

CONTRIBUCIÓN AL ESTUDIO DE LOS FACTORES QUE INFLUYERON EN FALLA DE TUBERÍAS DE PVDF

C. Urbina de Navarro^{1*}, M. Pérez-De-Obanos¹, N. L. Díaz¹, R. A. Caballero²

¹Centro de Microscopía Electrónica Dr. Mitsuo Ogura, Facultad de Ciencias. UCV

²Escuela de Metalurgia y Ciencia de los Materiales, Facultad de Ciencias. UCV.

*Autor de correspondencia: curbina@electra.ciens.ucv.ve

RESUMEN

Entre los polímeros termoplásticos semicristalinos disponibles, el Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) ha mostrado excelentes propiedades mecánicas y químicas con una gran resistencia a álcalis y ácidos fuertes además de otros solventes altamente corrosivos. En el presente trabajo se logra revelar las esferulitas tipo α utilizando ataque químico así como plasma química, en muestras de Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) falladas durante servicio y PVDF en forma de plancha. El sistema de plasma química consiste de un generador de radiofrecuencia acoplado con un sintonizador conectado al solenoide; dicho montaje permite la inyección de gas mediante una fuente de alimentación. En el presente trabajo se usaron plasmas de: aire, argón y oxígeno. Los resultados indican la presencia de estructuras cristalinas tipo α y del tipo mixto susceptibles al ataque químico del fluido de servicio lo cual contribuye al colapso de las tuberías de PVDF.

Palabras claves: Esferulitas, Lamelas, PVF, Plasma, MEB.

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE FACTORS THAT INFLUENCED FAILURE OF PVDF PIPES

ABSTRACT

Among the semicrystalline thermoplastic polymers available, the poly(vinylidene fluoride) (PVDF) has showed excellent mechanical and chemical properties with a great resistance to alkalis and strong acids besides other highly corrosive solvents. In the present work it has been possible to reveal the spherulites of the α -type using chemical attack as well as chemical plasma, in samples of PVDF failed during service and in plate of PVDF. The system of chemical plasma consists of a generator of radio frequency connected with a tuner connected to the solenoid; the above mentioned assembly allows the gas injection a feeding source. In this work it was used different gas in the plasma: air, argon and oxygen. The results indicate the presence of crystalline structures of the α -type and of the mixed type, susceptible to chemical attack of the service fluid which contributes to the collapse of PVDF pipelines.

Keywords: Lamellar structure, spherulites, PVF, plasma, MEB.

INTRODUCCIÓN

El Polifluoruro de Vinilideno (PVDF) es un polímero termoplástico semicristalino, con 59.4% de flúor, inodoro, incoloro y muy estable a la temperatura, es un interesante material polimérico con variadas aplicaciones debido a sus propiedades piezo y piroeléctricas así como la alta inercia química frente a ácidos y álcalis [1]. El PVDF se utiliza en tubos y accesorios, rodamientos, depósitos para la industria química, aislamiento de hilos y elementos piezoeléctricos. [1]. Se ha reportado que cristaliza en cinco diferentes polimorfos (α , β , γ , δ , ϵ) [2, 3]. Algunos autores han observado dos tipos de

esferulitas, atribuyendo la forma α a las de mayor tamaño y alta birrefringencia y a la forma β (las de menor tamaño [3]. Lovinger atribuyó el término esferulitas mixtas a la especie que se parece a la forma γ (y contiene inclusiones del polimorfo α) [4].

