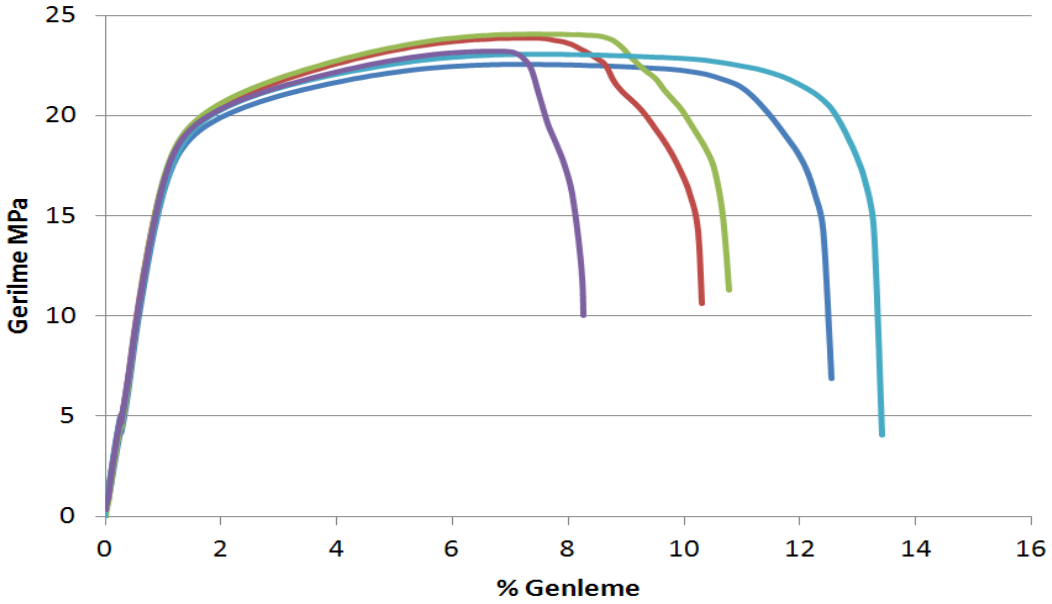
Çekme testlerinde elastik bölge, akma bölgesi soğuk çekme bölgesi ve hasar bölgesi önemli noktalardır. Tablo 3.2'de gösterildiği gibi saf polietilende %731 uzamaya kadar kopma görülmemişken mineral dolgulu malzemelerde kopma uzaması oranı %10 seviyesine kadar düşmüştür. Dolgulu malzemelerin farklılıkları grafikte net olarak grafikte belirtilemeyeceği için kopma uzaması değerleri tablo olarak verilmiştir.



Şekil 3.13. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (B-1) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı



Şekil 3.14. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (B-2) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı

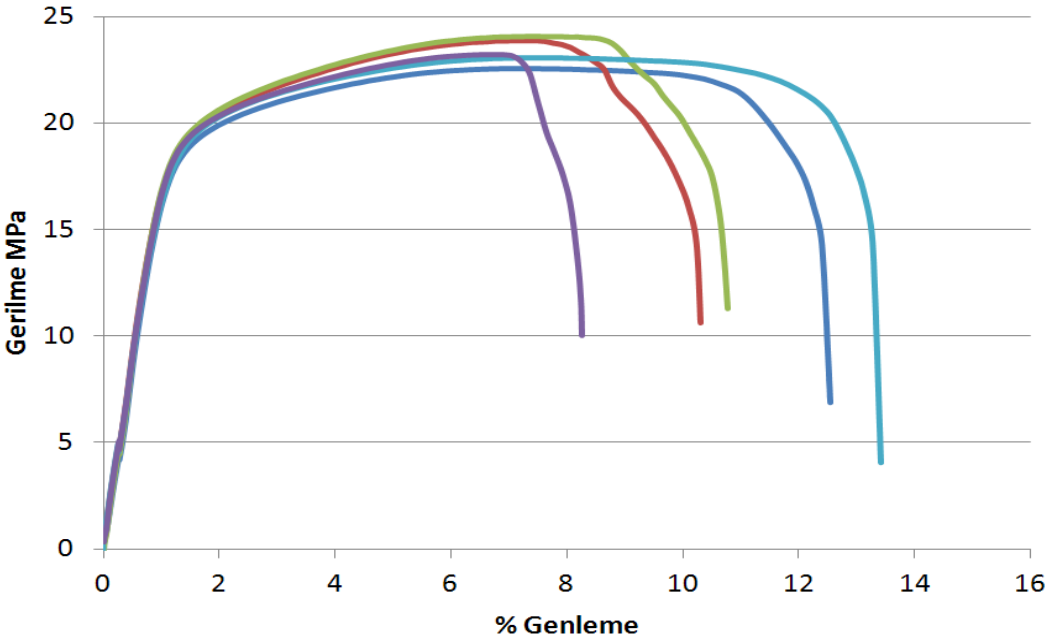


Şekil 3.15. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli (B-3) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı

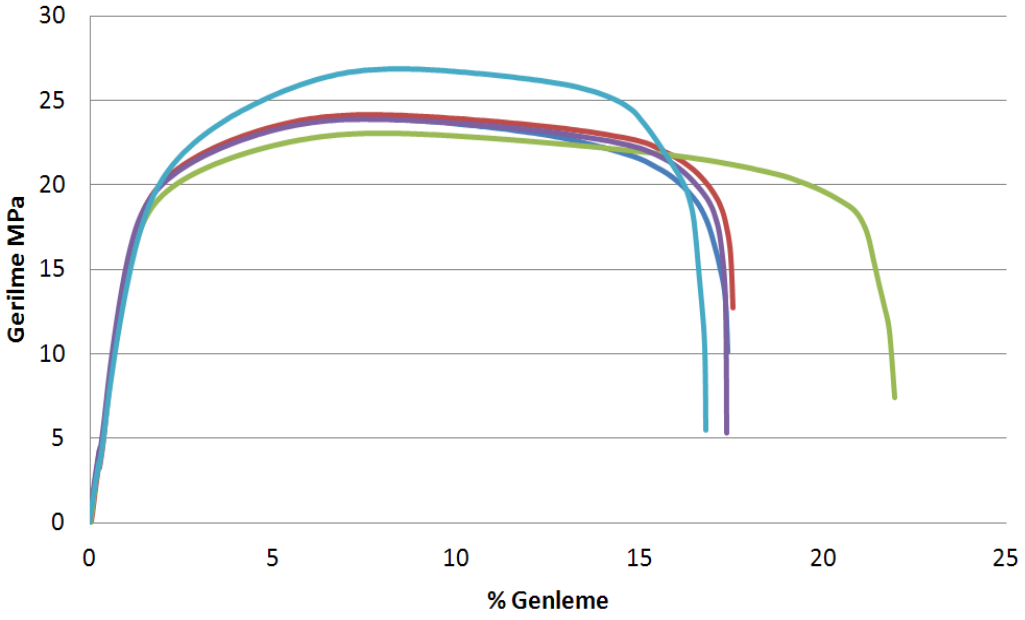
50 mm/dak çekme hızında yapılan testlerde mineral dolgu ilavesi ile termoplastiklerin akma gerilmelerinde önemsenmeyecek değişimler, elastisite modüllerinde artış, kopma uzamalarında ise azalma olduğu bilinmektedir (Misra ve diğ. 2004).

Literatürde polietilen ile yapılan çalışmalarda kopma uzamasının dolgulu ve dolgusuz malzemede aynı kaldığı örnekler mevcuttur. Bahsedilen çalışmalarda polietilenin türü yüksek yoğunluklu polietilendir. Bu çalışmada kullanılan malzeme basınçlı boruların imali için üretilen MDPE ile HDPE malzemenin özelliklerini ortak olarak içeren bimodal PE100 polietilen olduğu için uzama durumu farklılık arz etmiştir.

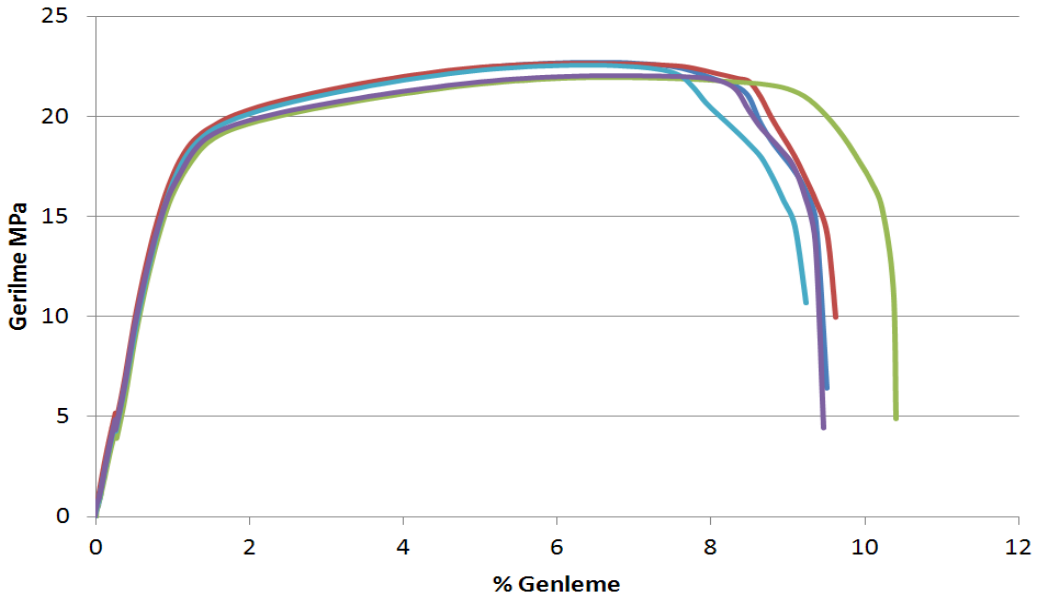
Mineral malzemenin poliolefin malzemenin kristal yapısının düzenini bozduğu ve matriste çatlak başlatma ve hasarı kolaylaştırıcı bir durum oluşmasına sebep olduğu düşünülmektedir. Birleştirici ajan (coupling agent) kullanımının kopma uzamasını arttırabildiği bilinmektedir ancak basınçlı boruların dayanımında çevresel gerilmeye karşı mukavemet istendiğinden, akma gerilmesini olumsuz etkileyebileceğinden birleştirici ajan kullanılmamıştır (Gonzales ve diğ., 2002).



Şekil 3.16. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (C-1) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı



Şekil 3.17. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (C-2) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı



Şekil 3.18. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli (C-3) PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı

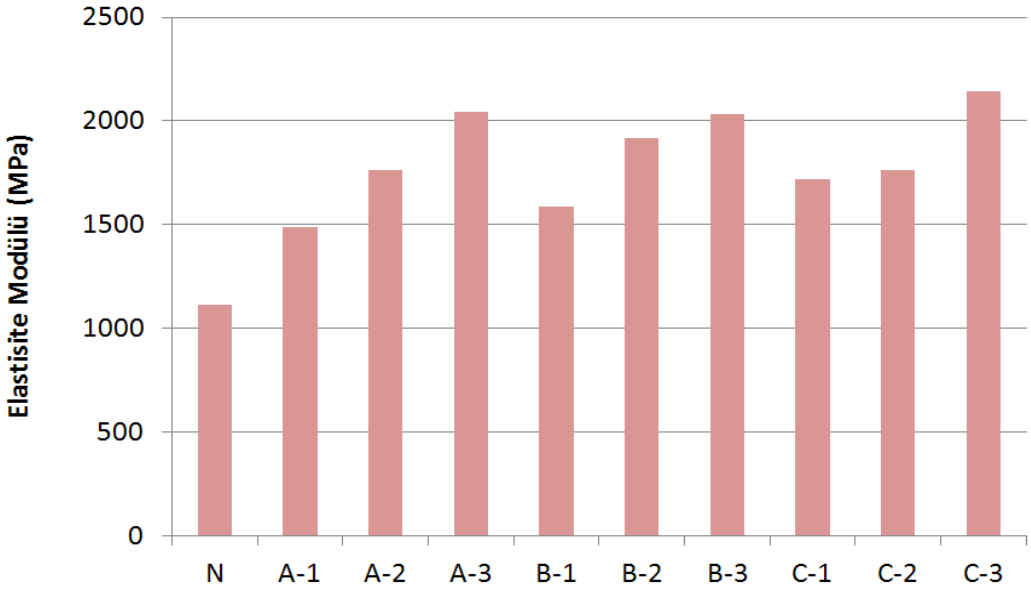
Deney sonuçlarında kalsiyum karbonat ortalama büyüklüğü 5 µm seviyesinde olan dolgulu malzemede kopma uzamasında düzenli bir etkisi olmadığı görülmüştür, ancak 2 µm ve altı seviyeye düştüğünde artan dolgu miktarını kopma uzamasını düşürmektedir.

Tablo 3.2. Enjeksiyon kalıplama ile üretilen saf ve katkılı polietilen malzemelerin ortalama kopma uzamaları.

Saf PE	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	B-3	C-1	C-2	C-3
%731	%27	%16	%36	%18	%15	%11	%23	%18	%10

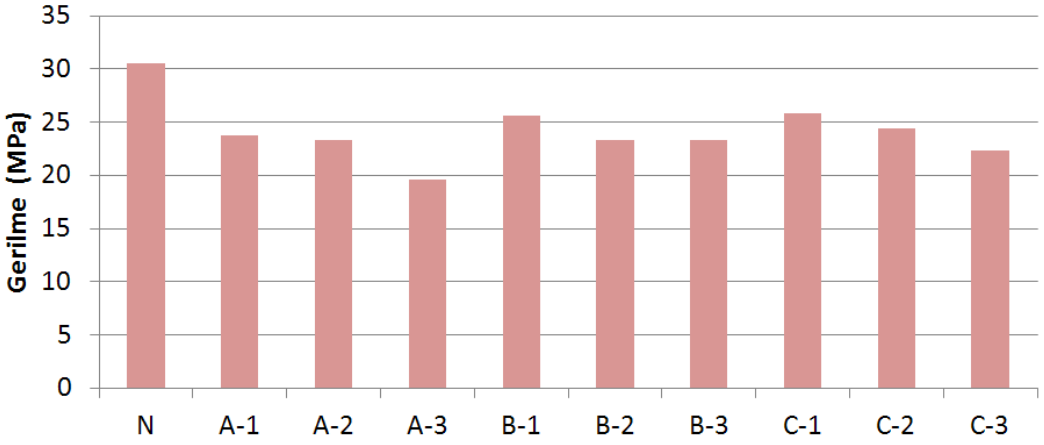
Poliolefin grubu plastiklere dolgu malzemesi katılmasının ilk sebeplerinden birisi rijitliğini arttırmaktır. Ekstansometre kullanılarak elde edilen ve 0,005 ile 0,025 birim uzama arasında ölçülen elastisite modülü değerleri Şekil 3.19'de görülmektedir. Farklı polietilen malzemelerde de olduğu gibi kalsiyum karbonat dolgusunun artması ile bimodal polietilenin de rijitlik miktarı artmıştır. Enjeksiyonla üretilen numunelerde dolgu miktarı arttıkça rijitlik değerinin artması şaşırtıcı değildir (Misra ve diğ, 2004). Ortalama %10 dolgulu polietilenin elastisite modülü saf malzemeye göre yaklaşık %50 daha fazla bulunmuştur. Bu oran %20 dolgulu

malzemede %100'ü geçmektedir. Aynı oranda kalsiyum karbonat içeren numunelerde dolgunun ortalama çapı düştükçe rijitliği ve direnci artmaktadır. Hacimce %20 oranında 1,65 µm ortalama çaplı takviyelendirilmiş numunelerde elastisite modülünün artışı %115 civarındadır.



Şekil 3.19. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş saf ve dolgulu polietilen malzemelerin elastisite modüllerinin karşılaştırılması

Akma gerilmeleri Şekil 3.20'de toplu olarak verilmiştir. Dolgulu bütün malzemelerin akma gerilmeleri saf malzemeden düşük olarak bulunmuştur. Akma gerilmesindeki değeri kalsiyum karbonat oranına bağlı olarak düşme göstermiştir. Dolgu oranı % 10 olduğunda azalmanın %22 ile %15 arasında olduğu, dolgu oranı % 15 olduğunda bu oranın %23 ile %20 arasında kaldığı, % 20 dolgulu malzemede ise % 23 ile %36 arasında olduğu tespit edilmiştir. Ortalama partikül büyüklüğünün azalması akma gerilmesi için olumlu etki yapmıştır. %20 dolgu oranlı PE kompozitlerde ortalama partikül çapı azaldıkça akma gerilmesindeki fark % 36'dan % 27'ye düşmüştür.



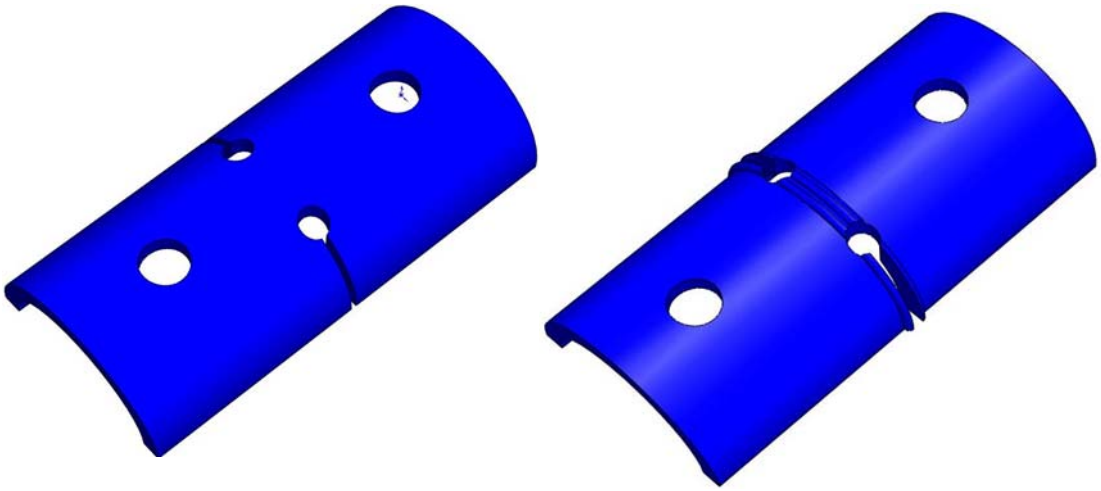
Şekil 3.20. Enjeksiyon kalıplama ile elde edilmiş saf ve dolgulu polietilen malzemelerin akma gerilmelerinin karşılaştırılması

3.2.2. Boru üstünden işlenerek elde edilen kaynaklı ve kaynaksız numunelerin çekme testleri

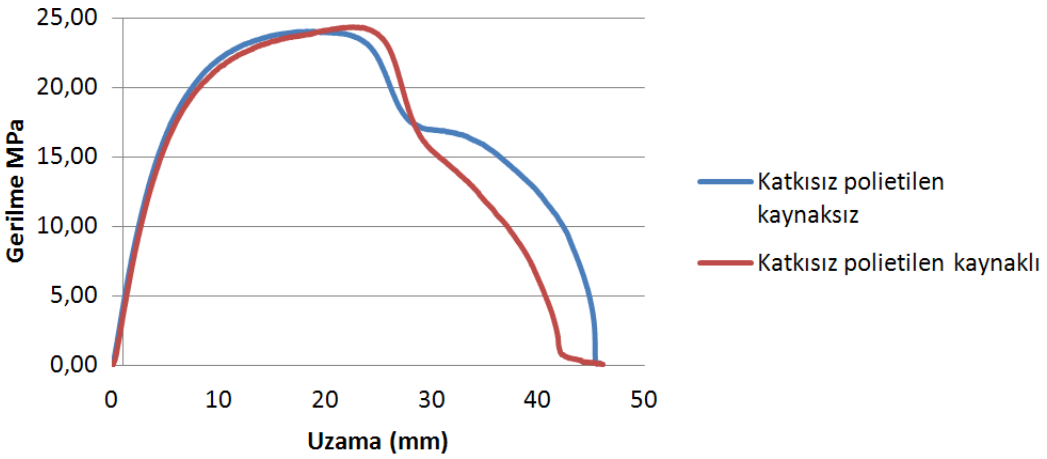
Katkılı ve katkısız polietilen hammaddeler ekstrüderde dış çapı 75mm, et kalınlığı 6,8mm olacak şekilde SDR 11 boru haline getirilmiştir. Daha sonra TS-ISO 11414 numaralı Plastik Borular ve Ekleme Parçaları Deney Sistemleri Standardı'na göre alın kaynağı ile kaynatılmış ve işlenerek Şekil 3.21'de görülen kaynaklı ve kaynaksız çekme numuneleri elde edilmiştir. Çekme testleri yapılmadan önce en az 24 saat beklenmiştir.

Alın kaynaklı bir bağlantıdan alınan 4 adet deney parçasının çekme mukavemetinin ve hasarının belirlenmesinde 5mm/dak çekme hızında numuneler test edilmiş ve Şekil 3.23'te gösterilen hasar tiplerine göre hasar tipinin sünek (sünme) ya da kırılma (gevrek) olduğu tespit edilmiştir (TS ISO 13953, 2005).

Alın kaynağının kalitesini değerlendirmek için yapılan bu deney sonucunda A-2 kodlu ürün dışındaki bütün numunelerde sünek hasar tipi kırılma görülmüştür. %15 kalsiyum karbonat ilaveli A-2 kodlu malzemede oluşan hasar gevrek olarak gözlenmiştir. Bu borunun içinde gözle rahatlıkla görülebilecek büyük boşluklar gözlemlenmiştir. Ekstrüzyon ile boru üretimi esnasında bir hata olduğu sonucuna varılmış ancak tekrar üretim yapılması mümkün olmamıştır.

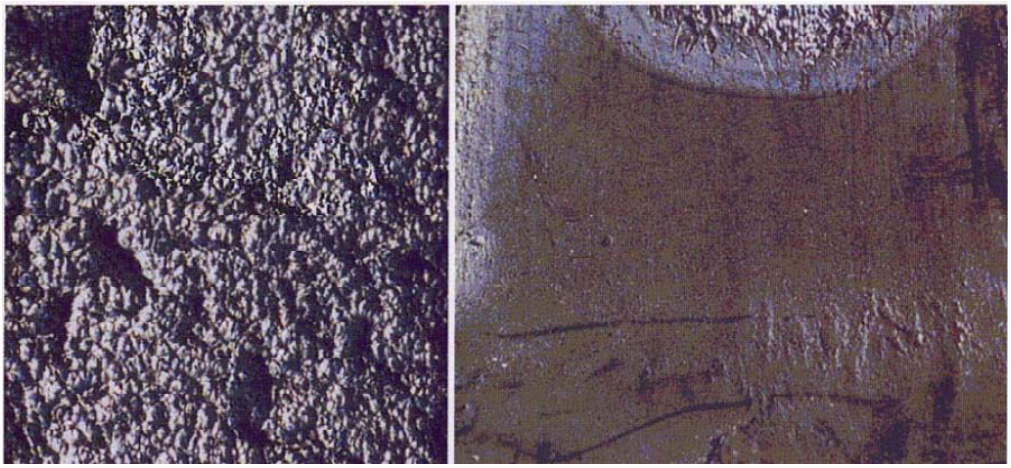


Şekil 3.21. Kaynaksız ve kaynaklı boru üstünden çıkarılan çekme numuneleri

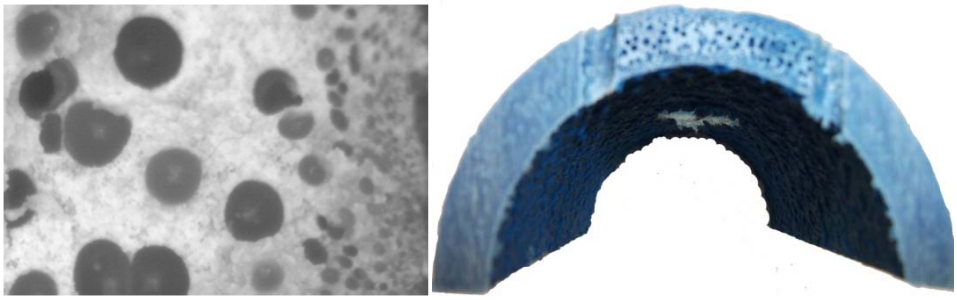


Şekil 3.22. Boru üstünden işlenerek elde edilen katkısız kaynaklı ve kaynaksız polietilen numunenin gerilme – uzama grafiği

Saf kaynaklı polietilenin kopmuş hali Şekil 3.25'de gösterilmiştir. Kopma kaynak bölgesinde oluşmuş parçada çıplak gözle görülür sünek hasar oluşmuştur. Diğer dolgulu polietilen borularda ise hasar daha düşük kopma uzaması değerlerinde gözlenmiştir. Kopmalar Şekil 3.26'da görüldüğü gibi sünek olarak gerçekleşmiş olup test sonrası standarttaki görüntüye benzer görüntüler elde edilmiştir. Kopma yüzeylerinden elde edilen görüntülerden yapılan alın kaynağı işleminin başarılı olduğu sonucuna varılmıştır.



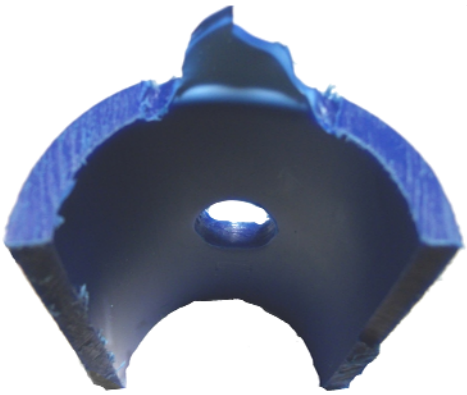
Şekil 3.23. Sünme hasarı tipi (soldaki resim) ve kırılma hasarı tipi (sağdaki resim) (TS ISO 13953)



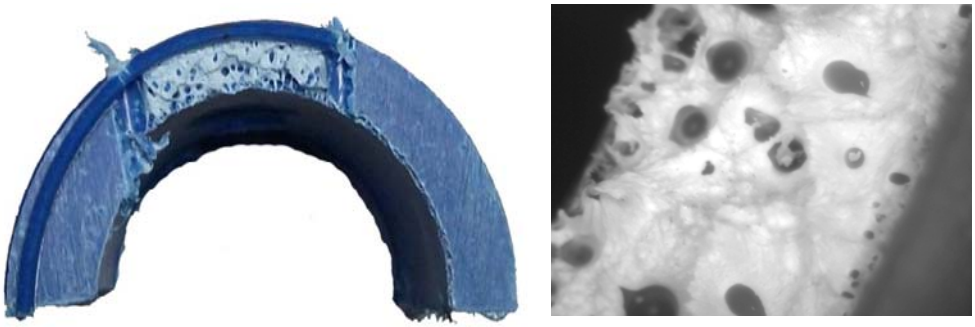
Şekil 3.24. Hacimce %15 dolgulu malzemenin kaynaklı olarak çekme testi sonrası makro (sol) ve mikroskop altındaki (sağ) görüntüleri

Enjeksiyon ile imal edilmiş saf polietilen malzemenin akma gerilmesi 30 MPa iken, ekstrüder ile imal edilmiş malzemenin akma gerilmesi 23 MPa olarak ölçülmüştür. Benzer şekilde Şekil 3.27'da gösterildiği üzere 5 μm dolgulu malzemelerde %10 dolgulu malzemelerde akma gerilmesinin 23,8 MPa'dan 15,4 MPa'a, %15 dolgulu malzeme için 23,3 MPa'dan 10,3 MPa'a, % 20 dolgulu malzeme için ise 19,6 MPa'dan 14,5 MPa'a düşmüştür.

