

Medienbeständigkeit von Polyethylen für Langzeitanwendungen

Masterarbeit

von

Sylvana Wetscher

erstellt am

**Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe
an der Montanuniversität Leoben**



Betreuung: Dipl.-Ing. Anita Redhead

Dipl.-Ing. Dr. mont. Andreas Frank

Begutachtung: Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter

Leoben, Juni 2011

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Sylvana Wetscher

Leoben, Juni 2011

MASTERARBEIT

für Frau Sylvana Wetscher, Bsc.

Medienbeständigkeit von Polyethylen für Langzeitanwendungen

Aufgabenstellung:

Rohre sind aus der modernen Infrastruktur für den Transport unterschiedlichster Medien nicht mehr wegzudenken und auch Geomembrane spielen eine wichtige Rolle in ingenieurtechnischen Barriersystemen für Tunnelbauten, Deponien und sogenannten LAU-Anlagen (Anlagen zum Lagern, Abfüllen und Umschlagen wassergefährdender Substanzen). Eine Vielzahl an polymeren Werkstoffen steht seit Jahrzehnten für diese Langzeitanwendungen zur Auswahl, jedoch wird Polyethylen wegen seiner hervorragenden Materialeigenschaften zunehmend eingesetzt, wobei die Gewährleistung einer ausgezeichneten Beständigkeit gegen aggressive Medien im Vordergrund steht.

Ziel dieser Masterarbeit ist eine umfangreiche Charakterisierung des physikalischen und chemischen Alterungsverhaltens, sowie der mechanischen Eigenschaften von Polyethylen für Rohr- und Geomembrananwendungen unter Medieneinfluss. Der Schwerpunkt hat dabei auf der Erfassung des Einflusses der Einwirkungsdauer, sowie der Temperatur des Mediums auf die untersuchten Eigenschaften zu liegen. Hierfür sind einerseits konventionelle Prüfmethode zu verwenden, wobei Auslagerungsversuche mit unterschiedlichen Medien und anschließenden Zugversuchen, Dynamische Differenzkalorimetrie zur Erfassung des Kristallinitätsgrades und der Oxidationsinduktionszeit (OIT) und eine Analyse via Infrarot(IR)-Spektroskopie durchzuführen sind. Weiters ist eine Medienprüfzelle und die zugehörige Messensorik für die Verwendung bei zyklischen bruchmechanischen Versuchen an „Cracked Round Bar“ (CRB) Prüfkörpern zu implementieren, um den Einfluss unterschiedlicher Medien auf die Rissbeständigkeit der Werkstoffe zu erfassen.

Die Ergebnisse der Masterarbeit sind in übersichtlicher Form darzustellen und anhand einschlägiger Fachliteratur zu diskutieren.

Leoben, am 01.10.2010

Univ.-Prof. Dipl.Ing. Dr. mont. G. Pinter

DANKSAGUNG

Herrn **Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter**, dem Vorstand des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben danke ich für die Ermöglichung der Durchführung dieser Masterarbeit, sowie für die Unterstützung und Begutachtung.

Mein besonderer Dank gilt meinen Betreuern **Dipl.-Ing. Anita Redhead** (PCCL) und **Dipl.-Ing. Dr. mont. Andreas Frank** für die gute Zusammenarbeit, die fachkundige Betreuung und Anleitung, sowie die tatkräftige Unterstützung und Hilfsbereitschaft, während der Planung, der praktischen Durchführung und der Verfassung dieser Arbeit.

Weiters danke ich **Ivaylo Mitev**, **Dipl.-Ing. Peter Guttmann**, sowie **Florian Röper** und **Jürgen Föttinger** für die bei meinen Versuchen entgegengebrachte Unterstützung.

Den Mitarbeitern des **Lehrstuhls für Chemie der Kunststoffe (IKC)** danke ich für die Bereitstellung eines Magnetrührers und eines Temperaturfühlers über mehrere Monate, wodurch eine rasche Durchführung dieser Arbeit problemlos möglich gemacht wurde.

Die vorliegende Arbeit wurde im Comet-Projekt „Polyethylene in applications at high temperatures and in aggressive environment: accelerated testing methods and material optimization, Part A: Geomembranes“ (Projekt IV-3.08) an der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Leoben, A) im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie unter Beteiligung der Montanuniversität (Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe), der Firma Agru Kunststofftechnik GmbH (Bad Hall, A) und Dow Europe GmbH (Horgen, CH) erstellt, und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark und Oberösterreich gefördert.

Mein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern, die mich während meiner Studienzeit immer unterstützt haben und auf die ich mich immer verlassen konnte. Außerdem möchte ich mich bei meinem Bruder Florian, seiner Frau Astrid und meiner Schwester Iris bedanken, die immer für mich da waren, sowie bei meinen beiden Nichten Lätitia und Flavia, die mir so manches Wochenende verschönert haben.

KURZFASSUNG

Aufgrund des umfangreichen Anwendungsspektrums sind Rohre und Geomembrane aus Polyethylen (PE) während ihrer gesamten Lebensdauer dem Einfluss unterschiedlichster, aggressiver Medien ausgesetzt. Für die Erfassung der Medienbeständigkeit der Werkstoffe werden seit Jahrzehnten Auslagerungsversuche eingesetzt, welche sehr zeitintensiv sind. Um eine Charakterisierung des Langzeitverhaltens von PE-Werkstoffen unter Medieneinfluss innerhalb sinnvoller Prüfzeiten gewährleisten zu können ist die Werkstoffprüfung gefordert neue, beschleunigte Prüfmethoden zu generieren.

Auf Basis dieser Problemstellung wurden in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche PE-Rohrwerkstoffe für Hochtemperaturanwendungen und unterschiedliche PE-Geomembranwerkstoffe einerseits mittels konventioneller Auslagerungsversuche hinsichtlich des Medieneinflusses auf die Materialalterung und auf die mechanischen Eigenschaften untersucht. Dafür wurde ein umfangreiches Auslagerungsprogramm zusammengestellt und Charakterisierungen an Pressplatten der Werkstoffe durchgeführt. Zusätzlich wurde eine spezielle Medienprüfzelle entwickelt und implementiert um die Veränderung der Rissbeständigkeit der Geomembranwerkstoffe mittels zyklischer bruchmechanischer Versuche an „Cracked Round Bar“ (CRB) Prüfkörpern im Medium untersuchen zu können.

Für die Auslagerungsversuche wurden zwei unterschiedliche Medien und sieben unterschiedliche Auslagerungszeiten gewählt. Weiters wurden die Rohrwerkstoffe bei zwei unterschiedlichen Temperaturen ausgelagert, während die Geomembranwerkstoffe nur bei einer Temperatur ausgelagert wurden. Nach der Auslagerung folgte eine normgerechte Rücktrocknung und danach wurde die Materialalterung mit Hilfe der Infrarotspektroskopie, sowie mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie zur Ermittlung der Oxidationsinduktionszeit (OIT) und des Kristallinitätsgrades untersucht. Die mechanischen Eigenschaften wurden über Zugversuche ermittelt.

Im Wesentlichen wurde festgestellt, dass die Auslagerung nicht zur Alterung der Materialien führte. Dies zeigten die Ergebnisse der Dynamischen Differenzkalorimetrie, wobei die Kristallinität nicht beeinflusst wurde und die OIT zwar abnahm, aber selbst nach 90 Tagen Auslagerungszeit immer noch messbar war. Zusätzlich zeigte die Infrarotspektroskopie, dass sich aufgrund der Rücktrocknung Carbonylgruppen in den Materialien bildeten. Weiters wurde eine weichmachende

Wirkung der Medien auf die Steifigkeit und die Rissbeständigkeit der Werkstoffe nachgewiesen, welche sich im Abfall des Elastizitätsmoduls und in einer Verschiebung der Versagenskurve der zyklischen CRB-Versuche zu höheren Zyklenzahlen äußerte. Ein Einfluss der Auslagerungstemperatur sowie Unterschiede zwischen den Einflüssen der beiden Medien konnten mit diesen Charakterisierungsmethoden nicht ermittelt werden.

ABSTRACT

Due to their wide range of applications pipes and geomembranes made of Polyethylene (PE) are exposed to various aggressive media during their whole lifetime. For the investigation of the chemical resistance of the materials, time-consuming exposure tests are carried out since decades. To be able to characterize the influence of different media on the long-term behavior of PE materials within feasible testing times, new accelerated methods are required.

Based on this statement different PE pipe grades for high temperature applications and different PE geomembrane grades were investigated by means of conventional exposure tests with respect to the influence of different media on the aging behavior and the mechanical properties. Therefore an extensive exposure program was scheduled and characterizations on compression molded plates were carried out. Furthermore a special test cell was developed and implemented in order to analyze possible changes of the crack resistance of the geomembrane materials via cyclic fracture mechanical tests on cracked round bar (CRB) specimen in the medium.

Therefore, two different media and seven different exposure times were chosen. Furthermore the pipe grades were exposed at two different temperatures, while the geomembrane grades were only exposed at one temperature. Subsequently standardized re-drying was done and the aging behavior was characterized by infrared spectroscopy, as well as by differential scanning calorimetry (DSC) in order to detect the oxidation induction time (OIT) and the degree of crystallinity. Additionally the mechanical properties were determined through tensile tests.

Basically the exposure did not cause any aging of the materials. This was proven by the results of the DSC, where the crystallinity was not influenced and the OIT decreased, but still was measurable after 90 days. Additionally the infrared spectroscopy revealed that carbonyl-groups had formed in the material due to the re-drying. Furthermore a softening effect of the media on the stiffness and the crack resistance of the materials was observed by a decrease of the elastic modulus and a shift of the failure curve of the cyclic CRB-tests towards higher cycle numbers. An influence of the exposure temperature, as well as differences between the influences of the media could not be detected by means of these test methods.

INHALTSVERZEICHNIS

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG	II
AUFGABENSTELLUNG	III
DANKSAGUNG	IV
KURZFASSUNG	V
ABSTRACT	VII
INHALTSVERZEICHNIS	VIII
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2 GRUNDLAGEN	3
2.1 POLYETHYLEN	3
2.1.1 <i>Allgemeines</i>	3
2.1.2 <i>Polyethylen für Langzeitanwendungen</i>	4
2.2 LANGZEITVERSAGENSVERHALTEN VON POLYETHYLEN	5
2.2.1 <i>Langzeitversagensverhalten</i>	5
2.2.2 <i>Langsames Risswachstum</i>	6
2.2.3 <i>Materialalterung</i>	8
2.2.4 <i>Einfluss von Medien auf das Langzeitversagensverhalten</i>	10
3 EXPERIMENTELLES	11
3.1 WERKSTOFFE	11
3.2 PRÜFKÖRPERHERSTELLUNG	12
3.3 MEDIENAUSLAGERUNG	13
3.3.1 <i>Netzmittel</i>	13
3.3.2 <i>Kochsalzlösung</i>	14
3.3.3 <i>Auslagerungsprogramm</i>	14
3.4 METHODENENTWICKLUNG	16
3.4.1 <i>Infrarotspektroskopie</i>	16
3.4.2 <i>Dynamische Differenzkalorimetrie und Oxidationsinduktionszeit</i>	17
3.4.3 <i>Zugversuch</i>	17
3.4.4 <i>Zyklische bruchmechanische Versuche (CRB)</i>	17
3.4.5 <i>Medienmesszelle</i>	18
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION	19
4.1 CHARAKTERISIERUNG DES MEDIENEINFLUSSES AUF POLYETHYLEN	19
4.1.1 <i>Medienbedingte Alterung in Polyethylen</i>	19

4.1.2	<i>Mechanische Eigenschaften</i>	29
4.2	ENTWICKLUNG UND INBETRIEBNAHME EINER MEDIENPRÜFZELLE	38
4.2.1	<i>Entwicklung der Medienprüfzelle</i>	38
4.2.2	<i>Aufbau und Inbetriebnahme</i>	39
4.2.3	<i>Messinstrumente</i>	43
4.2.4	<i>Zyklische bruchmechanische Versuche im Medium</i>	45
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	46
6	LITERATURVERZEICHNIS	47

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Für Langzeitanwendungen steht eine Vielzahl von polymeren Werkstoffen zur Auswahl. Aufgrund seiner herausragenden Eigenschaften, sowohl im Bezug auf die chemische Beständigkeit, als auch auf die mechanischen Eigenschaften kommt Polyethylen (PE) seit Jahrzehnten besonders im Bereich von Rohren und Rohrsystemen zum Einsatz, wo es vor Allem für die Gas- und Wasserversorgung Verwendung findet (Brömstrup, 2004). Ein weiterer Anwendungsbereich sind Geomembrane, welche vorwiegend auf Deponien, sowie in Deichen und Dämmen ihren Einsatz finden. Auch in sogenannten LAU-Anlagen (Anlagen zum Lagern, Abfüllen und Umschlagen von wassergefährdeten Substanzen) spielen solche ingenieurtechnischen Barriersysteme eine wichtige Rolle (Müller, 2006; DIBt, 2009). Aus diesem Grund ist es unabdingbar, bereits vor der Installation von Rohr- und Geomembransystemen über ihr Langzeitversagensverhalten genaue Vorhersagen treffen zu können. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Gewährleistung der chemischen Beständigkeit des verwendeten Werkstoffs gegen aggressive Medien.

Ob ein Material gegenüber einem bestimmten Medium beständig ist hängt von unterschiedlichen Einflussfaktoren wie der chemischen Struktur, der Kristallinität und der Molmasse ab (Kelen, 1983). Aus diesem Grund werden meist umfangreiche Auslagerungsversuche an den unterschiedlichen Materialien durchgeführt und im Anschluss die mechanischen Eigenschaften untersucht. Auch die Charakterisierung des Langzeitverhaltens von PE-Rohrwerkstoffen mittels Zeitstandinnendruckversuch um die erforderliche Lebensdauer nachzuweisen ist sehr zeitaufwendig. Deshalb gibt es Bestrebungen, alternative Prüfmethode zu entwickeln um die erforderliche Materialcharakterisierung zu beschleunigen.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht eine Basischarakterisierung von ausgewählten PE-Materialien für Rohr- und Geomembrananwendungen unter Berücksichtigung des Einflusses der Einwirkdauer und –temperatur spezieller Medien. Während diese an relevante Prüfnormen angelehnten Untersuchungen die grundsätzlichen Zusammenhänge zwischen Material und Medium erfassen, wird in einem weiteren Schritt ein bruchmechanisches Prüfkonzept für die beschleunigte Charakterisierung des Medieneinflusses adaptiert und evaluiert.

Hierfür wurde eine Auswahl von drei PE-RT („raised temperature“) Materialien für Hochtemperaturanwendungen, sowie zwei PE-Typen für Geomembrananwendungen ausgewählt und in Arkopal® N110 bzw. Kochsalzlösung ausgelagert. Mittels konventionellen Prüfmethode n wie Infrarotspektroskopie (IR), Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) zur Ermittlung des Kristallinitätsgrads und der Oxidationsinduktionszeit (OIT), sowie Zugversuchen wurden der Einfluss des Mediums auf physikalische und chemische Alterung untersucht. Für die Durchführung des bruchmechanischen Prüfkonzeptes wurde eine Medienprüfzelle entwickelt, die eine zyklische Prüfung von „Cracked Round Bar“ (CRB) Prüfkörpern direkt im Medium ermöglicht.

2 GRUNDLAGEN

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Polyethylen (PE) Werkstoffe für Rohr- und Geomembrananwendungen untersucht. Im nachfolgenden Abschnitt werden die grundsätzlichen Eigenschaften von Polyethylen, sowie sein Langzeitversagensverhalten näher erklärt.

2.1 Polyethylen

2.1.1 Allgemeines

Polyethylene (PE) sind teilkristalline Thermoplaste die zur Gruppe der Polyolefine gezählt werden. Das sind Polymere auf Basis von α -Olefinen, Kohlenwasserstoffen die mindestens eine Doppelbindung aufweisen. Die Eigenschaften dieser Werkstoffe werden hauptsächlich durch die Kettentopologie (Verzweigungen), sowie die Molekulargewichtsverteilung (mittleres Molekulargewicht, Verteilungsbreite und Form) bestimmt. (Gahleitner, 2007).

Zwar ist Polyethylen linear aufgebaut, allerdings kann es mehr oder weniger stark verzweigt sein. Mit zunehmendem Verzweigungsgrad (Zahl der Verzweigungen pro 1000 C-Atome) unterscheidet man dabei im Wesentlichen zwischen „High Density Polyethylen“ (PE-HD) und „Low Density Polyethylen“ (PE-LD). Polyethylen mittlerer Dichte („Medium Density Polyethylene“, PE-MD) wird durch Mischen von PE-LD und PE-HD oder unmittelbar als Copolymer hergestellt. Die Eigenschaften liegen zwischen jenen von PE-LD und PE-HD. Mithilfe der Variation der Herstellbedingungen können die Kurz- und Langkettenverzweigungen gesteuert und somit die Eigenschaften gezielt beeinflusst werden (Domininghaus, 1992).

Je dichter sich die Ketten von Polyethylen aneinander annähern können und je geringer der Verzweigungsgrad ist umso größer ist der Kristallinitätsgrad. Durch dichtere Packungen verursachen kristalline Bereiche eine Erhöhung der Dichte und versteifen das Gefüge. Zusammen mit der Dichte nehmen Kristallitschmelzbereich, Zugfestigkeit, E-Modul, Härte, Chemikalienbeständigkeit, sowie der Diffusionswiderstand für Gase und Dämpfe zu, während Schlagzähigkeit, Transparenz und die Beständigkeit gegen Spannungsrissbildung abnehmen (Domininghaus, 1992).

Aufgrund der Vielzahl der möglichen Konfigurationen von Polyethylen ergibt sich ein breiter Anwendungsbereich. Dieser reicht von Folien, über Rohre, bis hin zu Skibelägen und sogar chirurgischen Implantaten und Prothesen (Domininghaus, 1992).