La presente investigación tiene como objetivo contribuir al estudio de la determinación de los factores que contribuyeron en la falla de una red de tuberías de PVDF utilizadas en refinerías venezolanas para transportar Clorosoda [1]. En el caso en estudio, las muestras fueron tomadas de la Planta de Clorosoda de la Refinería El Tablazo a fin de establecer las causas que produjeron la

falla de las tuberías en condiciones de servicio. A tal efecto se utilizó un variado número de técnicas de caracterización tales como: espectroscopía de infra-rojo, resonancia magnética nuclear, determinación del peso molecular viscosimétrico, calorimetría diferencial de barrido y la microscopía electrónica (ME) entre otras [1]. Sin embargo, aunque la microscopía electrónica de barrido (MEB) pudo utilizarse de una manera sencilla con éxito para el análisis fractográfico, no así la microscopía electrónica de transmisión (MET), la cual en general no es una técnica de uso rutinario en el área de los polímeros básicamente por ser materiales difíciles de preparar para su observación mediante MET [5, 6]. En este sentido, en el área de preparación de muestras poliméricas para su observación por MET, existe una gran variedad de métodos dependiendo entre otros factores, de la información que se desea obtener, composición química de la muestra, etc. [5, 6].

Otro factor a considerar en el caso de los polímeros es la irradiación de este tipo de muestras con el haz de alta energía ya que es posible alterar en algún grado su estructura lo cual puede ocasionar, por ejemplo, cambios dimensionales y por tanto es necesario tener en mente la posibilidad de que ocurra este proceso de alteración para la interpretación de los resultados obtenidos mediante Microscopía Electrónica [5]. Por esa razón, aun en nuestros tiempos, el tema de preparación de muestras para su estudio por Microscopía electrónica es un campo que se encuentra constantemente en desarrollo a fin de obtener nuevas técnicas o condiciones de trabajo que puedan mejorar las ya reportadas, bien sea, disminuyendo la toxicidad, el tiempo de reacción y aumentando la reproducibilidad de los resultados obtenidos. En el presente trabajo, con la finalidad de observar los posibles tipos de estructuras cristalinas presentes en el material fallado. Se aplicaron diferentes métodos de preparación de muestra poliméricas de PVDF para su observación mediante técnicas de microscopía electrónica a fin de, por una parte contribuir a la caracterización de la tubería

fallada en condiciones de servicio y además aportar un método de preparación del material para su estudio por ME, este último punto basado en la escasa bibliografía acerca de la caracterización de PVDF mediante microscopía electrónica [7].

En primer lugar, se aplicó un método de ataque químico [7] para luego comparar los resultados de aplicar un método físico de ataque superficial con un plasma [8, 9].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A fin de determinar el tipo de estructura cristalina que se forman en el PVDF a diferentes temperaturas, se trató isotérmicamente porciones de este material en forma de plancha, tomando en cuenta que este grado de PVDF tiene un peso molecular y temperatura de fusión inferiores que el de grado tubo, las estructuras obtenidas en ambos casos son equivalentes y por tanto el estudio es útil para caracterizar las fases formadas [9].

A partir de muestras del polímero sin usar se prepararon películas delgadas por compresión entre dos cubreobjetos, bajo condiciones que indujeran en tiempos cortos de preparación, el crecimiento de esferulitas tipo α y γ de tamaño grande en películas transparentes. Las condiciones usadas fueron calentamiento a 220 °C por cinco minutos y luego enfriadas a la T de cristalización por cierto tiempo que asegurar la cristalización completa del material (aproximadamente 18 horas). Se trataron isotérmicamente muestras de PVDF a diferentes T de cristalización a fin de determinar a las fases presentes en cada caso para de esta manera tener un patrón de referencia para comparar los resultados obtenidos por ME. La operación antes descrita se realizó en un microscopio óptico con control de temperatura.

Para la preparación del material para su observación por MEB y MET las muestras se obtuvieron por dos vías: ataque químico propuesto por Vaughan [7] y ataque con plasma química utilizando tres diferentes tipos de plasma: de argón, de oxígeno y de aire [9, 10].

Siguiendo el método de ataque químico ya mencionado,

se probaron diferentes tiempos de ataque sobre el material tipo plancha así como en tubo poco usado y fallado, para determinar el tiempo óptimo necesario para revelar las estructuras cristalinas del material, es decir lamelas y/o esferulitas. Para ello las muestras tratadas a diferentes tiempos se estudiaron mediante MEB para observar cuando se revelan las esferulitas. Este paso permite determinar sobre cual muestra, de las atacadas químicamente por el método de Vaughan, se debe hacer la réplica de superficie para caracterizarlas por MET.