Ortalama partikül büyüklüğü 2,15 μm olan dolgu malzemeli boruların çekme testleri Şekil 3.28'de verilmiştir. Bu partikül büyüklüğünde enjeksiyonlu numuneler ile kaynaksız numunelerin akma gerilmeleri karşılaştırıldığında %10 dolgulu kompozitlerde 25,7 MPa'dan 13,8 MPa'a %15 dolgulu kompozitte ise 23,4 MPa'dan 16,2 MPa'a düştüğü belirlenmiştir.



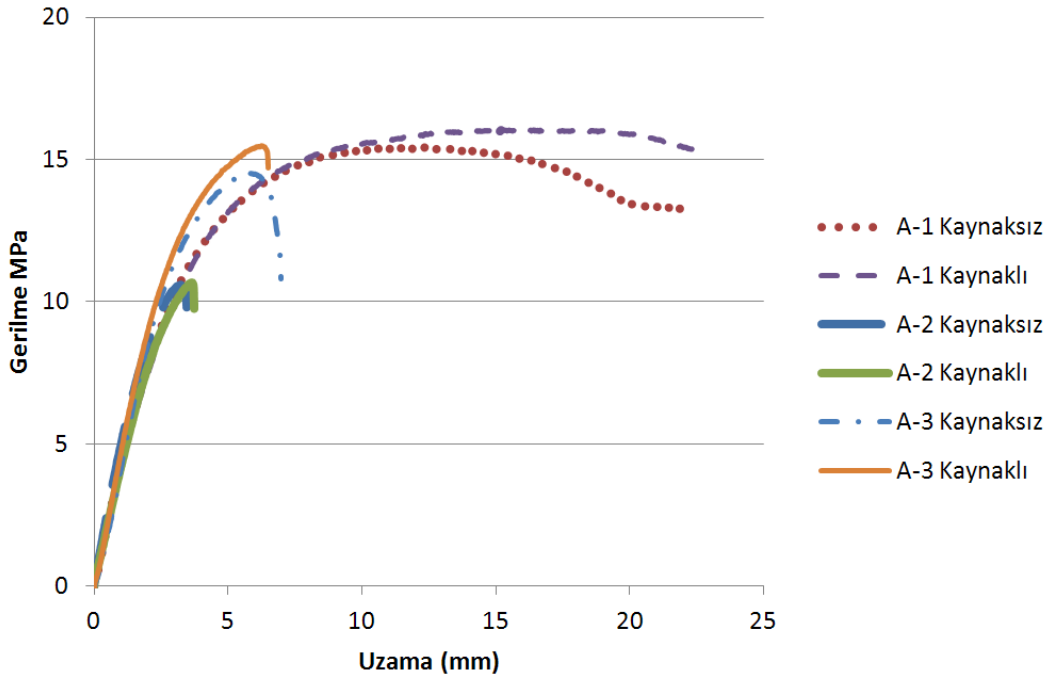
Şekil 3.25. Saf kaynaklı polietilenin kopmuş hali.



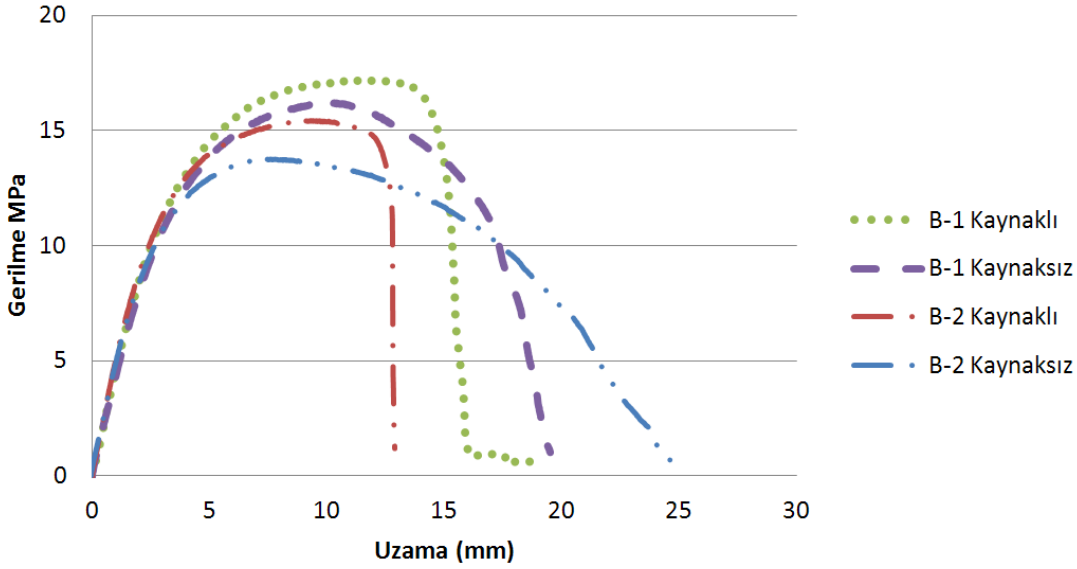
Şekil 3.26. Dolgulu polietilen boruların kaynaklı olarak çekme testi sonrası makro (sol) ve mikroskop altındaki (sağ) görüntüleri

Şekil 3.29'da gösterilen 1,65 µm ortalama çaplı kalsiyum karbonat ilaveli numunelerin gerilme-uzama diyagramlarından bu dolgu malzemesinde de çekme gerilmesi değerlerinin %10 dolgu için dolgusuz malzemeye göre 25,8 MPa'dan 15,5 MPa'a, %15 dolgu için dolgusuz malzemeye göre 24,4 MPa'dan 16,3 MPa'a, % 20 dolgu içinse 22,4 MPa'dan 14,2 MPa'a düştüğü görülmüştür.

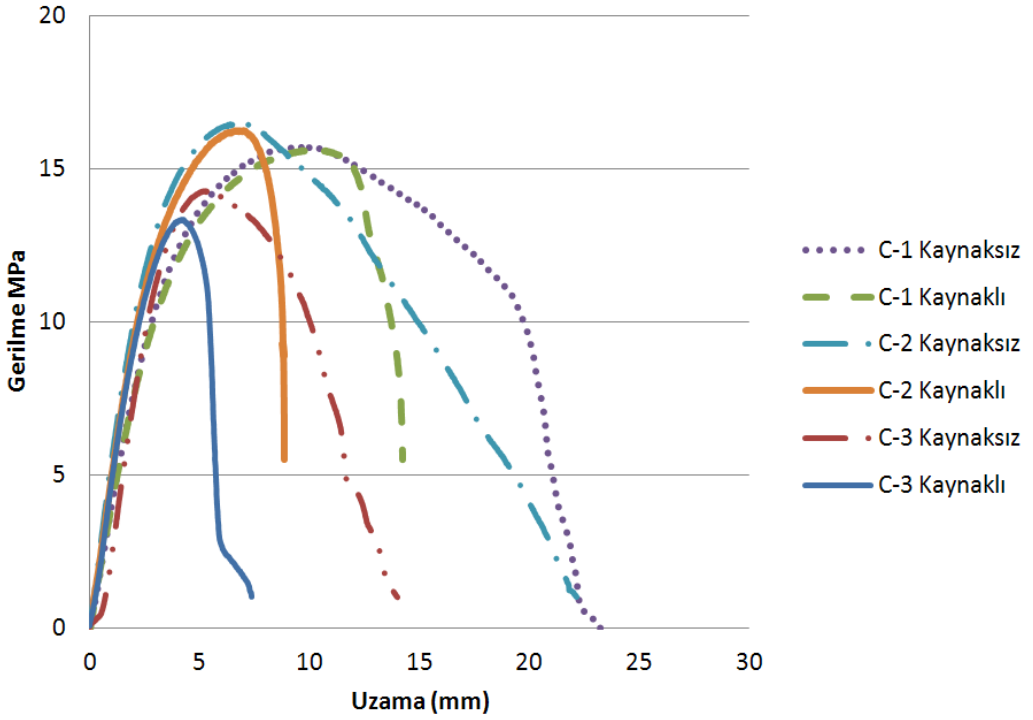
TS EN 12814-2 standardına göre sıcak levha kaynağı (ısıtılmış takım) yapıldığında kısa süreli çekme faktörünün 0,9 olması istenmektedir. Kısa süreli çekme faktörü kaynaklı numunenin çekme gerilmesinin kaynaksız numunenin çekme gerilmesine oranı olarak tanımlanmıştır. Yapılan kaynaklı numune testlerinde bu değerlerin altında kalınmadığı gibi kimi zaman bu çekme faktörü 1'den büyük yani kaynaklı numunenin kaynaksız numuneden daha yüksek gerilmeye dayandığı numuneler olmuştur. Dolgu malzemesinin boruların kaynak edilmesinde olumsuz bir etki göstermediği sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.27. Borudan işlenerek elde edilen sırasıyla hacimce %10, %15 ve %20 oranında 5 µm çaplı $CaCO_3$ ilaveli kaynaklı ve kaynaksız polietilen numunenin gerilme – uzama grafiği



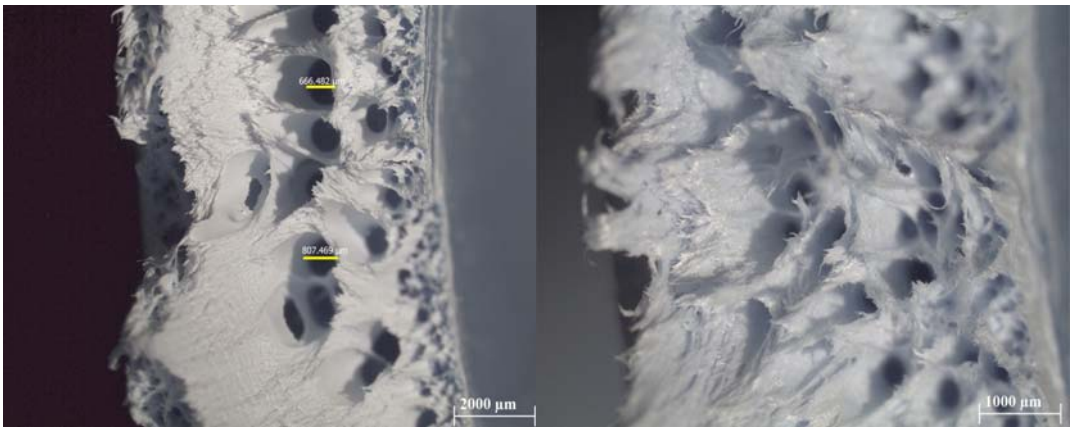
Şekil 3.28. Borudan işlenerek elde edilen sırasıyla hacimce %10, %15 ve % 20 oranında 2,15 µm çaplı $CaCO_3$ ilaveli kaynaklı ve kaynaksız polietilen numunenin gerilme – uzama grafiği



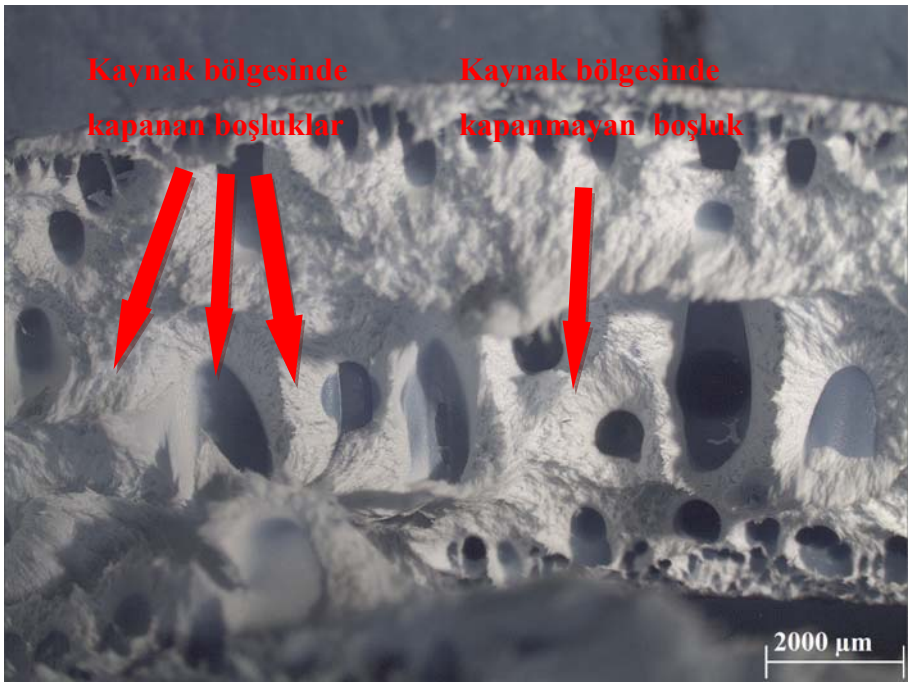
Şekil 3.29. Borudan işlenerek elde edilen sırasıyla hacimce %10, %15 ve % 20 oranında 1,65 µm çaplı $CaCO_3$ ilaveli kaynaklı ve kaynaksız polietilen numunenin gerilme – uzama grafiği

Mikroskop yazılımı ile yapılan ölçümlerde Şekil 3.30'da görüldüğü gibi yaklaşık 0,8 mm'ye kadar olan boşluklar görülmüştür. Grafiklerde verilen gerilme değeri bulunurken hesaplanan alan doğal olarak malzeme içindeki boşluklar hesaba katılmadan ölçülen alandır. Numunelerin içindeki boşluklar değişken olduğu için hesaba katılması mümkün olmamıştır.

Çekme grafikleri incelendiğinde bazı kaynaklı numunelerin akma gerilmesi değerlerinin kaynaksız numunelere göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu numuneler incelendiğinde kaynaklı numunelerde sıcaklık ve basınç etkisi altında kaynak bölgesinde bazı boşlukların kapandığı görülmüştür. Bu durum yüzey alanında bir artmaya sebep olmuş olup malzemenin kopma kuvvetini bir miktar arttırmıştır.



Şekil 3.30. Çekme testi yapılmış boru numuneleri ve malzeme içindeki boşluklar C-3 (sol) ve A-1 (sağ)



Şekil 3.31. B-2 numunesinin kaynak bölgesinde kapanan ve kapanmayan boşluklar

3.2.3. Boru üzerinden kesme kalıbı ile çıkartılan kaynaklı, kaynaksız ve kaynak bölgesi temizlenmiş numunelerin çekme testleri

Kaynaklı ve kaynaksız, dolgulu ve dolgusuz borular üzerinden kesme kalıbı ile çekme numuneleri çıkartılmış ve bu numunelere de çekme testi yapılmıştır. Bu çekme testlerinin diyagramları EK-1'de verilmiş olup tüm numunelerin akma gerilmeleri değerleri Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Çekme testlerinin sonuçları

Numune kodu	Dolgu oranı ve büyüklüğü	Enjeksiyon kalıplama ile hazırlanmış numune (MPa)	Boru üstünden işlenerek hazırlanmış (MPa)	Boru üstünden çekme kalıbı ile hazırlanmış (MPa)	Boru üstünden çekme kalıbı ile çıkartılmış kaynaklı (MPa)
N	YOK	30,5	23	25,9	24,4
A-1	%10 5 µm	23,8	15,4	19,5	19,8
A-2	%15 5 µm	23,3	10,3	10,5	10,4
A-3	%20 5 µm	19,6	14,5	16,2	16,5
B-1	%10 2,15 µm	25,7	13,8	16,6	16,2
B-2	%15 2,15 µm	23,4	16,2	14,4	14,3
C-1	%10 1,65 µm	25,9	15,5	16,4	17,2
C-2	%15 1,65 µm	24,4	16,3	17,5	16,6
C-3	%20 1,65 µm	22,4	14,2	12,9	13,6

Kesme kalıbı ile hazırlanan numuneler de diğer numuneler gibi kaynak bölgesi dışından kopmuştur. Şekil 3.32'de soldan sağa sırasıyla saf borudan, hacimce %20 ve 5 µm büyüklüğünde, hacimce %10 ve 2,15 µm büyüklüğünde ve hacimce %15 ve ortalama 1,65 µm büyüklüğünde dolgu içeren kaynaklı numuneler görülmektedir. Kopmanın kaynak bölgesinden olmaması alın kaynağı işleminin başarılı olduğunu göstermektedir.

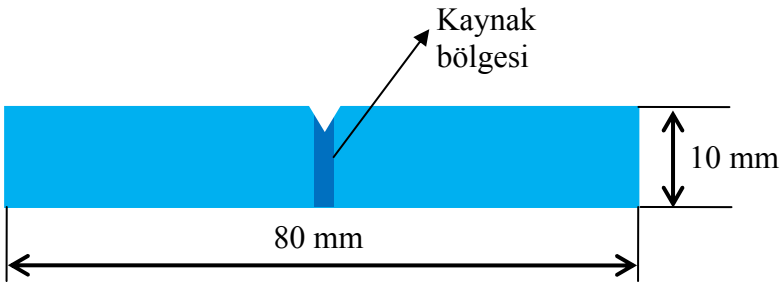


Şekil 3.32. Kaynaklı boru üstünden kesme kalıbı ile hazırlanmış çekme numuneleri

Enjeksiyon ile hazırlanmış numuneler ile ekstrüderde hazırlanmış numunelerin akma gerilme değerleri arasında büyük farklılıklar bulunmaktadır. Katkısız numunede %30 gibi olan bu fark kimi katkılı numunelerde %50 değerine kadar çıkabilmektedir. Aradaki bu farkın üretim yöntemlerinden dolayı ve ekstrüzyonda iç ve dış cidarlar arasındaki soğuma esnasında oluşan artık gerilmeler ile farklı iki tür üretimden kaynaklanan farklı kristalleşme oranından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak bu çalışma kapsamında artık gerilme çalışması yapılmamıştır.

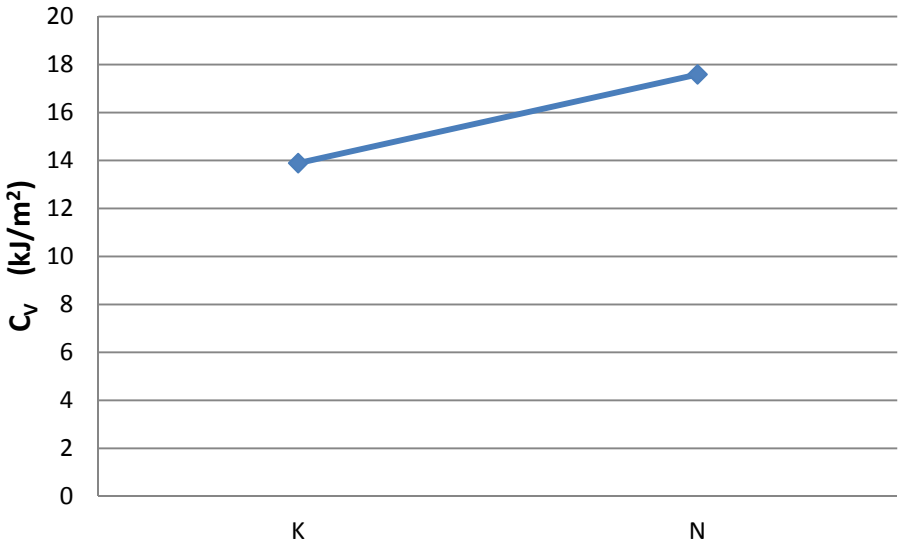
3.3. Çentik Darbe Testi Sonuçları

Boru üzerinden eksenel yönde kesilip frezede işlenerek borunun iç yüzeyine yakın tarafından hazırlanan 80x10x4 mm boyutlarındaki test numuneleri V çentiği açılarak 23°C oda sıcaklığında Charpy deneyi yapılmıştır. Kaynaklı ve kaynaksız numunelerden en az 5 adet numune ile yapılan çentik darbe testlerinde Şekil 3.33'de gösterildiği gibi kaynaklı numunelerde çentiğin kaynak bölgesinin üstüne gelmesine özellikle dikkat edilmiştir.



Şekil 3.33. Kaynaklı Charpy çentik darbe numunesi

Polietilene kalsiyum karbonat ilavesi çekme dayanımını arttırabildiği gibi çentik darbe dayanımını da arttırabilmektedir. Enjeksiyonla yapılan dolgularda 1.2 µm ortalama çapında kalsiyum karbonat ilave edilmiş 3 kj/m^2 gibi düşük darbe dayanımına sahip polietilen numunelerde oda sıcaklığında çentik darbe dayanımının ortalama %60 civarında artabileceği (Tanniru ve Misra, 2005), 14 kj/m^2 gibi daha yüksek çentik darbe dayanımına sahip polietilen numunelerde ise stearik asit kullanılmadan % 60 daha az darbe dayanımı olduğu stearik asit kullanıldığında ise saf malzemeye yakın sonuçlar elde edildiği bilinmektedir (Lazzeri ve diğ., 2004). Ektrüzyonla elde edilmiş saf numuneye ait test sonuçları Şekil 3.34'te gösterilmiştir. Saf malzemenin ortalama çentik darbe dayanımı 17.59 kJ/m^2 iken, kaynaklı numunede bu rakam 13,89 kJ/m^2 olarak hesaplanmıştır. Kaynaklı bölgede darbe dayanımının daha düşük olması kristallenme oranın daha düşük olabileceği düşüncesini doğurmuştur. Yapılan DSC testi ile kaynaklı bölgenin kristallenme oranının kaynaksız bölgeye göre bağıl olarak %6 dolayında daha düşük olduğu belirlenmiştir. DSC testi sonuçları Bölüm 3.6'da verilmiştir. Darbe yüzeyleri Şekil 3.35'te gösterildiği gibi stereo mikroskopla incelendiğinde, kaynaklı numunenin boru kalınlığı boyunca gevrek kırılma yüzeyi gösterdiği, kaynaksız numunenin ise düşük enerji kaybına işaret eden gevrek kırılma yüzeyi ile başladığı daha sonra ise daha yüksek enerji kaybına işaret eden sünek kırılma yüzeyine geçtiği görülmüştür. Daha yakından incelendiğinde ise kaynaklı numunenin kırılma yüzeyinin daha kaba, kaynaksız numunenin kırılma yüzeyinin ise daha ince olduğu görülmektedir. Bulgular daha önce PE80 malzeme ile yapılan benzer çalışma ile uyumludur (Leskovics ve diğ., 2006).

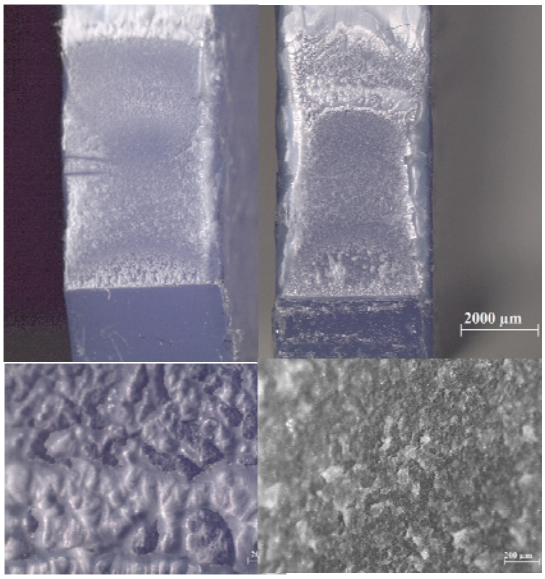


Şekil 3.34. Kaynaklı ve kaynaksız saf numunenin çentik darbe dayanım değerleri

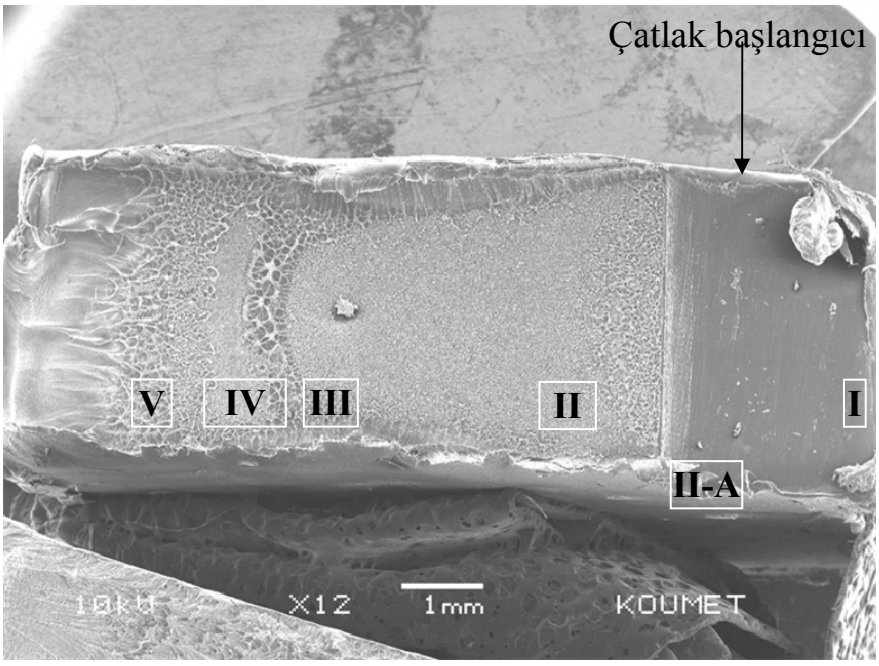
Katkısız polietilen numunenin kırılma yüzeyi Şekil 3.36'da gösterildiği gibi bölgelere ayrıldığında I ile gösterilen çentiğin açıldığı başlangıç bölgesi, I ile II arası çatlağın başladığı sır çatlağına benzer (craze-like) bölge, II ile gösterilen bölge düşük hızlı çatlak ilerleme bölgesi (gevrek), III ile gösterilen bölge geçiş bölgesi, IV ile gösterilen bölge (sünek) ise hızlı çatlak ilerleme bölgesi olarak adlandıran çalışmalar mevcuttur. III ile gösterilen bölgenin parabolik geçiş bölgesinin yapısının değişken olduğu çentik derinliği arttıkça yayın derinleştiği önceki çalışmalardan bilinmektedir (Ali ve Ellithy, 2006, Tanniru ve Misra 2005).

