

DOI: 10.11973/jxgccl201912008

基于超声的聚乙烯热老化程度评价

张世玮¹, 侯怀书¹, 钱瑞福², 陈朝雷^{1,3}, 岳志强², 赵志繁¹

(1.上海应用技术大学,上海物理气相沉积(PVD)超硬涂层及装备工程技术研究中心,上海 201418;
2.锡林郭勒盟特种设备研究所,锡林浩特 026000;3.上海理工大学能源与动力工程学院,上海 200093)

摘要:以在 80 ℃老化不同时间(120,240,360 h)的聚乙烯(PE)管为对象,通过冲击强度的变化分析其老化状态;利用短时傅里叶变换(STFT)获取不同热老化试样的超声声速谱和衰减谱,建立超声声速、超声衰减系数与冲击强度间的关系,并计算得到聚乙烯的相对冲击强度以进行老化评价。结果表明:随着热老化时间的延长,聚乙烯的冲击强度以及超声声速和衰减系数均减小,冲击强度与超声声速和衰减系数均满足一定的二次函数关系;由超声声速和衰减系数计算得到的冲击强度与试验测试结果的相对误差均在 2% 以内,说明可以利用超声检测参量对聚乙烯的热老化程度进行无损评价。

关键词: 聚乙烯;热老化;超声声速谱;衰减谱;短时傅里叶变换;冲击强度

中图分类号: TQ325.1+2; TB551

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2019)12-0041-05

Evaluation of Thermal Aging Degree of Polyethylene Based on Ultrasound

ZHANG Shiwei¹, HOU Huaishu¹, QIAN Ruifu², CHEN Chaolei^{1,3}, YUE Zhiqiang², ZHAO Zhifan¹

(1.Shanghai Engineering Research Center of Physical Vapor Deposition (PVD) Superhard Coating and Equipment, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China;

2.Xilingol League Special Equipment Research Institute, Xilinhaote 026000, China;

3.School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Aging conditions of polyethylene (PE) pipes aged at 80 ℃ for different times (120, 240, 360 h) were analyzed by change of impact strength. The ultrasonic velocity spectrum and attenuation spectrum of different thermal aged samples were obtained by short-time Fourier transform (STFT), and then the relationship between the ultrasonic velocity, the attenuation coefficient and the impact strength was established. The relative impact strength of polyethylene was calculated to evaluate the aging degree. The results show that with the extension of thermal aging time, the impact strength, ultrasonic velocity and attenuation coefficient of polyethylene decreased. The relationship between impact strength and ultrasonic velocity, and between impact strength and attenuation coefficient satisfied a certain quadratic function. The relative errors between the impact strength calculated by the ultrasonic velocity or by the attenuation coefficient and the test result were both below 2%, indicating that the thermal aging degree of polyethylene can be non-destructively evaluated with ultrasonic parameters.

Key words: polyethylene; thermal aging; ultrasonic velocity spectrum; attenuation spectrum; short-time Fourier transform; impact strength

0 引言

聚乙烯(PE)是一种半结晶的热塑性高分子材

料,其化学性质稳定、易加工成型、力学性能优异,已在工业生产和人们日常生活中得到了广泛应用。用聚乙烯做成的管道,在实际应用中表现出了轻质、耐磨、耐腐蚀等诸多优点^[1],在给水管和燃气管等很多场合已逐步取代钢管。然而,聚乙烯在加工、储存和使用过程中,常受到光、热、氧气、水分、工业有害气体等外界环境因素的作用而发生老化^[2]。老化不仅

收稿日期:2019-09-26;修订日期:2019-11-17

基金项目:上海市科委重点支撑计划项目(19090503400)

作者简介:张世玮(1995—),男,陕西渭南人,硕士研究生

导师:侯怀书副教授

会使聚乙烯管道外观质量变差,也会使其物理和化学性能产生不可逆的变化,具体表现为力学性能和电绝缘性能的下降等,最终丧失使用价值,给安全生产埋下隐患。在使用过程中,聚乙烯管的老化是无法避免的,因此亟需对其进行老化评价,以确保其使用安全^[3]。