2.1.2 Polyethylen für Langzeitanwendungen

Im Allgemeinen versteht man unter Polyethylen für Langzeitanwendungen Materialien mit einer bimodalen Molmassenverteilung (Abb. 2.1). Eine solche Verteilung kommt durch den gezielten Einbau von Comonomeren wie Buten, Hexen oder Okten zustande, wodurch Kurzkettenverzweigungen im ansonsten linearen Polyethylen entstehen. Die Comonomere werden dabei vor allem in die längeren Molekülfragmente eingebaut. Dadurch ergibt sich eine lineare niedermolekulare Fraktion, welche eine hohe Kristallinität bewirkt, sowie eine hochmolekulare Fraktion mit Kurzketttenverzweigung, die besonders gut Tie-Moleküle und interlamellare Verschlaufungen bildet (Scholten und Rijpkema, 1992; Brömstrup, 2004).

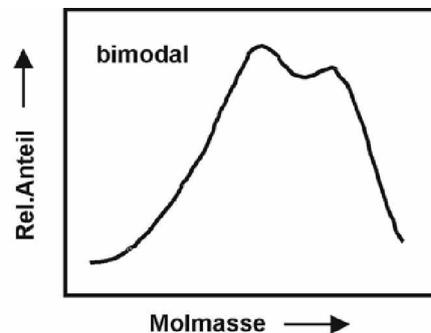


Abb. 2.1: Schematische Darstellung einer bimodalen Molekulargewichtsverteilung bei PE (Brömstrup, 2004).

Kennzeichnend für die bimodale Verteilung sind im Gegensatz zur monomodalen Verteilung recht lange Ketten, sowie eine breite Verteilung. Eine solche Verteilung hat den Vorteil, dass sich die Eigenschaften von hochmolekularen und niedermolekularen Polyethylen Typen ideal kombinieren lassen. Polyethylen Compounds mit bimodaler Verteilung zeichnen sich durch eine hohe Fließspannung aus. Desweiteren sorgen die niedermolekularen Anteile für eine Verringerung der Viskosität bei hohen Scherraten, was zu einer guten Verarbeitbarkeit führt, während die hochmolekularen Anteile eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften bewirken (Gahleitner, 2007).

Ein Anwendungsgebiet von PE liegt im Bereich der Rohrwerkstoffe, wo es seit mehr als 50 Jahren vor Allem zur Gas-, Wasser- und Abwasserversorgung eingesetzt wird (Richard et al., 1959; Lang, 1997; Lang et al., 1997; Brömstrup, 2004). Dabei zeichnet es sich besonders durch eine hohe Korrosions- und Rissbeständigkeit, eine

einfache Verlege- und Verbindungstechnik, sowie ein geringes Gewicht und einen niedrigen Preis aus (Brömstrup, 2004). Eine Besonderheit stellt hier PE-RT („Polyethylene of Raised Temperature Resistance“, PE-RT) dar, welches seit mehr als 28 Jahren ihren Einsatz in Heißwasserrohranwendungen findet. Einer der bedeutendsten Vorteile von PE-RT ist, ein verbessertes Langzeitversagensverhalten bei erhöhter Temperatur ohne die Notwendigkeit der Vernetzung. Weiters zeichnen sich diese Werkstoffe durch eine gute Flexibilität, eine einfache Verlegetechnik (als „Endlosrohr“), sowie geringes Gewicht aus, was die Handhabung erleichtert. Hervorzuheben sind auch die gute und schnelle Verarbeitbarkeit, sowie die gute Schweißbarkeit (Schramm, 2010).

Ein weiteres Anwendungsgebiet sind Geomembrane zur Abdichtung von Deponien, Dämmen, Deichen, Reservoirs, Kanälen und Tunnelkonstruktionen. Dabei handelt es sich um dünne Folien mit äußerst geringer Durchlässigkeit. Zur Herstellung werden vorzugsweise PE-MD, sowie PE-HD verwendet, welches zum Schutz vor UV-Strahlung oft zusätzlich mit Ruß versetzt wird (van Santvoort, 1994; Müller, 2006).

2.2 Langzeitversagensverhalten von Polyethylen

2.2.1 Langzeitversagensverhalten

Eine Möglichkeit das Langzeitverhalten von Rohren zu charakterisieren ist der Zeitstandinnendruckversuch (ZIDV). Bei diesem Versuch werden die Standzeiten von Rohren bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen ermittelt. Die Druckbeaufschlagung erfolgt üblicherweise mit Wasser. Auch als Umgebungsmedium wird meist Wasser verwendet, seltener Luft. Trägt man die Vergleichsspannung gegen die Belastungszeit in einem doppeltlogarithmischen Diagramm auf, erhält man die sogenannte Zeitstandkurve, welche grundsätzlich in drei Bereiche unterteilt werden kann (Abb. 2.2).

Im Bereich I tritt bereits nach relativ kurzen Standzeiten und hohen Innendrücken duktiles Versagen auf. Üblicherweise versagt das Rohr bei der geringsten Wandstärke oder bei Fehlstellen. Den größten Einfluss haben Dichte, Fließspannung, Prüftemperatur, sowie die Art des Polymers (Krishnaswamy, 2005).

Im Bereich II treten bei mittleren Spannungen bereits wesentlich längere Standzeiten auf. In diesem Bereich werden die Initiierung und das Wachstum von quasi-spröden Rissen mit geringer plastischer Deformation bestimmt. Über die Ursachen für diese

Art des Versagens gibt es zwei Theorien (Gaube und Kausch, 1973). Während in der einen das Wachstum solcher Risse auf rein mechanische Spannungen zurückgeführt wird, weist die andere darauf hin, dass auch ein mechanisch-chemischer Prozess dafür verantwortlich sein kann, obwohl global im Polymer kein oxidativer Abbau nachgewiesen werden kann. Der thermo-oxidative Abbau und Stabilisatorverbrauch findet möglicherweise nur an der Rissspitze statt. Hier laufen unter dem Einfluss des hohen Spannungsfeldes die Alterungsmechanismen beschleunigt ab (Pinter und Lang, 2003). Die Rissinitiierung tritt im Bereich II aufgrund von Spannungsspitzen meist an mikroskopischen Fehlstellen und Defekten nahe der Rohrinne auf. In der Folge wachsen die Risse von der Innenseite bis zur Außenoberfläche des Rohres und Versagen tritt auf (Pinter, 1999).

Im Bereich III zeigt sich nach langen Standzeiten nahezu eine Unabhängigkeit von der Vergleichsspannung. Aufgrund von thermo-oxidativer Alterung kommt es in diesem Bereich zu sprödem Versagen. Die Verwendung von Stabilisatoren spielt hier eine große Rolle (Pinter, 1999).

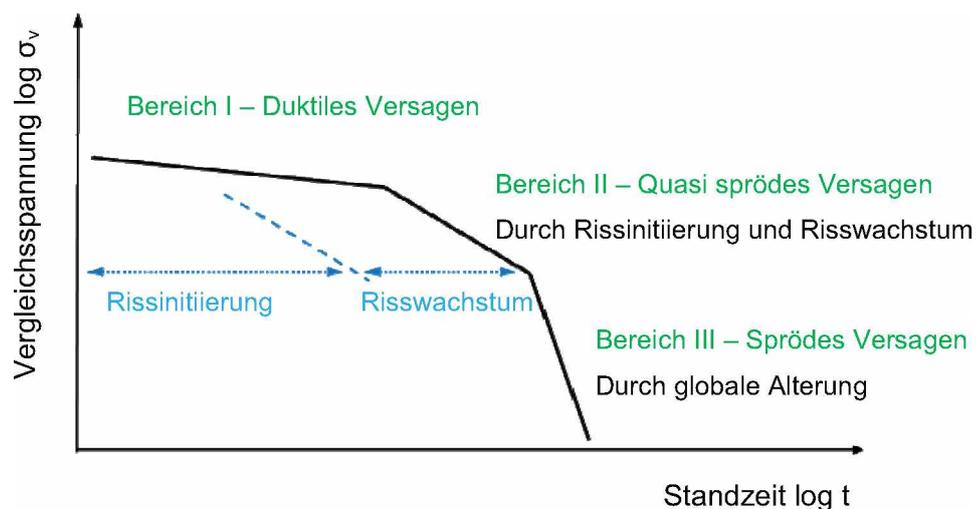


Abb. 2.2: Zeitstand-Innendruckverhalten von Rohren mit unterschiedlichen Regionen des Versagens.

2.2.2 Langsames Risswachstum

Das langsame Risswachstum in PE wird von einer kleinen, keilförmigen plastischen Zone begleitet, welche sich direkt an der Rissspitze befindet, die sogenannte Craze-Zone (Abb. 2.3).

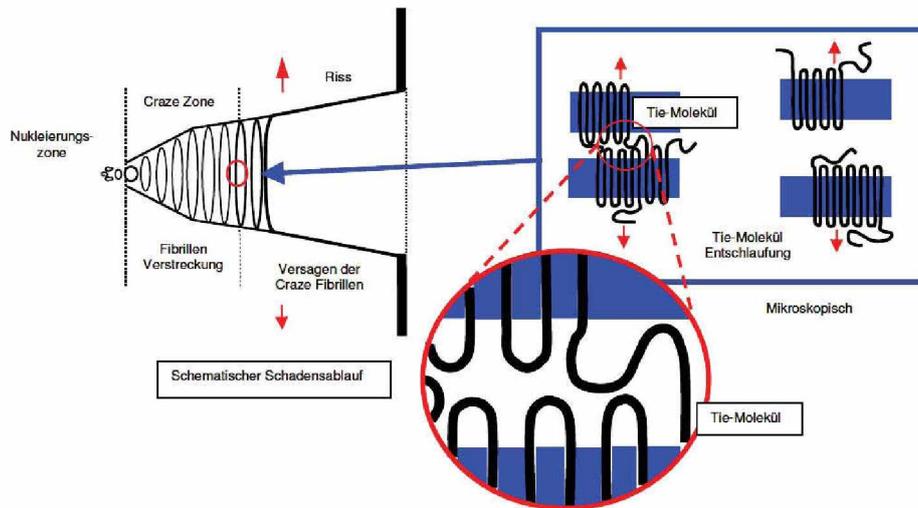


Abb. 2.3: Schematische Übersicht über die Entschlaufungsvorgänge an der Risspitze (Brömstrup, 2004).

Eine solche Zone besteht aus hoch verstrecktem Material, den Fibrillen. Vor der Craze-Zone befindet sich die Nukleierungszone, in welcher durch Fließvorgänge Mikroporen entstehen. Die Craze-Zonen bilden sich bereits vor dem eigentlichen Risswachstum an Stellen an denen Spannungskonzentrationen auftreten wie z.B. Fehlstellen oder Defekte. Erst entstehen durch lokale Mikrodeformationen und Fließvorgänge in den amorphen Bereichen Mikrohohlräume, später kommt es durch Umlagerungen in den kristallinen Bereichen zur Bildung von hoch verstreckten Fibrillen mit dazwischenliegenden Hohlräumen (Lustiger, 1986; Pinter, 1999; Harcup et al., 2000).

Durch Entschlaufungsvorgänge und Brüche von interlamellaren Tie-Molekülen wird schließlich das Versagen der Fibrillen und damit das Risswachstum eingeleitet (Lustiger, 1986). An der Risspitze erhöht sich die Belastung, wodurch neue Fibrillen entstehen. Diese Prozesse wiederholen sich bis es zum endgültigen Bruch kommt.

Das Risswachstum in Polyethylen läuft fast immer diskontinuierlich ab (Parsons et al., 2000). Dabei wird die Craze-Zone vor der Risspitze zunächst deutlich verlängert, ohne dass der Riss fortschreitet. Nachdem die Fibrillen durch Entschlaufungen und Bruch der Tie-Moleküle genügend geschwächt wurden kommt es zum Bruch der Fibrillen und der Riss wächst innerhalb relativ kurzer Zeit durch die Craze-Zone oder einen Teil davon. Im Anschluss kommt es zu einem erneuten Aufbau der Craze-Zone vor der Risspitze. Dieser wiederholte Aufbau der Craze-Zone, die Schädigung und der Rissfortschritt wird als diskontinuierlicher Prozess be-

obachtet, welcher auf der Bruchfläche durch Haltelinien gekennzeichnet ist (Parsons et al., 2000).

Tritt bei Polyethylen diskontinuierliches Risswachstum auf, können zusätzlich zum Haupt-Craze noch Seiten-Crazes bzw. Scher-Crazes vorkommen (Abb. 2.4). Die Schädigungszonen liegen in einem Winkel von rund 30° zum Haupt-Craze und besitzen eine Hohlraumstruktur. Diese Art der Crazes bildet sich allerdings im Bereich von Scherebenen, weshalb von einigen Autoren davon ausgegangen wird, dass es sich dabei um eine Kombination von Scherdeformation und Crazing handelt (Shah et al., 1998 ; Parsons et al. , 2000).

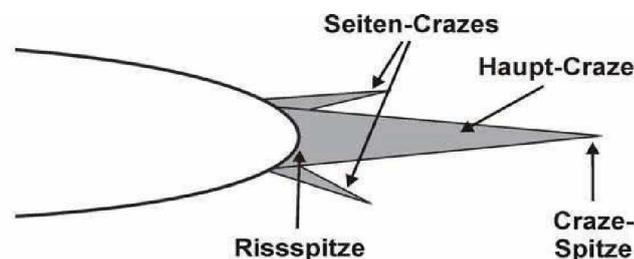


Abb. 2.4: Schematische Darstellung von Haupt- und Seiten-Crazes an der Risspitze (Parsons et al., 2000).

2.2.3 Materialalterung

- Physikalische Alterung: Diese Form der Alterungsvorgänge sind meist eine Folge von thermodynamisch instabilen Zuständen wie z.B. Eigenspannungen, Orientierungen und einer unvollkommenen Kristallstruktur, welche durch verarbeitungsbedingte Abkühlbedingungen bei der Herstellung entstehen. Die Wirkung der physikalischen Alterung wird unter erhöhten Temperaturen beschleunigt. Oft ist mit der Änderung der physikalischen Struktur auch eine Änderung der Dimensionen verbunden, welche durch Dehnungs- und Schrumpfbehinderung mechanische Spannungen im Material verursachen (Ehrenstein, 2007).

Einer der bedeutendsten Mechanismen der physikalischen Alterung ist die Nachkristallisation von teilkristallinen Kunststoffen. Hierbei handelt es sich um eine Änderung der physikalischen Struktur, welche zur Erhöhung des Kristallisationsgrades und der Lamellendicke führt. Die dichteren Packungen der Moleküle können zur Schwindung bzw. zum Verzug führen und es kommt zur Rissbildung (Doležel, 1978; Ehrenstein, 2007).

Besonders beim Spritzgießprozess kommt es aufgrund der hohen Scherraten in der Füllphase zu Orientierungen der Molekülketten in Fließrichtung. Diese Orientierungen relaxieren bei erhöhten Temperaturen, wodurch es ebenfalls zum Verzug des Bauteils und zu Rissbildung kommen kann. (Ehrenstein, 2007).

Eigenspannungen sind lokale mechanische Spannungen, welche an einem beliebigen Punkt im Bauteil auftreten können. In amorphen und teilkristallinen Kunststoffen werden Eigenspannungen meist durch ungleichmäßige Volumenänderungen aufgrund von Temperaturgradienten hervorgerufen. Diese entstehen wenn das Bauteil von Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur gekühlt wird. Relaxieren Eigenspannungen, führt dies zu Schwindung und Verzug.

Physikalische Alterung kann auch durch den Einfluss eines Mediums erfolgen. Dieses wird vom Kunststoff aufgenommen und hat eine weichmachende Wirkung und Quellung, sowie eine Veränderung der Kristallinität und eine Extraktion der Zusatzstoffe zur Folge. Der Weichmachereffekt ist dadurch zu erklären, dass das Medium in die amorphen Bereiche diffundiert, wodurch die Molekülketten auseinandergedrängt werden. Dadurch können sie bei Belastung leichter aneinander abgleiten, was zu einer Abnahme der Steifigkeit, sowie einer Verbesserung des Risswachstumsverhaltens führt. (Doležel, 1978; Ehrenstein, 2007).

- Chemische Alterung: Chemische Alterungsvorgänge bewirken grundsätzlich eine Veränderung im molekularen Maßstab und führen zu Kettenspaltung, Vernetzung oder Cyclisierung. Die dabei gebildeten Radikale können zu Isomerisierung, Oxidation oder Reduktion führen, was eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung bewirkt. Unter dem Einfluss von Wärme und Sauerstoff kommt es zur Thermo-Oxidation und einer Änderung des Molekulargewichts. Dies kann z.B. bei Polyethylen zur Bildung von Carbonyl-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen führen, welche charakteristisch für die chemische Alterung sind. Desweiteren besteht die Möglichkeit einer thermisch induzierten Nachvernetzung, diese ist z.B. bei Duroplasten zu finden (Doležel, 1978; Ehrenstein, 2007).

Die Änderung des molekularen Aufbaus hat eine Änderung der mechanischen Eigenschaften, sowie der Fließeigenschaften der Schmelze zur Folge. Reißdehnung und Schlagzähigkeit nehmen unterhalb eines kritischen Molekulargewichts drastisch ab (Ehrenstein, 2007).

Durch die Bildung von funktionellen Gruppen kann es zu Farbänderungen kommen, wodurch die Transparenz und die optische Qualität beeinflusst werden. Desweiteren

können die elektrischen Eigenschaften beeinflusst werden und durch die Abspaltung von niedermolekularen Gruppen kann es zu Geruchsbildung kommen (Doležel, 1978).

2.2.4 Einfluss von Medien auf das Langzeitversagensverhalten

Je nach Medium kann es im Bereich I zu einer Verschiebung zu höheren oder niedrigeren Vergleichsspannungen kommen. Medien, welche in das Material diffundieren und eine quellende Wirkung haben, bewirken einen weichmachenden Effekt. Dies führt zu einer Verringerung der Steifigkeit und der Fließspannung wodurch die Kurve nach unten verschoben wird. Umgekehrt bewirken Medien welche die Kristallinität erhöhen, eine Verschiebung der Kurve nach oben. (Doležel, 1978).