Yapılan fraktografik incelemede Şekil 3.36'da görülen II numaralı bölgenin kendi içinde homojen olmadığı, I ile II arasında kalan çatlak başlangıç bölgesinin hemen sol tarafında gevrek olması beklenen II-A alanın kısmen sünek davranış gösterdiği

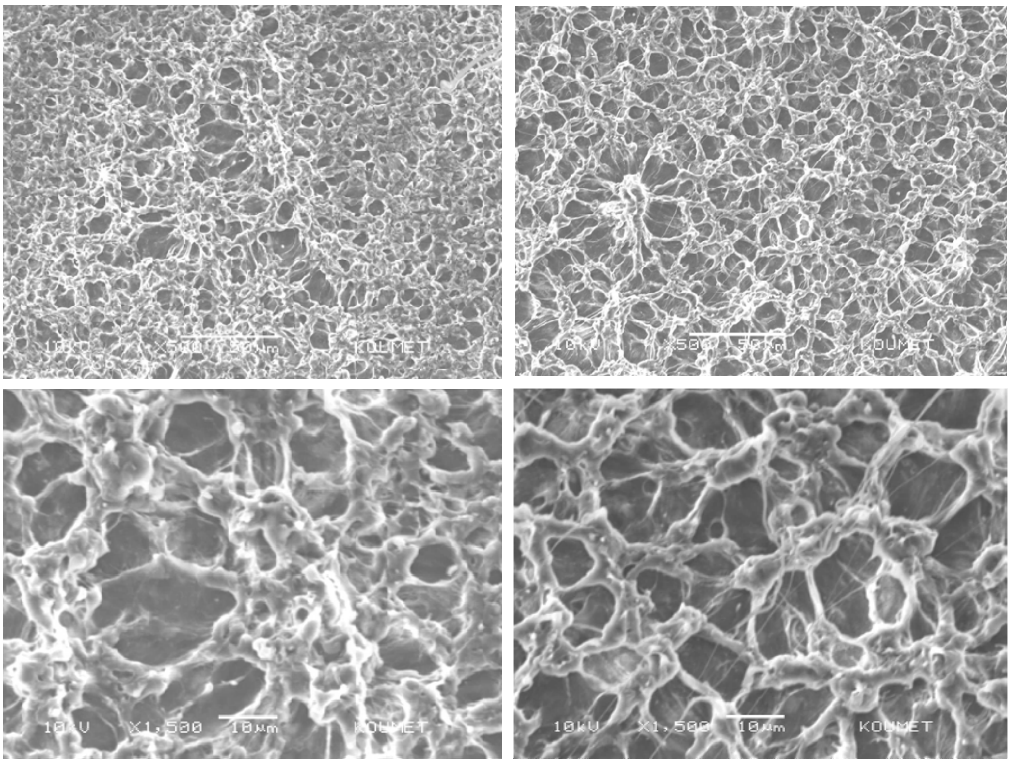
daha sonra II numaralı alanın gevrek davranış gösterdiği, III numaralı geçiş bölgesinde geniş bir aralık şeklinde gözüken alanın çatlak ilerleme hızında geçici bir azalmayı gösterdiği sanılmaktadır. IV ile gösterilen bölge yine gevrek özellik göstermekte, V bölgesi ise kırılmayan bölgeyi göstermektedir.



Şekil 3.35. Saf polietilen borunun çentik darbe yüzeyleri kaynaklı (sol) ve kaynaksız (sağ)



Şekil 3.36. Saf polietilen numunenin kırılma yüzeyinin SEM görüntüsü

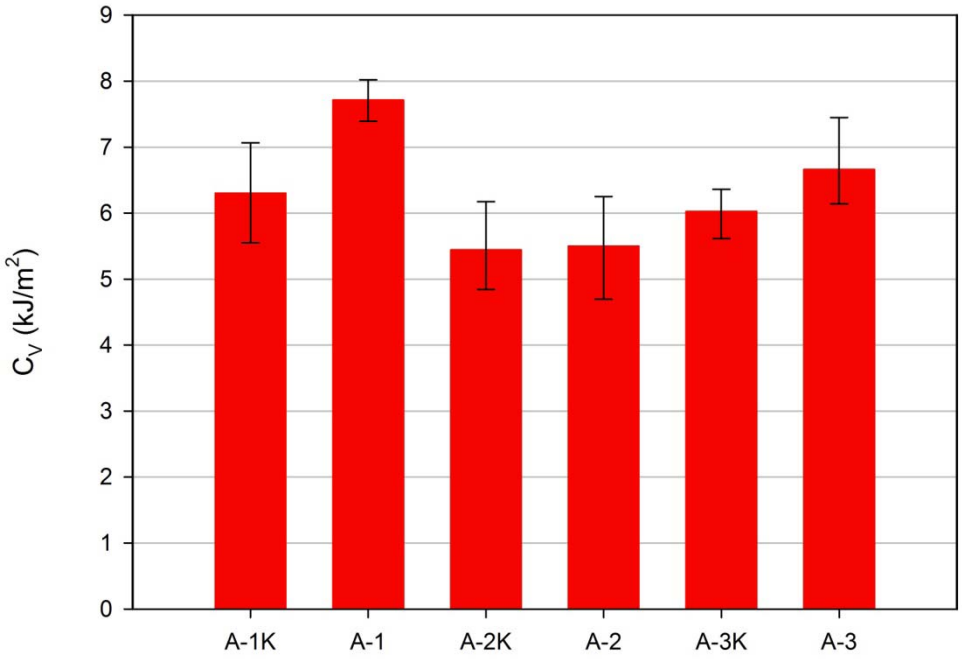


Şekil 3.37. Saf polietilen numunesinin çatlak ilerleme bölgeleri II bölgesi (sol), IV bölgesi (sağ)

II-A bölgesindeki liflenmiş bölge çatlağın sır çatlağı bölgesinden sonra hızlı bir şekilde ani bir enerji patlaması şeklinde başladığını gösterir. Çatlak ilerlemesine devam edip II bölgesine geldiğinde bölgenin gevrek görüntüsünden ilerleme hızının azaldığı anlaşılmıştır. III bölgesine geldiğinde numune kalınlığı azaldığı için çatlak ilerlemesinin hızlandığı sanılmaktadır. Ali ve Ellithy'nin (2006) de ifade ettiği gibi bu bölgede polietilenin gerilme değerinin arttığı ve çatlağın devam edip etmeyeceğinin ortaya çıktığı kabul edilmiştir. Çatlağın hızı kritik değerin altında olsaydı bu noktada ilerlemenin durabileceği ancak ilerlemenin tekrar devam ettiği düşünülmektedir ve IV noktasında tekrar sünek bölge oluşarak çatlak ilerlemesi durmuştur. Şekil 3.37'de II ve IV bölgelerinin SEM ile çekilmiş 500 ve 1500 kat büyütmeli resimleri gösterilmektedir. Şekilden de açıkça görüldüğü gibi II bölgesinin yapısı IV bölgesi ile aynı karakterdedir.

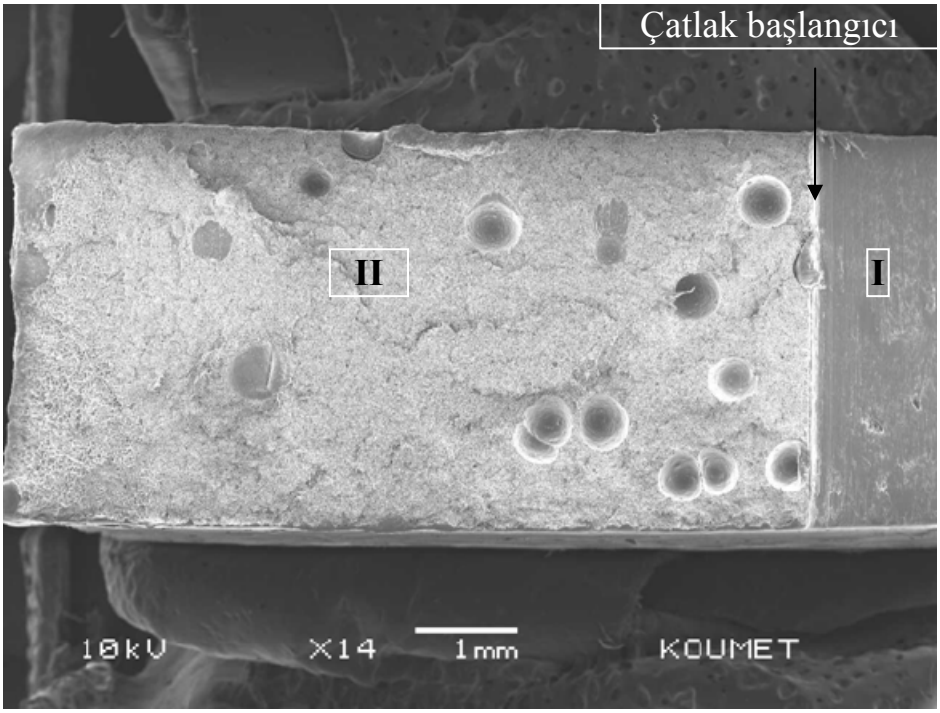
Katkılı numunelere çentik darbe uygulandığında ortalama tanecik büyüklüğü 5 μm olan numunelerde darbe dayanımı Şekil 3.38'de gösterildiği gibi %10 dolgu için 7,71 kJ/m^2, %15 dolgu için 5,44 kJ/m^2 ve %20 dolgu için 6,66 kJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Kaynaklı numunelerde ise bu değerler %10 dolgu için 6,30 kJ/m^2, %15 dolgu için

5,50 kJ/m^2 ve %20 dolgu için 6,03 kJ/m^{2}olarak belirlenmiştir. Kaynaklı numunelerin çentik darbe dayanımları katkısız numunelerde olduğu gibi kaynaksız numunelerden daha düşük bulunmuştur. Burada şaşırtıcı olarak A-2 numunesinin çekme dayanımının ve iç basınç dayanımının diğer 5 µm kalsiyum karbonat takviyeli numunelerde çok daha az olmasına rağmen çentik darbe sonucunun aynı çaptaki dolgulu numunelere göre aşırı farklı olmamasıdır.

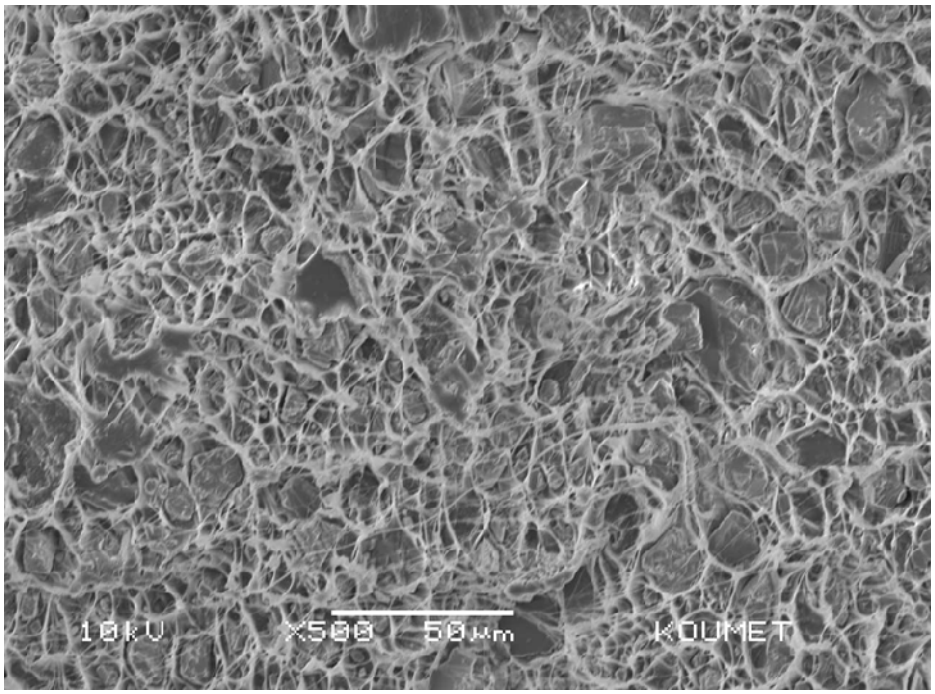


Şekil 3.38. 5 µm boyutlu dolgulu malzemelerin çentik darbe deneyi sonuçları

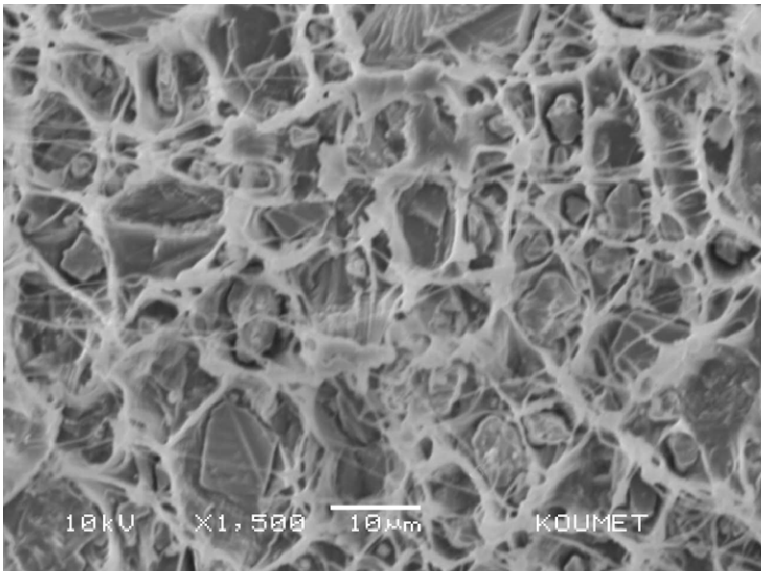
5 µm dolgulu malzemelerin çentik darbe yüzeyleri incelendiğinde boru yüzeyinden freze ile işlenerek elde edildikleri için dış yüzeylerinden belli olmayan boşluklar ve süreksizlikler görülmektedir. Şekil 3.39'da A-3 numunesinin kırılma yüzeyinden borunun içindeki boşluklar ve süreksizlikler görülmektedir.



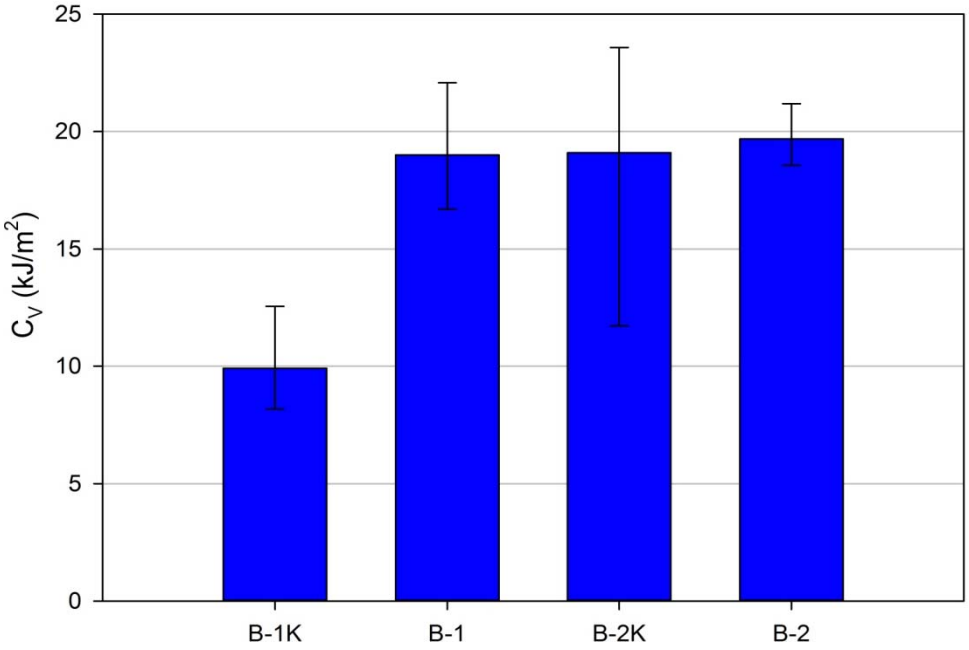
Şekil 3.39. A-3 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (14x)



Şekil 3.40. A-3 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (500x)



Şekil 3.41. A-3 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (1500x)

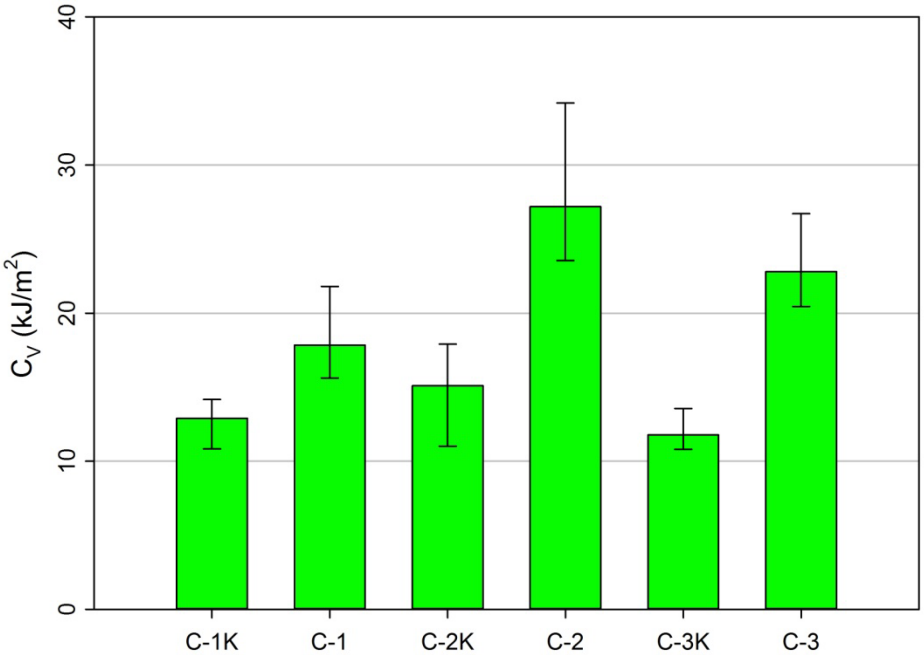


Şekil 3.42. 2,15 µm boyutlu dolgulu malzemelerin çentik darbe deneyi sonuçları

$CaCO_3$ katkılı numunelerde saf polietilende olduğu gibi birçok bölge değil, sadece iki bölge görülmektedir. I bölgesi çatlak başlangıç bölgesi, II ise çatlak ilerleme bölgesidir. Hilal şeklinde olan ve gevrek-sünek-gevrek geçiş bölgesi burada görülmemektedir. Makro bakış açısı ile, dolgulu kırılma yüzeyi gevrek kırılma olarak görülmektedir. Ancak Şekil 3.40'ta görüldüğü gibi daha yüksek büyütme ile incelendiğinde malzeme yüzeyinin aslında pek çok sünek bölgeden oluştuğu

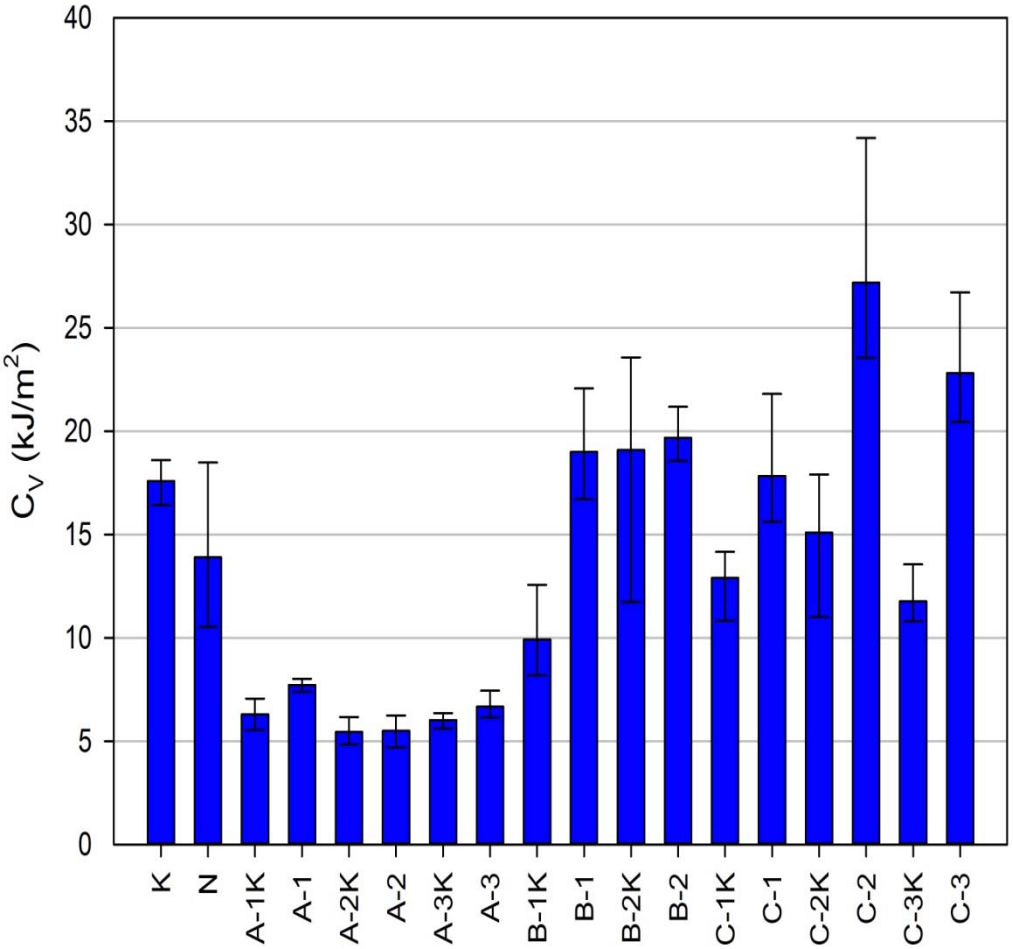
görülmektedir. Kalsiyum karbonat parçacıkları polimer matrisin içinde katı bir halde boşluklar ve süreksizlikler oluşmasına neden oluşmuştur. Polietilen matris malzemesi bu süreksizliklerin etrafında yeterli genlemeye ulaşamadan kopmuş ve bu kısa malzeme gevrek çatlak görüntüsü vermiştir.

Ortalama tanecik büyüklüğü 2,15 µm olan numunelerde darbe dayanımı Şekil 3.42'de gösterildiği gibi %10 dolgu için 19,01 kJ/m^2, %15 dolgu için 19,69 kJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Kaynaklı numunelerde ise bu değerler %10 dolgu için 9,91 kJ/m^2, %15 dolgu için 19,10 kJ/m^2 olarak belirlenmiştir.



Şekil 3.43. 1,65 µm dolgulu malzemelerin çentik darbe deneyi sonuçları

Ortalama tanecik büyüklüğü 1,65 µm olan numunelerde ise darbe dayanımı Şekil 3.43'te gösterildiği gibi %10 dolgu için 17,83 kJ/m^2, %15 dolgu için 27,19 kJ/m^2 ve %20 dolgu için 22,81 kJ/m^2 olarak belirlenmiştir. Kaynaklı numunelerde ise bu değerler %10 dolgu için 12,90 kJ/m^2, %15 dolgu için 15,09 kJ/m^2 ve %20 dolgu için 11,77 kJ/m^{2}olarak belirlenmiştir. Şekil 3.44'te ise sonuçlar toplu olarak gösterilmiştir. Sonuçlara bakılacak olursa Charpy çentik darbe deneyinde en yüksek dayanıma sahip malzemenin C-2 kodlu malzeme olduğu görülür.

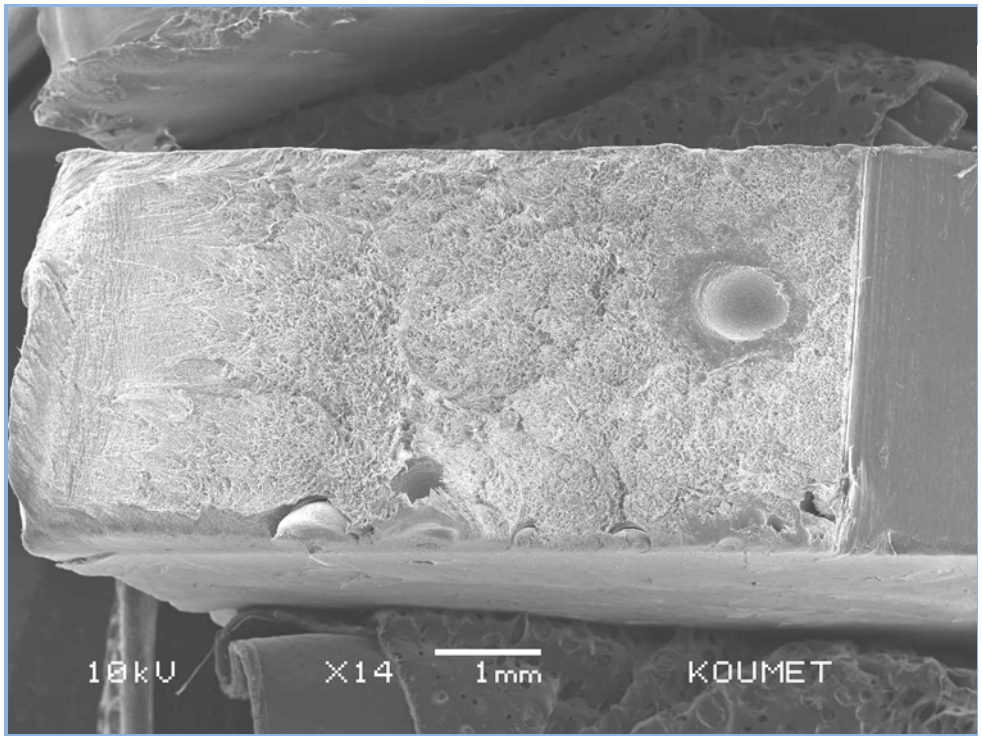


Şekil 3.44. Katkılı ve katkısız polietilen boruların Charpy çentik darbe deneyi sonuçları

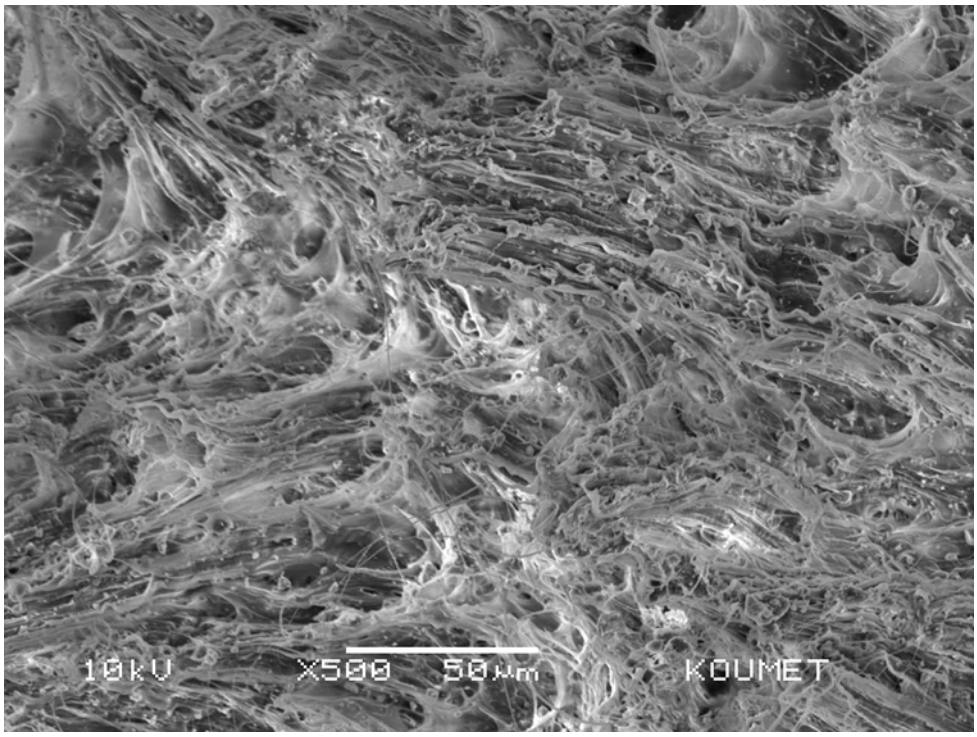
En yüksek çentik darbe dayanımına sahip olan hacimce %15 dolgulu 1,65 μm ortalama partikül boyutlu malzemenin çentik darbe yüzeyi Şekil 3.45'te gösterilmektedir. Malzeme yüzeyine bakıldığında, yavaş çatlak ilerlemesini ifade eden sünek bir görünüm vardır. Saf malzemede oluşan bölgeler bu dolgulu malzemede görülmemiştir. Kısmen sünek bir başlangıç bölgesi ve sünek devam eden kırılma yüzeyi mevcuttur. Şekil 3.46'da olduğu gibi büyütme oranı arttırıldığında elde edilen görüntüler kalsiyum karbonat malzemenin tane boyutu azaldığında süreksizlik oluşturmadığını aksine yönlendirmeyi destekleyecek etki yaptığını göstermektedir. Dolgu malzemesi sayesinde küçük polietilen zincirleri birbirinden bağımsız hareket ettiği sanılmaktadır. Ancak genleme sırasında kalsit süreksizlik yaratarak zarar vermediği için bu liflenmelerin birbirinden bağımsız olarak uzadığı ve plastik şekil değişimine uğrayan polimer zincirlerinin kopana kadar

daha fazla enerji absorbe ettiği düşünülmektedir. Bu sonuçlar Ali ve Elleithy (2010)'nin çalışması ile de uyumludur.