目前,管道老化评价的常用方法主要有目视观察法、静液压试验法、拉伸试验法和热稳定性分析法等^[4-6]。兰惠清等^[7]采用不同温度热氧老化试验及力学性能测试对聚乙烯管道的剩余寿命进行预测。HUTAR 等^[8]基于线弹性断裂力学提出了聚乙烯管寿命预测的新方法。上述老化评价方法均需取样进行分析,对在役管道具有一定的破坏性,会对其继续使用产生一定影响。国内外研究人员也发展了傅里叶变换红外光谱(FTIR)、相对分子质量等检测方法来进行老化评价^[9-10],但这些方法对检测装置的要求较高,难以在实际聚乙烯管的老化检测中推广使用。超声波具有穿透能力强、检测精度高、设备成本低,且不会对在役管道造成损坏等优点,在分子材料的检测领域得到了广泛应用^[11]。若能建立起超声检测参量与热老化程度的关系,就可以为在役聚乙烯管的热老化程度评估提供一种简便的无损检测方法。为此,作者以在 80℃下老化不同时间的 PE80 聚乙烯管为研究对象,分析了其热老化后的冲击性能;采用短时傅里叶变换(STFT)对热老化试样的超声脉冲信号进行时频分析,得到不同热老化时间下的超声声速谱和衰减谱,从而建立起超声声速和衰减系数与冲击强度之间的关系,并进行了试验验证。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

试验材料为上海海骄机电工程有限公司提供的外径 110 mm、壁厚 10.7 mm 的聚乙烯管。根据 GB/T 1043.1—2008,在管材上截取 V 型缺口冲击试样,形状及尺寸见图 1。根据 GB/T 7141—2008,在 GDW-100 型高低温试验箱中对冲击试样进行老化,老化温度为 80℃,老化时间为 120,240,360 h。

1.2 试验方法

根据 GB/T 1043.1—2008,采用 XJBCX 型摆锤冲击试验机测定摆锤冲断试样所消耗的能量,计算冲击强度,计算公式^[12]为

$$\gamma = [E_c / (hb_N)] \times 10^3 \quad (1)$$

式中: γ 为冲击强度; E_c 为冲断试样所消耗的能量; h 为试样厚度; b_N 为缺口处的剩余宽度。

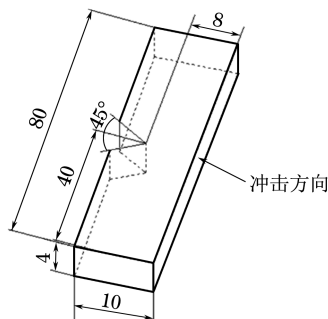


图 1 冲击试样的形状及尺寸

Fig.1 Shape and size of impact specimen

聚乙烯的冲击强度随热老化时间的延长逐渐减小^[13],采用冲击强度的降低值与原冲击强度(未老化聚乙烯的冲击强度)的比值来表征聚乙烯的老化程度,计算公式为

$$\sigma = (\gamma_0 - \gamma) / \gamma_0 \quad (2)$$

式中: σ 为相对冲击强度; γ 为老化试样的冲击强度; γ_0 为未老化试样的冲击强度。

搭建如图 2 所示的超声检测系统,对试样进行超声检测,获取超声脉冲信号(中心频率 1.5 MHz,采样频率 50 MHz)。检测系统所需的硬件资源包括 PC 检测平台、中心频率为 1.5 MHz 的 Olympus 超声换能器、Olympus 5072PR 型超声信号发射接收仪(最高超声激励频率 5 kHz)、PCI-5114 型双通道高速 A/D 采集卡(采样频率最高为 250 MHz)。