Im Bereich II der Kurve kann es, je nach Medium entweder zu einer Verschiebung zu niedrigen oder höheren Standzeiten kommen. Medien die nicht oder nur in geringen Mengen in das Material eindringen, führen zu einer Verschiebung der Kurve nach links. Dabei handelt es sich meist um wässrige Lösungen von oxidierend wirkenden Substanzen. Hier führt der Medieneinfluss vor allem zu verformungslosen Rissen und zur Spannungsrisskorrosion. Weiters wird ein Anstieg der Kristallinität beobachtet (Doležel, 1978; Diedrich et al., 1979).

Eine Verschiebung der Kurve nach rechts erfolgt durch Medien die nicht oxidierend wirken wie z.B. Kochsalzlösung (Diedrich et al., 1979). Die Verschiebung nach rechts ist damit zu erklären, dass das Medium in das Material diffundiert und sich dort zwischen den Molekülketten anlagert, was eine Quellung des Materials und einen weichmachenden Effekt zur Folge hat (Doležel, 1978).

Im Bereich III kann durch den Medieneinfluss eine Verschiebung nach links eintreten. Die maßgeblichen Vorgänge sind dabei Oxidation, wodurch es zum Kettenbruch und zur Verringerung des Molekulargewichts kommt, sowie Stabilisatorausschwemmung durch das Medium (Rowe und Sangam, 2002).

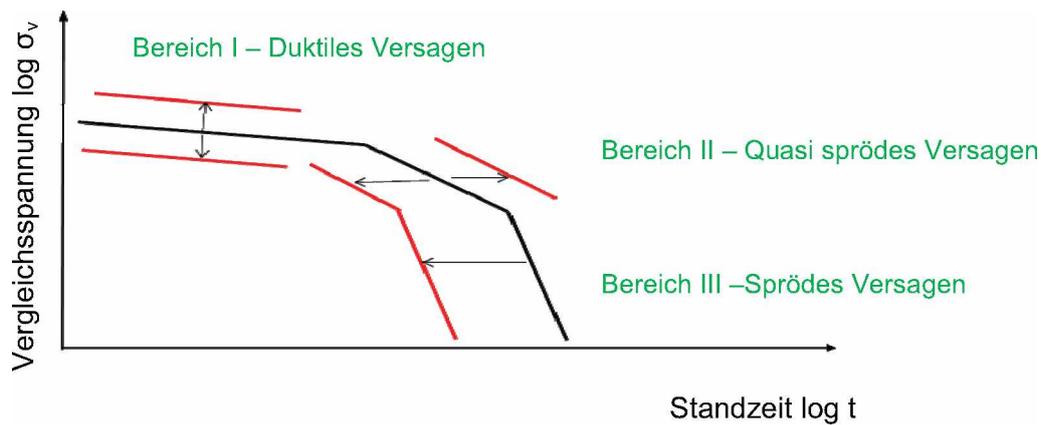


Abb. 2.5: Einfluss von Medien auf die Zeitstandkurve.

3 EXPERIMENTELLES

Im nachfolgenden Abschnitt werden die verwendeten Werkstoffe und Charakterisierungsmethoden näher vorgestellt. Dabei wird im Detail auf die Prüfkörperherstellung, das Prüfprogramm, die Methodenentwicklung und die Entwicklung der Medienmesszelle eingegangen.

3.1 Werkstoffe

In der vorliegenden Arbeit wurden drei unterschiedliche PE-RT Rohrtypen und zwei unterschiedliche PE-Geomembrantypen untersucht, wobei eine Geomembrantype mit Ruß gefüllt war. Eine Auflistung der einzelnen Werkstoffe mit den zugehörigen Dichtewerten findet sich in Tabelle 3.1.

Bei den Materialien R1 bis R3 handelt es sich um die Rohrwerkstoffe welche für Hochtemperaturanwendungen modifiziert waren. Die Abkürzung G1 und G2 weisen auf die Geomembranwerkstoffe hin.

Tabelle 3.1: Dichtewerte der fünf untersuchten Materialien.

Material	Dichte [g/cm ³]
R1	0,946
R2	0,946
R3	0,945
G1	0,953 ¹⁾
G2	0,944

1) rußgefüllt

Die zu untersuchenden Materialien wurden von der Firma Agru Kunststofftechnik GmbH (Bad Hall, A) als Pressplatten der Dimension 300 x 15 x 300 mm zur Verfügung gestellt, welche für die jeweilige Prüfkörperherstellung für die einzelnen Charakterisierungsmethoden verwendet wurden.

3.2 Prüfkörperherstellung

Für alle fünf Materialien wurden aus den Pressplatten Quader mit den Dimensionen 50 x 10 x 20 mm gefertigt, aus welchen mit Hilfe eines Mikrotoms der Type RM 2255 (Leica Microsystems, Wien, A) Folien mit einer Dicke von 200 μm herausgeschnitten wurden, welche unter anderem für die Infrarotspektroskopie verwendet wurden. Dabei wurde für die Rohrwerkstoffe ein gehärtetes Stahlmesser unter einem Schneidewinkel von 10° verwendet, während die duktileren Geomembranwerkstoffe mit einer Einwegklinge unter 0° geschnitten wurden. Für die Zugversuche wurden aus den Folien mit Hilfe eines Stanzeisens für Norm-Zugstäbe Streifenproben des Typs 5B mit den Dimensionen 50 x 6 x 0,2 mm nach EN ISO 527-3 gestanzt (Abb. 3.1). Mit Hilfe eines handelsüblichen Papierlochers wurden für die DSC und OIT kreisrunde Proben ausgestanzt.

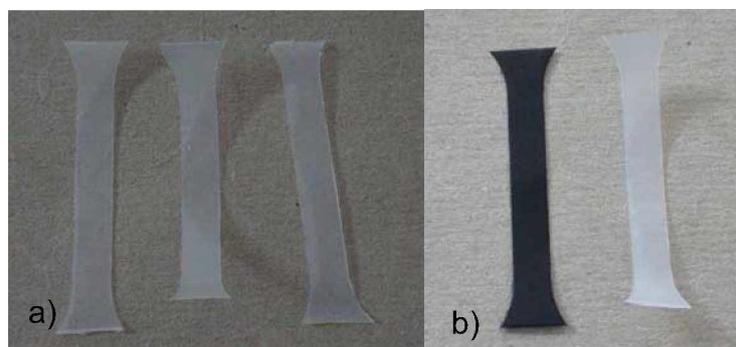


Abb. 3.1: Ausgestanzte Zugprobekörper der Dicke 200 μm . **a)** Rohrwerkstoffe **b)** Geomembranwerkstoffe.

Aus den Geomembranwerkstoffen wurden zusätzlich für die zyklischen bruchmechanischen Versuche auf einer Drehbank Rundstäbe mit einem Durchmesser von 13,8 mm und einer Länge von 100 mm gefertigt. Für die Einspannungsvorrichtung in der Medienmesszelle wurden diese Prüfkörper beidseitig mit einem M14 x 1,25 Feingewinde und in der Mitte mit einer umlaufenden V-Kerbe mit einer Tiefe von 1 mm versehen um ein besseres Eindringen des Mediums zu gewährleisten. Abschließend wurde mithilfe einer Rasierklinge auf einer Drehbank (Typ:

K11A 600, Klippfeld GmbH; Guntramsdorf, A) ein Anriss der Tiefe 0,5 mm in die V-Kerbe eingebracht (Abb. 3.2).

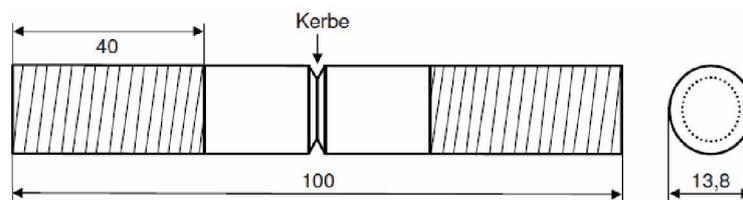


Abb. 3.2: Schematische Darstellung eines CRB-Prüfkörpers.

3.3 Medienauslagerung

Um den Einfluss von unterschiedlichen Medien auf die Werkstoffe untersuchen zu können wurden alle Prüfkörper ausgelagert. Im nachfolgenden Abschnitt werden zuerst die beiden verwendeten Medien und ihre Eigenschaften vorgestellt. Danach wird auf das Auslagerungsprogramm im Detail eingegangen.

3.3.1 Netzmittel

Als erstes Auslagerungsmedium wurde ein Netzmittel der Type Arkopal® N110, ein Produkt der Firma Clariant (Basel, CH) verwendet, welches bevorzugt für den Full Notch Creep Test (FNCT) zur Ermittlung der Spannungsrißbeständigkeit von PE-Rohrwerkstoffen eingesetzt wird. Dabei handelt es sich um einen Nonylphenol-Polyglykol-Ether (NPE), welche zur Gruppe der nicht-ionischen Tenside gehören. Chemisch weisen NPEs die Struktur einer klassischen Seife auf. Sie verfügen über einen hydrophoben (wasserabweisende Kohlenwasserstoff-Kette) und einen hydrophilen (wasserlösliche Ether-Kette) Teil (Abb. 3.3).

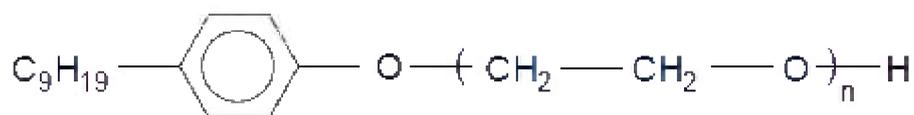


Abb. 3.3: Chemische Struktur von Nonylphenol-Polyglykol-Ether (NPE). n = Anzahl der Ethergruppen.

Die Zahl der Ethergruppen kann eine Länge von n=4 bis n=100 erreichen. NPEs sind schwach gelblich. Wässrige Lösungen von NPEs werden mit zunehmender Temp-

eratur trüb, da sie sich entmischen. Ihre Wasserlöslichkeit wird durch die Anlagerung der Wassermoleküle an die Sauerstoffatome der Etherkette bewirkt. Mit zunehmender Länge der Etherkette steigt der sogenannte Trübungspunkt. (Clariant GmbH, 2001).

In der Literatur finden sich zahlreiche Hinweise auf eine chemische Veränderung des Netzmittels während seiner Lebensdauer (Fleissner, 1998), welche später auch durch Kratochovilla (2006) bestätigt wurden. Berücksichtigt wird dies im FNCT Test (EN ISO 16770, 2004), indem vorgeschrieben wird das Netzmittel vor seiner Verwendung 14 Tage bei Betriebstemperatur anzusetzen und es dann höchstens für 2500 h zu verwenden. Vor der Auslagerung der Prüfkörper im Netzmittel wurde eine 10%-ige Lösung mit Hilfe von destilliertem Wasser hergestellt, welche wie in ISO 16770 vorgeschrieben erst 14 Tage bei 80°C angesetzt wurde.

3.3.2 Kochsalzlösung

Als zweites Auslagerungsmedium wurde eine 20%-ige Kochsalzlösung gewählt. Die benötigte Lösung wurde mit Hilfe von Natriumchlorid der Firma Carl Roth GmbH & Co KG (Karlsruhe, D) und destilliertem Wasser hergestellt. Im Gegensatz zur Netzmittellösung musste diese nicht 14 Tage vor Einsatz angesetzt werden, sondern konnte sofort verwendet werden. Einzige Bedingung war eine gute Durchmischung und damit Auflösung des Salzes im Wasser zu Beginn, um eine gleichmäßige Konzentration zu erzielen. Dies war kritisch, da der Sättigungspunkt von Kochsalz in Wasser bei rund 26,5% liegt (Bergier und Grube, 1989). Daher wurde die Kochsalzlösung erst in einem 3 l Gefäß mithilfe eines Magnetrührers der Marke Heidolph MR3004 Saftey (Heidolph Instruments GmbH, Schwabach, D) durchmischt und im Anschluss in die eigentlichen Auslagerungsgefäße umgefüllt. Danach wurden die Prüfkörper in der Lösung nach dem vorher definierten Programm ausgelagert.

3.3.3 Auslagerungsprogramm

In Anlehnung an die Zulassungsrichtlinie der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) (BAM, 2010) und an die Zulassungsgrundsätze des Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt) (DIBt, 2009) zur Bestimmung der Beständigkeit von Geomembranen gegen Chemikalien, wurde ein geeignetes Auslagerungsprogramm

für die zu untersuchenden Werkstoffe zusammengestellt. Die Rohwerkstoffe wurden sowohl bei 23 °C als auch bei 60 °C ausgelagert, während für die Geomembranwerkstoffe nach BAM Zulassungsrichtlinie nur eine Auslagerung bei 23 °C gewählt wurde. Alle fünf Materialien wurden nach sieben unterschiedlichen Zeiten (8 h, 72 h, 7 d, 14 d, 28 d, 56 d, 90 d) entnommen. Nach Ablauf der jeweiligen Auslagerungszeit wurden die Prüfkörper rückgetrocknet, bevor sie weiter untersucht wurden. Die Rücktrocknung erfolgte für fünf Tage bei 50 °C im Wärmeschrank und zwei Tage bei 23 °C im Vakuumschrank. Eine Übersicht des Auslagerungsprogramms findet sich in Tabelle 3.2.

Tabelle 3.2: Übersicht über das Auslagerungsprogramm mit verwendeten Materialien, Medien und Temperaturen.

Material	Medium	Temperatur
R1	Arkopal®	Jeweils 23 und 60 °C
	Kochsalzlösung	
R2	Arkopal®	Jeweils 23 und 60°C
	Kochsalzlösung	
R3	Arkopal®	Jeweils 23 und 60°C
	Kochsalzlösung	
G1	Arkopal®	23°C
	Kochsalzlösung	
G2	Arkopal®	23°C
	Kochsalzlösung	

Arkopal® Lösungen unterliegen bei höheren Temperaturen einer Phasentrennung (Kratchovilla, 2006), welcher mithilfe von Magnetrührern der Marke Heidolph MR3004 Safety (Heidolph Instruments GmbH, Schwabach, D) entgegengewirkt wurde. Weiters wird der Dampfdruck des Wassers verringert, wodurch schon bei 60 °C Verluste durch Verdampfen des Wassers festgestellt wurden. Um die Verluste möglichst gering zu halten, wurden die Glasbehälter mit handelsüblicher Alufolie abgedichtet (Abb. 3.4).



Abb. 3.4: Abgedichtete Glasbehältnisse der Arkopal®-Auslagerung bei 60°C.

Zusätzlich wurden die Glasgefäße mit Alufolie umwickelt um die Etherketten des Arkopals® vor Abbau durch UV-Einwirkung zu schützen. Die Auslagerungen in Kochsalzlösung bei 60°C konnten in Wärmeschränken der Marke Heraeus (Thermo Electron Corporation, Hanau, D) und mit handelsüblichen Einweckgläsern durchgeführt werden, welche auch für die Auslagerungen bei Raumtemperatur für beide Medien verwendet wurden.

3.4 Methodenentwicklung

Um die Messungen bei optimalen Versuchsparametern durchführen zu können war es notwendig die Prüfmethode dementsprechend zu entwickeln. Im nachfolgenden Abschnitt werden dazu die verwendeten Charakterisierungsmethoden, sowie die Einstellungen einzelner Prüfparameter näher vorgestellt.

3.4.1 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie erfolgte mit einem Gerät der Type Spektrum GX (Perkin Elmer Instruments GmbH, Überlingen, D) über Reflexionsmessungen mit dem Prinzip der Totalreflexion („attenuated total reflection“, ATR-Verfahren). Pro Auslagerungszeit, Medium und Material wurde eine Probe von Hand in die Messeinheit eingebracht. Die Auswertung erfolgte über die Software Spectrum.

3.4.2 Dynamische Differenzkalorimetrie und Oxidationsinduktionszeit

Die Ermittlung des Kristallinitätsgrades und der Oxidationsinduktionszeit (OIT) erfolgte mithilfe eines DSC-Geräts Type DSC 821e (Mettler Toledo, Schwerzenbach, CH), welches über eine automatische Probenwechseleinrichtung verfügt. Die Proben wurden in einen 40 µl Aluminiumtiegel eingewogen und von 25 °C mit einer Heizrate von 10 K/min unter Stickstoff auf 210 °C aufgeheizt. Danach wurde unter Sauerstoff isotherm gemessen und die OIT vom Umschaltzeitpunkt bis zur beginnenden Oxidation nach ISO 11357-6 (ISO 11357-6, 2002) mit der Tangentenmethode bestimmt. Als Referenz diente ein unperforierter, verschlossener Tiegel. Der Kristallinitätsgrad α wurde nach Gleichung 3.1 berechnet, wobei die Schmelzenthalpie ΔH_m durch Integration der Schmelzkurve ermittelt und für ΔH_m^0 , dem Wert eines theoretisch 100 % kristallinen Materials, 293 J/g verwendet wurde (Ehrenstein, 1998). Pro Auslagerungszeit, Medium und Material wurden drei Messungen durchgeführt. Die Bestimmung des Kristallinitätsgrades und der Oxidationsinduktionszeit (OIT) erfolgte mithilfe der Tangentenmethode und wurde mit der Software Ingres ausgewertet.

$$\alpha = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \quad (\text{Gl.3.1})$$

3.4.3 Zugversuch

Die Zugversuche wurden nach EN ISO 527 (EN ISO 527, 1996) auf einer Universalprüfmaschine der Type Zwick Z010 (Fa Zwick GmbH, Ulm, D) mit einer 10 kN Messdose bei Raumtemperatur durchgeführt. Pro Auslagerungszeit, Medium und Material wurden fünf Proben geprüft und der Mittelwert des Elastizitätsmoduls, der Fließspannung, der Fließdehnung und der Bruchdehnung bestimmt. Für die Messung des Zugmoduls wurde die Prüfgeschwindigkeit nach Norm mit 1 mm/min festgelegt und wurde anschließend auf 100 mm/min erhöht. Die Auswertung erfolgte mithilfe von Origin Pro 8.5.