A fin de disponer de otra técnica de preparación de muestra se utilizó un plasma química de fabricación propia [10]. La muestra es colocada en el reactor y expuesta al bombardeo del plasma a cortos tiempos. En este trabajo se trataron las muestras en tiempos que variaron desde los 20 hasta los 45 minutos.

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Fig. 1 se muestran las imágenes de microscopía óptica de luz polarizada obtenidas para el PVDF a diferentes temperaturas de cristalización.

Se puede notar un aumento en el tamaño de las esferulitas con la temperatura (145 –155 °C). La fase ∇ predomina a estas temperaturas presentando una temperatura promedio de fusión homogénea de 162,5 °C, 164,2 °C y 165,5 °C respectivamente. En la figura 1d se ve claramente dos poblaciones de esferulitas. La de mayor tamaño corresponde a la forma ∇ mientras que la más pequeña se atribuye a las esferulitas mixtas. Correspondientemente, esta muestra presenta dos temperaturas de fusión. La desaparición de la birrefringencia de las esferulitas ∇ ocurrió entre 164,8- 168,5 °C mientras que para las mixtas fue entre 170–182 °C. Es necesario recordar la naturaleza mixta de este último tipo de esferulitas en las cuales el componente ∇ funde a menor temperatura que el componente \cdot . La muestra cristalizada a 170 °C presenta dos poblaciones de esferulitas (figura 1e) la de menor tamaño tienen un alto desorden morfológico. En este caso, la alta temperatura de cristalización, largo tiempo de

tratamiento térmico y alta temperatura de fusión así como el estrecho rango (188–190 °C) hacen presumir que tales esferulitas son del tipo \cdot . Benedetti ha reportado este tipo de esferulitas en películas cristalizadas desde el fundido [12].

En la figura 2 se muestran imágenes de microscopía óptica de luz polarizada obtenidas para el PVDF en película fundida a 162 °C. Como es notable, en estas

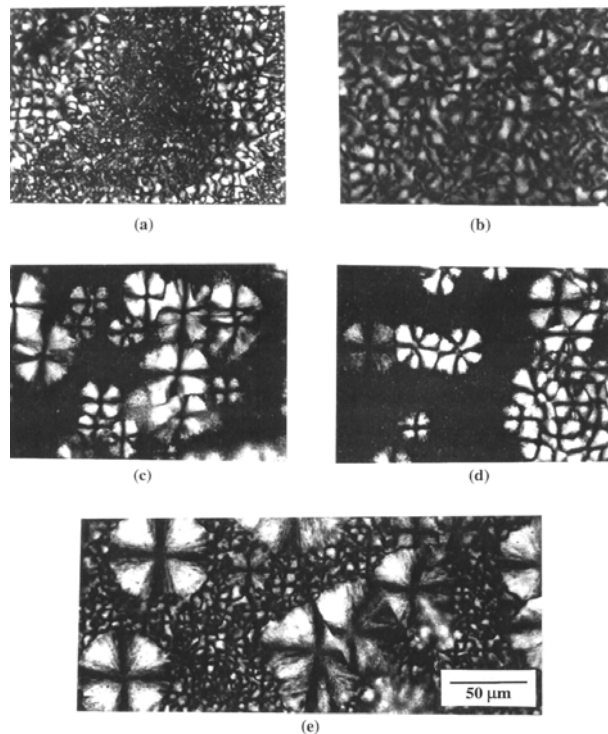


Fig. 1. Morfologías de PVDF tipo plancha. a) 145 °C, b) 150 °C, c) 155 °C, d) 160 °C, e) 170 °C.

imágenes puede apreciarse la formación de estructuras birrefringentes circulares que corresponden a las esferulitas tipo α del PVDF. Pudo observarse un incremento tanto en tamaño como en el número de cristales. Estos resultados nos permiten asegurar la presencia de fase cristalina (esferulitas) en la película de PVDF, por lo tanto se utilizó esta muestra cristalizada isotérmicamente a 162 °C como patrón para optimizar las condiciones de ataque químico.