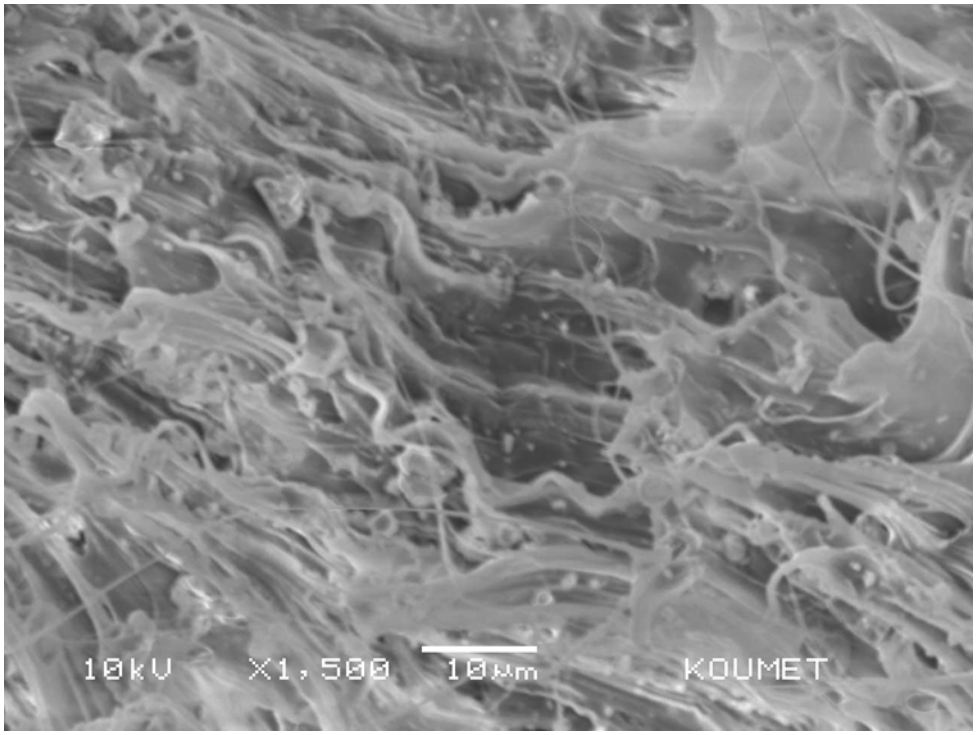
Arayüzey bağlayıcısı kullanılmadan ekstrüzyon ile yapılan imalatta kalsiyum karbonatın büyük tanecikler için darbe dayanımını düşürücü etki yaptığı ortalama 2,15 μm'den daha küçük parçacıklarda ise darbe dayanımını arttırıcı etki yaptığı tespit edilmiştir. Çentik darbe dayanımı sonuçları, çekme dayanımı ile kopma uzaması sonuçları ve boruların asıl kullanım şartlarına daha yakın olan iç basınç testi sonuçları ile paralel değildir. Ancak hızlı çatlak ilerlemesine dayanım açısından malzemenin tokluğu mühim bir değerdir. Taramalı elektron mikroskobu görüntülerinin gösterdiği başka bir nokta ise dolgu boyutunun yönlenmeye etkisi olmuştur. Dolgu malzemesinin çapı küçüldükçe kompozitin darbeye karşı dayanımının arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.45. C-2 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (14x)



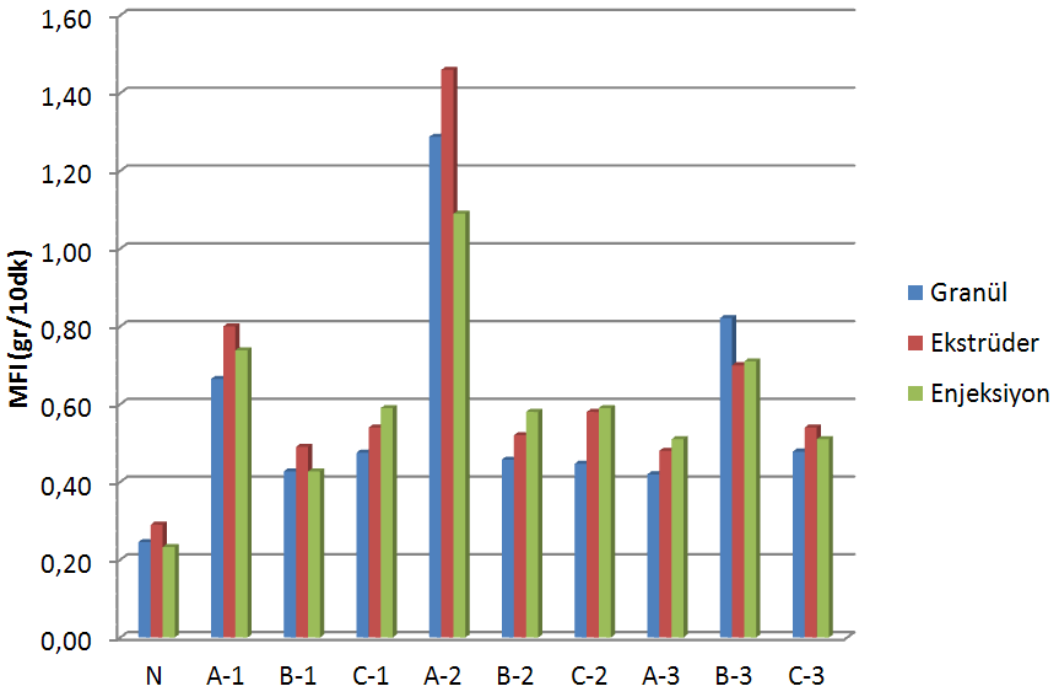
Şekil 3.46. C-2 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (500x)



Şekil 3.47. C-2 çentik darbe numunesinin SEM görüntüsü (1500x)

3.4. Erime Akış İndeksi (MFI) Test Sonuçları

Polietilen malzemeler için IS0 1133 standardına uygun olarak 190°C sıcaklıkta 5 kg yük altında testler yapılmıştır. Testler granül malzemelerden, enjeksiyon kalıplama ile üretilen çekme numunelerinden ve boru üzerinden numune alınarak yapılmıştır. Katkısız malzemenin erime akış indeksi değeri 0,25 gr/10dk iken %10 katkı katıldığında 0,43 ile 0,80 arasında değiştiği, %15 katkı katıldığında 0,46 ile 1,46 arasında değiştiği, %15 katkı katıldığında ise 0,42 ile 0,82 arasında değiştiği bulunmuştur. Dolgu malzemesinin polimerin içine katılmasıyla polimerin kristal yapısının bozulduğu ve süreksizliklerin ortaya çıktığı bilinmektedir. Polimer moleküllerinin kalsiyum karbonat moleküllerinin etrafını sardığı ve bu durumun polimer zincirlerinin hareketliliğini arttırdığı, polimerdeki bu süreksizliklerin artmasının akışkanlığı arttırıcı etki yaptığı sanılmaktadır (Misra ve diğ. 2004).



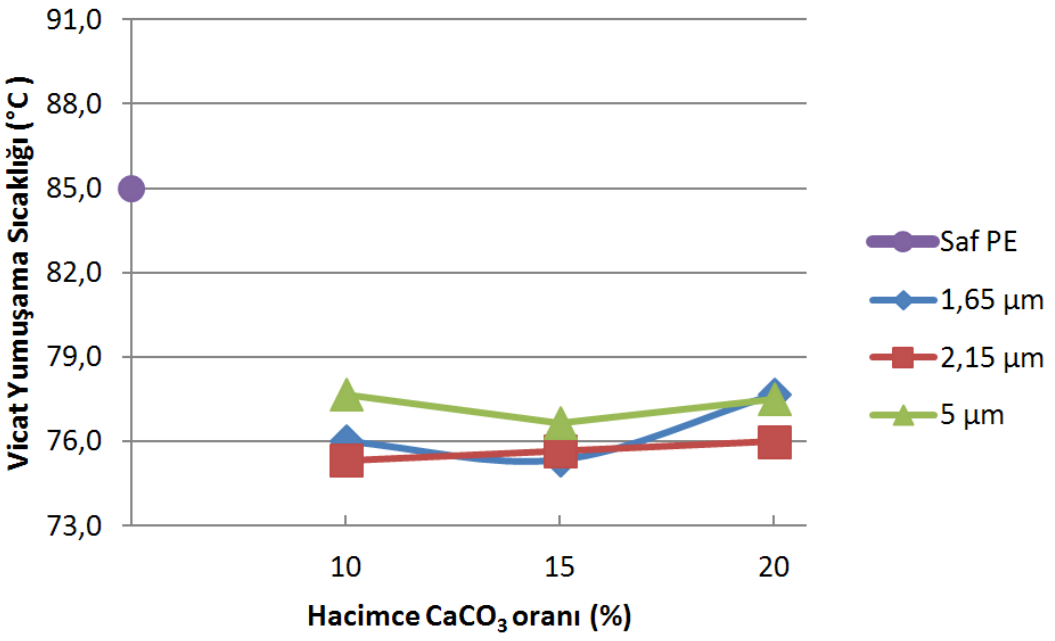
Şekil 3.48. Katkılı ve katkısız malzemelerin erime akış indeksi değerleri

Ancak parçacık yoğunluğunun artması ile bu sefer parçacıklar arası etkileşim başlar ve normalde akıcı olmayan kalsiyum karbonat molekülleri birbirlerinin hareketini engeller ve dolayısıyla kompozitin de viskozitesinin azalmasına sebep olur (Marisa ve diğ. 2005). % 10 dolgu malzemesinden sonraki değişken durum bu sebebe bağlanabilir.

TS EN 12201-2 standardına göre polietilen boruların üretimi esnasında hammadde ile mamulün erime akış indeks değerleri arasında %20'den fazla fark olmaması istenir. Bu tez kapsamında üretilen borular ile kullanılan hammadde arasındaki fark % 20 değerinin altındadır. Boru ekstrüzyonun başarılı olduğu kabul edilebilir.

3.5. Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VST) Test Sonuçları

Katkısız polietilen ve $CaCO_3$ katkılı polietilen borulardan çıkartılan numunelerin Vicat Yumuşama Sıcaklığı testi sonuçları Şekil 3.49'te verilmiştir. Dolgu ilavesi ile ısıl direncin artması ve daha yüksek sıcaklıklara çıkılması beklenmekte ve dolgunun rijitliği arttırması ile yine daha yüksek sıcaklıklara çıkılması beklenmekteydi (Chen ve diğ, 2002, Zhang ve diğ, 2013). Beklenenin aksine dolgu ilavesi VST üzerine olumsuz etki yapmıştır. Ekstrüzyonda matris ile dolgunun birbirine iyi bağlanmaması sonucu numunelerden düzgün sonuçlar elde edilememiştir. Ayrıca numune içindeki boşluklar Vicat iğnesinin etkilenebileceği boyutlarda olduğu için numuneler iğnenin boşluğa denk gelmemesi için boşluksuz bölgelerden seçilerek hazırlanmıştır.



Şekil 3.49. Saf ve katkılı polietilen boruların Vicat Yumuşama Sıcaklığı (VST) sonuçları

Saf boru malzemesinin sıcaklığı 85°C iken partikül büyüklüğü 1,65 µm olan kompozitlerde ağırlık oranına göre sırasıyla 73,5°C, 76,0°C ve 77,7°C olarak,

2,15µm partikül büyüklüğü olan kompozitlerde 75,2°C, 75,7°C ve 76,7°C olarak, ortalama partikül büyüklüğü 5µm olan kompozitlerde ise 76,0°C, 75,3°C ve 77,7°C olarak ölçülmüştür. Dolgu miktarı arttıkça yumuşama sıcaklığı bir miktar artmış gözükse de sonuçlar lineer olmayıp saf maddeye göre oldukça düşük değerler tespit edilmiştir.

3.6. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) Test Sonuçları

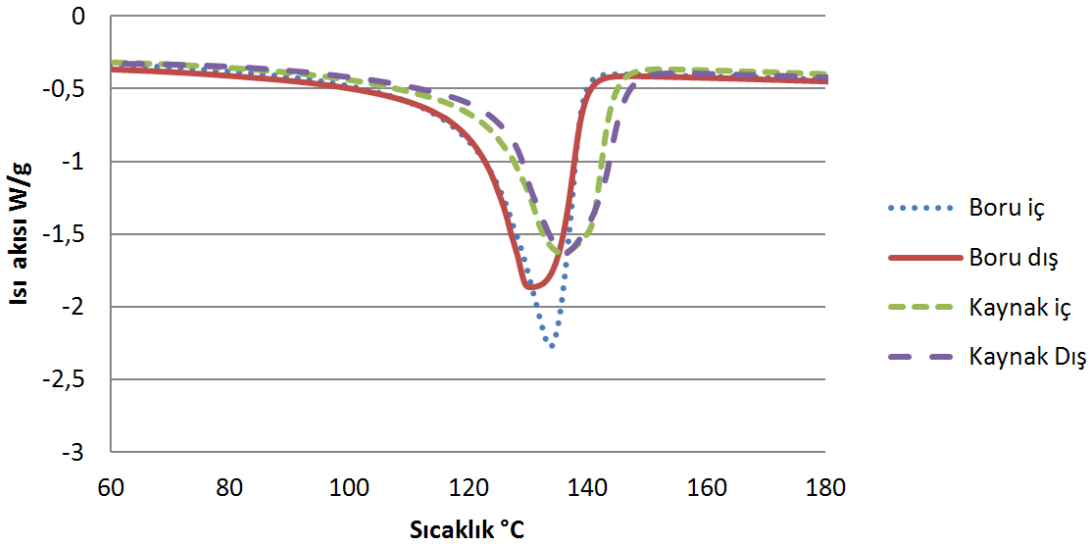
Alın kaynağı yapılmış katkısız polietilen borudan boru iç ve dış yüzeyinden ve kaynak bölgesinde borunun iç ve dış yüzeyinden olmak üzere 10±0,2 mg ağırlığında numuneler alınmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetre (Differential Scanning Calorimeter – DSC) erime sıcaklığının tespiti ve küçük yüzeylerin erime prosesinin belirlenmesinde kullanılır. Erime anında sıcaklık artışı ile ısı akısı arasındaki ilişkiyi gösteren diyagram Şekil 3.50'te gösterilmiştir. Erime sıcaklıklarını gösteren diyagramlar Şekil 3.51'de, polietilen borunun erime entalpileri ve kristallik oranları ise Tablo 3.4'te verilmiştir.

Erime ısısı diyagramları maddeler arasında farklılıklar gösterir. Saf maddelerde erime piki neredeyse yatay bir çizgi halindedir ve erime sıcaklığı kırılmanın başladığı nokta olarak alınır. Saf olmayan polimerik malzemelerde erime eğrisi konkav bir yapıya sahiptir ve erime sıcaklıkları da pik noktası olarak alınır. Erime sıcaklıkları Şekil 3.50. Polietilen borunun kaynaklı ve kaynaksız bölgelerinin DSC grafiklerindeki alt noktalar olarak tespit edilmiştir. Yarı kristalin polimerlerin erime eğrilerinin dar bir aralıkta değil de geniş bir aralıkta olması kristal yapılarının dağınık olmasındandır (Schawe ve diğ, 2000). Kullanılan polimerin ağırlığı buharlaşma ya da süblimleşme ile azalmadığından açık kesecik ile deneyler yapılmıştır.

Erime sıcaklıkları malzemenin sırasıyla borunun iç bölgesi için 132,9 °C, dış bölgesi için 129,7 °C, kaynaklı kısmın iç bölgesi için 135,1°C ve kaynaklı kısmın dış bölgesi için 135,4 °C olarak ölçülmüştür. Bir polimerin erime sıcaklığı uzamış bir kristalin zincirin erime sıcaklığı olarak tanımlanır ve önemli bir termodinamik özellik olarak tanımlanır. Erime sıcaklığındaki artış Thomson – Gibbs denklemi kullanılarak lamel kalınlığındaki değişimi incelemek için kullanılabilir.

$$L = \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_V \left(T_m^0 - T_m \right)} \qquad (3.1)$$

Burada T_m^0 sonsuz kalınlıktaki bir kristalin erime sıcaklığını, σ_e yüzeyler arası serbest enerjiyi, ΔH_V her bir tekrarlayan birim için erime entalpisini, L ise lamel kalınlığını ifade eder. Polietilen için bu parametreler T_m^0=414.8 K , σ_e =93mj/m^2, ΔH_V =288x10^6 J/m^3 olarak kabul edilir (Sahebian ve diğ, 2009). Burada önemli bir husus σ_e değerinin sabit olmadığı ve sıcaklıkla değiştiğidir (Krumme ve diğ, 2004). Bu nedenle lamel kalınlıkları gerçek değerlerden farklı olabileceğinden sadece kıyaslama amacıyla kullanılmalıdır. Denklem (3.1)'e göre hesaplanan lamel kalınlıkları değerleri Tablo 3.4'te verilmiştir. Buradan borunun dış kısmındaki lamel kalınlığının iç kısmına göre daha küçük olduğu, kaynaklı bölgede lamel kalınlıklarının ise kaynaksız bölgeye göre daha yüksek olduğu ancak kendi içinde dış ve iç yüzeylerde birbirine yakın sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.50. Polietilen borunun kaynaklı ve kaynaksız bölgelerinin DSC grafikleri

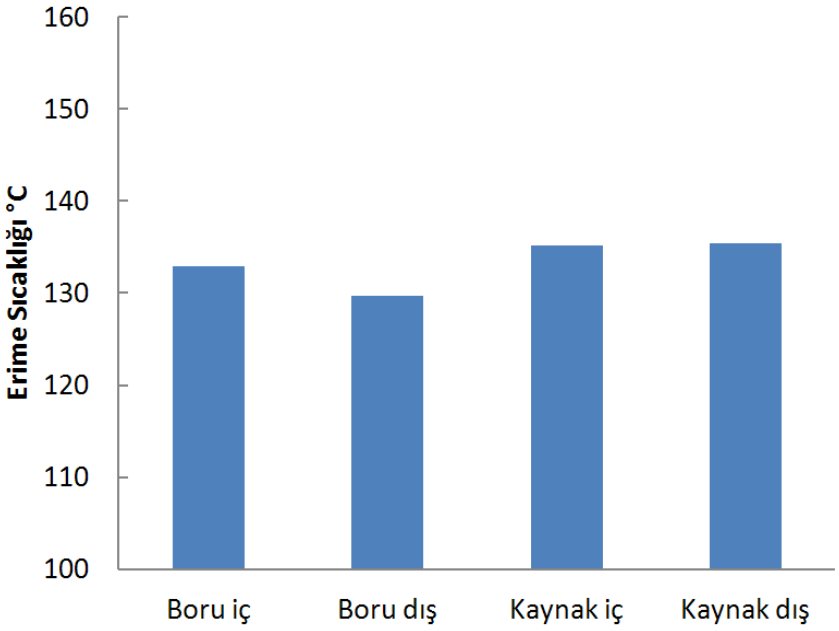
Kristallik oranına bakıldığında borunun iç yüzeyinin kristallik oranın dış yüzeyinden fazla olması ekstrüzyondan çıkan borunun dış yüzeyinden soğutulmaya başlaması ile açıklanmaktadır. Sıcak halden soğutma suyu ile hızlı bir şekilde soğuyan dış yüzeyde kristallenme oranı azdır.

Kaynak bölgesinden alınan DSC numunelerinde kristallenme oranının kaynaksız bölgeye oranla dış kısımda %50,2'den %47,3'e, iç kısımda ise %47,9'dan %44,2'ye düştüğü görülmektedir. Kristallenme oranında yaklaşık %2 – 3 civarında bir azalma söz konusudur. Bunun tam tersini gösteren çalışmalar mevcut olsa da (Leskovics, 2006) genel yaklaşım kaynağın kristallenme oranını düşürdüğü şeklindedir (Wise, 1996).

Tablo 3.4. Polietilen borunun erime entalpileri ve kristallik oranları

Numune	Boru iç	Boru dış	Kaynak iç	Kaynak dış
Erime entalpisi (J/g)	147,12	140,43	138,53	129,61
PE özgül erime entalpisi (J/g)	293	293	293	293
Kristallik oranı	% 50,2	% 47,9	% 47,3	% 44,2
Lamel kalınlığı (nm)	31	23	41	43

Polietilen boru alın kaynağı ile kaynatıldığında daha önce boru eksenine paralel olan kristalin yapı bozulur. Kaynak sıcaklığı erime sıcaklığının üstünde olduğundan malzemenin o bölgesinde kristal yapı dolayısıyla da yönlenme bozulmuş ve soğuma esnasında kaynağın akış yönünde tekrar oluşmuştur. Kaynak laboratuarda oda sıcaklığında yapıldığı için iç bölge ile dış bölge arasındaki kristallenme farkı çok fazla değişmemiştir.



Şekil 3.51. Polietilen borunun kaynaklı ve kaynaksız bölgelerinin DSC testi ile elde edilen erime sıcaklıkları

3.7. Çevresel Gerilme Çatlağı Direnci (ESCR) Test Sonuçları

Dolgulu ve dolgusuz numunelere Bell Test metodu olarak da bilinen ASTM D1693 standardına uygun çevresel gerilme çatlağı direnci testleri uygulanmıştır. Testler 50°C sıcaklığında %10 Igepal çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. Kaynaklı ve kaynaksız numunelerde gerçekleştirilen testlerin F_{20} olarak ifade edilen teste tabi tutulan parçaların % 20'sinin hasar gördüğü süreler Tablo 3.5'te verilmektedir. Igepal çözeltisinin üretici firması ürünün 1000 saate kadar bozulmayacağının garantisini verdiği için 1000 saatlik süreler sonunda çözeltiler değiştirilerek numuneler yeni çözeltilerin içine aktarılmıştır. 20.000 saate kadar hasar görmeyen numuneler (-) işareti ile gösterilmektedir.

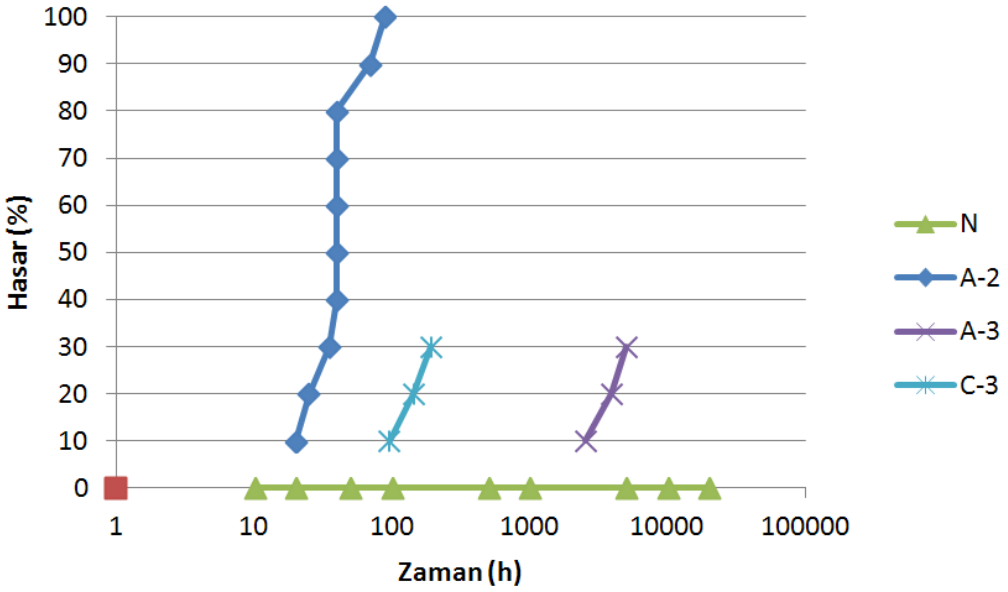
Hasar gören kaynaksız numunelerin zamana bağlı grafikleri Şekil 3.52'de kaynaklı numunelerin grafikleri ise Şekil 3.53'de görülmektedir. Saf PE100 numuneler 20.000 saate kadar sürdürülen testlerde hasar görmemiştir. Benzer şekilde partikül büyüklüğü 2,15 µm ve 1,65 µm olan numunelerde %10 ve %15 dolgu oranı için hasar görülmemiştir. Tanecik büyüklüğü 1,65 µm olan %20 dolgulu numunelerde (C-3) ise kaynaksız numunenin 144 saatte % 20 oranında hasarlandığı, kaynaklı numunelerde ise 24 saat içinde numunelerin %20'sinin hasarlandığı tespit edilmiştir.