3.4.4 Zyklische bruchmechanische Versuche (CRB)

Die zyklischen bruchmechanischen Versuche wurden an einer servo-hydraulischen Maschine der Type MTS 858 Table Top System (MTS Systems GmbH, Berlin, D)

unter sinusförmiger Belastung bei einer Prüffrequenz von 10 Hz kraftgesteuert im Zug-Schwellbereich und einer Prüftemperatur von 23 °C durchgeführt. Das R-Verhältnis, welches den Quotienten zwischen minimaler und maximaler Belastung angibt, betrug für alle Versuche 0,1. Die Steuerung der Maschine erfolgte über die Herstellersoftware (Testar 2.0) und für die Aufzeichnung der Messdaten wurde das Programm Testware-SX verwendet. Die Berechnung des maximalen Spannungsintensitätsfaktors erfolgte über die von Benthem und Koiter aufgestellte Formel (Gl. 3.2 und 3.3).

$$\Delta K_I = \frac{\Delta F}{\pi \cdot b^2} \cdot \sqrt{\frac{\pi \cdot a \cdot b}{R}} \cdot f\left(\frac{b}{R}\right) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

$$f\left(\frac{b}{R}\right) = \frac{1}{2} \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{b}{R}\right) + \frac{3}{8} \cdot \left(\frac{b}{R}\right)^2 - 0,363 \cdot \left(\frac{b}{R}\right)^3 + 0,731 \cdot \left(\frac{b}{R}\right)^4 \right) \right] \quad (\text{Gl.3.3})$$

Dabei ist a die Risslänge, R der Radius des Prüfkörpers und b der Radius des Restquerschnitts. Nachdem die Maximalkraft und somit auch der Spannungsintensitätsfaktor bestimmt wurde, ergibt sich die Minimalkraft über das R-Verhältnis. Die Messung der Rissöffnung erfolgte mittels drei Extensometern Typ 632.13-20 der Firma MTS Systems GmbH (Berlin, D). Im Anschluss an die Prüfungen wurden die Bruchoberflächen mittels eines Lichtmikroskops (Type: BX51, Olympus; Wien, A) bei zehnfacher Vergrößerung untersucht. Mithilfe der Software (Type: analySIS 3.2, Soft Imaging Systems GmbH, Münster D) wurde die tatsächliche Anrisslänge a vermessen.

3.4.5 Medienmesszelle

Die zyklischen bruchmechanischen Versuche in der Medienprüfzelle wurden unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Abschnitt 3.4.4 beschrieben durchgeführt. Als Medien wurden die gleichen Medien wie für die Auslagerungsversuche verwendet. Aufgrund der aggressiven Medien konnten die Extensiomter nicht verwendet werden, weshalb auf eine Erfassung der Rissinitiierungszeit verzichtet werden musste. Die Überwachung des pH-Werts, sowie der Temperatur erfolgte mithilfe einer ROSS Ultra Refillable Triode (Thermo Scientific, Beverly, MA) in

Verbindung mit einem Orion 4-Star Benchtop pH/ISE-Meter (Thermo Scientific, Beverly, MA). Um die Dichtheit der Medienprüfzelle zu prüfen wurden zu allererst Messungen in destilliertem Wasser durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Medienprüfzelle und der verwendeten Messinstrumente sowie Informationen über deren Aufbau und Inbetriebnahme sind in der vorliegenden Arbeit in Abschnitt 4.2 beschrieben.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Im nachfolgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Charakterisierung des Medieneinflusses auf PE, sowie die Entwicklung und Inbetriebnahme einer Medienprüfzelle für zyklische bruchmechanische Versuche an Cracked Round Bar (CRB) Prüfkörpern beschrieben. Dabei steht im Mittelpunkt der Fragestellung stets, wie sich die unterschiedlichen Medien in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit auf die Materialalterung, sowie auf die mechanischen Eigenschaften und das Risswachstumsverhalten der untersuchten Materialien auswirken.

4.1 Charakterisierung des Medieneinflusses auf Polyethylen

Für die Charakterisierung des Medieneinflusses auf Polyethylen wurde die medienbedingte Alterung mithilfe der Infrarotspektroskopie und der dynamischen Differenzkalorimetrie untersucht. Für die Bewertung der mechanischen Eigenschaften wurden Zugversuche durchgeführt. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Methoden dargestellt und diskutiert, wobei zuerst auf die medienbedingte Alterung in Polyethylen und danach auf die mechanischen Eigenschaften eingegangen wird.

4.1.1 Medienbedingte Alterung in Polyethylen

Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie zeigen für alle Materialien der jeweiligen Werkstoffgruppe übereinstimmende Verläufe, weshalb in Abb. 4.1 bis 4.6 die IR-Spektren von R1 stellvertretend für die Rohrwerkstoffe und die Verläufe von G1 stellvertretend für die Geomembranwerkstoffe dargestellt sind. In allen Spektren sind die für die Materialidentifizierung von PE relevanten Peaks im Bereich zwischen 2925

und 2850 cm^{-1} , bei 1740 cm^{-1} und zwischen 725 und 720 cm^{-1} zu erkennen. Abbildung 4.1 zeigt die IR-Spektren für R1 nach der Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit. Die Spektren der unterschiedlichen Auslagerungszeiten lassen Peaks bei einer Wellenzahl von 1740 cm^{-1} erkennen, was auf die Bildung von Carbonylgruppen infolge thermo-oxidativen Abbaus hinweist (Günzler, 1996). Im Gegensatz dazu sind im Spektrum der Nullprobe, also des nicht ausgelagerten Prüfkörpers, keine Peaks im Bereich zwischen 1700 und 1740 cm^{-1} zu erkennen. Während der Auslagerung in Arkopal® wird das Material also scheinbar oxidativ angegriffen. Ob diese Alterung jedoch auf die Rücktrocknung bei 50 °C oder auf die Einwirkung des Mediums zurückzuführen ist, lässt sich aus diesen Ergebnissen nicht beweisen. Deshalb wurden weiterführende Untersuchungen an den Materialien vor und nach der Rücktrocknung durchgeführt welche im Anschluss diskutiert werden. Eine weitere Veränderung des Materials zeigen die Peaks bei 1260 cm^{-1} (Ester), bei 1110 cm^{-1} (Ether) und bei 810 cm^{-1} (Aromaten) (Günzler, 1996). Auch diese Peaks sind im Spektrum der Nullprobe nicht zu sehen. Die Intensität der Peaks ändert sich über die Auslagerungszeit nicht.

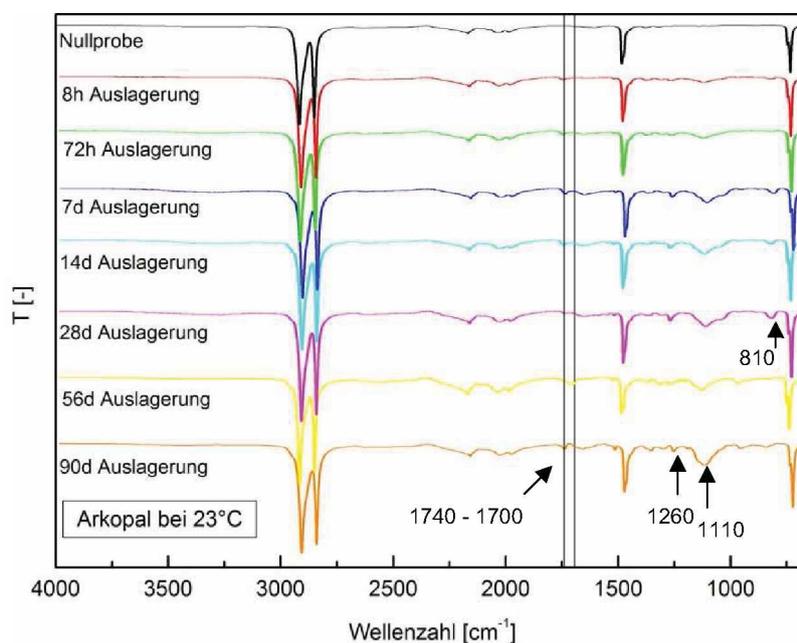


Abb. 4.1: Infrarotspektrum von R1 für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

Um Informationen über den Einfluss der Rücktrocknung auf die Materialalterung zu gewinnen und in Verbindung mit den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Messungen sind in Abb. 4.2 die IR-Spektren von G1 stellvertretend für alle Materialien nach einer Auslagerungszeit von 90 Tagen in Arkopal® bei 23 °C vor und nach der Rücktrocknung dargestellt. Beide Spektren weisen Peaks bei 1260 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} und 810 cm^{-1} auf. Im Gegensatz dazu ist der Peak bei 1740 cm^{-1} nur im Spektrum der Probe nach der Rücktrocknung zu finden, womit bewiesen ist, dass die Carbonylgruppen erst während der Rücktrocknung gebildet werden, während die Ester, Ether und Aromate bei den niedrigen Wellenzahlen vermutlich als Rückstände des Mediums nach der Rücktrocknung im Material verbleiben.

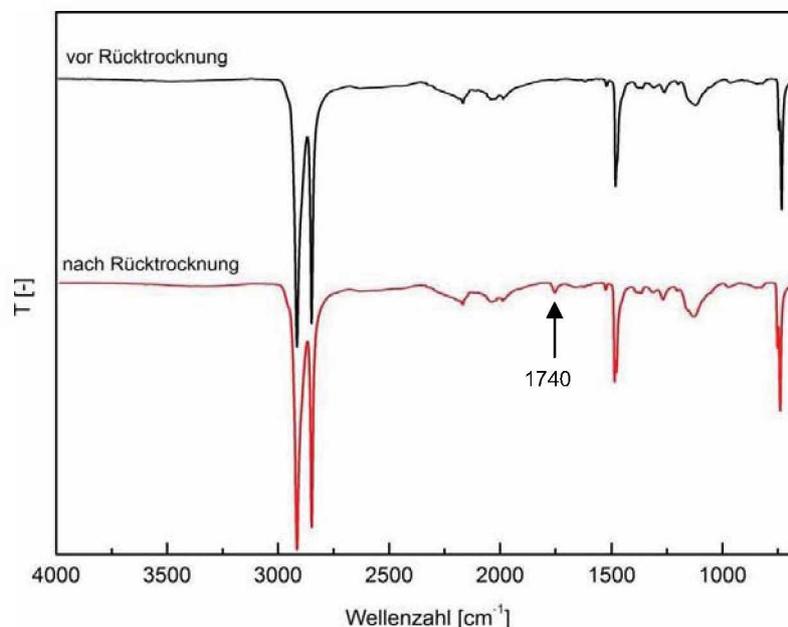


Abb. 4.2: Infrarotspektrum von G1 nach 90 Tagen Auslagerung in Arkopal® vor und nach der Rücktrocknung im Vergleich.

Die Ergebnisse in Abb. 4.3 bestätigen diese Vermutung. Auch bei der Auslagerung in Kochsalzlösung bilden sich die Carbonylgruppen im Bereich um 1740 cm^{-1} erst bei der Rücktrocknung.

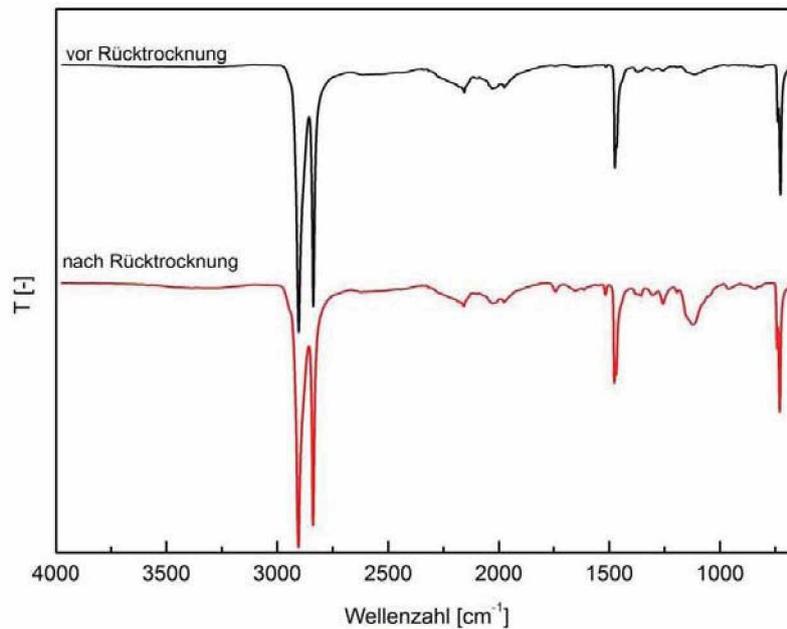


Abb. 4.3: Infrarotspektrum von G1 nach 90 Tagen Auslagerung in Kochsalzlösung vor und nach der Rücktrocknung im Vergleich.

In Abb. 4.4 sind die IR-Spektren für G1 nach Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C dargestellt. Wieder sind die typischen PE-Peaks zu erkennen und auch die Peaks für Carbonylgruppen, sowie für Ester, Ether und Aromaten sind zu sehen, wobei auch hier die Intensität über die Auslagerungszeit nicht zunimmt.

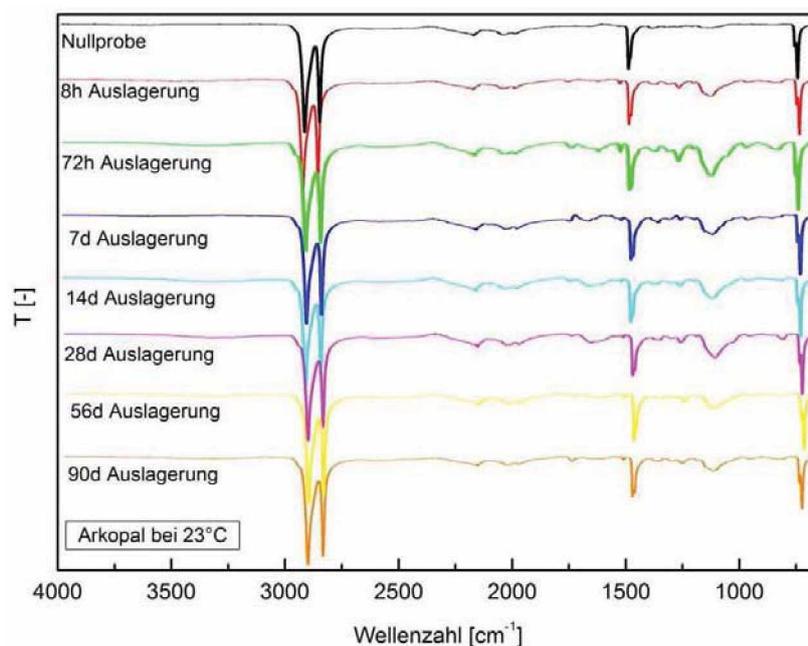


Abb. 4.4: Infrarotspektrum von G1 für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

In Abb. 4.5 sind die IR-Spektren für R1 nach der Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C zu sehen. Auch hier wurde kein Unterschied im Einfluss der beiden Medien festgestellt.

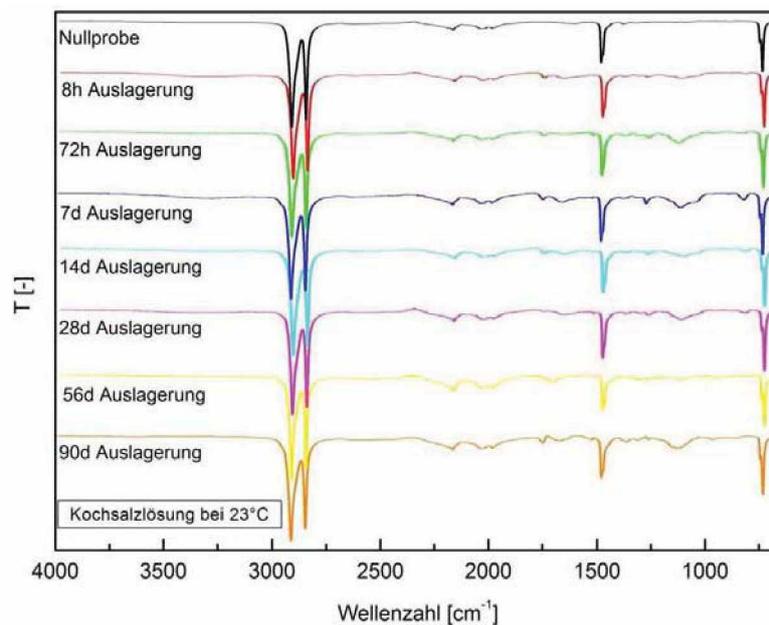


Abb. 4.5: Infrarotspektrum von R1 für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

Abbildung 4.6 zeigt die IR-Spektren von G1 nach der Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C. Auch die Spektren von G1 weisen dieselben Veränderungen auf wie R1 nach der Auslagerung in Kochsalzlösung.