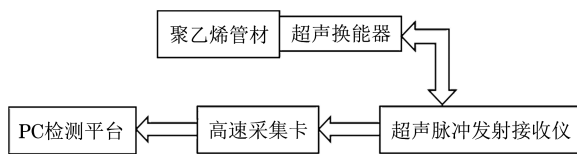


图 2 聚乙烯管材超声检测系统

Fig.2 Ultrasonic testing system for polyethylene pipe

采用短时傅里叶变换对超声脉冲信号进行时频分析,得到不同频率超声波的时间-幅值谱。在前期研究(见图 3)中发现:采用矩形窗对聚乙烯试样超声脉冲信号进行短时傅里叶变换后的信号比较粗糙,信号峰值较难获取;采用三角窗和海明窗得到的幅值在峰值处存在多个极值,导致二次回波时间间隔取值不可靠,而采用汉宁窗和布莱克曼窗所得两次回波时间间隔相差 0.02 μ s,对声速的影响基本可以忽略,且汉宁窗所得单频信号幅值较大。因此,采用汉宁窗对试样的超声脉冲信号进行短时傅里叶变换。

在经短时傅里叶变换后得到的时间-幅值谱上,由二次回波幅值最大点对应的时间,计算得到不同频率下的超声声速,从而得到超声声速谱。超声声速计算公式^[14-15]为

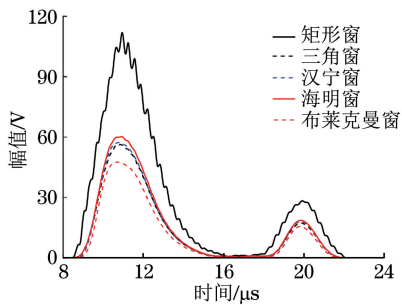


图3 聚乙烯试样的超声脉冲信号经不同窗函数 STFT 后的时间-幅值谱

Fig.3 Time-amplitude spectra of ultrasonic pulse signal of polyethylene after STFT with different window functions

$$c_f = 2d / t_f \tag{3}$$

式中: c_f 为频率 f 的超声声速; d 为试样厚度; t_f 为频率 f 的两次回波时间间隔。

由超声一次回波、二次回波不同频率的单频信号峰值,计算得到不同频率下的超声衰减系数,从而得到超声衰减谱。超声衰减系数的计算公式^[16] 为:

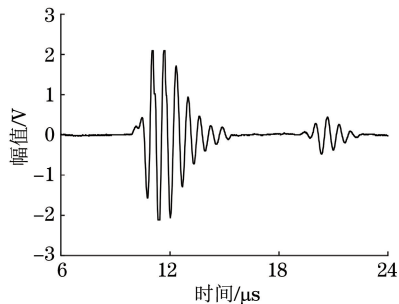
$$\alpha_f = \frac{\ln(A_f/B_f)}{8.686 \times (l_2 - l_1)} = \frac{\ln A_f - \ln B_f}{8.686 \times (l_2 - l_1)} \tag{4}$$

式中: α_f 为频率 f 下的超声衰减系数; A_f, B_f 分别为频率 f 下且传播声程分别为 l_2 和 l_1 的声波幅值。

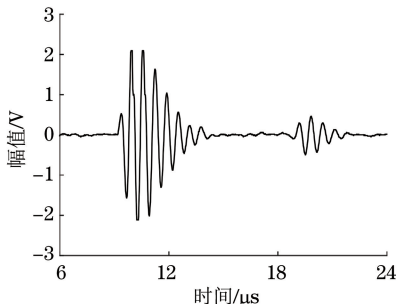
2 试验结果与讨论

2.1 冲击强度评价结果

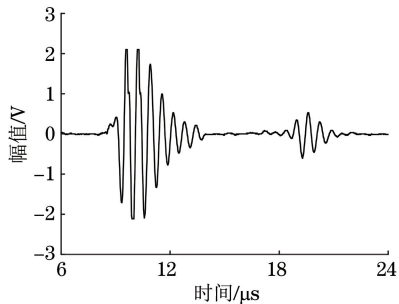
由表 1 可以看出,与未老化试样相比,在 80 ℃



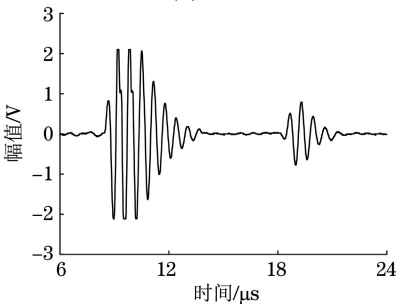
(a) 未老化



(b) 120 h



(c) 240 h



(d) 360 h

图 4 在 80 ℃ 下老化不同时间前后试样的超声脉冲信号

Fig.4 Ultrasonic pulse signals of samples before (a) and after (b—d) aging at 80 ℃ for different times