Tablo 3.5. ESCR test numunelerinin %20'sinin hasarlanma süreleri

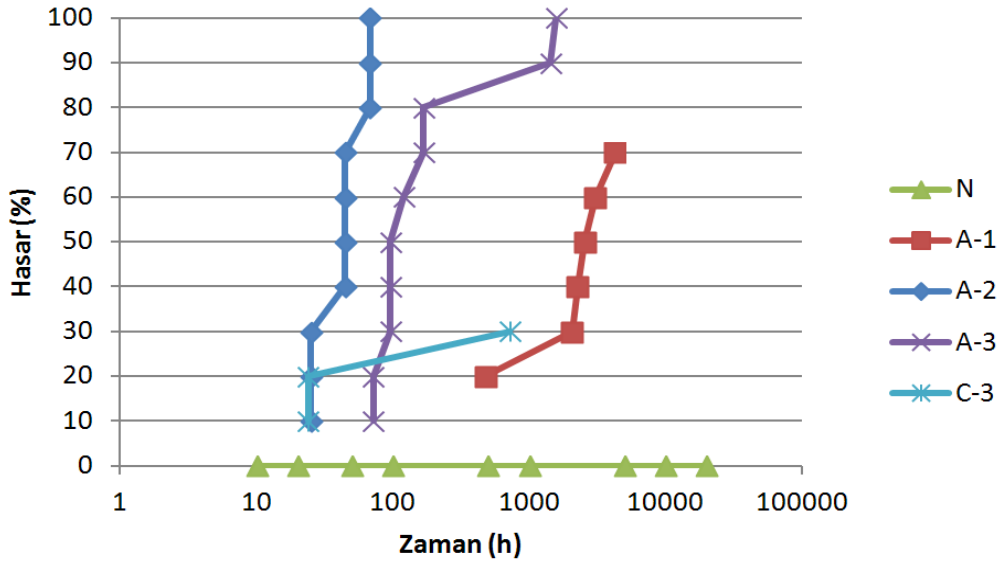
Numune adı	Kaynaksız numunelerin hasarlanma süresi (saat)	Kaynaklı numunelerin hasarlanma süresi (saat)
N	-	-
A-1	-	480
A-2	25	25
A-3	3936	72
B-1	-	-
B-2	-	-
C-1	-	-
C-2	-	-
C-3	144	24

Tanecik büyüklüğü 5 μm olan borularda ise dolgu oranı %10 olan (A-1) kaynaksız numunede hasar oluşmamış, kaynaklı numunede 480 saatte oluşmuş, dolgu oranı %15 olan numunede (A-2) aynı hasarlar kaynaklı ve kaynaksızda 25 saatte oluşmuştur. A-2 kodlu bu numunede eğme işlemi gevreklikten dolayı gerçekleştirilememiş, testin yapılacağı 50°C sıcaklıktaki havuz banyosundan alınan su içinde numuneler ısıtılarak yumuşatılmış daha sonra teste başlanmıştır. Numunelerin bir kısmında çatlak çentiğe dik yönde başlamış olup bazılarında ise borunun içindeki boşluklar çentik etkisi göstermiştir. %20 oranında dolgu içeren A-3 kodlu numunelerde ise kaynaksız numune 3936 saatte kaynaklı numuneler ise 72 saatte hasarlanmıştır.

ASTM D3350 standardına göre yüksek yoğunluklu polietilen numunelerin 600 saat boyunca en fazla %20'sinin hasarlanmasına izin verilmektedir. Kalsiyum karbonat dolgulu numunelerin çoğunluğu bu sınırı geçmektedir. Ancak iç basınç testi sonuçları ile kıyaslandığında 2,15 μm ortalama çaplı numunelerin ortalama patlama süresi diğerlerine göre en düşük olmasına rağmen ESCR testinde hasar görmemiştir.



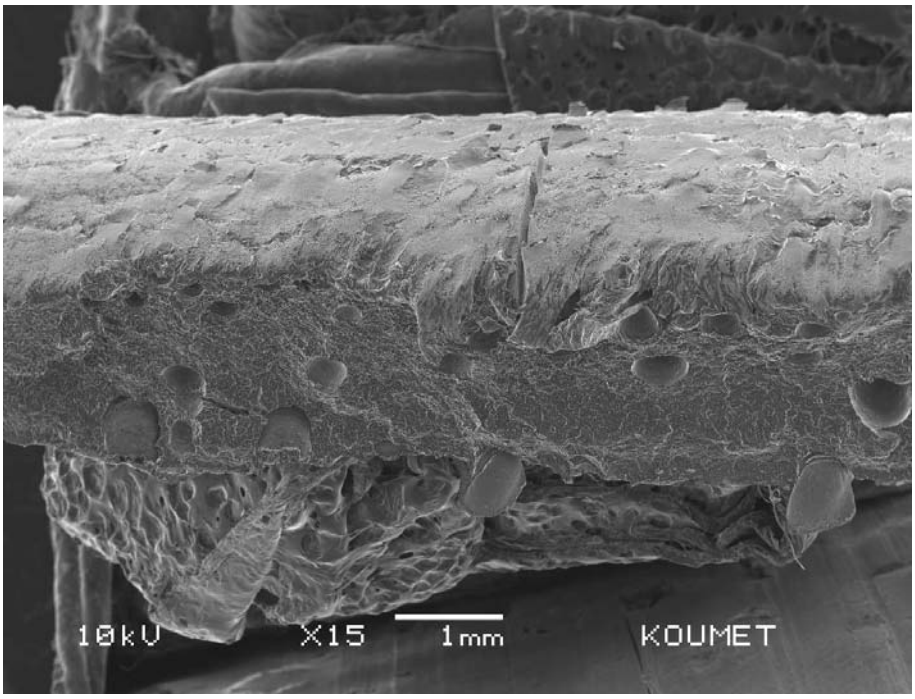
Şekil 3.52. Hasar gören kaynaksız ESCR test numunelerinin hasarlanma süreleri



Şekil 3.53. Hasar gören kaynaklı ESCR test numunelerinin hasarlanma süreleri

A-1 numunesi iç basınç testinde diğerlerine göre daha yüksek performans göstermiş olup ESCR testinde de 20.000 saat süresince hasar görmemiştir. C-3 numunesi C-1 numunesine benzer şekilde iç basınç testinde kısa süreli dayanım göstermesine rağmen ESCR testinde C-1 numunesi hasarlanmamış ancak C-3 numunesi 144 saat gibi kısa bir sürede hasarlanmıştır.

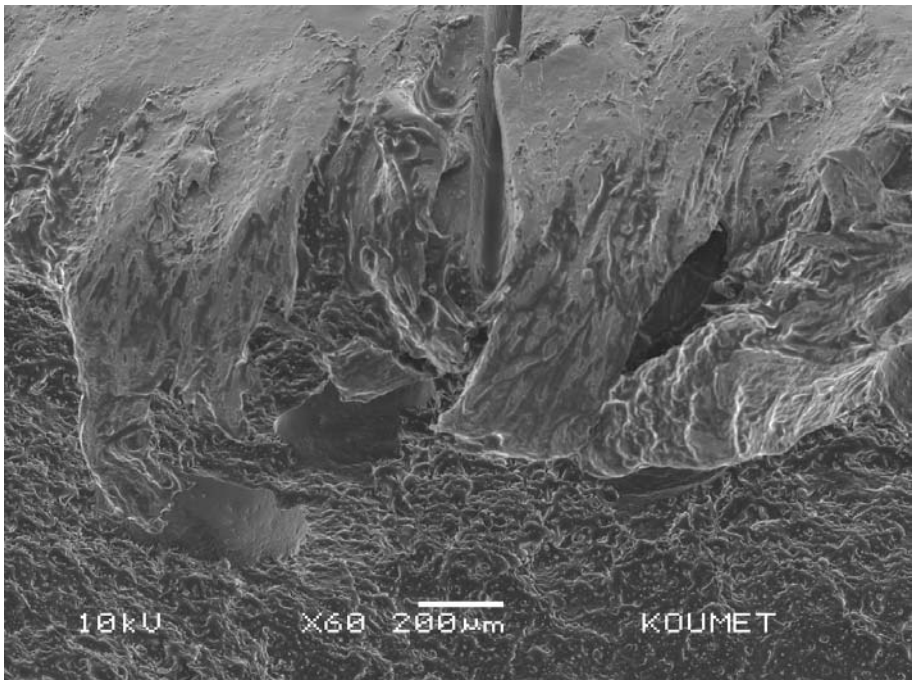
Kompozit bir plastiğin hasarlanma mekanizması içerdiği dolgunun büyüklüğü ve dolgu oranı ile yakından ilgilidir. Bu çalışmada aynı oranda katılan dolguda daha küçük çapta olan dolgu malzemesinin (C-3) ESCR değerini daha fazla düşürdüğü tespit edilmiştir.



Şekil 3.54. ESCR testi sonucunda hasarlanmış 5 µm büyüklüğünde %20 $CaCO_3$ (A-3) dolgulu polietilen numunenin SEM görüntüsü (15x)

Gerilme çatlağı moleküller arası bağların kırılması ile oluşur. Bu moleküller arası çatlaklar birleşir ve hasarı oluşturur. Polimerin içinde kristalin ve amorf bölgeler bulunmaktadır. Kristalin bölgeler daha durgun, amorf bölgeler ise üzerinde gerilme barındırmayacak kadar hareket edebilir konumdadır. Arayüzey atomları ise bu iki enerji seviyesi arasında çekim etkisi altındadır. Yüzey etken madde (Igepal) bu ara yüzey atomlarının gerilme çatlağının ilerlemesi için daha müsait alanlar oluşturur. Kristalin yapının yoğunluğu MFI testi ile değerlendirilebilir. Daha düşük MFI değeri daha uzun moleküllü bir yapı anlamına gelir. Genel kural olarak MFI değeri düşükse ESCR değeri yüksek ESCR değeri yüksekse MFI değerinin düşük olması beklenir (Al-Zubi, 2012). Burada hasar gören iki numune içinde C-3 malzemesinin MFI değeri A-3 malzemesinden yüksektir. Ayrıca en kısa sürede hasarlanan malzeme en yüksek MFI değerine sahip A-2 malzemesidir. Genel kurala uygun olarak dolgulu

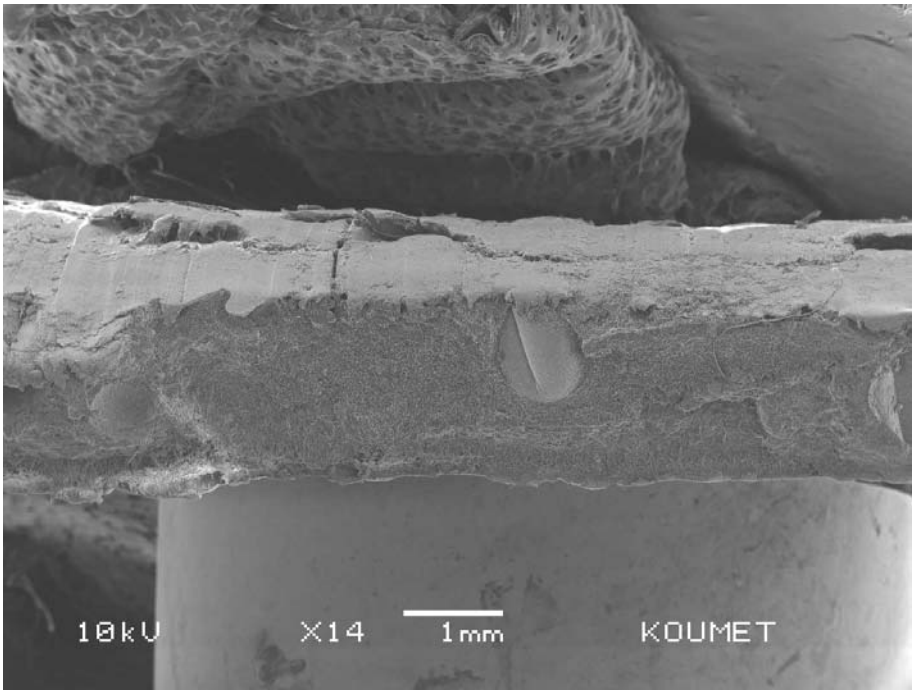
malzemede de ESCR değerinin daha düşük çıkması saf polietilen ile uyum göstermiştir.



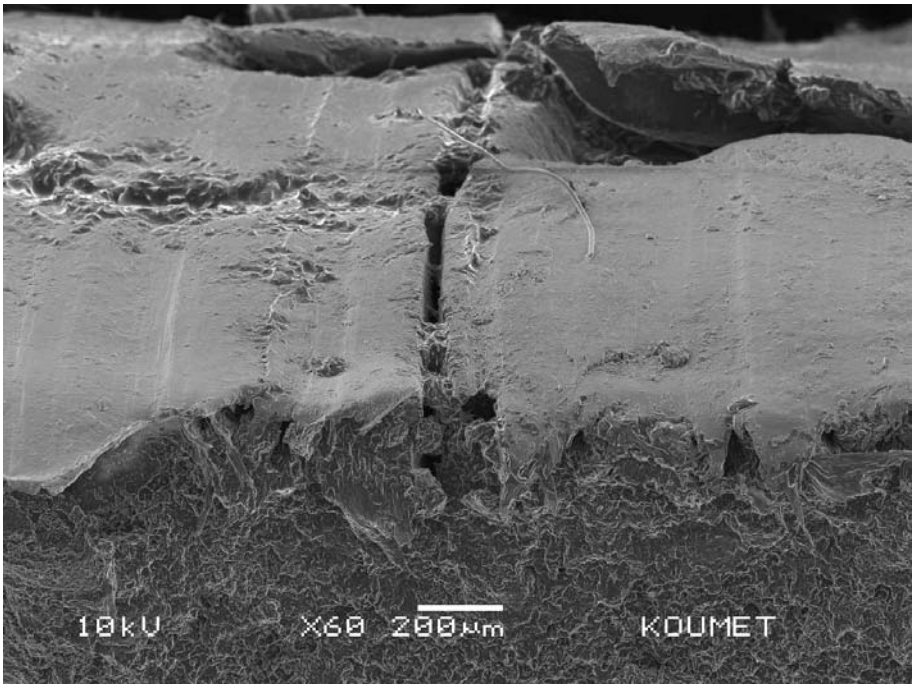
Şekil 3.55. ESCR testi sonucunda hasarlanmış 5 µm büyüklüğünde %20 $CaCO_3$ (A-3)dolgulu polietilen numunenin SEM görüntüsü (60x)

Çevresel gerilme çatlağını etkileyen bir diğer konu ise yoğunluk ve kristallenme oranının etkisidir. Malzeme soğurken eriyiğin içinde pek çok farklı noktada kristallenme başlar ve bu kristal yapı başka bir kristal yapıyla karşılaşana kadar ilerler. Her kristal bölge ara yüzey bölgesi ile çevrili olduğu için bu ara yüzey bölgeleri gerilme çatlağı oluşmasına daha müsaittir (Lustiger, 1983).

Kaynaklı numunelerin kaynak bölgesinden erime akış indeksi testi yapmak mümkün değildir. Bu numunelerin ESCR testi sonuçları incelendiğinde kendi içlerinde çentik darbe dayanımı deney sonuçları ile paralel sonuçlar verdiği görülmüştür. Hasarlanan A-2 numunesinin kaynaksız parçasının darbe dayanımı 5,50 kj/m^2 iken kaynaklı parçanın dayanımı 5,44 kj/m^2 olarak ölçülmüştür. İki numunenin de ESCR zamanı 25 saat olarak ölçülmüştür. Kaynaksız A-3 numunesinin darbe dayanımı kaynaklı A-3 numunesinin darbe dayanımından yaklaşık % 10 daha fazladır. ESCR sonuçlarına göre de kaynaksız numunenin dayanımı diğerine göre daha yüksektir. Benzer durum C-3 numunesi için de geçerlidir. Darbe dayanımı daha yüksek olan kaynaksız



Şekil 3.56. ESCR testi sonucunda hasarlanmış 2,15 µm büyüklüğünde %20 $CaCO_3$ (C-3)dolgulu kaynaklı polietilen numunenin SEM görüntüsü (14x)



Şekil 3.57. ESCR testi sonucunda hasarlanmış 5 µm büyüklüğünde %20 $CaCO_3$ (C-3) dolgulu kaynaklı polietilen numunenin SEM görüntüsü (60x)

numunenin ESCR dayanımı da daha yüksektir. Ancak değerler arasında oransal bir ilişki bulunmamaktadır. Şekil 3.54 ve Şekil 3.55'te kaynaksız A-3 numunesinin kırılma yüzeyi görülmektedir. Şekil 3.56 ve Şekil 3.57'de ise kaynaklı C-3 numunesinin kırılma yüzeyi görülmektedir. Her iki parça için verilen görüntülerde üstte görülen çentik deneye başlamadan önce açılan çentiktir. Yine her iki numunede de iç boşluklar gözlemlenmektedir. Kaynaklı parça yüzeyi kaynaksıza göre daha gevrek bir kırılma yüzeyi göstermektedir

.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Sonuçlar

Doğalgaz ve içme suyu hatlarında yaygın olarak kullanılan polietilen PE100 hammaddesinin içine dünyada PVC esaslı borularda ve basınçsız borularda yaygın olarak kullanılan kalsiyum karbonat dolgu maddesi katılmasının ürün özelliklerine etkisinin incelendiği bu çalışmada basınçlı borulara uygulanan testler ve hammadde testleri yapılarak dolgunun ürüne olan etkisi incelenmiştir. Yavaş çatlak ilerlemesi tayin metotlarından biri olan ESCR test metodunun ekstrüzyonla imal edilmiş kompozit numunelerde gerçekleştirilebilirliği ve uygunluğu incelenmiştir.

PE100 hammaddesi ve 3 farklı partikül boyutunda ve 3 farklı oranda kalsiyum karbonat malzeme ile ekstrüderde harmanlanmış ve daha sonra ikinci bir ekstrüder vasıtasıyla SDR 11 sınıfı boru imal edilmiştir. Üretilen borular yavaş çatlak ilerlemesi testlerinin en yaygınlarından olan su içinde su iç basınç testine tabii tutulmuştur. Bölüm 3.1'deki iç basınç testi sonuçlarında 80°C sıcaklıkta 5,4 MPa çevresel gerilme altında yapılan testlerde saf PE100 malzemeden imal edilen borunun ilgili standardın izin verdiği sürenin 3 kat üzerinde bir sürede hasarlanmadığı görülmekle beraber tüm dolgulu boruların bu sürenin ellide biri ile binde biri arasında bir zaman diliminde hasarlandığı görülmüştür. Kırılma yüzeylerinde çıplak göz, mikroskop ve SEM ile yapılan incelemelerde sünek kırılma hasarı ile gevrek kırılma hasarının birlikte görüldüğü tespit edilmiştir. Dolgu malzemesinin polimer matris içerisinde çekirdeklenmeye sebep olduğu uzayan lifler arasında çentik etkisi yaratarak gerilme yığılmasına sebep olduğu ve borunun dayanımı düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca yine dolgu malzemesinin boru malzemesini yekpare plastik şekil değişimini engellediği ve tabakaların ayrılmasına sebep olduğu görülmüştür.

Bölüm 3.2'de çekme testi sonuçları grafiklerle ifade edilen alın kaynağı metodu kullanılarak yapılan birleştirmelerde boruların kaynak bölgesinden ya da kaynaktan

etkilenen bölgeden (HAZ) hasar görmediği tespit edilmiştir. Bu durumda mineral dolgu maddelerinin kaynak üzerinde kayda değer olumsuz herhangi bir etki yapmadığı sonucuna varılmıştır. Mineral dolgular ile polietilen matris arasında güçlü bir yapışma sağlanabilirse birleştirme metodu olarak alın kaynağı kullanılmasının mevcut mukavemeti biraz daha iyileştireceği düşünülmektedir.

Hammadde özelliklerinden en sık kullanılan akma mukavemeti kıyaslaması için hem enjeksiyon hem de boru üstünden çekme numuneleri çıkartılarak çekme testleri yapılmıştır. Bu testler sonucunda enjeksiyonla üretilen PE100 numuneler için hacimce %20 dolgu oranına kadar dolgu oranı arttıkça elastisite modülünün de arttığı aynı zamanda küçülen ortalama tanecik boyutu ile yine elastisite modülünün dolayısıyla rijitliğin de arttığı tespit edilmiştir.

Aksine sonuçlar literatürde mevcut olmasına karşın (Misra ve diğ., 2004, Tanniru ve Misra, 2005) bu çalışmada enjeksiyonla imal edilen saf malzemenin akma gerilmesinin dolgulu malzemeye göre daha yüksek olduğu dolgulu malzemeler arasında kıyaslama yapıldığında artan parçacık yüzdesi ile akma gerilmesinin düştüğü, küçülen ortalama tanecik çapıyla ise akma gerilmesinin arttığı belirlenmiştir.

Kaynak bölgesinden çentik açılıp zayıflatılarak çekme testine tabi tutulan numunelerden biri hariç (A-2) diğer numunelerin sünek kopma göstermesi mineral dolgulu malzemelerde alın kaynağının kullanılabileceğini göstermiştir. Kesilerek hazırlanan numunelerde ve boru dış yüzeyinden belli olmamasına rağmen kaynaklı numunelerin kopma yüzeyinden ekstrüzyon ile üretim esnasında numuneler içinde yer yer 1mm'ye yaklaşan boşluklar olduğu tespit edilmiştir. Bu boşlukların yüzey alanını azalttığı, ortalama gerilmenin düşük çıkmasına sebep olduğu belirlenmekle beraber bazı numunelerde kaynak bölgesinde bu boşluklar kapanarak yüzey alanın artmasına sebep olduğu bu yüzden bazı numunelerde kaynaklı bağlantının kaynaksız numuneden daha yüksek akma gerilmesine sebep olduğu görülmüştür.

Yapılan tüm çekme testleri sonucunda ekstrüzyonla hazırlanmış numunelerin katkılı ve katkısız enjeksiyonla hazırlanmış numuneden daha düşük akma gerilmesi ve daha düşük kopma uzaması gösterdikleri görülmüştür. Boru üzerinden kesme kalıbı ile çıkartılan çekme numunelerinde ise hasarın kaynak bölgesi dışında oluştuğu,

kaynaklı bölgede hasar oluşmadığı görülmüştür. Bu sonuçlardan hareketle, ekstrüzyon ve enjeksiyon numuneleri arasındaki akma gerilme değerleri farklılıkları malzemenin muhakkak kullanılacağı şartlarda test edilmesi gerekliliğini bir kez daha ortaya çıkarmıştır

Sonuçları Bölüm 3.3'te gösterilen kaynaklı ve kaynaksız numunelere yapılan çentik darbe deneylerinde 5 μm boyuttaki dolgunun çentik darbe dayanımını düşürdüğü ancak daha ufak çaptaki dolguların çatlak direncini arttırdığı tespit edilmiştir. Küçük boyuttaki dolguların parça içinde süreksizlik oluşturmak yerine yönlendirmeyi kolaylaştırıcı etki yaptığı, birbirinden bağımsız olarak uzayan ve sırayla plastik şekil değiştirme bölgesine giren malzemenin kopana kadar daha fazla enerji absorbe ettiği ve bu durumun darbe dayanımını arttırıcı etki yaptığı düşünülmektedir. Dolgu malzemesinin yavaş çatlak direncine karşı dayanımı düşürmesine rağmen tokluk değerini arttırdığı tespit edilmiştir. Bu durumun dış darbe, düşme gibi etkilerle tetiklenebilecek hızlı çatlak ilerlemesini azaltabileceği tahmin edilmektedir.

Polimer zincirlerinin kalsiyum karbonat moleküllerinin etrafını sarmaya çalışması sonucu kristal yapının bozularak düzensizlik ortaya çıkardığı, bu durumun özellikle akıcılığın artması istenen durumlarda faydalı olarak kullanılabileceği ancak bu oranın artması ile normalde erimeyen ve akıcı olmayan minerallerin birbiri ile etkileşime girebileceği bu durumun da yine akıcılığı azaltıcı yönde etki edeceği ortaya konmuştur.

Bölüm 3.5'te polimerin artan sıcaklıkla ısıl direnç davranışını gösteren Vicat yumuşama sıcaklığı deneyi sonuçlarında dolgunun olumlu değil olumsuz etki gösterdiği belirlenmiştir.

Polimerlerin termal özelliklerini ve kaynaklı birleştirmenin bu özellikleri değiştirip değiştirmeyeceği DSC testi ile incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda imalat esnasında daha yavaş soğuyan boru iç yüzeyinin kristallenme oranının daha hızlı soğuyan dış yüzeye göre daha yüksek olduğu erime entalpisinin de kristallenme oranı ile paralel özellik gösterdiği görülmüştür. Kaynak bölgesinin kristallenme oranının kaynaksız bölgeye göre daha düşük olması bu bölgenin çentik darbe dayanımının da neden düşük olduğunu açıklamaktadır.

Boru üstünden boru iç yüzeyine mümkün olduğunca yakın çıkartılan bimodal PE100 ESCR test numunelerinde 20.000 saate kadar süren testlerde hasar görülmediği, kalsiyum karbonat katkılı kompozitlerde ise %20 dolgulu numunelerde hasara rastlandığı belirlenmiştir. Hasarlanan numunelerin kendi içinde çentik darbe dayanımları ile paralel sonuç verdiği, daha düşük dayanımlı kaynaklı numunelerin ESCR dayanımlarının da düşük olduğu tespit edilmiştir. Yüzey incelemesiyle de kaynaklı numunelerin kaynaksız numunelere göre daha gevrek kırılma yüzey gösterdiği ortaya konmuştur.

Orta ve düşük yoğunluklu polietilen malzeme için kullanışlı ve tatminkâr sonuçlar veren Bell test olarak bilinen ESCR testi PE100 hammadde için yapıldığında numunelerde standardın istediği sürelerde hasar oluşmadığı; kalsiyum karbonat dolgulu malzemelerde de benzer şekilde standardın istediği sürede hasar oluşmadığı görülmüştür. Ancak iç basınç testlerinde dolgusuz polietilen malzemenin dolgulu polietilen malzemeye göre dayanımının çok düşük çıkması ESCR testinin güvenilirliğinin sorgulanmasına sebep olmuştur. ASTM-D 1693 Eğilmiş dar parça testinin yavaş çatlak ilerlemesi kontrolü için iç basınç testine alternatif olarak kullanılmaması gerektiği görülmüştür. Kaynaklı numuneler için ESCR testi literatürde daha önce rastlanmamış bir uygulamadır. İç basınç testlerinde kaynaklı bölgede hasar oluşmamışken ESCR testlerinde kaynaklı numuneler daha önce hasar görmüştür.

Mekanik ve fiziksel özelliklerin incelenmesi ve ürün maliyetinin azaltılması ile ilgili yapılan bu çalışmada PE100 katkılı borular ile kalsiyum karbonat dolgu malzemesi farklı parçacık büyüklüğü ve farklı oranlarda karıştırılmış olup ürün hammadde maliyeti Genel Kısımlarda ifade edilmişti. Basınçlı borunun her ne kadar çentik darbe dayanımı özelliği iyileştirilmiş gibi görünse bile kullanım alanı olan sıvı veya gaz nakli için gerekli olan iç basınca mukavemet değerleri dolgusuz malzeme ile karşılaştırıldığında ellide biri ile binde biri arasında daha düşük bulunmuştur. Boru sektörünün PE125 ve PE100 RC (Resistant to cracking – çatlağa dayanıklı) borulara yöneldiği bir dönemde daha düşük dayanımlı bir boru teknolojik gelişmenin özüne ters düşmektedir. Daha düşük dayanımlı hammadde yerine dayanımı yüksek ancak daha ince et kalınlığına sahip (SDR değeri yüksek) boru üretimi tercih edilmektedir.

Bu yüzden polimer ile dolgunun karıştırılması için gerekli ekstrüderin enerji ve işçilik maliyeti hesaplanmamıştır.