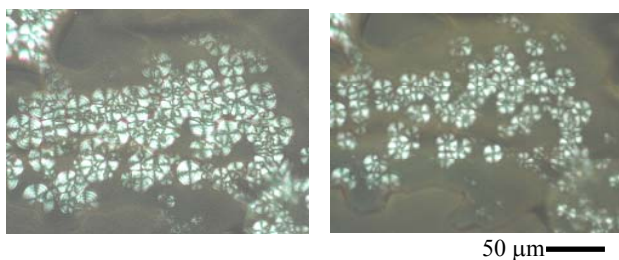


Fig. 2. Películas de PVDF cristalizadas a 162 °C.

En la figura 3 se muestra la superficie de la película de PVDF, cristalizada a 162°C atacada con la solución crómica de Vaughan, observándose el revelado de las esferulitas y lamelas del material. Tomando en cuenta estos resultados se procedió a tratar químicamente el tubo nuevo y el fallado en servicio.

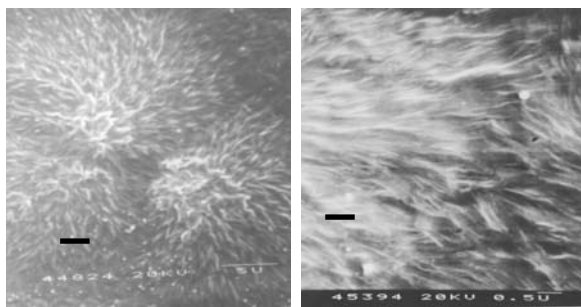


Fig. 3. Películas de PVDF (162 °C) atacadas con la solución de Vaughan. Micromarca a) 5 mm b) 0,5 mm

En la figura 4, se muestra PVDF de poco uso sin tratamiento químico (4a) cuya superficie luce conservada y luego de 24 horas de tratamiento (4b), es posible observar lamelas de tamaño menor a 5 :m y otras de 10 :m o más pudiendo corresponder las de menor tamaño a las del tipo ∇ y las mas grandes a esferulitas del tipo mixto.

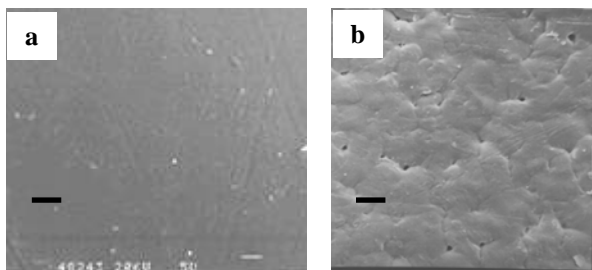


Fig. 4. Micrografías de MEB del tubo de PVDF de poco uso. Micromarca 5 μm

Para tiempos de tratamiento químico mayores (hasta 72 horas) no se logra revelar mejor la estructura cristalina.

En la figura 5 se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de una réplica realizada a la superficie del PVDF de poco uso luego de un tiempo de ataque químico de 72 horas. Se puede apreciar claramente una estructura fina en forma de hilos en disposición radial que corresponde a las lamelas que forman el material esferulítico. El tamaño determinado por esta técnica para las esferulitas está alrededor de 5 μm, no se observaron estructuras de menor tamaño.