下老化不同时间后试样的冲击强度明显减小,且老化时间越长,冲击强度越小。这是因为热老化后,聚乙烯发生降解反应,导致性能下降^[17]。由式(2)计算得到老化时间为 120,240,360 h 时的相对冲击强度分别为 0.037,0.102,0.182,说明试样的老化程度依次增大。

表 1 在 80 ℃ 下老化不同时间后试样的冲击性能

Table 1 Impact properties of samples aged at 80 ℃ for different times

老化时间/h	冲击能量/J	冲击强度/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
0	0.493	15.42
120	0.475	14.85
240	0.443	13.84
360	0.404	12.61

2.2 超声声速谱与衰减谱

采用图 2 所示的检测装置得到不同时间热老化前后试样的超声脉冲信号,其时域波形见图 4。以老化 360 h 的试样为例说明超声声速谱和衰减谱的获取过程。采用汉宁窗对图 4(d)作短时傅里叶变换,得到超声脉冲信号时间-频率-幅值的关系图,并提取到不同超声频率的时间-幅值谱,见图 5。在图 5(b)上提取幅值最大点对应的时间以及超声一次回波和二次回波的幅值最大值,代入式(3)、式(4),计算得到超声波在试样中传播时的超声声速与衰减系数,从而得到超声声速谱与衰减谱。

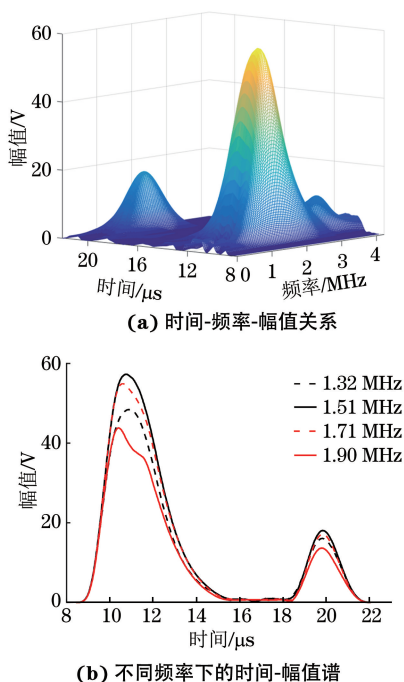


图5 在80℃老化360 h试样的超声脉冲信号 STFT 结果
Fig.5 STFT results of ultrasonic pulse signals of sample aged at 80℃ for 360 h: (a) time-frequency-amplitude relationship and (b) time-amplitude spectra at different frequencies

由图6(a)可知,超声声速随频率的增加显著减小,且热老化程度不同的试样在单一频率下的声速差异较为明显。以频率1.5 MHz下的为例进行分析,随着热老化时间的延长(即老化程度的增大),试

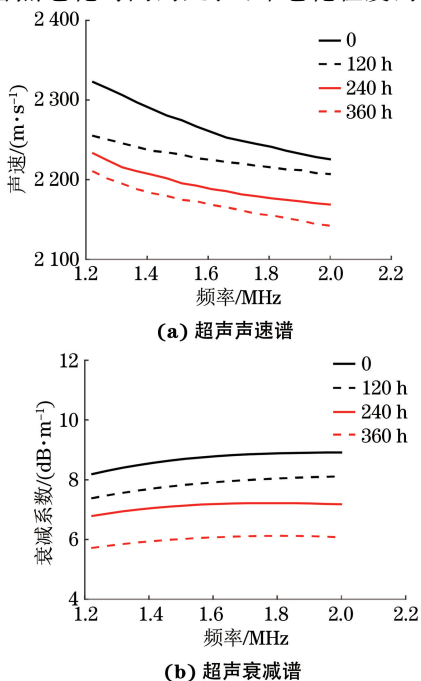


图6 在80℃老化不同时间后试样的超声声速谱和衰减谱
Fig.6 Ultrasonic velocity spectrum (a) and attenuation spectrum (b) of samples aged at 80℃ for different times