PE borularda dolgunun kullanılması ile birlikte ESCR değerinde belirgin düşmeler tespit edildiği gerçeğinden yola çıkılarak, basınçsız olarak tanımlanan borular da iç basınca bağlı herhangi bir gerilme olmamakla birlikte boruların toprak altında kullanılmasından dolayı; toprak ve üzerindeki trafik gibi muhtemelen diğer yüklerden dolayı boru kesitinde oluşacak olan ovalleşme ve buna bağlı olarak ortaya çıkacak olan eğilme gerilmeleri de zamanla boruda ESCR çatlaklarına neden olup basınçsız boruların ömrünü önemli oranda kısaltma riskini de ortaya çıkaracaktır. Henüz basınçsız borular konusunda geçerlilikte olan ilgili ürün standartlarında hammaddede herhangi bir minimum ESCR değeri bulunmamakla birlikte önümüzdeki yıllarda bu standartlarda yapılacak olan revizyonlarda ESCR noktasında bir minimum değerin isteneceği beklenmektedir.

4.2. Öneriler

PE100 polietilen boru malzemesinin kalsiyum karbonat ile takviyelendirilmesi amacıyla yapılan bu çalışmada temel olarak yüzeyi kaplanmamış dolgu kullanılmıştır. Devam niteliğinde bir çalışmaya başlanmadan önce stearik asit veya farklı yüzey kaplama metotları denenebilir. Matris ile dolgu malzemesinin arayüzey yapışmasının daha iyi sağlanabilmesi durumunda kalsiyum karbonatın dolgudan ziyade takviye edici özelliği ortaya çıkabilir.

Çalışmada termal özelliklerin tayini için kullanılan DSC analizi ile karşılaştırmak amacı ile FTIR ve WAXS analizleri ile kristallik oranının ve lamel kalınlığı ölçümü yapılabilir.

15000 saatlik ESCR testleri 50°C'de %10 Igepal çözeltisinde yapılmıştır. %100 Igepal çözeltisi kullanılarak farklı bir karşılaştırmaya gidilebilir. FNCT (Full notch crack test-tam çentikli çatlak testi) gibi ESCR test metotları denenebilir veya yeni metot geliştirilmeye çalışılabilir.

ESCR testleri polietilen ile kalsiyum karbonat ekstrüderde karıştırıldıktan sonra sıcak preste şekillendirilmiş malzeme için yapılabilir. Üretim yöntemlerinin yavaş çatlak ilerlemesine etkisi incelenebilir.

Bu çalışmadan elde edilen deneysel sonuçlar ve malzeme davranışları matematiksel model geliştirildikten sonra bir sonlu elemanlar yazılımına eklenerek analizler yapılabilir.

Uygun bir ESCR test yöntemi belirlendikten sonra, PE 100 boruların hidrostatik basınç performansları ile ESCR değerleri arasında bir korelasyon önerilebilir.

KAYNAKLAR

Andersen B., Investigations on environmental stress cracking resistance of LDPE/EVA blends,. Erlangung des Akademischen Grades, Dr. Ing,, Mathematisch-Naturwirschaftlich Technischen Fakultät der Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 2004.

Al-Saidi L. F., Mortensen K., Almdal K., Environmental stress cracking resistance. behaviour of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence of stress at constant strains, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **82**, 451-461.

Al-Zubi R., Strong B.A., Lampson M., Understanding environmental stress crack resistance (ESCR) in rotomolded polyethylene tanks, http://www.polyprocessing.com/technical-resources/technical-bulletins/ (Ziyaret tarihi: 29/11/2012).

Ali I., Elleithy R., Toughness of HDPE/$CaCO_3$ microcomposites prepared from masterbatch by melt blend method, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **122**, 3303-3315.

APME Report, Plastics at work for a sustainable future, *Association of Plastic Manufacturers in Europe*, 2000.

Argon A. S., Cohen R. E., Toughenability of polymers, *Polymer*, 2003, **44**(19), Pages 6013-6032.

Askeland D. R., *The science and engineering of materials*, PWS Publishing Company, Toronto, 1994.

ASTM D 1238 – 10 , Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer, *American Society for Testing of Materials*, 2012.

ASTM D 1248-12, Standard specification for polyethylene plastics extrusion materials for wire and cable, *American Society for Testing of Materials*, 2012.

ASTM D 1693-12, Standard test method for environmental stress-cracking of ethylene plastics, *American Society for Testing of Materials*, 2012.

ASTM F1473-11, Standard test method for notch tensile test to measure ressitance to slow crack growth of polyethylene pipes and resins, *American Society for Testing of Materials*, 2011.

Bakar A. A., Rosli N. N. M., Effect of nano-precipitated calcium carbonate on mechanical properties of PVC-U/acrylic blend, *Jurnal Teknologi*, 2006, **45**, 88-93.

Balkan O., Demirer H., Ezeşir A., Yıldırım H., Effects of welding procedures on mechanical and morphological properties of hot gas butt welded PE,PP and PVC sheets, *Polymer Engineering and Science*, 2008, **48**, 732-746.

Belloir P., Suys G., Brusselle A., Trends in PE pressure market in europe, *XIV PP. Conference*, Budapest, 22-24 September 2008.

Benatar A., Bonten C., Grewell D., *Welding, plastic pocket power series*, Hanser Verlag, Cincinati, 2001.

Brockmann W., Geiß P. L., Klingen J., Schröder B., F*ront matter, in adhesive bonding: materials, applications and technology,* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2009.

BS EN ISO 179-1 Plastics – Determination of Charpy Impact Properties, *British Standard*, 2001.

Cheng J. J., Mechanical and chemical properties of high density polyethylene: effects of microstructure on creep characteristics, PhD Thesis, University of Waterloo, Canada, 2008.

Ezdeşir A., Erbay E., Taşkıran İ., Yağcı M. A., Cöbek M., Bilgiç T., *Polimerler I*, PAGEV Yayınları, İstanbul 1999.

Fasce L., Cisilino A., Frontini P., Marzczis B., Czigany T., Failure characterization of polypropylene block coplymer welded joints, *Polymer Engineering and Science*, 2007, **47**, 1062-1069.

Fındık E., Talk mineral dolgu maddesi ile polipropilen blok kopolimer boruların kısa süreli iç basınç performans özelliklerinin optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006, 259409.

Gao Z., Tsou A. H., Mechanical properties of polymers containing fillers, *Journal of Polymers, Part B: Polymer Physics*, 1999, **37**(2),155-177.

Ghanbari-Siahkali A., Kingshott P., Breiby D. W., Arleth L., Kjellander C. K., Almdal, K., Investigating the role of anionic surfactant and polymer morphology on the environmental stress cracking (ESC) of high-density polyethylene, *Polymer Degradation and Stability,* 2005, **89**, 442-453.

Ghosh, P., *Adhesives and Coatings Technology*, McGraw-Hill Education, New York, 2008.

Gonzalez J., Albano C., Ichazo M., Diaz B., Effects of coupling agents on mechanical and morphological behavior of the PP/HDPE blend with two different of $CaCO_3$, *European Polymer Journal*, 2002, **38**, 2465-2475.

Greig J. M., Leevers P. S., Yayla P., Rapid crack propagation in pressurized plastic pipe, part i: full scale and small scale RCP testing, *Engineering Fracture Mechanics*,1992, **42(**4), 663-676.

Grewell D. A., Benatar A., Park J. B., *Plastics and Composites Welding Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 2003.

Grewell D. A., Benatar A., Welding of plastics: Fundamentals and new developments, *International Polymer Processing XXII*, Munich, 2007.

Guerrica-Echevarria G., Eguiazabal J. I., Nazabal J., Influence of molfüng conditions and talc content on the porperties of polypropylene composites, *European Polymer Journal*, 1998, **34**(8), 1212-1219.

Hausen J., Chemie und chemiebedarf auf der Deutschen Industrie-Messe Hannover 1955, *Chemie-Ingenieur-Technik*, 1955, **27**, 410 – 433.

Habenicht G., *Front matter, in applied adhesive bonding: a practical guide for flawless results*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2008.

Hessel J., Restlebensdauer von Rohren aus Hostalen GM5010 nach einer Betriebszeit von 41 Jahren, Bericht Nr. R05 04 1071 *der Hessel Ingenieurtechnik GmbH*, 2006.

Howard J. B., A review of stress cracking in polyethylene, *SPE Journal*, 1959, **15**, 397-412.

ISO 1133 Plastics - Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and melt volume-flow rate (MVR) of the thermoplastics, *ISO*, Switzerland, 1997.

ISO 13477 Thermoplastics pipes for the conveyance of fluids -- Determination of resistance to rapid crack propagation (RCP) -- Small-scale steady-state test (S4 test), *ISO*, Switzerland, 2008.

ISO 13478 Thermoplastics pipes for the conveyance of fluids -- Determination of resistance to rapid crack propagation (RCP) -- Full-scale test (FST), *ISO*, Switzerland, 2007.

ISO 13479 Polyolefin pipes for the conveyance of fluids -- Determination of resistance to crack propagation -- Test method for slow crack growth on notched pipes, *ISO*, Switzerland, 2009.

ISO 15494 Plastics piping systems for industrial applications — Polybutene (PB),polyethylene (PE) and polypropylene(PP) — Specifications for components and the system — Metric series, *ISO*, Switzerland, 2003.

Kanbur Y., Conductive polymer nanocomposites of polypropylene and organic field effect transistors with polyethylene gate dielectric, PhD Thesis, METU, 2011.

Keskingöz S., Polietilen malzemelerin mekanik özellikleri üzerine dolgu maddelerinin etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, 2010.

Kılavuz İ., Yayla P., 50 yıllık servis ömrünü dolduran yüksek yoğunluklu polietilen borular ve bimodal HDPE boru malzemelerinde son gelişmeler, *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, 2010, **109-110**, 114-122.

Krumme A., Lehtinen A., Viikna A., Crystallisation behaviour of high density polyethylene blends with bimodal molar mass distribution non-isothermal crystallization, *European Polymer Journal*, 2004, **40**, 359-369.

Kultural S. E., Eryürek I. B., Fatigue behaviour of calcium carbonate filled polypropylene under high frequency loading, *Materials & Design*, 2007, **28,** 816-823.

Lazzeri A., Bucknall C. B., Recent developments in the modelling of dilatational yielding. toughening plastics, *Advances In Modelling And Experiments, Symposium Series 759*, Washington DC, 4-6 October, 2000.

Lazzeri A., Zebarjad S. M., Pracella M., Cavalier K., Rosa R., Filler toughening of plastics. Part I – The effect of surface interactions on physico-mechanical properties and rheological behaviour of ultrafine $CaCO_3$ /HDPE nanocomposites, *Polymer*, 2005, **46**, 827-844.

Laurent E., Long-term performance of butt-welded thick pipes and properties of super-sag-resistant PE100 material , *XIV PP. Conference*, Budapest, 22^{nd}-24^{th} September 2008.

Leskovics K., Kollar M., Barzcy P., A ,Study of structure and mechanical properties of welded joints in polyethylene pipes, *Materials Science and Engineering A*, 2006 **419**, 138-143.

Lincoln B., Gomes K. J., Braden J. F., *Mechanical Fastening of Plastics: An Engineering Handbook*, CRS Press, New York, 1984.

Lippits D. R., Rastogi S., Höhne G. W. H., Mezari B., Magusin P. C. M. M., Heterogeneous distribution of entanglements in the polymer melt and its influence on crystallization, *Macromolecules*, 2007, **40(**4), 1004-1010.

Lu Y., Ma P. P., Wu S. S., Jian S., Studies on fast functionalization of HDPE by ultraviolet irridation and functionalized HDPE/$CaCO_3$ Composites, *Polymer Bulleting*, 2012, **68**, 2089-2096.

Lustiger A., The molecular mechanism of slow crack growth in polyethylene, *Proceedings of the Eighth Plastic Fuel Gas Pipe Symposium*, Columbus, 12-14 March 1983.

Lustiger A., Understanding environmental stres cracking in polyethylene, *Medical Plastics and Biomaterials Magazine*, 1996, **2,** 14-18.

Marisa C. G. R., Antonio H. M. F. T. S., Fernanda M. B. C., Ana Lucia N. S., Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design, *Polymer Testing*, 2005, **24**, 1049-1053.

Marczis B., Czigany T., Interrelationship between welding parameters of hot gas welded polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, 2006, **46,** 1173-1181.

Mathot V. B., *Calorimetry and thermal analysis of polymers*, Hanser Publishers, New York, 1993.

Misra R. D. K., Nerikar P., Bertrand K., Murphy D., Some aspects of surface deformation and fracture of 5-20% calcium carbonate-reinforced polyethylene composites, *Materials Science and Engineering A*, 2004, **384**, 284-298.

Moalli J., *Plastics failure analysis and prevention*, Plastics Design Library, New York, 2001.

Muratoğlu O. K., Argon A. S., Cohen R. E., Toughening mechanism of rubber modified polyamides, *Polymer*,1995, **36**(5), 921-930.

Oliviera M. J., Bernardo C. A., Hemsley D. A., Morphology and mechanical behaviour of polypropylene hot plate welds, *Polymer Engineering and Science*, 2001, **41**, 1913-1922.

Plastic Design Laboratory, *Handbook of Plastics Joining, A Practical Guide*, William Andrew Inc., Washington DC, 1997.

Plastic Piping Handbook, e-book, www.plasticpipe.org (Son ziyaret tarihi: 12/10/2011).

Pedro B. M. A., Monteiro E. E. C., Dweck J., PVC and agalmatolite composite characterization, *Polymer Testing*, 2001, **20**, 269-273.

Petrie, E., *Handbook of adhesives and sealants*, Mc Graw-Hill Companies, New York, 2007.

Rocha M. C. G., Silva A. H. M. F. T., Coutinho F. M. B., Silva, A. L. N., Study of composites based on polypropylene and calcium carbonate by experimental design, *Polymer Testing*, 2005, **24**, 1049-1053.

Rotheiser J., J*oining of plastics: handbook for designers and engineers*, Hanser Publishing, Munich, 2009.

Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2005.

Sahnoune, F., Lopez-cuesta J. M., Crespy A., Effect of elastomer interfacial agents on tensile and impact properties of $CaCO_3$ filled HDPE, *Journal of Materials Science,* 1999*,* **34**, 535-544.

Sancaktar E., Walker E., Effects of calcium carbonate, talc, mica, and glass- fiber fillers on the ultrasonic weld strength of polypropylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **94**, 1986-1998.

Savaşçı Ö. T., Uyanık N., Akovalı G., *Anahatlari ile plastikler ve plastik teknolojisi*, PAGEV Yayınları, İstanbul, 2002.

Sahebian S., Zebarjad S. M., Khaki J. V., Sajjadi S. A., The effect of nano-sized calcium carbonate on thermodynamic parameters of HDPE, *Journal of Materials Processing Technology*,2009, **209**, 1310 -1317.

Schawe J., Riesen R., Widmann J., Schubnel U., Jörimann U., *Interpretation of DSC Curves in Polymer Analysis*, Toledo, 2000.

Schulte U., A vision becomes true – 50 years of pipes made from high density polyethylene, *XIII PP. Conference*, Washington DC, 15-16 October 2006.

Smith W. F., Çev. Kınıkoğlu N.G., *Malzeme bilimi ve mühendisliği*, Literatür Yayıncılık, 2001.

Sperling L. H., *Introduction to physical polymer science,* Wiley Interscience, New Jersey, 2006.

Stuart B., *Polymer analysis*, John Wiley & Sons Ltd, Queensland, 2002.

Tanniru M., Misra R. D. K., *On enhanced impact strength of calcium carbonate-reinforced high-density polyethylene composites,* Materials Science and Engineering, 2005, **A405**, 178-193.

Thio Y. S., Argon A. S., Cohen R. E., Weinberg M., Toughening of isotactic polypropylene with $CACO_3$ particles, *Polymer*,2002, **43**, 3661-3674.

Tjong S. C., Li R. K. Y., Cheung T., Mechanical behaviour of $CaCO_3$ particulate filled β-crystalline phase polypropylene composites, *Polymer Engineering and Science*, 1997, **37**(1), 35-46.

de Traglia Amancio-Filho S., Abibe A. B., Dos Santos J. F., Joining: mechanical fastening of polymers, composites, and polymer–metal hybrid structures, *Wiley Encyclopedia of Composites* , 2012, **1**, 1–11.

TS EN ISO 1167-1 Plastik boru sistemleri – Termoplastik borular – Sabit sicaklikta iç basinca mukavemetin tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, 2006.

TS 418-2- ISO 12201-2 Plastik boru sistemleri - içme ve kullanma suyu için - polietilenden (PE) - Bölüm 2: Borular, *Türk Standartları Enstitüsü*, 2005.

TS EN 921 Plastik boru sistemleri – Termoplastik borular – Sabit sicaklikta iç basinca mukavemetin tayini, *Türk Standartları Enstitüsü*, 1997.

TS ISO 11414 Plastik borular ve ekleme parçalari – Polietilen (PE) boru/boru veya boru/ekleme parçasi deney sistemlerinin alin kaynaği ile hazirlanmasi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Mart 1999.

TS ISO 13953 Borular ve ekleme parçalari – Polietilen (PE) – Alın kaynakli bir bağlantidan alinan deney parçalarinin çekme mukavemetinin ve hasar tipinin belirlenmesi, *Türk Standartları Enstitüsü*, Ocak 2005.

Uluceviz M., Erdoğdu M., Boğaz Geçiş Hattıyla Melen Suyu Boğaz Geçişi, www. firat.com.tr (Ziyaret tarihi: 19.12.2008).

URL-1: http://www.chem.uky.edu/research/lynn/pdfs/polymers.pdf, (Ziyaret Tarihi: 11/06/2012).

URL-2:http://www.borealisgroup.com/e-services/datasheet/results/download/?main= &sub =&brand=BorSafe%20HE3494-LS&reportType=1&specificationId=37131 &country=TR (Ziyaret Tarihi: 04/02/2008).

URL-3:http://www.egeplast.de, (Ziyaret Tarihi: 11/04/2008).

URL-4: http://www.imerys-perfmins.com/pdf/PFME_Mineral0003_Carbonate_Bro chure _ FINAL_A4.pdf (Ziyaret Tarihi: 11/04/2012).

URL-5: http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/542334?lang=en& region=TR (Ziyaret tarihi: 19/09/2012).

URL-6: http://www.aqr.ee/DsWeb/Lit/Various/APME_SustainableFuture.pdf (Ziyaret tarihi: 25/09/2012).

URL-7: http://plastics.sabic.eu/technical/_en/hdpebottles.htm (Ziyaret tarihi: 25/09/2012).

URL-8: http://www.pe100plus.net (Ziyaret tarihi: 25/10/2011).

URL-9: http://www.pslc.ws/macrog/kidsmac/polyeth.htm (Ziyaret tarihi: 01/12/2012).

van Krevelen D. W., *Properties of polymers*, 3th Edition, Elsevier Scientific Publishing Company, Toronto, 1990.

Walton D., Middle East's largest HDPE pipe project:Borouge 2 sea-water cooling lines, *XIV PP*. Conference Budapest, 22-24 September 2008.

Ward I. M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, , John Wiley and Sons, Chicago, 1971.

Williams J. G., *Fracture mechanics of polymers*, Ellis Harwood Limited, John Wiley and Sons, Chicago, 1987.

Wise R. J., T*hermal welding of polymers*, Abington Publishing, London, 1996.

Wlochowicz A., Eder M., Distribution of lamella thicknesses in isothermally crystallized polypropylene and polyethylene by differential scanning calorimetry, *Polymer*, 1984, **25**(9),1268-1270.

Yayla P., Rapid crack propagation in polyethylene gas pipes, PhD Thesis, Mechanical Engineering Department, Imperial College, University of London, England, 1991.

Yayla P., Leevers P. S., Rapid crack propagation in pressurized plastic pipe, part ii: critical pressures for polyethylene pipe, *Engineering Fracture Mechanics*, 1992, **42**(4), 675-682.

Yayla P., Kılavuz İ., Plastikler sürdürülebilir bir gelecek için iş başında, *PAGEV Plastik Araştırma ve İnceleme Dergisi*, Haziran 2004, **74**, 56-65.

Yayla P., Crack propagation in pressurized pipes, *7. Uluslararası Kırılma Konferansı*, Kocaeli, 5-7 Kasım 2005.

Yayla P., *Kırılma mekaniği*, Çağlayan Kitabevi, İstanbul, 2007.

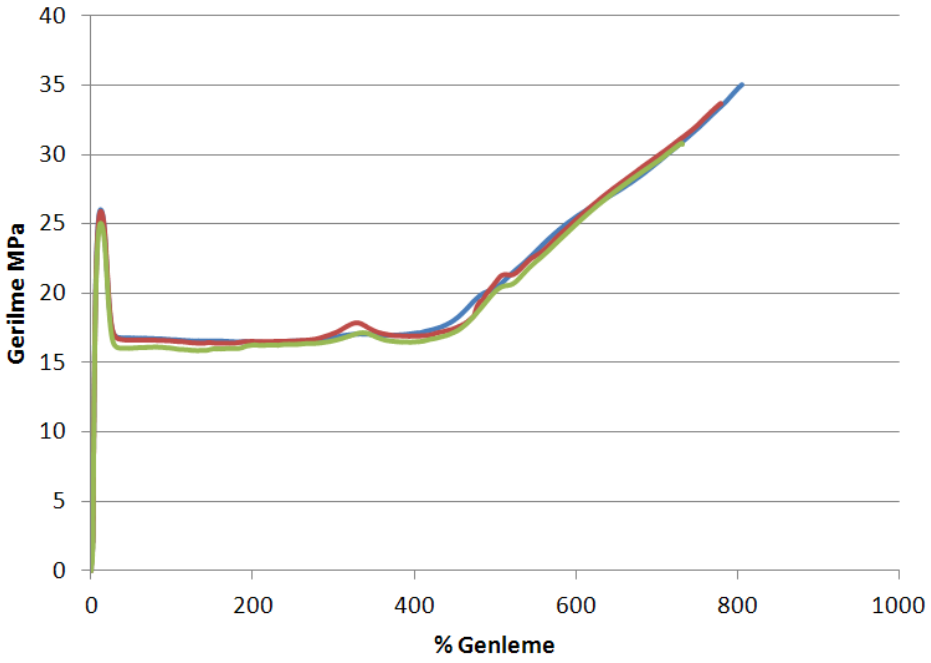
Yuan Q., Yang Y., Chena J., Ramunia V., Misra R. D. K., Bertrandb K. J., The effect of crystallization pressure on macromolecular structure, phase evolution, and fracture resistance of nano-calcium carbonate-reinforced high density polyethylene, *Materials Science and Engineering,* 2010 **A 527**, 6699–6713.

Zhang Q. X., Zhong Z. Y., Xie X. L., Mai Y. W., Crystallization and impact energy of polypropylene /$CaCO_3$ nanocomposites with nonionic modifier, *Polymer*, 2004, **45**, 5985-5994.

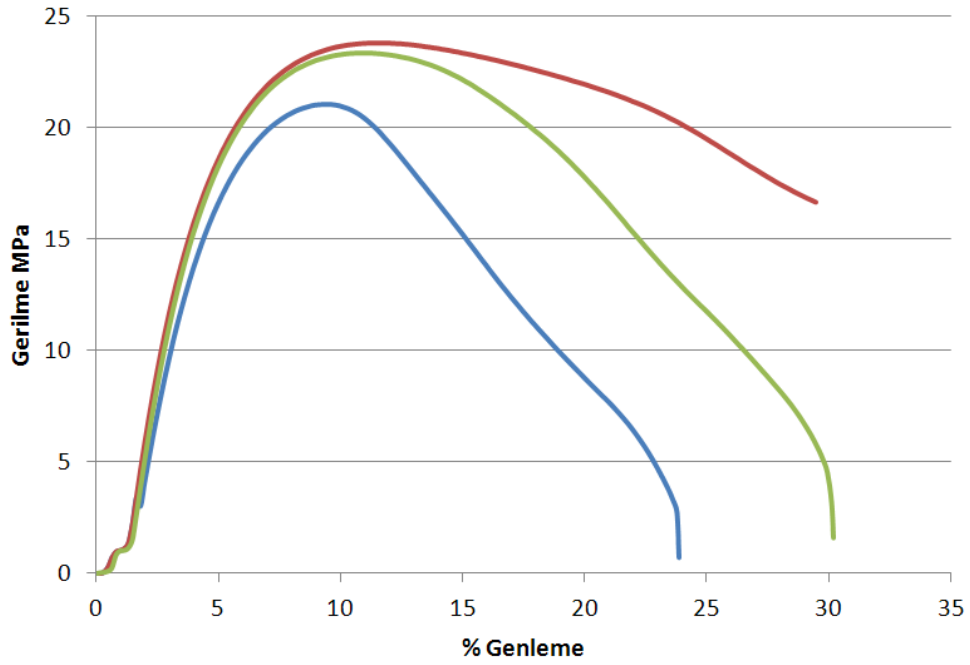
Zuiderduin W. C. J., Westzaan C., Huetink J., Gaymans R. J., Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles, *Polymer,* 2003, **44**(1), 261-275.