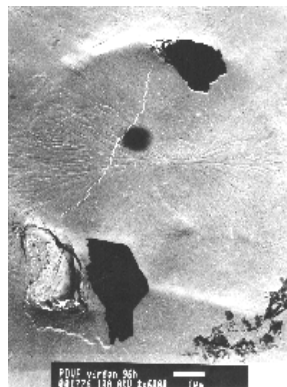


Fig. 5. Micrografía de MET de PVDF de poco uso. Micromarca 1 μm

De igual manera, se trató la superficie del tubo fallado con la solución crómica. En este caso, la superficie sin ataque químico presenta deterioro (figura 6 a) a diferencia de la superficie del tubo con poco uso cuya superficie no muestra señales de daño (figura 4 a). Entre las alteraciones presentes en el tubo fallado están el deterioro superficial y presencia de contaminantes sobre la superficie, estos últimos fueron analizados mediante la señal de rayos X característicos con un detector del tipo EDX encontrándose elementos como Na, Al, Si, S, Cl, y F en su composición. En la figura 6 b se puede observar la superficie después de 24 h de ataque químico, se revelaron esferulitas de tamaño entre 5 y 10 μm Las de menor tamaño presentan el centro deteriorado no así las de mayor tamaño. De acuerdo a los resultados obtenido

por microscopía óptica de luz polarizada, las primeras corresponden a esferulitas mixtas y las mas grandes a las del tipo ∇ , ambos tipo de estructuras son susceptibles al ataque al NaOH, el cual es uno de de los compuestos presentes en las condiciones de servicio de la tubería fallada lo cual facilitará el agrietamiento por esfuerzos [1]. El menor tiempo de revelado de las estructuras cristalinas para el tubo fallado con relación al PVDF en plancha o al tubo de poco uso, podría atribuirse a que el fluido de servicio provoca un “pre-ataque” a la tubería lo cual acorta el tiempo de tratamiento con la solución de Vaughan.

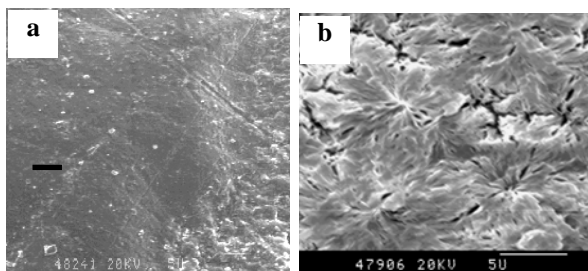


Fig. 6. Tubo de PVDF Fallado. Micromarca 1 mm

En la figura 7 a se muestran imágenes de MET tomadas a réplicas de la muestra de tubo fallado sometida a 72 horas de ataque químico, se pudo observar con claridad la estructura esferulítica y lamelas del PVDF. En la imagen 7 b, correspondiente al ataque químico de 96 horas sobre tubo de PVDF fallado, se puede observar sobre ataque, se aprecian esferulitas y lamelas además de zonas que pueden interpretarse como posible daño al material durante su preparación para observarlo al microscopio electrónico. Pueden observarse también los túneles de corrosión reportados en la bibliografía, los cuales se forman por un ataque preferencial en el centro tanto de las esferulitas α como de las γ [9]. Con los resultados obtenidos se alcanza el objetivo de optimizar las condiciones de ataque del PVDF a fin de revelar las estructuras cristalinas presentes.

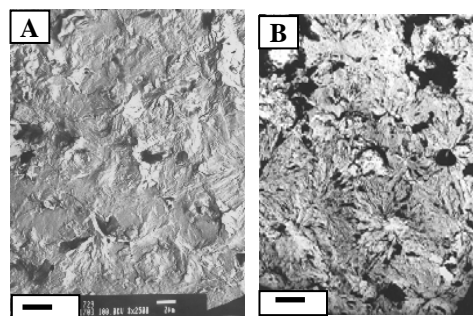


Figura 7. Micrografías de MET para el tubo de PVDF Fallado. Micromarca 2 μ m
A. 72 h ataque, B. 96 h ataque

Los resultados del ataque con plasma químico de aire se muestran en la figura 8, la cual corresponde a 25 minutos de tratamiento. En las micrografías presentadas se pueden ver áreas que contienen esferulitas, aunque deterioradas, figura 8 a. En la imagen 8 b pueden verse algunas zonas donde aparece material fundido posiblemente por acción de las altas temperaturas. Para mayores tiempos de exposición al plasma aumenta el grado de daño a la muestra