样中的超声声速依次降低。主要原因在于热老化后,聚乙烯的结晶度增加,强度下降,剪切模量减小,导致超声纵波声速降低。由图6(b)可知,超声衰减系数随频率的变化相对于声速的变化较为平缓,但不同热老化试样的超声衰减系数差别也较为明显。以频率为1.5 MHz下的为例进行分析,随着热老化时间的延长,试样的超声衰减系数降低。超声波在聚乙烯中传播时,导致其衰减的主要因素包括散射和吸收。随着热老化时间的延长,聚乙烯的结晶度变高^[18],对超声波的散射和吸收减弱,因此超声衰减系数减小。

3 冲击强度与超声声速和衰减系数的关系

3.1 关系式的建立

由图7可知,聚乙烯的冲击强度随超声声速和衰减系数的减小而降低。采用二次多项式对超声参量与冲击强度间的关系进行拟合,拟合公式为

$$\gamma_c = -2.871 \times 10^{-4} c^2 + 1.305c - 1467 \quad (5)$$

$$\gamma_a = -0.108 7 \alpha^2 + 2.677\alpha + 0.405 \quad (6)$$

式中: γ_c, γ_a 分别为由声速和衰减系数推算的冲击强度; c, α 分别为频率1.5 MHz处的超声声速和超声衰减系数。

γ_c 与 c, γ_a 与 α 的拟合相关系数分别为 0.994 5, 0.990 4, 拟合程度较高,因此可根据超声参量计算

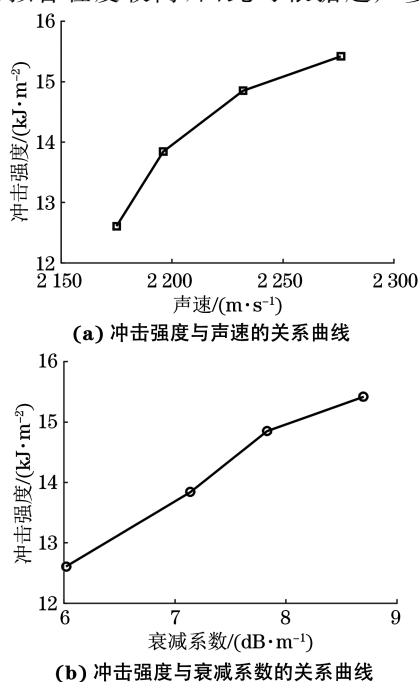


图7 聚乙烯的冲击强度与超声声速和衰减系数的关系曲线
Fig.7 Curves of impact strength vs ultrasonic velocity (a) and vs attenuation coefficient (b) of polyethylene

聚乙烯的冲击强度。

3.2 试验验证

将聚乙烯在 80 ℃ 老化 180 h 后,按照前文步骤进行冲击试验及超声检测,试验参数同前。测得试样的冲击强度为 $14.52 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,相对冲击强度为 0.058,其超声声速谱和衰减谱见图 8。由图 8 得到老化 180 h 试样在频率 1.5 MHz 处的超声声速为 $2208 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,超声衰减系数为 $7.50 \text{ dB} \cdot \text{m}^{-1}$,代入式(5)、式(6)计算得到的冲击强度分别为 14.75, $14.36 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$,与冲击试验结果的相对误差均在 2% 以内,计算结果较准确。将冲击强度计算值代入式(2),得到相对冲击强度计算值为 0.075,与试验结果基本吻合。