EKLER

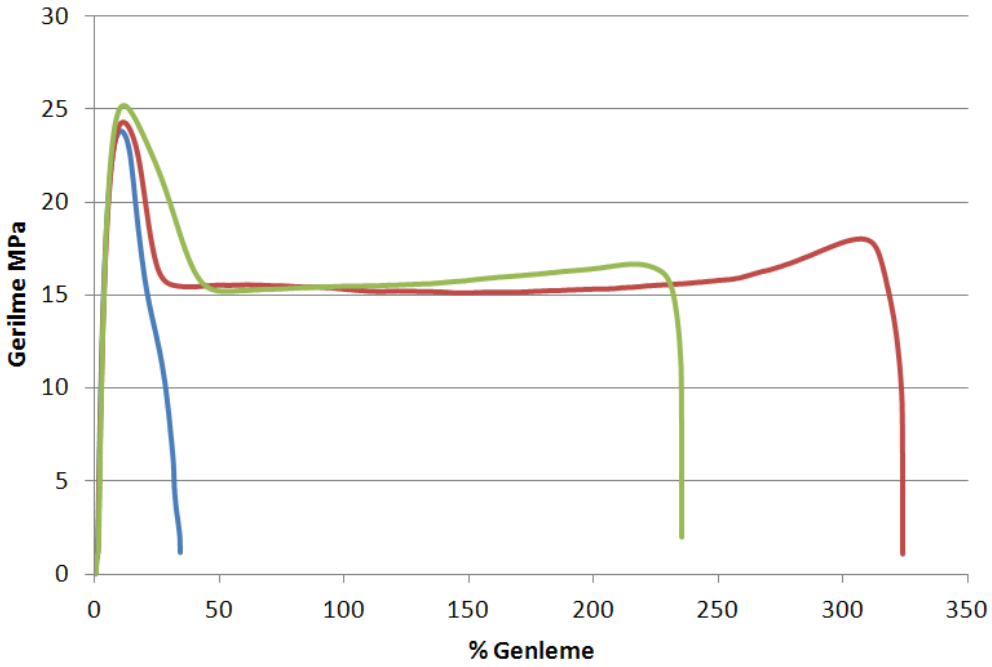
EK A Boru üzerinden kesme kalıbı ile çıkartılan kaynaklı, kaynaksız ve kaynak bölgesi temizlenmiş numunelerin çekme testleri



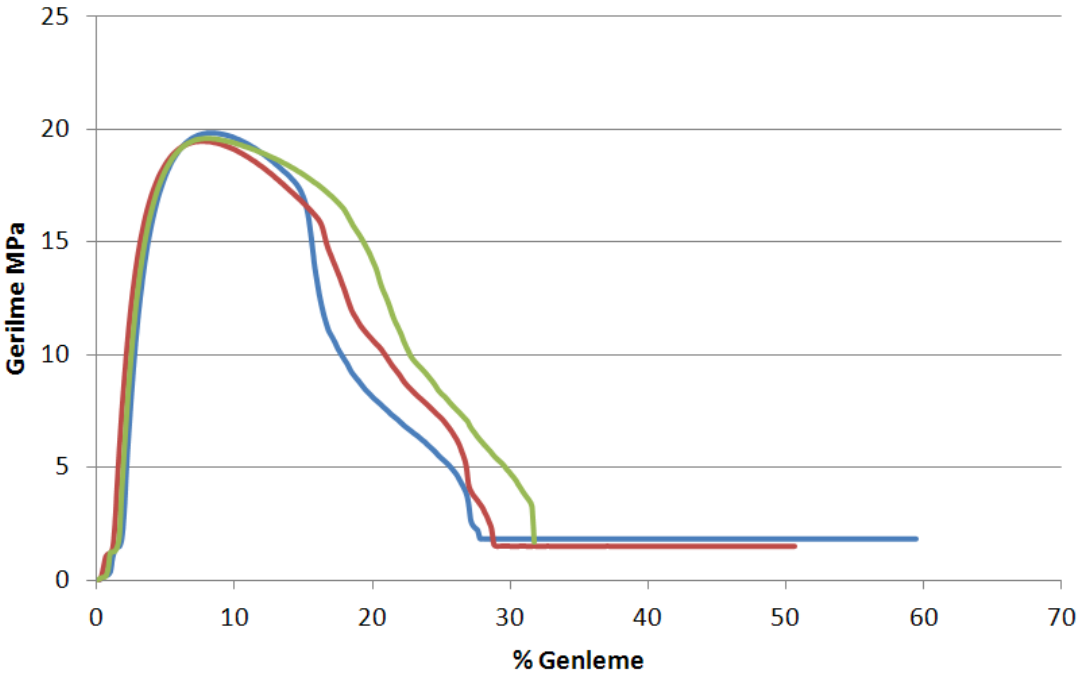
Ek 1. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş kaynaksız Saf PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



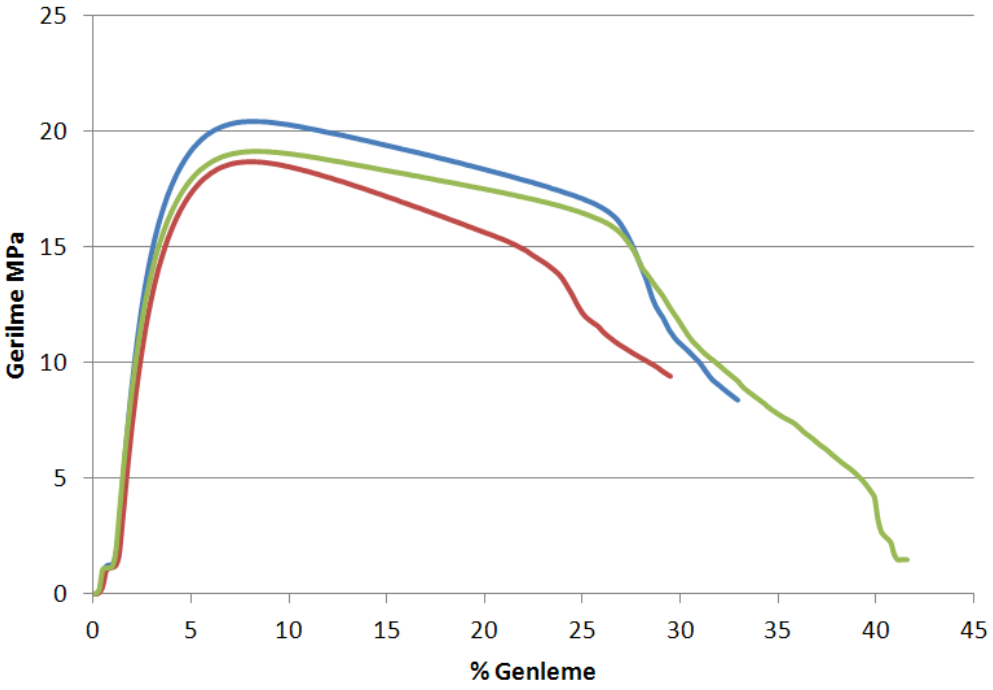
Ek 2. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş kaynaklı Saf PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı



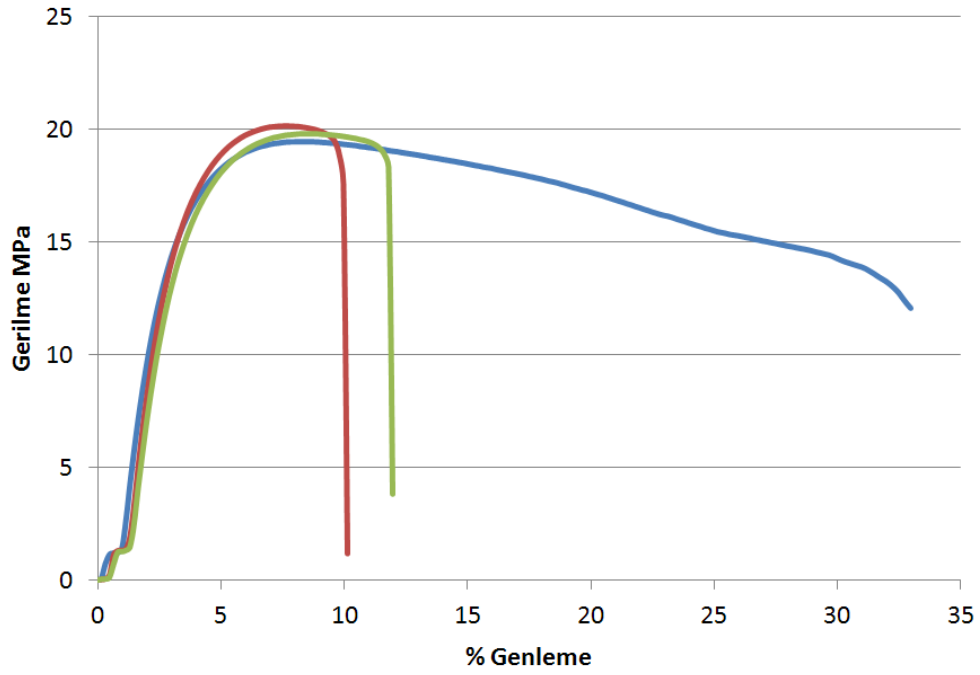
Ek 3. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş kaynak bölgesi düzeltilmiş Saf PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



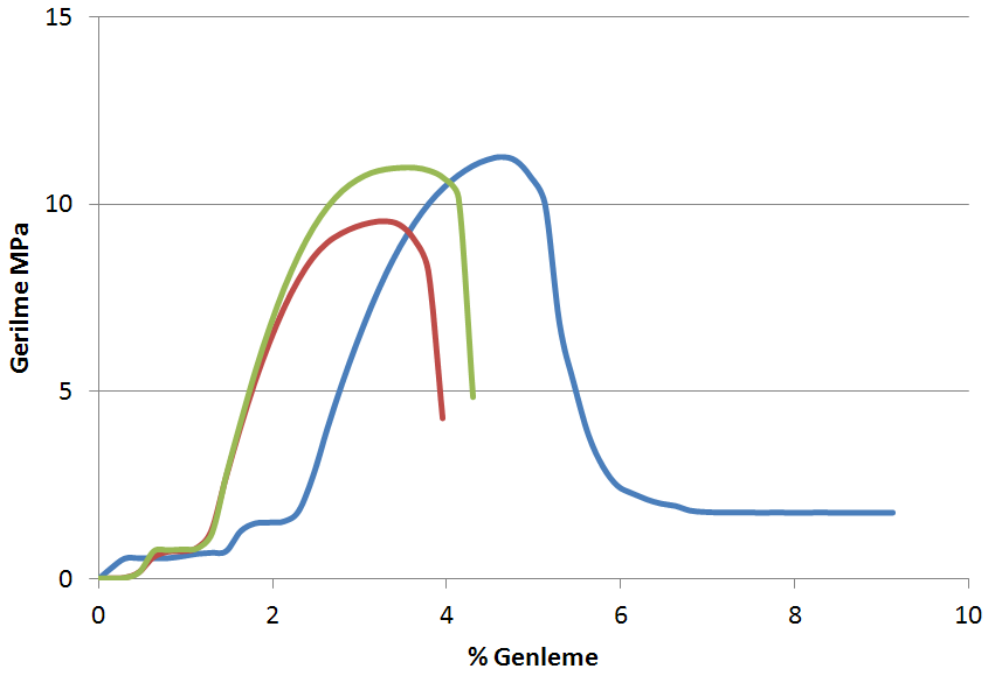
Ek 4. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (A-1) kaynaksız PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



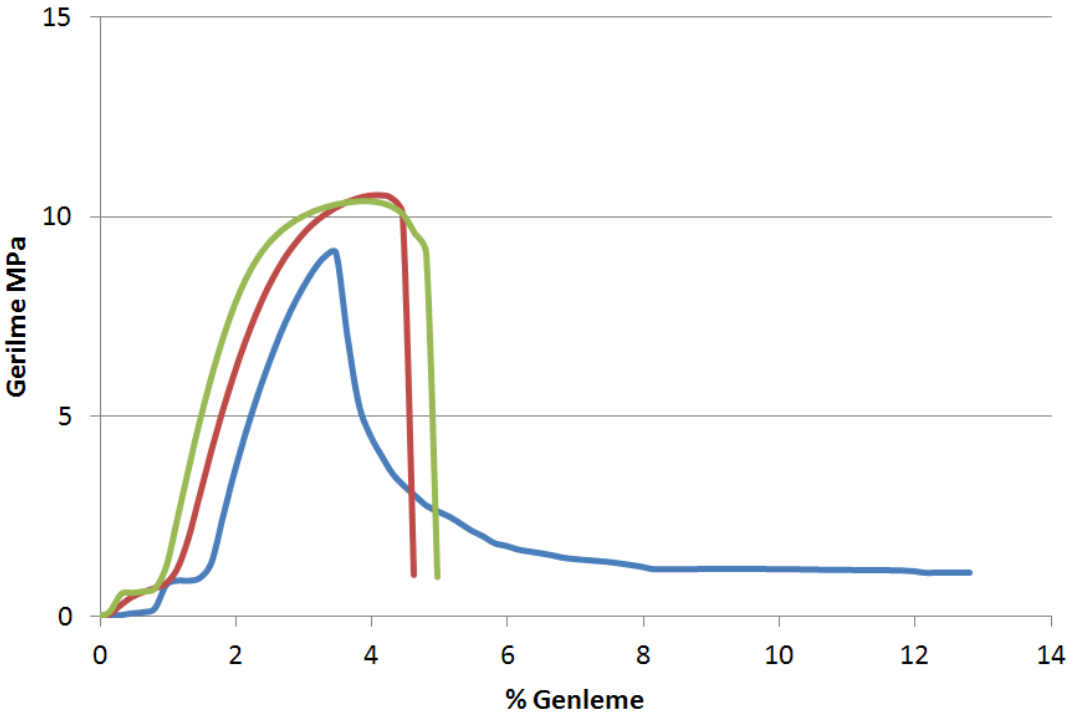
Ek 5 Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (A-1) kaynaklı PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



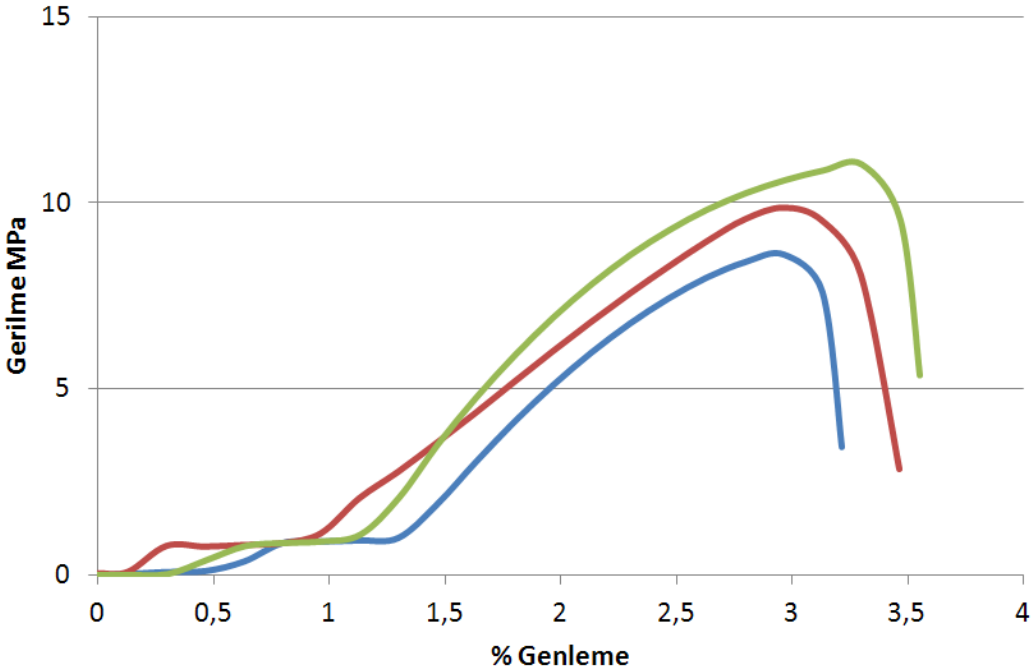
Ek 6. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (A-1) kaynak bölgesi düzeltilmiş PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



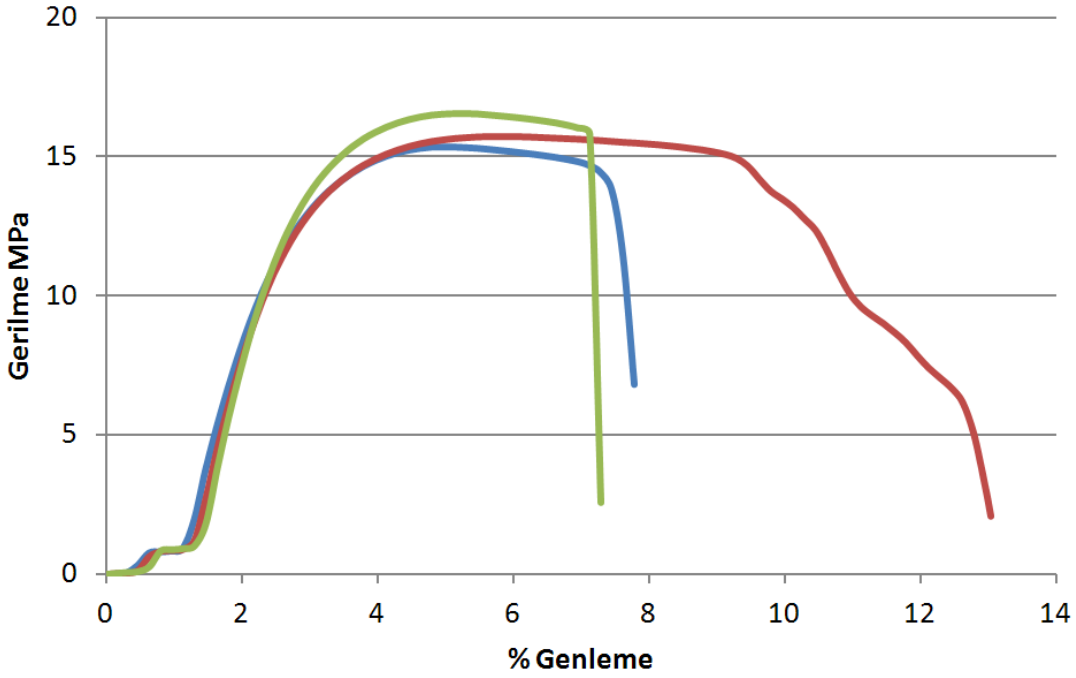
Ek 7. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (A-2) kaynaksız PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



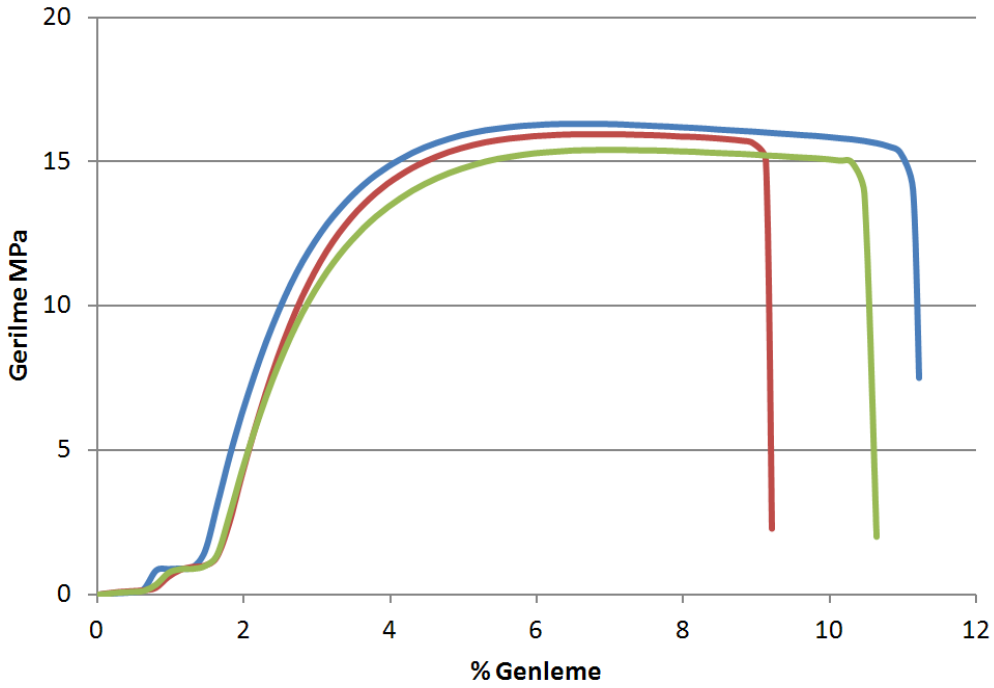
Ek 8. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (A-2) kaynaklı PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



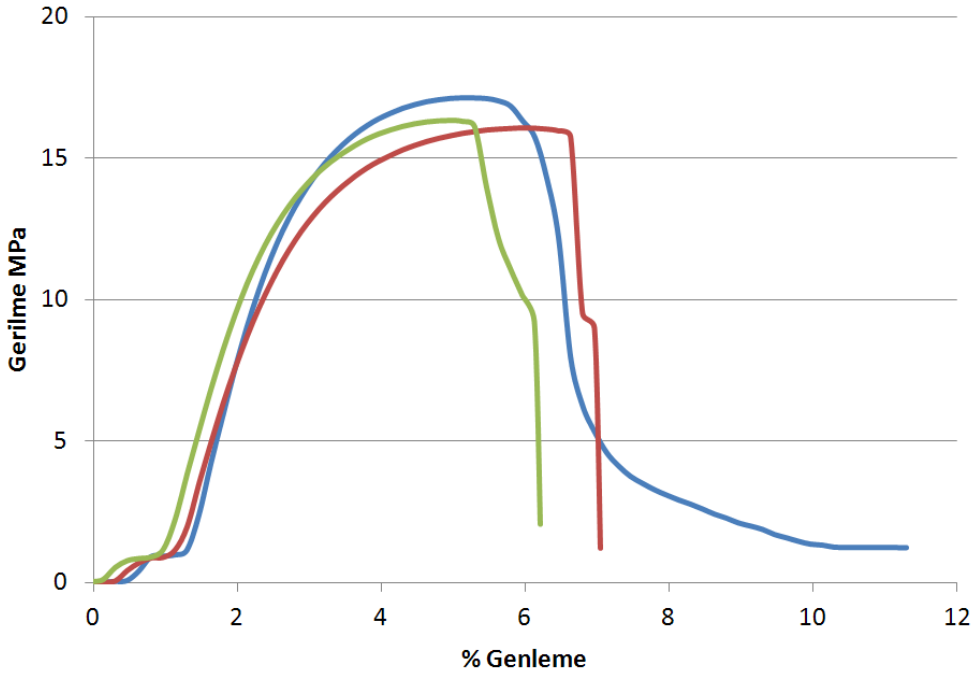
Ek 9. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (A-2) kaynak bölgesi düzeltilmiş PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



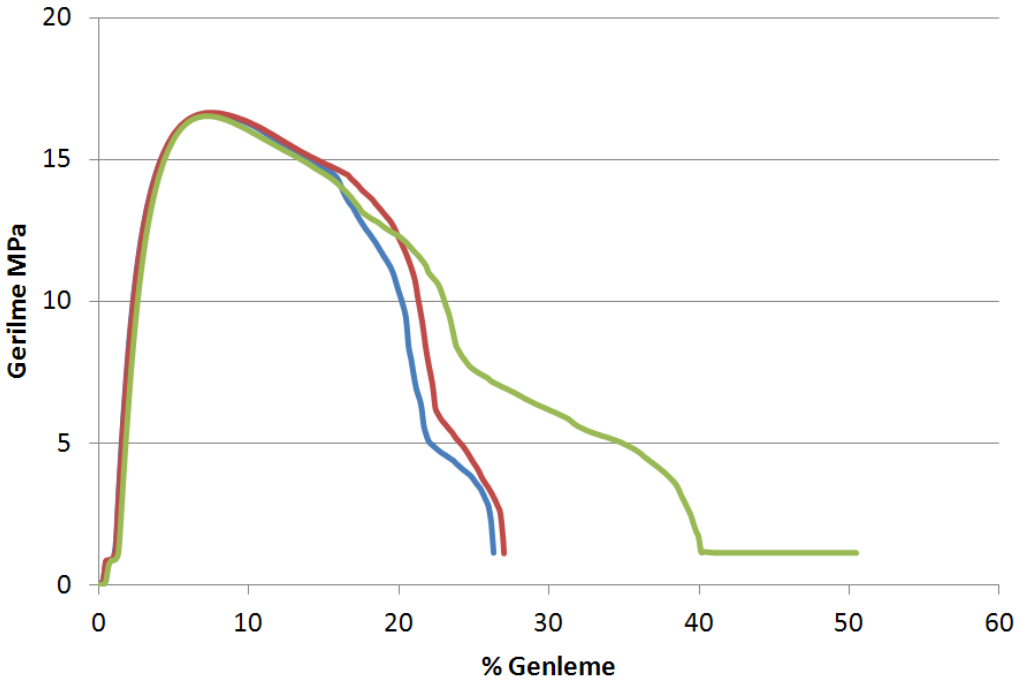
Ek 10. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli (A-3) kaynaksız PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



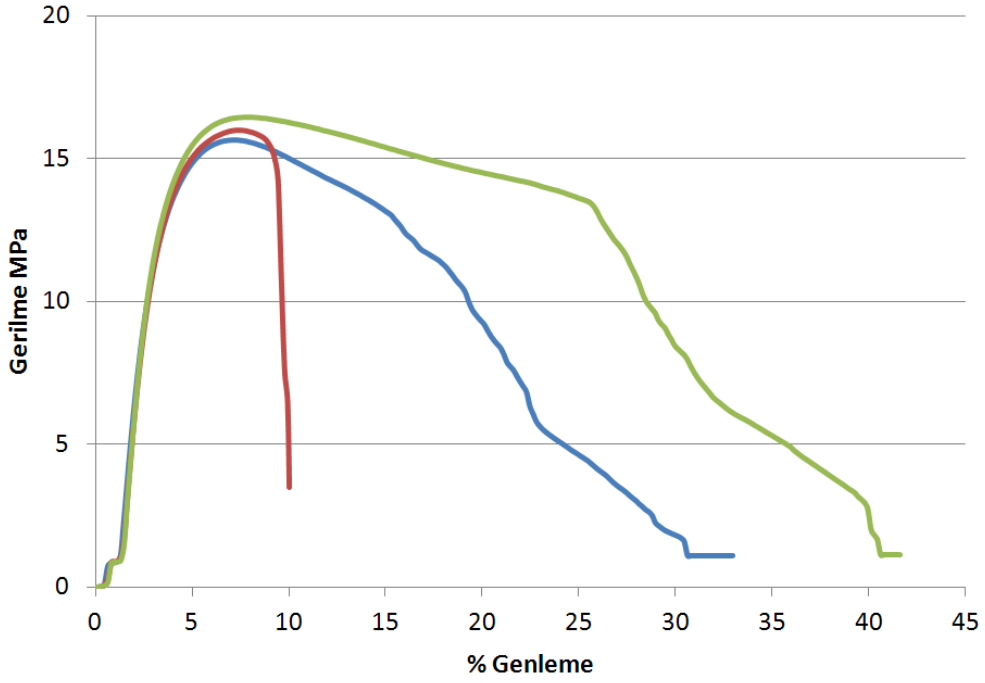
Ek 11. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli (A-3) kaynaklı PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



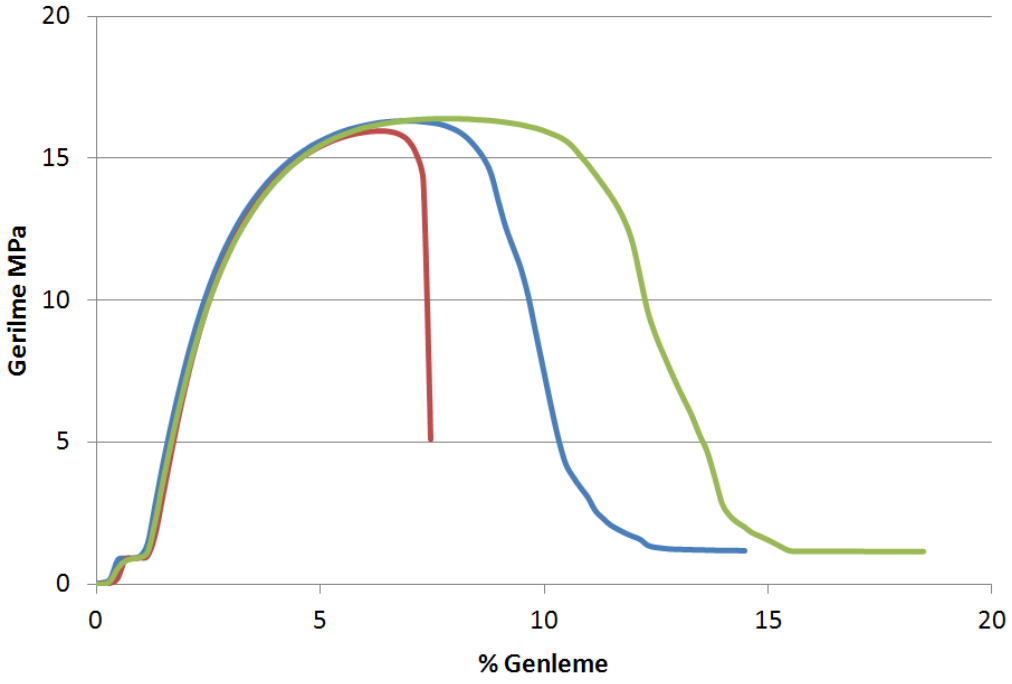
Ek 12. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 5 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (A-2) kaynak bölgesi düzeltilmiş PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