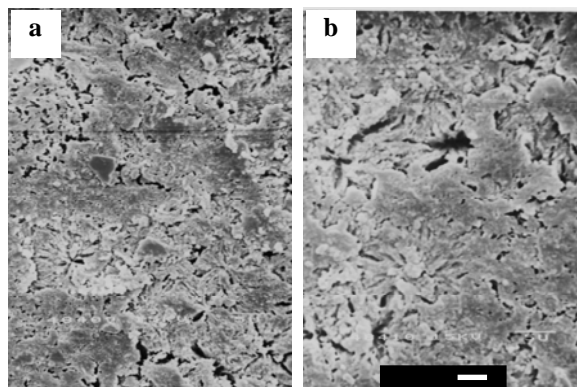


Fig. 8. Tubo fallado de PVDF sometido a 25 minutos de Plasma de Aire. Micromarca 5 mm.

En la figura 9 se muestra la superficie del PVDF atacada durante 30 y 45 minutos con plasma de argón. En general para cualquiera de los tiempos utilizados de tratamiento, la superficie del PVDF luce como las mostradas en las imágenes señaladas. En la muestra atacada durante 45 minutos se encontró una pequeña zona donde fue posible reconocer una esferulita y restos de otras, fig 9 b. Debe señalarse que es posible apreciar la degradación que sufren los cristales del PVDF por efecto del plasma de argón, lo cual se nota por el cambio de color al pasar de

ser transparentes a diferentes tonos de amarillo y marrón a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con plasma. Se concluye que los tiempos utilizados en este trabajo son excesivamente largos para las condiciones experimentales usadas ya que sólo se encontró una pequeña zona con estructura de esferulitas.

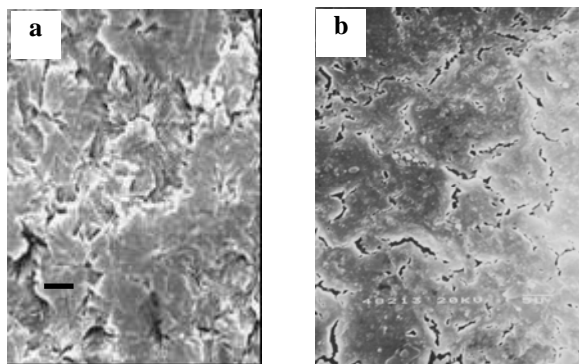


Fig. 9. Tubo Fallado de PVDF sometido al ataque con Plasma de Argón. Micromarca 5 μm . a. 30 min. b. 45 min.

Con relación al ataque con plasma de oxígeno éste se aplicó durante 25 minutos. Como se muestra en la figura 10, se pueden ver zonas donde aparecen grupos de esferulitas bien conservadas. Con base a esta observación pareciera que a igualdad de condiciones de ataque, el plasma de oxígeno causa el menor daño a la superficie del PVDF, conservándose un mayor número de estructuras cristalinas.

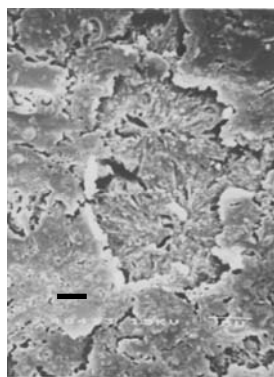


Fig. 10. Tubo Fallado ataque de Plasma de Oxígeno. Micromarca 5 μm

Adicionalmente a los estudios ya descritos, se realizó análisis elemental utilizando la señal característica de RX

Acta Microscópica, Vol. 13, Nos. 1 y 2, 2004, pp. 55–61 tanto en el tubo de poco uso como del fallado. Especial atención se tuvo para analizar zonas en el tubo fallado que mostraban gran deterioro de la superficie, incluyendo cambio de coloración. Como se indicó anteriormente, los análisis de EDX demostraron la presencia de elementos como Na, Al, Si, S, Cl, y F en la superficie fallada. De igual manera indican pérdida de flúor en el material fallado con relación a las zonas no dañadas o el tubo de poco uso. Estos valores están en concordancia con el mecanismo de degradación del material bajo estudio, el cual incluye deshidrofluoración [12, 13].