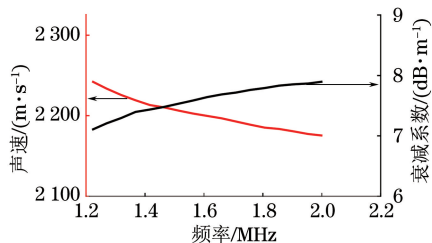


图 8 在 80 ℃ 老化 180 h 试样的超声声速谱和衰减谱

Fig.8 Ultrasonic velocity spectrum and attenuation spectrum of sample aged at 80 ℃ for 180 h

4 结 论

(1) 随着热老化时间的延长,聚乙烯的冲击强度减小,老化程度增大;采用汉宁窗对超声脉冲信号进行短时傅里叶变换后计算得到的超声声速和衰减系数也随着热老化时间的延长而减小。

(2) 超声声速和超声衰减系数与冲击强度之间存在以下关系: $\gamma_c = -2.871 \times 10^{-4} c^2 + 1.305c - 1467$, $\gamma_a = -0.108 7\alpha^2 + 2.677\alpha + 0.405$ 。将超声检测得到的超声声速和衰减系数代入关系式,计算得到的冲击强度与实测冲击强度的相对误差均在 2% 以内,计算结果准确,建立的关系式能够用于聚乙烯热老化程度的无损评定。

参考文献:

[1] 励柳波,许波,黄辉. 聚乙烯管道元件的超声检测[J]. 化工装

备技术, 2015, 36(1): 63-66.

- [2] SUGIMOTO M, SHIMADA A, KUDOH H, et al. Product analysis for polyethylene degradation by radiation and thermal ageing[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2013, 82: 69-73.
- [3] 林金峰,王胜辉. 聚乙烯材料的老化和耐候性研究进展[J]. 化工装备技术, 2018, 39(5): 14-17.
- [4] 沙迪. 城镇燃气聚乙烯管道热氧老化规律的试验设计研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2016.
- [5] 梁晓凡,梁洪涛,张新兰,等. 国内外非金属材料加速老化试验标准发展现状分析[J]. 宇航材料工艺, 2017, 47(3): 6-9.
- [6] 李洋,刘洋,高建国,等. 热分析法评估 PE 的热氧老化寿命[J]. 塑料工业, 2016, 44(9): 76-78.
- [7] 兰惠清,沙迪,孟涛,等. 承压燃气聚乙烯管道热氧老化规律研究[J]. 天然气工业, 2016, 36(4): 78-83.
- [8] HUTAR P, ŠEVČÍK M, NÁHLÍK L, et al. A numerical methodology for lifetime estimation of HDPE pressure pipes [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2011, 78(17): 3049-3058.
- [9] PAGES P, CARRASCO F, SURINA J, et al. FTIR and DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during Canadian winter[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60(2): 153-159.
- [10] MARIA R, ROCK K, BRILL R, et al. Monitoring the influence of different weathering conditions on polyethylene pipes by IR-microscopy [J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(10): 1901-1910.
- [11] 曾祥. 碳纤维复合材料超声检测若干关键技术研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2018.
- [12] 郭乔,程春峰,李贵阳. 试样缺口对悬臂梁缺口冲击强度测试结果的影响研究[J]. 合成材料老化与应用, 2013, 42(1): 14-16.
- [13] 李茂东,陈国华,杨波,等. 热老化对恒定内压 PE 管材性能的影响[J]. 塑料, 2019, 48(2): 127-131.
- [14] 侯怀书,苏明旭,蔡小舒. 超细颗粒悬浊液超声衰减谱与声速谱测量研究[J]. 仪器仪表学报, 2010, 31(2): 241-247.
- [15] 刘镇清. 测量超声波速度的相位谱方法[J]. 声学技术, 1993, 12(2): 19-22.
- [16] 苏明旭,蔡小舒,董黎丽,等. 超声衰减和速度谱测量亚微米乳液的粒径[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(11): 1875-1878.
- [17] 陈国华,杨毅,周志航. 聚乙烯管材老化行为研究进展[J]. 高分子通报, 2018(11): 35-43.
- [18] 代军,晏华,郭骏骏,等. 结晶度对聚乙烯热氧老化特性的影响[J]. 材料研究学报, 2017, 31(1): 41-48.