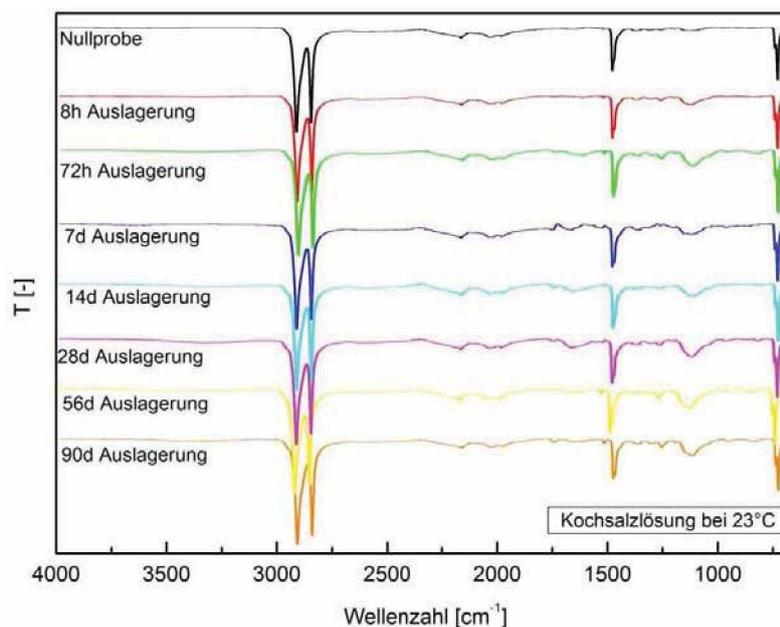


Abb. 4.6: Infrarotspektrum von G1 für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

In Abb. 4.7 sind die IR-Spektren von R1 nach der Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C dargestellt. Im Vergleich zu Abb. 4.1 sind keine signifikanten Unterschiede feststellbar, wodurch kein Einfluss der Temperatur auf das Alterungsverhalten des Materials erkennbar ist.

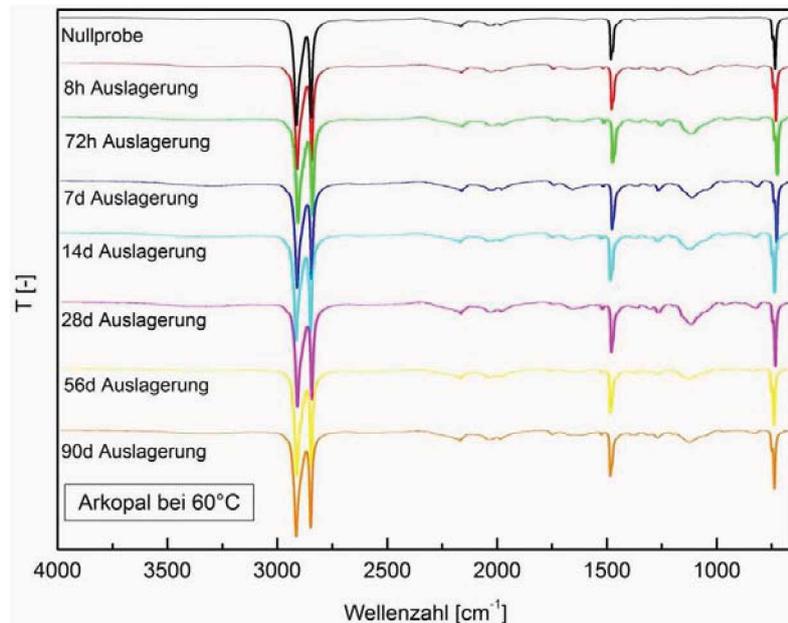


Abb. 4.7: Infrarotspektrum von R1 für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

Abbildung 4.8 zeigt die IR-Spektren von R1 nach der Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C. Auch hier sind keine Unterschiede zu Abb. 4.4 feststellbar.

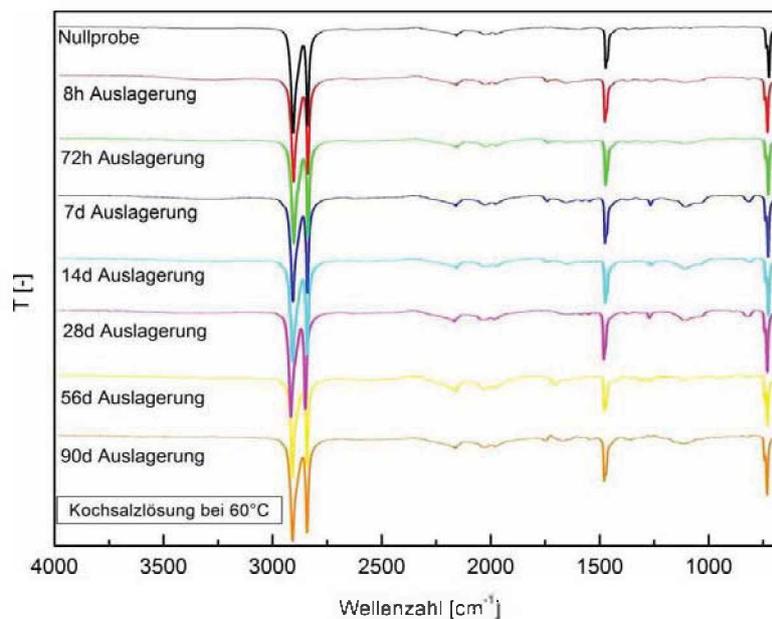


Abb. 4.8: Infrarotspektrum von R1 für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.

In Abb. 4.9 ist die Veränderung der OIT der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C dargestellt. Es ist klar ersichtlich, dass die Geomembranwerkstoffe bei einer Prüftemperatur von 210 °C schneller oxidieren als die Rohrwerkstoffe. Bereits nach 8 h Auslagerung fallen die Werte von ca. 55 min auf ca. 45 min für die Rohrwerkstoffe und bleiben über die restliche Auslagerungszeit nahezu unverändert. Im Vergleich dazu zeigen die Geomembranwerkstoffe einen deutlich stärkeren Abfall, wobei sich auch hier die Werte über die restliche Auslagerungszeit einpendeln. G2 weist mit einer Anfangs OIT von ca. 37 min und einer End OIT von ca. 17 min eindeutig den stärksten Abfall auf. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass lediglich Veränderungen der Stabilisatorenkonzentration im Vergleich zum Ausgangswert mit Hilfe der OIT nachgewiesen werden können, während eine quantitative Beurteilung über die Wirksamkeit von Stabilisatoren nicht zulässig ist (Dörner und Lang, 1998).

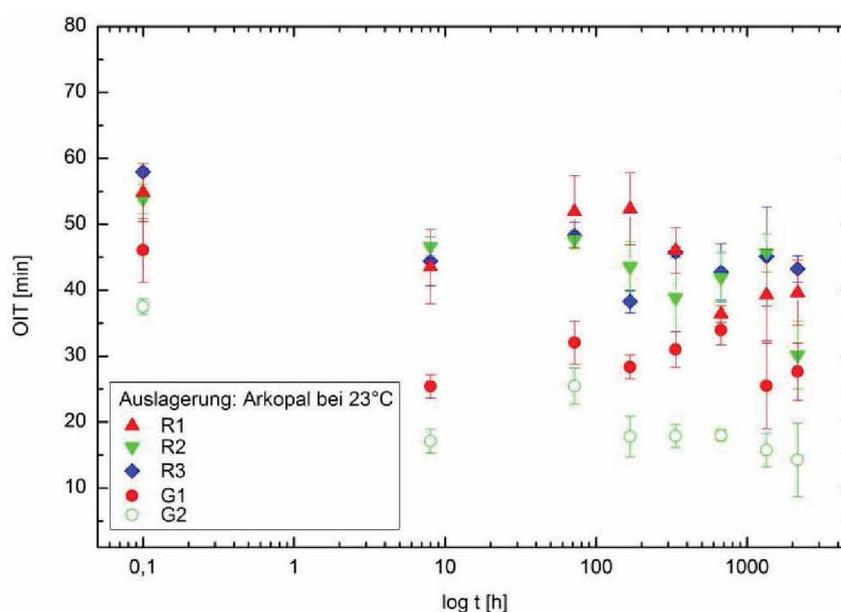


Abb. 4.9: Veränderung der OIT der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C.

Abbildung 4.10 zeigt die Veränderungen der OIT für die Auslagerungen in Kochsalzlösung bei 23 °C. Die Rohrwerkstoffe zeigen nach 8 h einen kontinuierlichen Abfall der Werte über die Auslagerungszeit auf rund 35 min. Im Vergleich dazu erreichen die Geomembranwerkstoffe Werte von rund 30 min für G1 bzw. 20 min für G2.

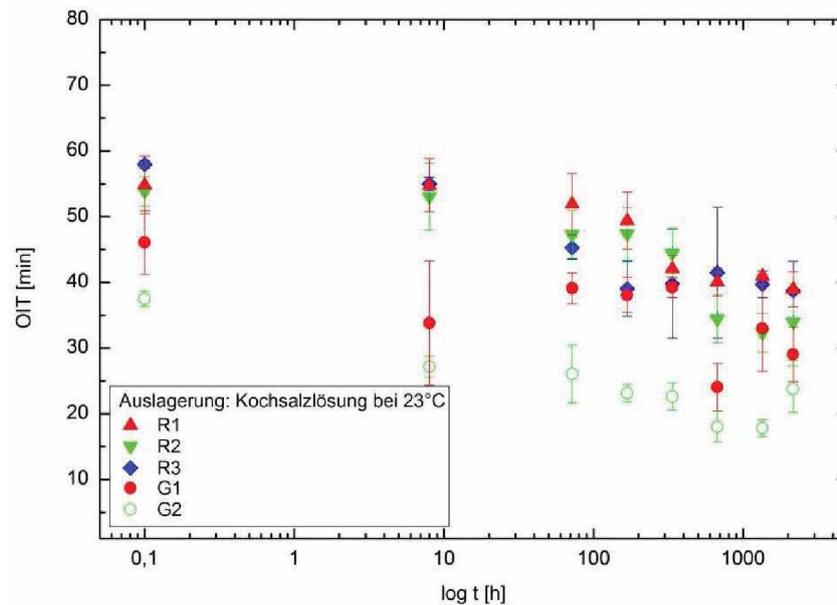


Abb. 4.10: Veränderung der OIT der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C.

In Abb. 4.11 ist die Veränderung der OIT der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C dargestellt. Hier findet ein Abfall von den anfänglichen 55 min auf rund 40 min statt. Die Ergebnisse zeigen die gleichen Verläufe wie bei der Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C.

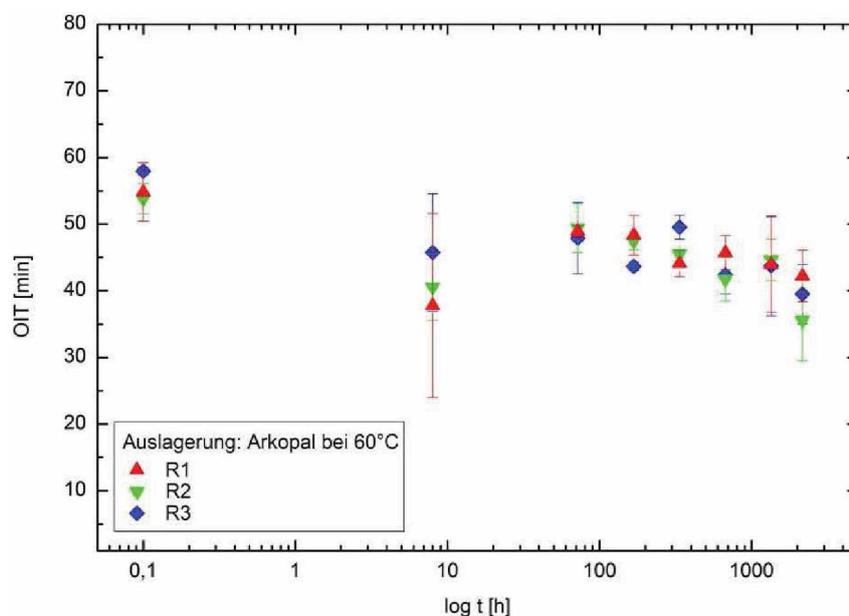


Abb. 4.11: Veränderung der OIT der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C.

Abbildung 4.12 zeigt die Veränderungen der OIT für die Auslagerungen in Kochsalzlösung bei 60 °C. Bereits nach 8 h fallen die Werte von rund 55 min auf rund 40 min und bleiben über die restliche Auslagerungszeit nahezu unverändert. Auch hier zeigen die Ergebnisse die gleiche Tendenz wie bei der Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C.

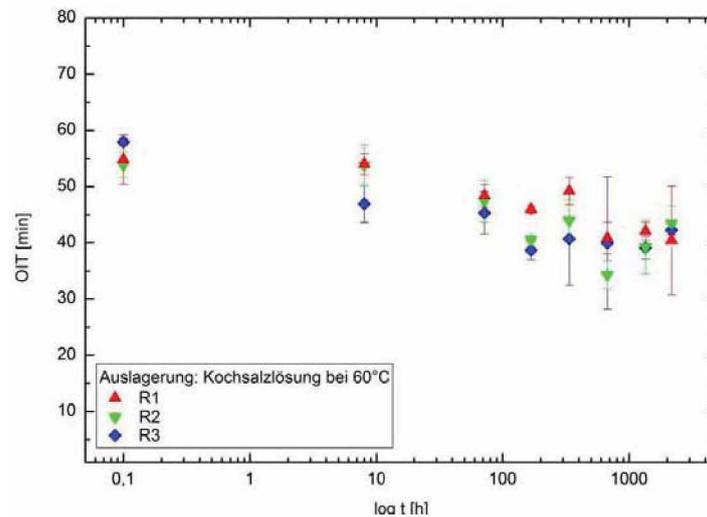


Abb. 4.12: Veränderung der OIT der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C.

In Abb. 4.13 ist die Veränderung des Kristallinitätsgrades der über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C dargestellt. Mit einem Wert von rund 58 % für die Nullproben liegen die Rohrwerkstoffe etwas höher als die Geomembranwerkstoffe, wobei hier auch G1 mit 54 % geringfügig höher liegt als G2, was auf die Füllung mit Ruß zurückzuführen ist. Die Kristallinitätsgrade der Materialien bleiben über die Auslagerungszeit nahezu konstant.

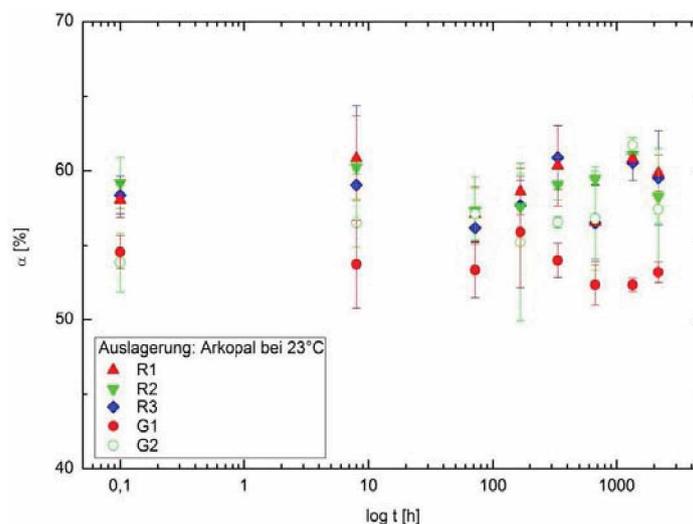


Abb. 4.13: Veränderung des Kristallinitätsgrades der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung von Arkopal® bei 23 °C.

Die gleiche Tendenz ist für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C aus Abb. 4.14 ersichtlich. Auch hier bleibt der Kristallinitätsgrad der Materialien über die Auslagerungszeit konstant.

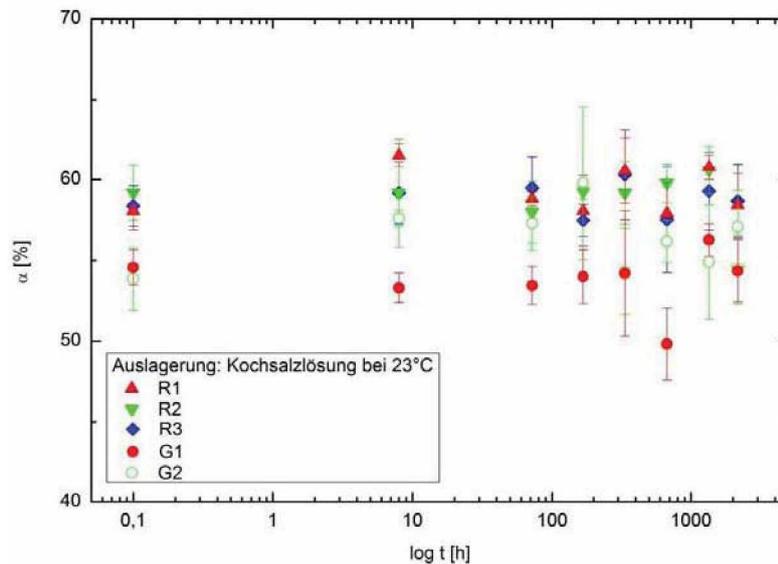


Abb. 4.14: Veränderung des Kristallinitätsgrades der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung von Kochsalzlösung bei 23 °C.

In Abb. 4.15 ist die Veränderung des Kristallinitätsgrades der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C dargestellt. Auch hier bleibt der Kristallinitätsgrad der Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit weitgehend konstant. Vergleicht man die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C mit jener in Arkopal bei 60 °C, lässt sich kein Einfluss der Temperatur auf den Kristallinitätsgrad der Rohrwerkstoffe erkennen.

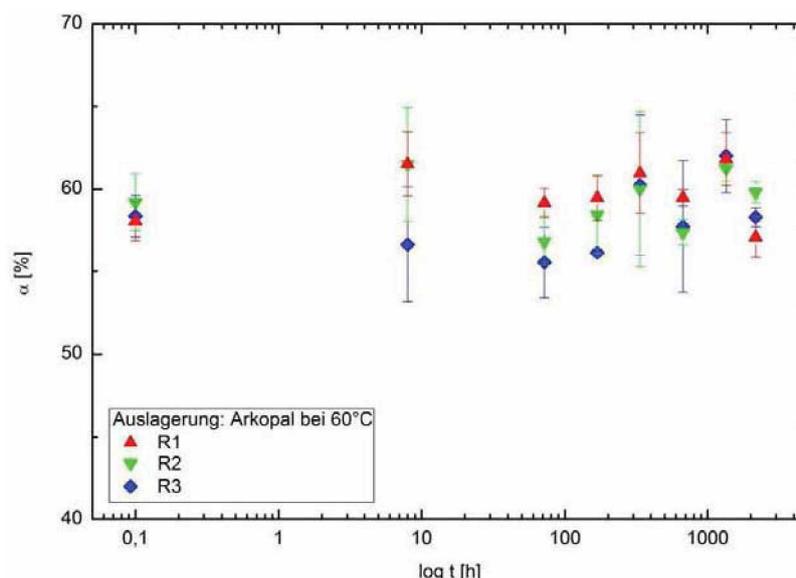


Abb. 4.15: Veränderung des Kristallinitätsgrades der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung von Arkopal® bei 60 °C.