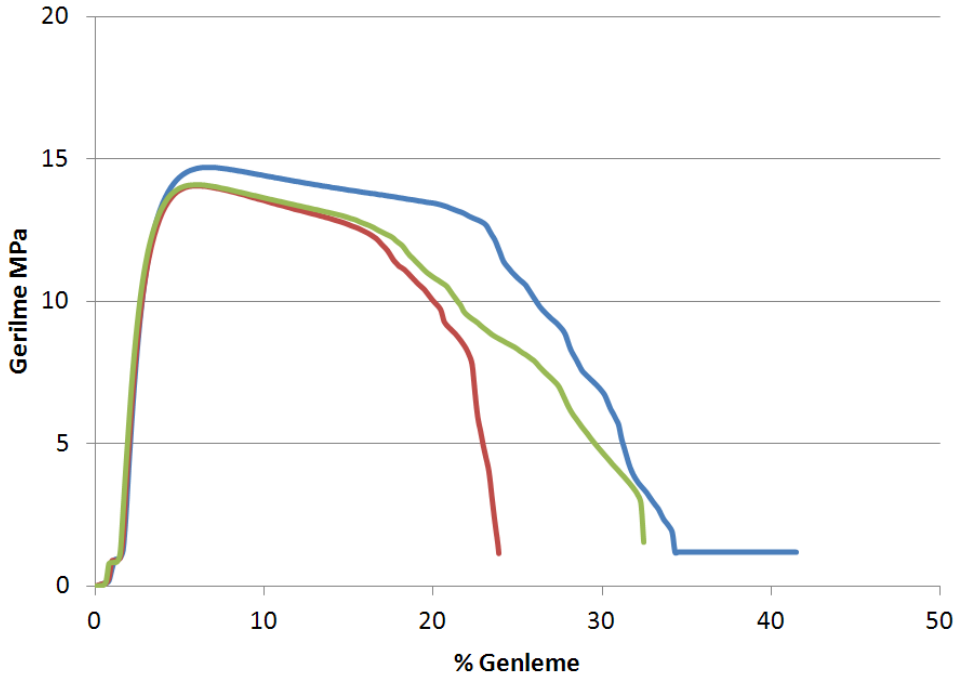
Ek 13. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (B-1) kaynaksız PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



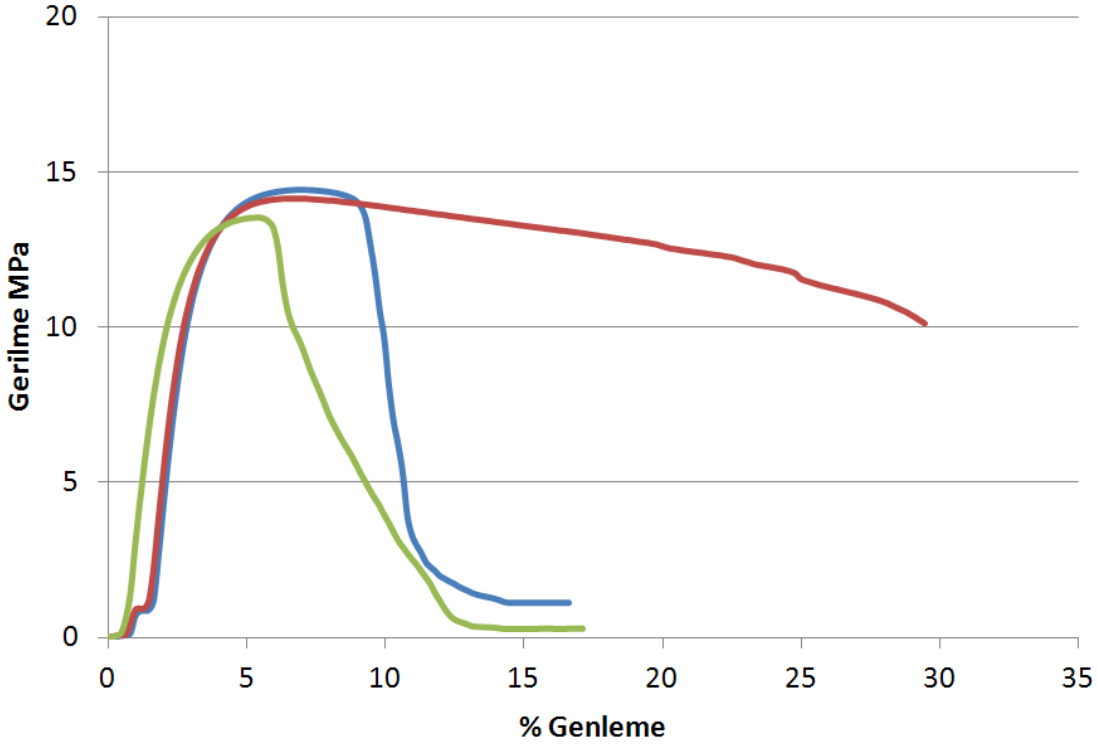
Ek 14. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (B-1) kaynaklı PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



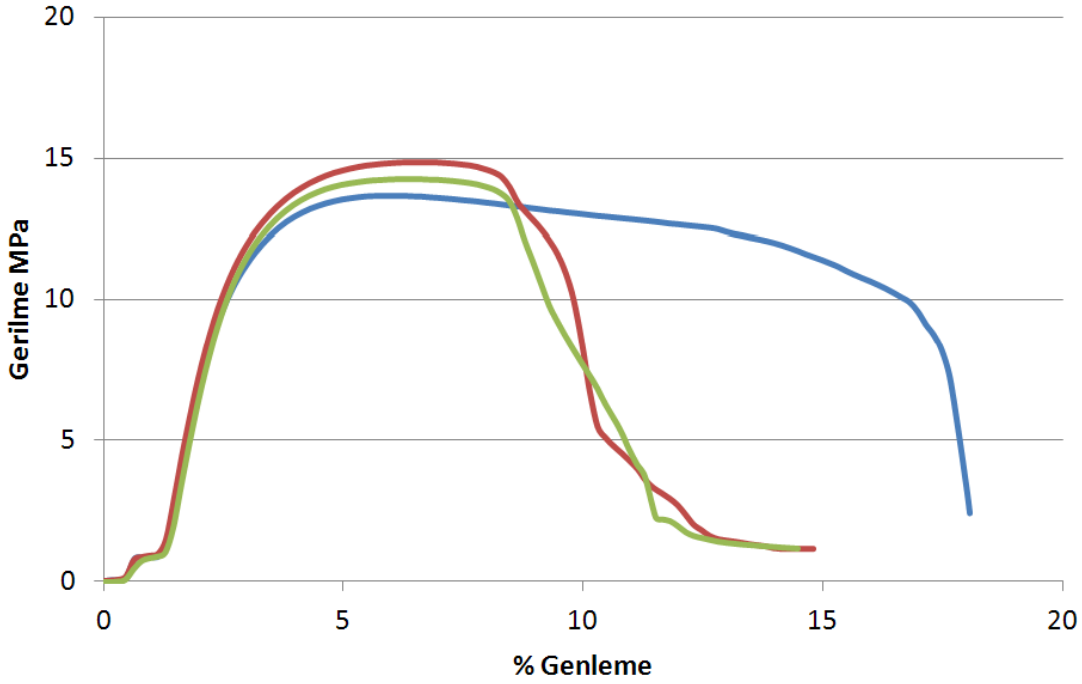
Ek 15. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (B-1) kaynak bölgesi düzeltilmiş PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



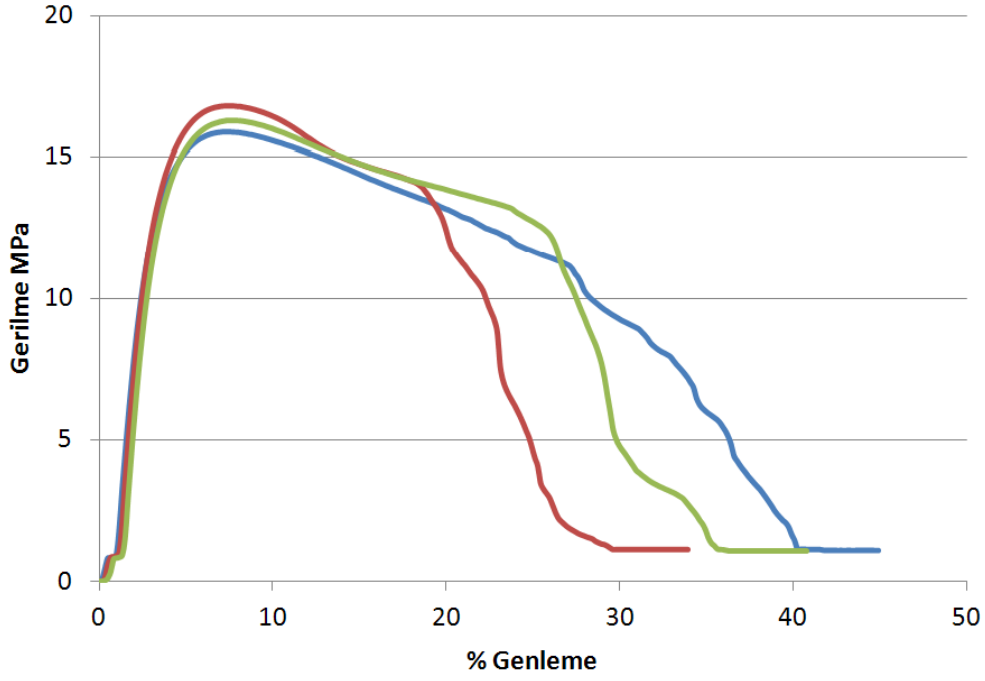
Ek 16. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (B-2) kaynaksız PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



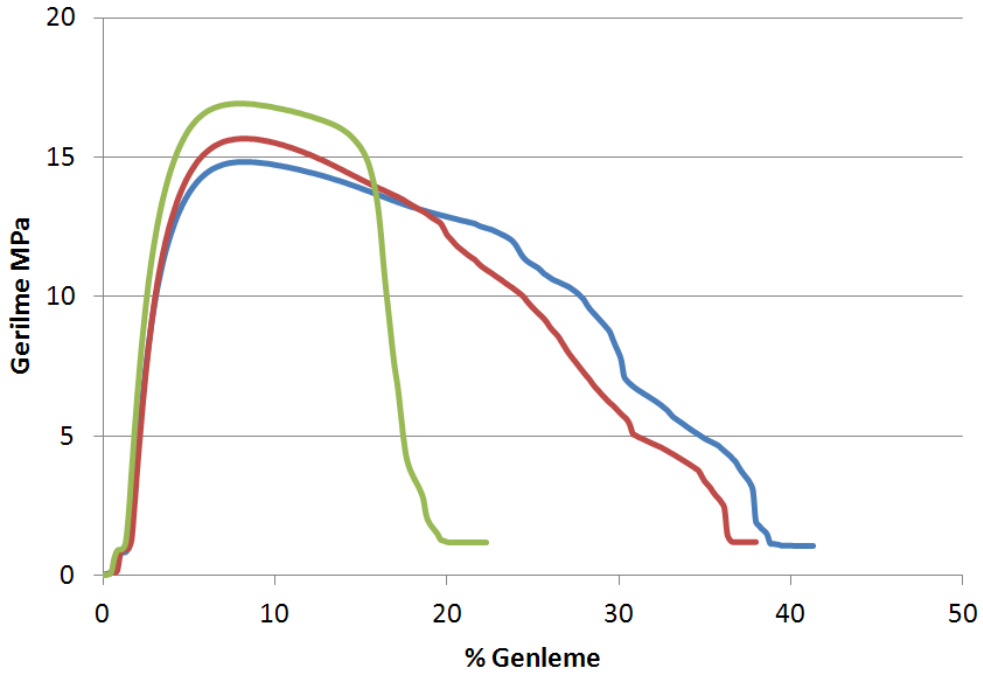
Ek 17. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (B-2) kaynaklı PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



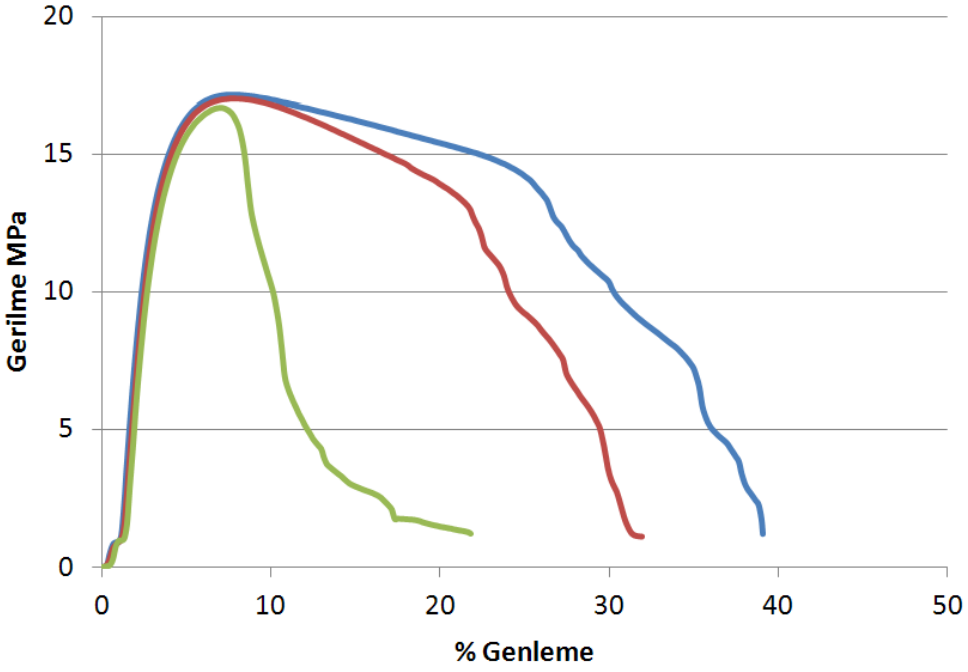
Ek 18. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 2,15 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (B-2) kaynak bölgesi düzeltilmiş PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



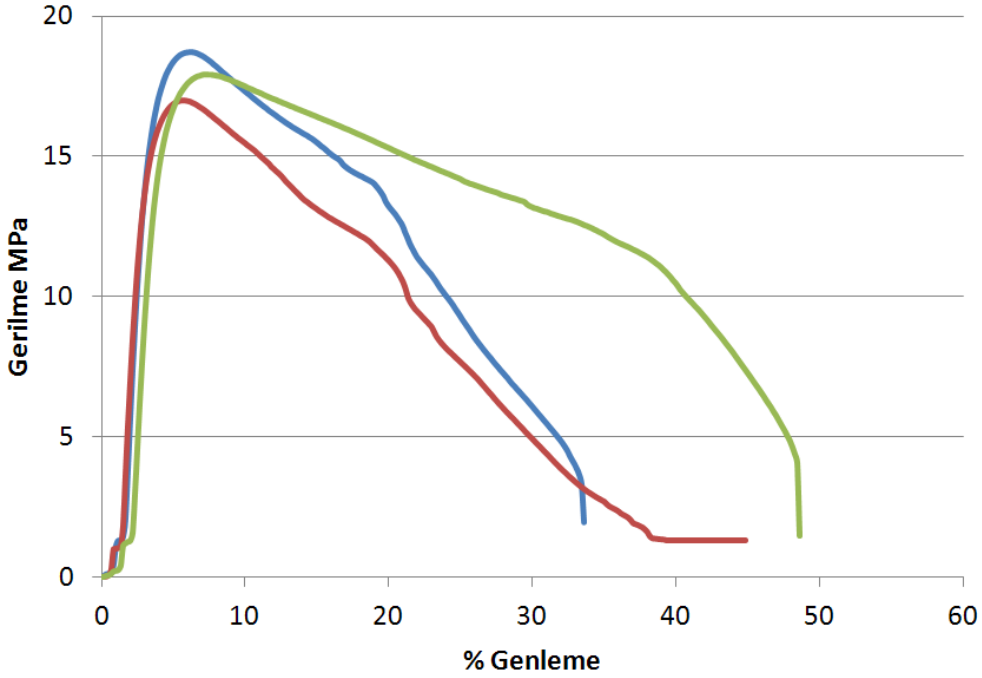
Ek 19. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (C-1) kaynaksız PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



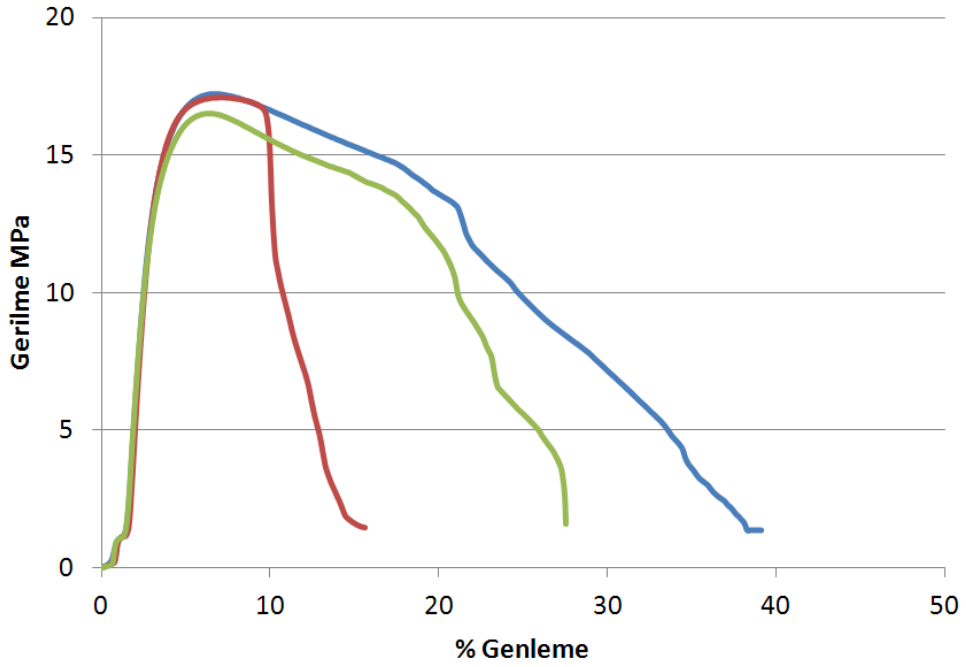
Ek 20. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (C-1) kaynaklı PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



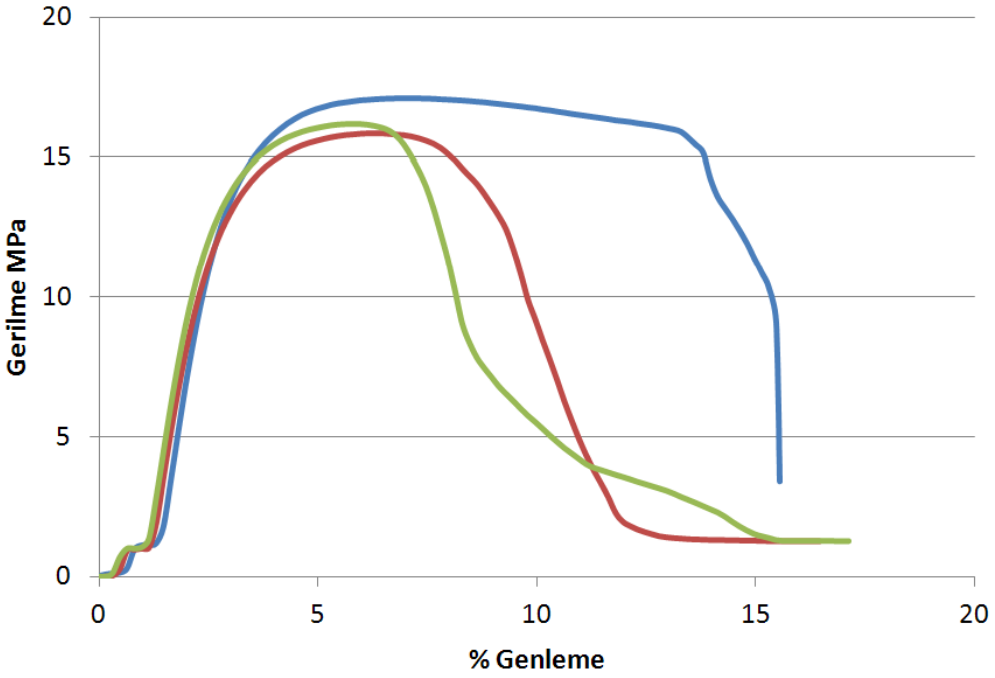
Ek 21. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü1,65 µm hacimce %10 $CaCO_3$ ilaveli (C-1) kaynak bölgesi düzeltilmiş PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



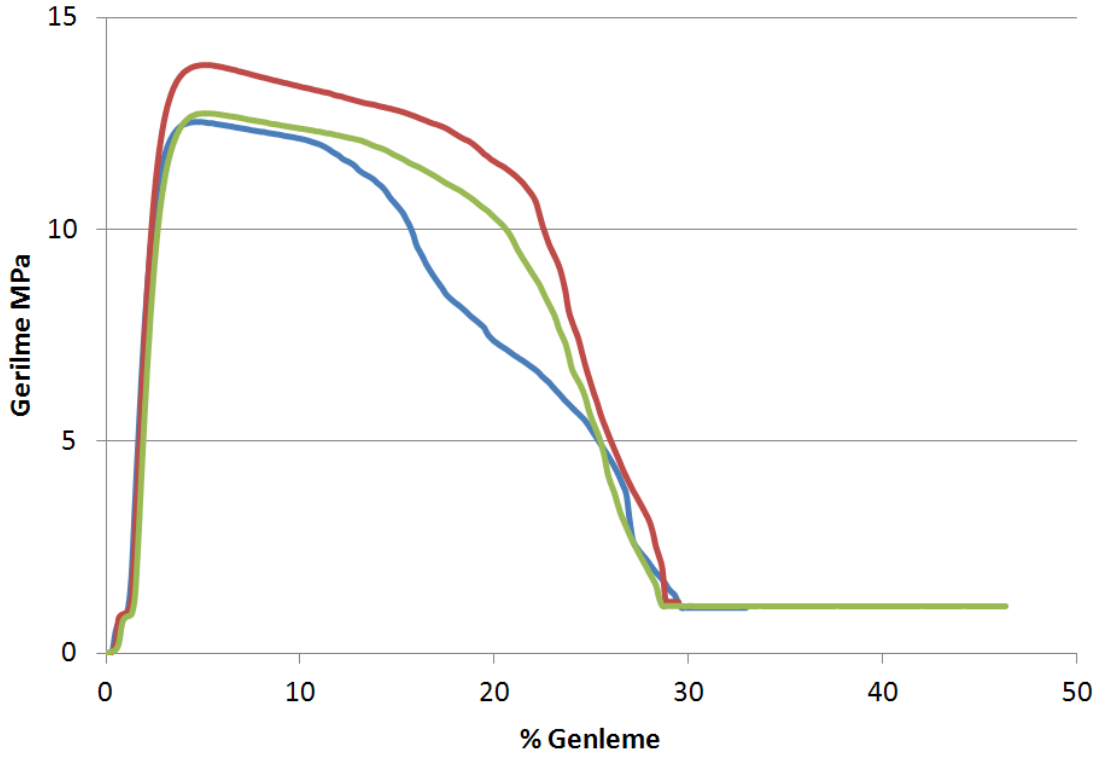
Ek 22. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (C-2) kaynaksız PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



Ek 23. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (C-2) kaynaklı PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



Ek 24. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü1,65 µm hacimce %15 $CaCO_3$ ilaveli (C-2) kaynak bölgesi düzeltilmiş PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.



Ek 25. Boru üzerinden kesme kalıbı ile elde edilmiş ortalama tane büyüklüğü 1,65µm hacimce %20 $CaCO_3$ ilaveli (C-3) kaynaksız PE malzemenin gerilme – genleme diyagramı.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Kılavuz İ**., Yayla P., Effect of calcium carbonate mineral filler on the weldability of high density polyethylene pipes, *14th International Materials Symposium,* Denizli, Türkiye, 10-12 Ekim 2012.

[2] **Kılavuz İ**., Makaracı M., Thermomechanical modeling of solder alloy using viscoplasticity theory based on overstress (VBO), *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research,* 2012, **Special Issue**, 123-130.

[3] **Kılavuz İ**., Terk Edilmiş Ağır Sanayi Bölgelerinde Su Temini ve Bariyer Kaplı Boru Kullanımı, *Tesisat Mühendisliği,* 2012, **128**, 55-60.

[4] Ertürk A. E., Şahin T.,**Kılavuz İ.**, Güven E. A., Deniz suyunun kalsiyum karbonat katkılı polietilen malzemeler üzerindeki korozif etkisi, *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, 2012, **121**, 160-164.

[5] **Kılavuz İ.,** Tini S.C., Bir pergel vincin tasarımı ve sonlu elemanlar metoduyla gerilme analizi, *Kalıp Dünyası*, 2012, **78,** 110-114.

[6] **Kılavuz İ**., Yayla P., The use of PE 100 pipes in natural gas distribution network, *INGAS 3rd International Natural Gas Symposium*, İstanbul, Türkiye, 09-10 Haziran 2010.

[7] **Kılavuz İ.**, Yayla P., 50 yıllık servis ömrünü dolduran yüksek yoğunluklu polietilen borular ve bimodal YYPE boru malzemelerinde son gelişmeler, *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, 2010, **109-110**, 114-122.

[8] Yayla P., Şahin Ş., Şahin T., **Kılavuz İ.**, Bor mineralinin kalsiyum karbonat dolgulu polipropilen plastik boru malzemesinin performansına etkisi, *II. Ulusal Bor Çalıştayı*, Ankara, 17–18 Nisan 2008.

[9] Yayla P., Şahin Ş., **Kılavuz İ.**, Poliolefin malzemelerde çevresel gerilme çatlak ilerlemesi, *8. Uluslararası Kırılma Konferansı*, İstanbul, Türkiye, 7-9 Kasım 2007.

[10] **Kılavuz İ**., Makaracı M., Aşırı gerilme esaslı viskoplastisite teorisinin termomekanik simülasyonu, *7. Uluslararası Kırılma Konferansı*, Kocaeli, Türkiye, 19-21 Kasım 2005.

[11] Makaracı M., Polat A., Kılavuz İ., Durum değişkenli malzeme mekaniği, Ders notu, KOÜ 2005.

[12] YAYLA P., **Kılavuz İ**., Plastikler sürdürülebilir bir gelecek için iş başında, *PAGEV Plastik Araştırma Geliştirme ve İnceleme Dergisi*, 2004, **74**, 56-65.

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Kocaeli'de doğdu. İlkokulu Fevzi Çakmak İlkokulu'nda orta öğrenimini ise Kocaeli Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 1997 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. 2002 – 2005 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Makina Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2005 yılında aynı anabilim dalında doktora öğrenimine başladı. 2003 yılından beri Kocaeli Üniversitesi FBE Makina Mühendisliği ABD'da araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.