CONCLUSIONES

En la muestra tipo plancha fue posible observar estructuras esferulíticas bien diferenciadas dependiendo su tipo a las condiciones de temperaturas de cristalización. En la tubería comercial se encontraron evidencias de la presencia de esferulitas del tipo alfa y mixtas. El colapso sufrido por las tuberías en condiciones de servicio se pueden atribuir, entre otros factores, al ataque sufrido por las estructuras cristalinas en presencia de NaOH. El menor tiempo de ataque químico se encontró para el PVDF fallado, siendo de 24 h, mientras que para el tubo nuevo fue de 72 h. Estos resultados junto a los estudios de u.v. y los análisis químicos realizados sobre el tubo fallado, permiten demostrar como las condiciones de operación de las tuberías de PVDF causaron la degradación del material lo cual produjo las fallas de las mismas estando en servicio.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Microscopía Electrónica “Dr. Mitsuo Ogura”, Facultad de Ciencias, UCV y al Laboratorio de Polímeros (USB) Nodos del Laboratorio Nacional de Microscopía y Microanálisis Proyecto FONACIT Lab-2001001442 y al Centro de Plasma Químico, Facultad de Ciencias, UCV por su importante colaboración para la realización de este proyecto.

REFERENCIAS

- [1] Blanco E., Pérez-De-Obanos M., Freitez N., (1996) "Experiences in the use of polymers for the prevention and control of corrosion in the Venezuelan petrochemical industry". Paper 96399. National Association of Corrosion Engineers, *Corrosion 96: 1-24*.
- [2] Nandi A. K., (1994) "Morphology of melt-crystallized poly(vinylidene fluoride): influence of chain structure and polydispersity" *Polymer* 35: 5202-5209.
- [3] Gianotti G., Capizzi A., Zamboni V., (1973) *Chim. Ind.* 55: 501.
- [4] Lovinger A. J., (1982) "Developments in crystalline polymers-1" Londres, D. C. Basset, pp 195-218.
- [5] Sawyer L., Grubb D., (1987), "Polymer Microscopy" Londres, Chapman & Hall, pp. 62-71
- [6] Urbina de Navarro C., (2004) "Polímeros: Características, Propiedades y Nuevas Aplicaciones". Venezuela M. Ramírez B. Rojas ULA , pp: 259-272.
- [7] Vaughan A. S., (1993) "Etching and morphology of poly(vinylidene fluoride)" *Journal of Materials Science* 28: 1805-1813.
- Acta Microscópica, Vol. 13, Nos. 1 y 2, 2004, pp. 55-61
- [8] N. Díaz Valera. Trabajo Especial de Grado. 2003 "Estudio del PVDF preparado por diferentes métodos: ataque químico y plasma para su observación por MEB y MET", Universidad Central de Venezuela. Escuela de Química.
- [9] Pérez-Obanos M., Tesis de Especialización en evaluación de Materiales e Inspección de Equipos". 2005. "Ataque cristalino selectivo del PVDF por hidróxido de sodio y su estudio por ME". Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela.
- [10] Centro de Plasma Químico, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela.
- [11] Benedetti E, Cartanorchi S., D'Àlessio A., (1996) "FTIR-microspectroscopy and DSC studies of poly(vinylidene fluoride)" *Polymer International* 41: 35-41.
- [12] Lovinger A., (1980) "Inhomogeneous Thermal Degradation of Poly(vinylidene fluoride) Crystallized from the melt". *Macromolecules* 13: 989-94
- [13] Nguyen T., (1985) "Degradation of Poly(vinylfluoride) and Poly(vinylidene fluoride) *JMS Macromol. Chem. Phys.*: C25 (2) 227-275.