Dieselbe Tendenz wurde für die Auslagerungen in Kochsalzlösung bei 60 °C gefunden, welche in Abb. 4.16 dargestellt sind. Vergleicht man die Auslagerungen in Kochsalzlösung bei 23 °C mit jenen in Kochsalzlösung bei 60 °C stellt man keinen Einfluss der Temperatur fest. Auch hier sind, wie bei den Auslagerungen in Arkopal® die Kristallinitätsgrade konstant über die Auslagerungszeit. Somit konnte bei beiden Medien kein Einfluss der Temperatur festgestellt werden.

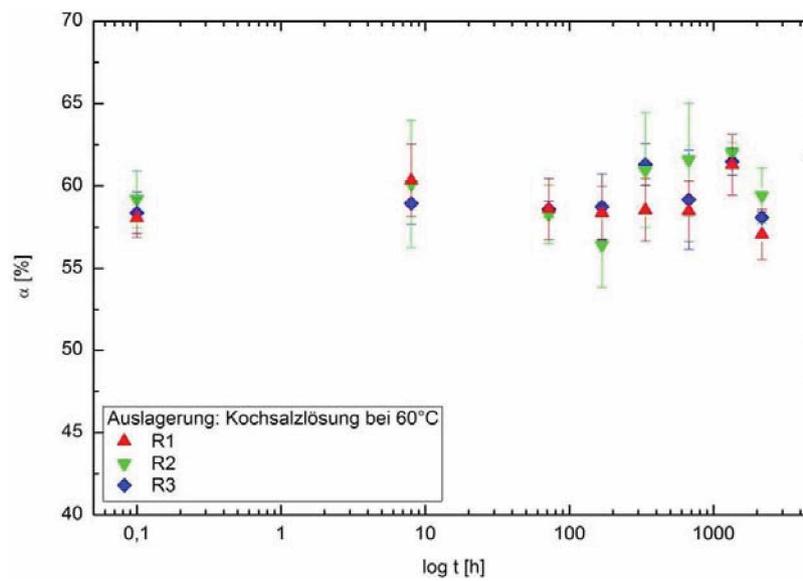


Abb. 4.16: Veränderung des Kristallinitätsgrades der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung von Kochsalzlösung bei 60 °C.

4.1.2 Mechanische Eigenschaften

In Abb. 4.17 ist die Veränderung des Elastizitätsmoduls der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C dargestellt. Die Anfangswerte der Rohrwerkstoffe liegen bei rund 870 MPa und fallen über die Auslagerungszeit auf rund 700 MPa. Die gleiche Tendenz zeigen die Geomembranwerkstoffe mit Anfangswerten von rund 840 MPa und Endwerten von rund 640 MPa. Während der Auslagerung diffundiert das Medium in die amorphen Bereiche der Materialien, wodurch die Molekülketten auseinander gedrückt werden und bei Belastung leichter aneinander abgleiten können. Man spricht von einer weichmachenden Wirkung auf die Steifigkeit der Materialien.

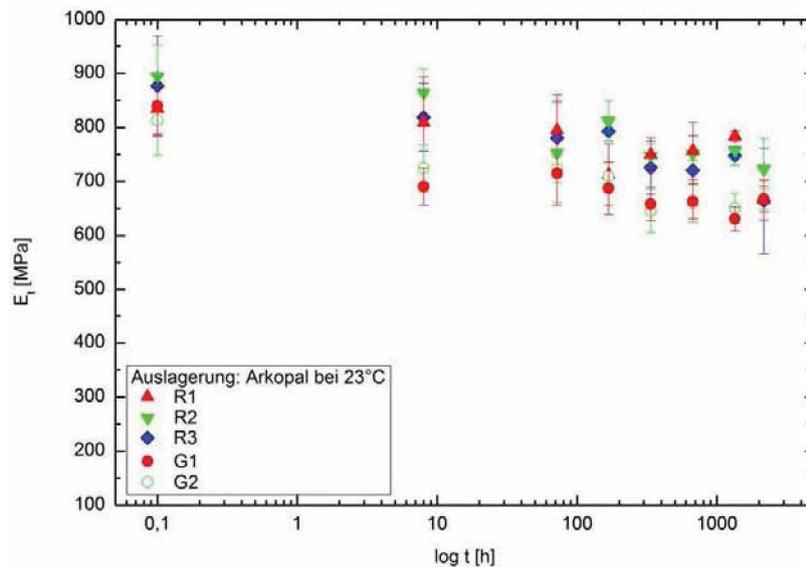


Abb. 4.17: Veränderung des E-Moduls der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C.

Abbildung 4.18 zeigt die Veränderung des Elastizitätsmoduls der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C. Auch hier ist ein Abfall der Werte zu beobachten, wobei die Moduli der Rohrwerkstoffe auf rund 720 MPa und jene der Geomembranwerkstoffe auf rund 600 MPa fallen.

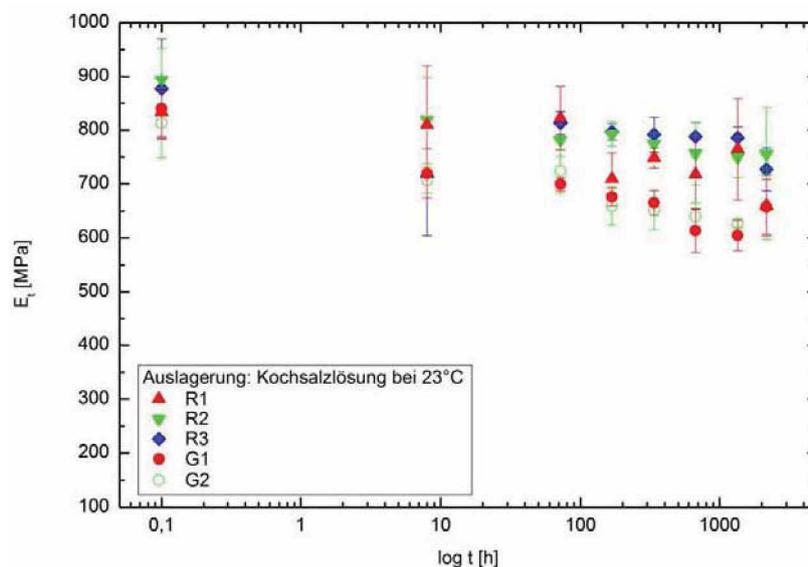


Abb. 4.18: Veränderung des E-Moduls der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C.

In Abb. 4.19 ist die Veränderung des Elastizitätsmoduls der Auslagerung der untersuchten Rohrwerkstoffe in Arkopal® bei 60 °C zu sehen. Hier fallen die Werte im

Durchschnitt auf ca. 700 MPa. Vergleicht man die Auslagerung der Rohrwerkstoffe in Arkopal® bei 23 °C mit den Auslagerungen in Arkopal® bei 60 °C, ist bei beiden ein Abfall des Elastizitätsmoduls auf rund 700 MPa feststellbar. Es ist somit kein Einfluss der Temperatur feststellbar.

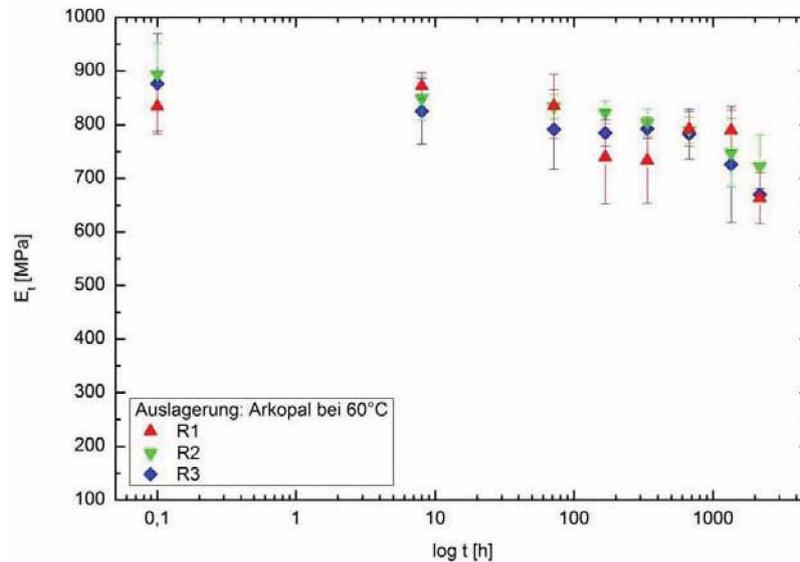


Abb. 4.19: Veränderung des E-Moduls der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C.

In Abb. 4.20 ist die Veränderung des Elastizitätsmoduls der Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C dargestellt. Die Werte fallen hier auf ca. 750 MPa. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt sowohl für eine Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C, als auch bei 60 °C den gleichen Abfall des Moduls.

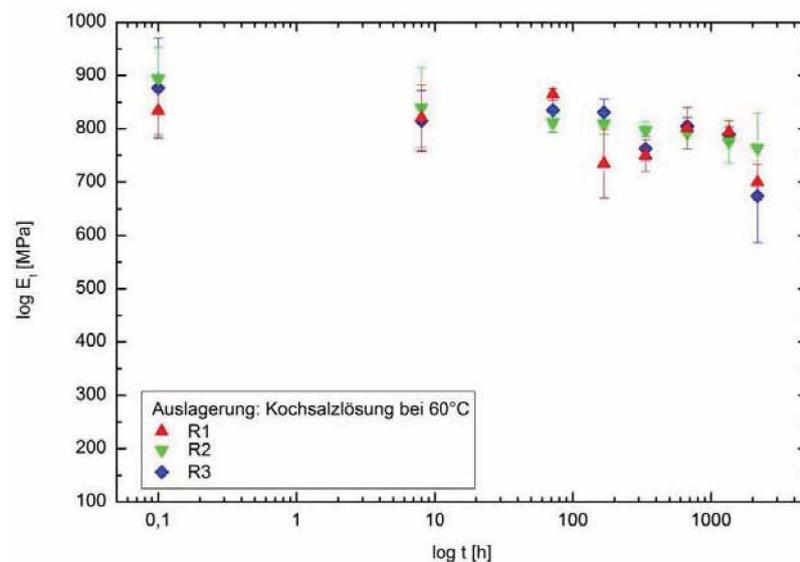


Abb. 4.20: Veränderung des E-Moduls der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C.

In Abb. 4.21 ist die Veränderung der Fließspannung der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C dargestellt. Mit einem Wert von ca. 22 MPa für die Nullproben liegen die Rohrwerkstoffe hier geringfügig höher als die Geomembranwerkstoffe mit ca. 20 MPa. Die Fließspannungen der Rohrwerkstoffe, als auch der Geomembranwerkstoffe bleiben über die Auslagerungszeit nahezu unverändert.

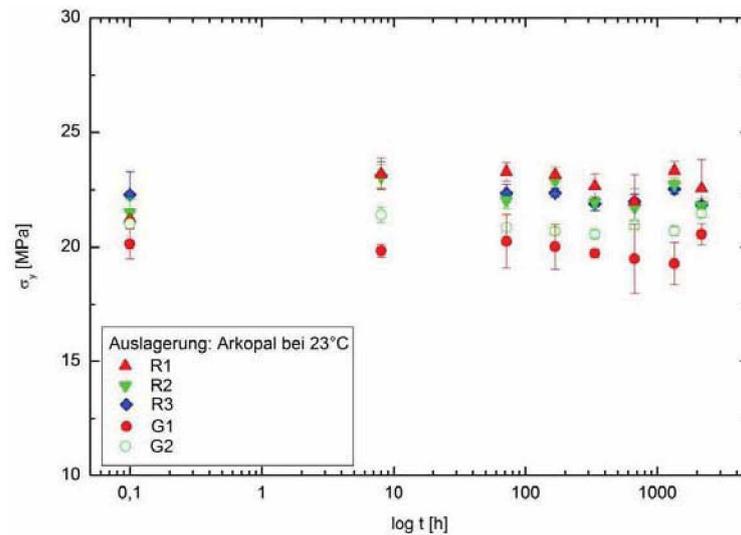


Abb. 4.21: Veränderung der Fließspannung der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C.

In Abb. 4.22 ist die Veränderung der Fließspannung der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C dargestellt. Auch hier bleiben sowohl die Werte der Rohrwerkstoffe, als auch die Werte der Geomembranwerkstoffe über die Auslagerungszeit konstant.

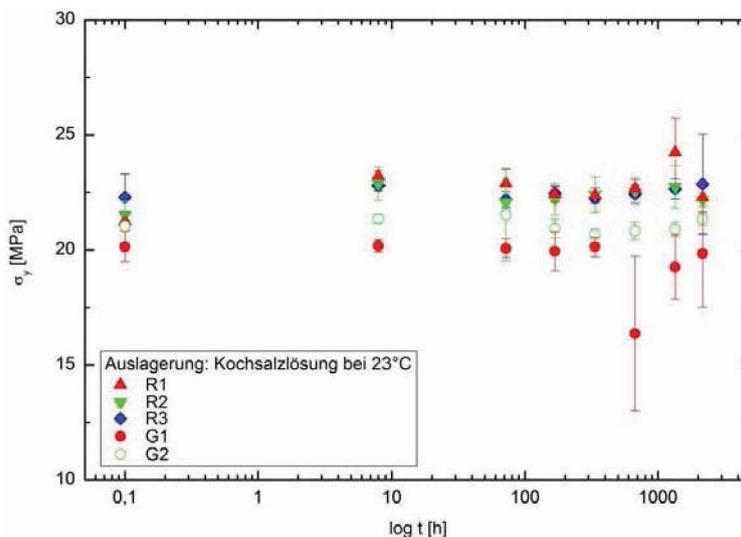


Abb. 4.22: Veränderung der Fließspannung der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C.

Abbildung 4.23 zeigt die Veränderung der Fließspannung der untersuchten Werkstoffe für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C. Vergleicht man die Auslagerungen der Rohrwerkstoffe in Arkopal® bei 23 °C mit jenen in Arkopal bei 60 °C, ist kein Einfluss der Temperatur feststellbar.

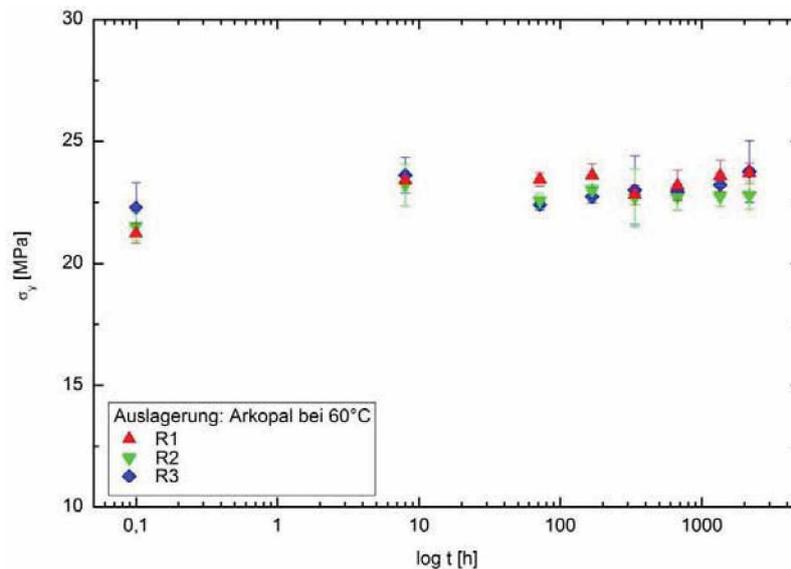


Abb. 4.23: Veränderung der Fließspannung der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C.

Auch bei Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C (Abb. 4.24) ist keine Veränderung der Fließspannung zu beobachten. Im Vergleich zu den Ergebnissen bei 23 °C ist kein Einfluss auf die Fließspannung erkennbar.

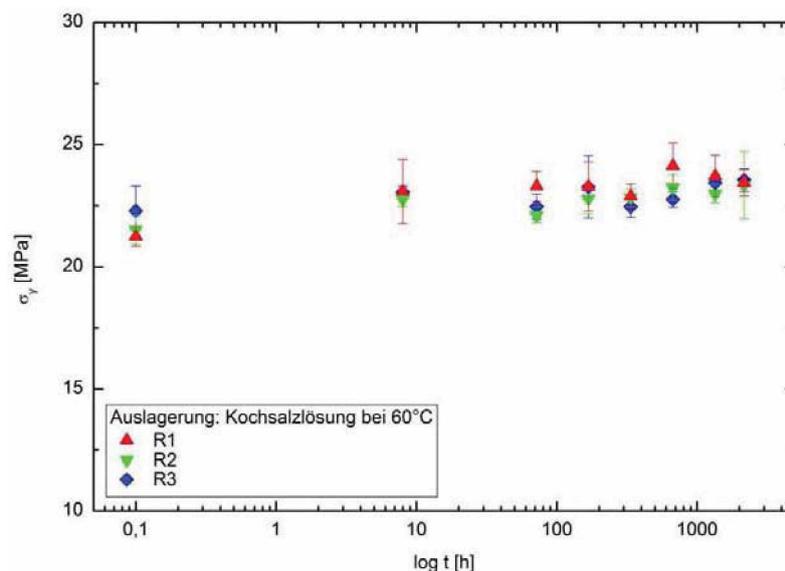


Abb. 4.24: Veränderung der Fließspannung der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C.

Abbildung 4.25 zeigt die Veränderung der Fließdehnung für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C. Mit einem Wert von ca. 22 % für die Nullproben liegen die Rohrwerkstoffe deutlich höher als jene der Geomembranwerkstoffe mit ca. 16 %. Die Fließdehnungen der Werkstoffe bleiben über die Auslagerungszeit nahezu konstant.

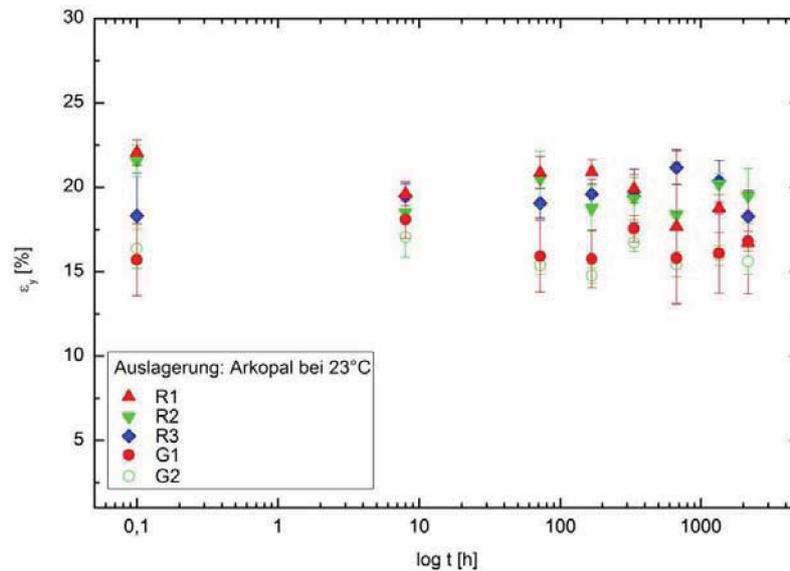


Abb. 4.25: Veränderung der Fließdehnung der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C.

Die gleiche Tendenz ist für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C aus Abb. 4.26 ersichtlich. Die Werte bleiben über die Auslagerungszeit konstant.

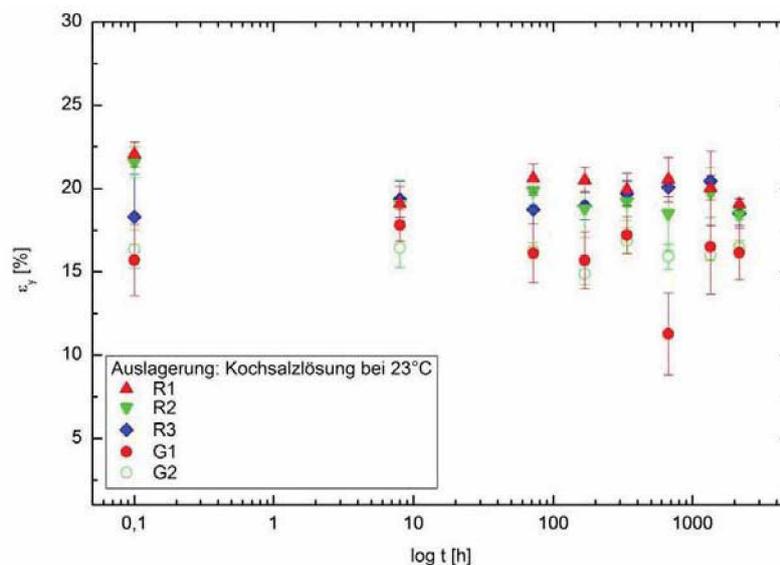


Abb. 4.26: Veränderung der Fließdehnung der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C.

In Abb. 4.27 sind die Veränderungen der Fließdehnung der untersuchten Rohrwerkstoffe für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C dargestellt. Die Werte blieben über die Auslagerungszeit konstant. Ein Vergleich der Werte mit jenen der Auslagerungen in Arkopal® bei 23 °C lässt keinen Einfluss der Temperatur erkennen.

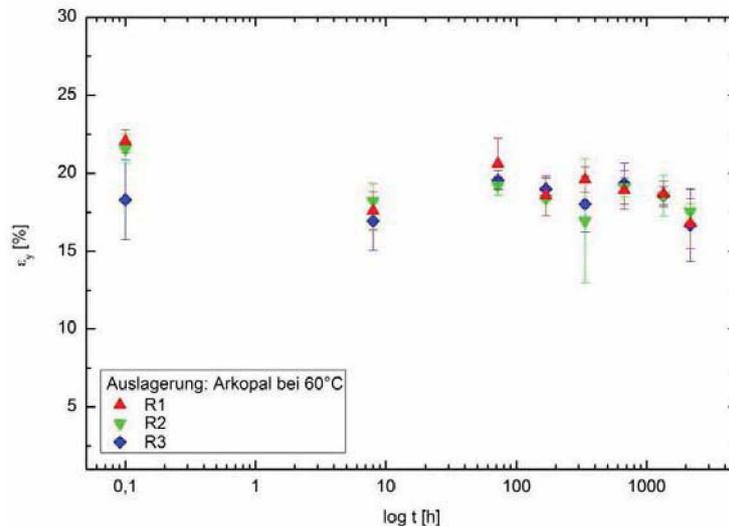


Abb. 4.27: Veränderung der Fließdehnung der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C.

In Abb. 4.28 sind die Veränderungen der Fließdehnung der untersuchten Rohrwerkstoffe für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C dargestellt. Auch hier bleibt die Fließdehnung über die Auslagerungszeit nahezu konstant. Die Auslagerungen der Rohrwerkstoffe bei 23 °C in Kochsalzlösung zeigen im Vergleich zu den Auslagerungen der Rohrwerkstoffe bei 60 °C in Kochsalzlösung die selbe Tendenz.

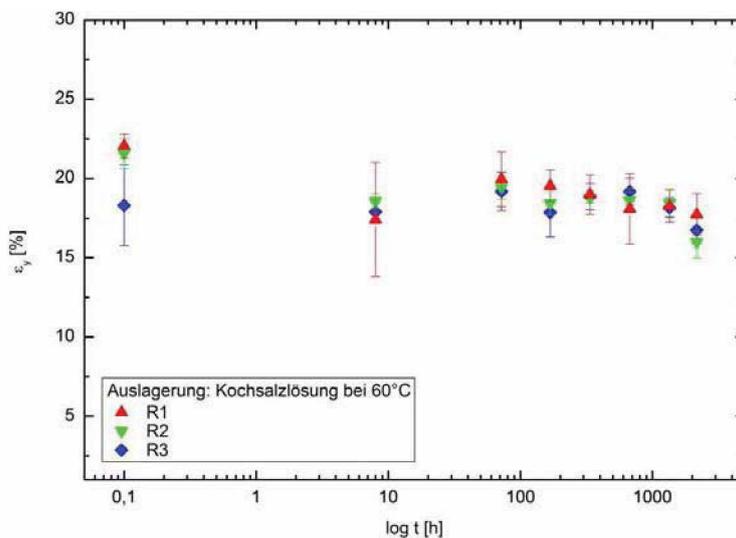


Abb. 4.28: Veränderung der Fließdehnung der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C.

Abbildung 4.29 zeigt die Veränderung der Bruchdehnung für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C. Aufgrund der hohen Streuung ist eine eindeutige Interpretation der Messergebnisse sehr schwierig. Es darf jedoch vermutet werden, dass die Medienauslagerung auch hier keinen Einfluss zeigt.

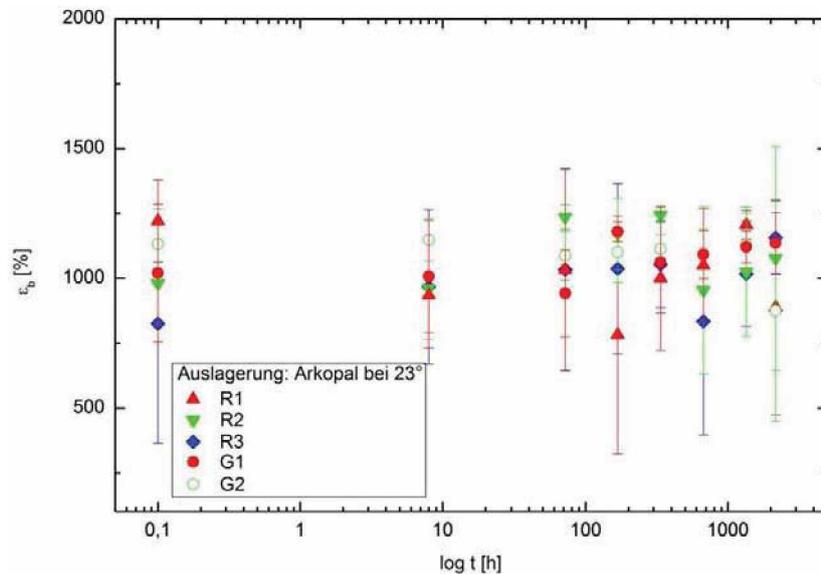


Abb. 4.29: Veränderung der Bruchdehnung der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 23 °C.

Die Abb. 4.30 zeigt die Veränderung der Bruchdehnung für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C. Auch hier liegen sehr hohe Streuungen vor und es ist kein Einfluss des Mediums auf die Bruchdehnung erkennbar.

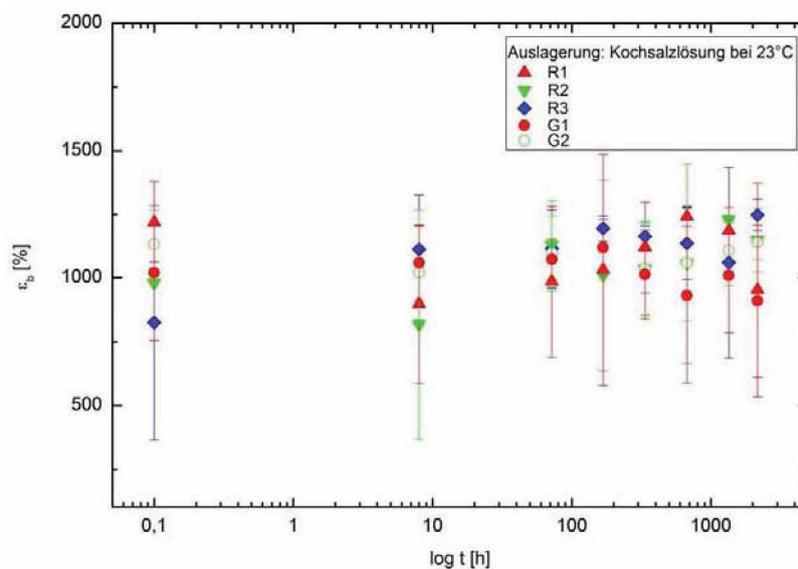


Abb. 4.30: Veränderung der Bruchdehnung der untersuchten Werkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 23 °C.

In Abb. 4.31 sind die Veränderungen der Bruchdehnung der untersuchten Rohrwerkstoffe für die Auslagerungen in Arkopal® bei 60 °C dargestellt. Wieder bleiben die Werte über die Auslagerungszeit konstant und zeigen im Vergleich zu den Ergebnissen bei 23 °C keinen Einfluss der Temperatur.

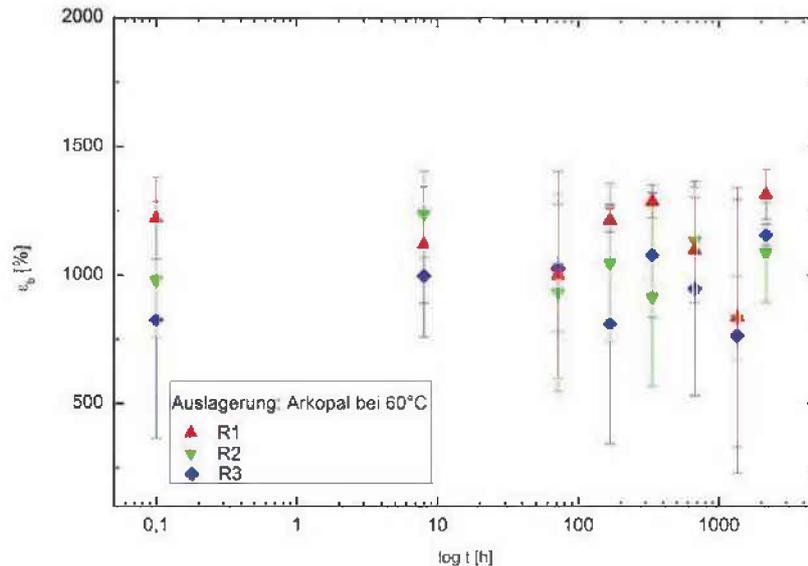


Abb. 4.31: Veränderung der Bruchdehnung der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Arkopal® bei 60 °C.

Abbildung 4.32 zeigt die Veränderung der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C. Durch die Auslagerung bei erhöhter Temperatur ist kein Einfluss auf die Bruchdehnung erkennbar.

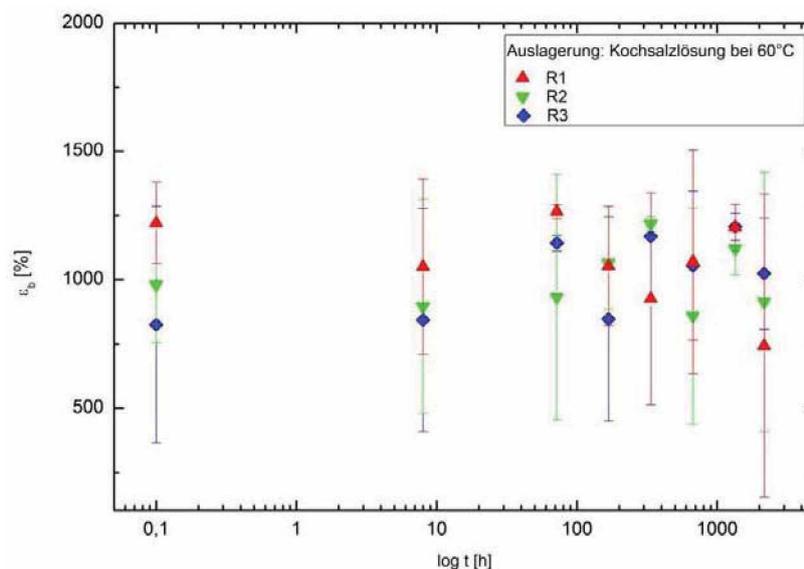


Abb. 4.32: Veränderung der Bruchdehnung der untersuchten Rohrwerkstoffe über die Auslagerungszeit für die Auslagerung in Kochsalzlösung bei 60 °C.

4.2 Entwicklung und Inbetriebnahme einer Medienprüfzelle

Mit dem Ziel der Charakterisierung des Einflusses unterschiedlicher flüssiger Medien auf das Langzeitverhalten von PE-Werkstoffen wurde eine Medienprüfzelle für die Anwendung bei zyklischen bruchmechanischen Versuchen an CRB-Prüfkörpern implementiert. Im nachfolgenden Abschnitt werden die Entwicklung der Prüfzelle, sowie deren Aufbau, die zugehörigen Messinstrumente und die Inbetriebnahme näher erklärt. Abschließend sind die Ergebnisse von ersten Messungen in Arkopal® dargestellt.

4.2.1 Entwicklung der Medienprüfzelle

Rohre und Geomembrane aus PE sind während ihrer gesamten Lebenszeit dem Einfluss aggressiver Medien ausgesetzt. Während in einem Großteil der Welt das Trinkwasser zu Desinfektionszwecken chloriniert wird und Rohre zum Transport von Chemikalien herangezogen werden, sind Geomembrane in Deponieanwendungen dem Müllsickerwasser ausgesetzt oder werden zum Lagern, Abfüllen und Umschlagen (LAU-Anlagen) von aggressiven Chemikalien verwendet.

Durch die ständige Weiterentwicklung neuer Werkstoffe mit immer besseren Langzeiteigenschaften ist auch die Werkstoffprüfung gefordert (Pinter et al., 2006). Eine Möglichkeit das Langzeitversagensverhalten von PE-HD in vernünftigen Versuchszeiten zu charakterisieren, sind zyklische bruchmechanische Versuche an CRB-Prüfkörpern, welche in den letzten Jahren in Zusammenarbeit des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben (WPK, Leoben, A) und der Polymer Competence Center Leoben GmbH (PCCL, Leoben, A) implementiert wurden (Pinter et al., 2006; Pinter et al., 2007; Frank et al., 2009).

Um den Aspekt des Medieneinflusses auf das Langzeitversagensverhalten in die Untersuchungen mit einbeziehen zu können wurde eine Medienprüfzelle entwickelt, wobei folgende Vorgaben zu berücksichtigen waren: Die Zelle sollte ein Volumen von ca. 500 ml fassen und doppelwandig ausgeführt sein um eine Temperierung mittels Temperiermedium zu ermöglichen. An der Ober- und Unterseite sollten sich zentrale Öffnungen für die Einspannungsvorrichtungen befinden und weitere Öffnungen für Mess-Elektroden zur Erfassung des pH-Wertes (pH), der Temperatur (T), der Chloridionenkonzentration (c), sowie des Redoxpotentials (Oxidation reduction potential, ORP) waren notwendig. Zusätzlich wurden zwei Öffnungen für eine etwaige

Zirkulierung des Prüfmediums vorgesehen. Um die Sicherheit für die Maschine zu gewährleisten wurden eine Auffangwanne, welche bei Komplikationen sowohl das Prüfmedium, als auch das Temperiermedium fassen kann und ein Käfig, der die Zelle nach Versuchsende stabilisieren soll, mit eingeplant. Eine schematische Darstellung für die Planung der Medienprüfzelle ist ein Abb. 4.33 dargestellt.

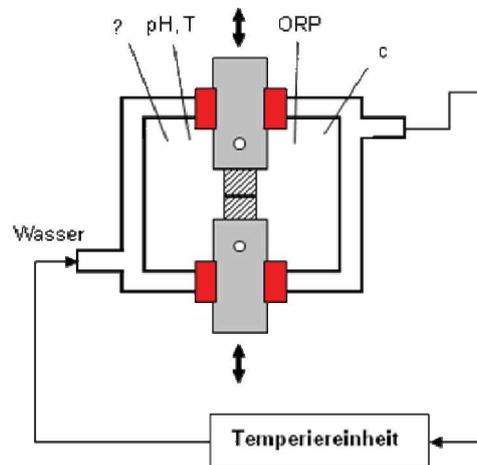


Abb. 4.33: Schematische Darstellung der Medienprüfzelle.

4.2.2 Aufbau und Inbetriebnahme

Die Medienprüfzelle wurde von der Firma Bartelt GmbH (Graz, A) nach den zuvor genannten Angaben aus gehärtetem Glas gefertigt und verfügt an der Ober- und Unterseite über zwei GL45 (GL = Glas) Öffnungen in welche die Einspannungsvorrichtungen eingeschoben werden. Weiters befinden sich an der Oberseite drei GL25 Öffnungen für die Messelektroden, welche zusätzlich zur Stabilisierung des Käfigs dienen und zwei GL18 Öffnungen für die Befüllung und Entleerung, sowie Zirkulation des Prüfmediums. An der Seite der Zelle befinden sich schließlich zwei GL14 Öffnungen für die Zirkulation des Temperiermediums im Doppelmantel. Alle Öffnungen die während der Versuchsdurchführung nicht benötigt werden, werden zum Schutz der Prüfmaschine mit Kunststoffkappen dicht verschlossen (Abb. 4.34a und Abb. 4.34b).

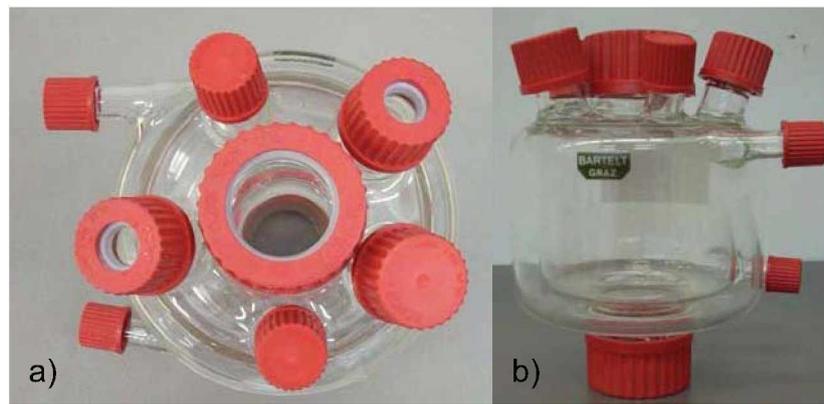


Abb. 4.34: a) Ansicht der Medienprüfzelle von oben sowie b) seitlich mit den Öffnungen für die Einspannvorrichtung, für die Messelektroden, für die Befüllung und für die Temperierung.

Die Medienprüfzelle ist für den Aufbau an einer servo-hydraulischen Prüfmaschine ausgelegt. Dabei wird als erstes die untere Einspannungsvorrichtung, an der auch die Auffangwanne aufgeschweißt ist, an der Prüfmaschine montiert (Abb. 4.35). Danach kann die Medienprüfzelle auf die untere Einspannung gesetzt und mit dem Käfig stabilisiert werden (Abb. 4.36).



Abb. 4.35: Aufbau der unteren Einspannvorrichtung mit der aufgeschweißten Auffangwanne an der servo-hydraulischen Maschine.



Abb. 4.36: Auffangwanne und Medienprüfzelle, stabilisiert durch den Käfig.

Abschließend werden die Kunststoffkappen der GL25 Öffnungen aufgesetzt, womit auch der Käfig stabilisiert ist. Zur Verlängerung der oberen Einspannungsvorrichtung wird ein Zwischenstück in die Prüfmaschine eingebaut. Vor Versuchsbeginn wird ein CRB-Prüfkörper zuerst in das M14 x 1,25 Feingewinde der oberen Einspannung gedreht und in die Medienprüfzelle eingeführt, sodass der Prüfkörper in die untere Einspannungsvorrichtung gedreht werden kann. Erst nachdem der Prüfkörper vollständig eingespannt ist, wird die Zelle mit Hilfe einer Schlauchpumpe (Abb. 4.37) befüllt, wobei der Schlauch in eine GL18 Öffnung eingesteckt und nach der Befüllung wieder entfernt wird.



Abb. 4.37: Schlauchpumpe der Firma Roth (Karlsruhe, D) zum Befüllen und Entleeren der Medienprüfzellen.

Bei Versuchen mit erhöhten Temperaturen wird die Temperiereinheit (Abb. 4.38) mittels zugehörigen Schläuchen an die GL14 Öffnungen angeschlossen.

Abschließend werden die Messelektroden zur Überwachung des Prüfmediums in die GL25 Öffnungen gesteckt und unbenutzte Öffnungen dicht verschlossen. Abbildung 4.39 zeigt den endgültigen Aufbau der Medienprüfzelle an der servo-hydraulischen Maschine.



Abb. 4.38: Temperiereinheit für die Medienprüfzelle der Firma Lauda (Königshofen, D).



Abb. 4.39: Endgültiger Aufbau der Medienprüfzelle an der servo-hydraulischen Maschine mit Käfig, Auffangwanne und Messelektroden.

4.2.3 Messinstrumente

Messelektroden: Drei unterschiedliche Messelektroden der Firma Thermo Scientific (Massachusetts, USA) stehen für die Überwachung des Prüfmediums zur Verfügung. Mit Hilfe der Ross Ultra Triode (Abb. 4.40a) werden der pH-Wert und die Temperatur bestimmt. Für die Ermittlung der Ionenstärke von chlorhaltigen Medien werden eine Ionenselektive Elektrode für Chloridionen (Abb. 4.40b) und eine ORP-Redox Elektrode verwendet (Abb. 4.40c).

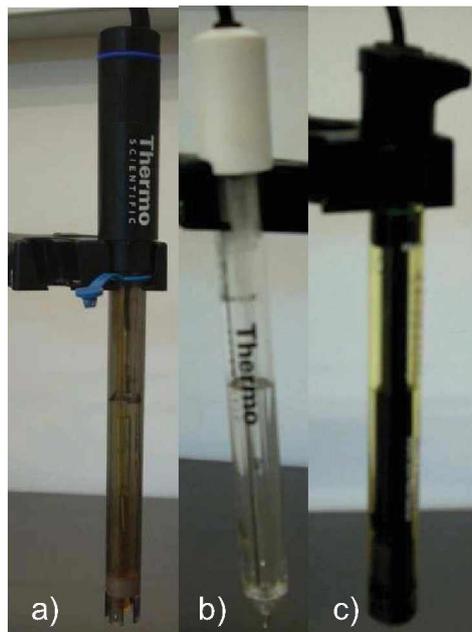


Abb. 4.40: Die drei zur Auswahl stehenden Elektroden **a)** Ross Ultra Triode (pH-Wert, Temperatur), **b)** ORP-Redox Elektrode, **c)** Ionenselektive Elektrode für Chloridionen.

Um die Elektroden für die Messungen vorzubereiten, müssen sie mit den in den Handbüchern vorgeschriebenen Referenzflüssigkeiten gefüllt werden. Es sollte immer darauf geachtet werden, dass sich genug Flüssigkeit im Inneren der Elektrode befindet, da die Erfahrung gezeigt hat, dass diese während der Versuchsdurchführung leicht verdunstet und zu wenig Flüssigkeit die Messungen negativ beeinflusst. Zwischen den Messungen können die Elektroden in destilliertem Wasser gelagert werden. Bei längeren Standzeiten müssen die Elektroden in den laut Handbüchern vorgeschriebenen Aufbewahrungsflüssigkeiten gelagert werden. Die Füllöffnungen müssen dabei verschlossen werden. Bevor die Elektroden in das Medium gegeben werden, müssen diese mit destilliertem Wasser gespült und im Anschluss mit einem faserfreien Tuch getrocknet werden.

Vor der ersten Messung müssen die Elektroden kalibriert werden, wobei dies für die Ross und die Ionenselektive Elektrode für Chloridionen laut Handbuch mit drei unterschiedlichen Standards und für die ORP-Redox Elektrode mit einem Standard durchgeführt wird. Um eine höchstmögliche Genauigkeit der Messergebnisse gewährleisten zu können, wird die Kalibrierung einmal wöchentlich durchgeführt. Zusätzlich wird am Messgerät durch ein Symbol der Status und dadurch die Genauigkeit der Elektrode angezeigt.

Messgeräte: Für die Datenaufzeichnung stehen zwei unterschiedliche Messgeräte der Firma Thermo Scientific (Massachusetts, USA) zur Verfügung (Abb. 4.41).



Abb. 4.41: Übersicht der beiden zur Verfügung stehenden Messgeräte. **a)** Orion 4-Star Meter; **b)** Orion Dual Star pH/ISE Meter (im Zwei-Kanal Modus).

Die genaue Handhabung der beiden Messgeräte kann in den zugehörigen Benutzerhandbüchern nachgelesen werden. An dieser Stelle sollen nur die für eine reibungslose Datenaufzeichnung wichtigen Aspekte genannt werden.

Für die Aufzeichnung der Messdaten wird die Einstellung „Zeitintervall“ gewählt, wobei zu beachten ist, dass nur ein begrenzter Speicherplatz zur Verfügung steht. Im 4-Star Meter sind dies 1000 und im Dual Star Meter 2000 Datenpunkte. Nach Versuchsende wird das Messgerät mit einem PC verbunden um die Daten auslesen zu können. Beide Meter verfügen über einen RS232 Anschluss, welcher in Verbindung mit der DataLogger Software (ELTIMA Software GmbH, Washington, USA) genutzt werden kann.

4.2.4 Zyklische bruchmechanische Versuche im Medium

In Abb. 4.42 sind die Ergebnisse der zyklischen bruchmechanischen Versuche an CRB-Prüfkörpern dargestellt. Die Rankings über die Versagenszyklenzahlen zeigen einen geringfügig besseren Risswachstumswiderstand für G1. Im Vergleich dazu zeigen die Ergebnisse der Rissinitiierungszyklenzahlen eine umgekehrte Reihung, wobei die Unterschiede der beiden Materialien sehr gering sind. Durch die weichmachende Wirkung von Arkopal® welche bereits mit den Zugversuchen nachgewiesen werden konnte, bilden sich um die Risspitze größere plastische Zonen aus, welche den Riss abstumpfen, wodurch die Versagenskurven zu höheren Zyklenzahlen hin verschoben werden..

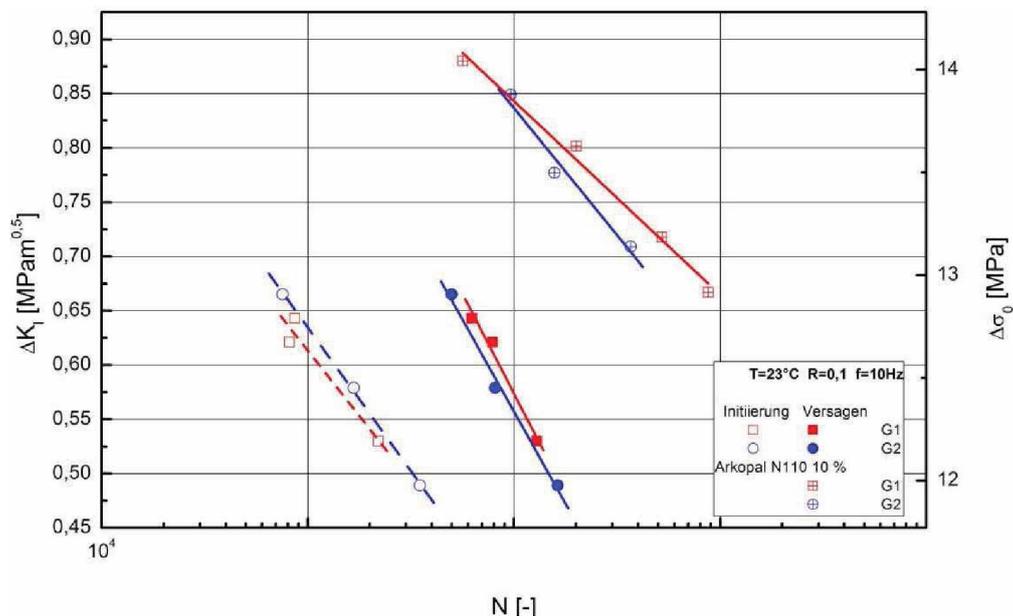


Abb. 4.42: Ranking der Geomembranwerkstoffe mittels zyklischer CRB-Versuche über Rissinitiierung und Versagen in Luft und Arkopal®.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Um die chemische Beständigkeit der verwendeten Materialien zu charakterisieren wurde ein umfangreiches Auslagerungsprogramm an drei unterschiedlichen PE-Rohrwerkstoffen und zwei unterschiedlichen PE-Geomembranwerkstoffen durchgeführt. Die Charakterisierung der Materialalterung erfolgte mithilfe von Infrarotspektroskopie (IR), sowie der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) zur Ermittlung der Oxidationsinduktionszeit (OIT) und des Kristallinitätsgrades, während die mechanischen Eigenschaften mittels des Zugversuchs untersucht wurden. Außerdem erfolgte die Charakterisierung der Veränderung der Rissbeständigkeit mittels zyklischer bruchmechanischer Versuche an „Cracked Round Bar“ (CRB) Prüfkörpern in einer eigens für diesen Zweck entwickelten Medienprüfzelle.

Mit der IR-Spektroskopie wurde ein geringes Maß an chemischer Alterung festgestellt, welches jedoch eher auf die normgerechte Rücktrocknung nach der Auslagerung als auf die Auslagerung selbst zurückzuführen war. Die in der relevanten Norm (BAM, 2010) beschriebene Rücktrocknungsprozedur (fünf Tage bei 50 °C im Wärmeschrank, zwei Tage bei 23 °C im Vakuumschrank) ist aus werkstoffkundlicher Sicht zu hinterfragen. Die OIT nahm in allen Werkstoffen über die Auslagerungszeit deutlich ab, war aber nach 90 Tagen noch messbar.

Während ein für alle Werkstoffe nahezu konstanter Kristallinitätsgrad keinen wesentlichen Hinweis auf eine physikalische Veränderung lieferte, zeigten die Zugversuche einen signifikanten Abfall des Elastizitätsmoduls über die Auslagerungszeit. Diese weichmachende Wirkung der Medien beeinflusste jedoch nicht die Fließspannung, die Fließdehnung und die Bruchdehnung der Werkstoffe, die über die gesamte Auslagerungszeit nahezu konstant blieben. Sowohl in chemischer als auch in physikalischer Hinsicht wurden keine wesentlichen Unterschiede zwischen den PE-RT und den Geomembranwerkstoffen festgestellt.

Die Entwicklung einer Medienprüfzelle für die Durchführung bruchmechanischer Versuche in Medienumgebung wurde erfolgreich umgesetzt. Mit der neu entwickelten Prüfeinrichtung ist es nun möglich, zyklische CRB-Versuche direkt in Medienumgebung und bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen. Die im Rahmen dieser Arbeit ersten durchgeführten Untersuchungen mit den Geomembranwerkstoffen zeigte eine deutliche Verlängerung der Versagenszeiten unter dem Einfluss von Arkopal®, was auf die plastifizierende Wirkung dieses Mediums zurückzuführen ist.

6 LITERATURVERZEICHNIS

BAM-Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung. (2010). Richtlinie für die Zulassung von Kunststoffdichtungsbahnen für Deponieabdichtungen.

Bergier, J., Grube, J. (1989). „Die Geschichte vom Salz“, Campus Verlag, Frankfurt.

Brömstrup, H. (2004), PE 100 Pipe Systems, Vulkan, Verlag, Essen, D.

Clariant GmbH (2001) Surfactants for Industrial Applications, Frankfurt, D.

DIBt – Deutsches Institut für Bautechnik. (2009). Zulassungsgrundsätze – Dichtungsbahnen in LAU-Anlagen.

Diedrich, G., Kempe, B., Graf, K. (1979). Kunststoffe **69**, 470.

Doležel, B. (1978). „Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi“, Hanser, München, D.

Domininghaus, H. (1992). „Kunststoff und ihre Eigenschaften“. VDI Verlag, Düsseldorf, D.

Dörner, G., Lang, R.W. (1998). Polymer Degradation and Stability, **62**, 431.

Ehrenstein, G.W. (2007). „Die Beständigkeit von Kunststoffen“. Hanser Verlag, München, D.

EN ISO 527. (1996). Bestimmung der Zugeigenschaften.

EN ISO 11357-6. (2009). Dynamische Differenz Thermoanalyse. Teil 6: Bestimmung der Oxidationsinduktionszeit.

EN ISO 16770. (2004). Plastics – Determination of Environmental Stress Cracking (ESC) on Polyethylene (PE) – Full Notch Creep Test (FNCT).

Fleissner, M. (1998). Polymer Engineering and Science, **38**, 330.

Frank, A., Freimann, W., Pinter, G., Lang, R.W. (2009). Engineering Fracture Mechanics **76**, 2780.

Gahleitner, M., Paulik, Ch. (2005/06). „Technologie der Polyolefine“, Institut für Chemie der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.

Gaube, E., Kausch, H.H. (1973) Kunstst. **63**, 6, 391.

- Gaube, E., Gebler, H., Müller, W. Gondro, C.* (1985). *Kunststoffe* **75** (7), 412.
- Günzler, H.* (1996). „IR-Spektroskopie“. VCH-Verlag, Weinheim, D.
- Harcup, J. P., Duckett, R. A., Ward, I. M., Capaccio, G.* (2000). *Polymer Engineering and Science* **40**, 627-634.
- Kelen, T.* (1983). *Polymer Degradation*, 211, New York, USA.
- Kratochovilla, T. R.* (2006). *3R International* **45**, (9), 486.
- Krishnaswamy, R.* (2005). *Polymer* **46**, 11664.
- Lang, R.W.* (1997). *3R International* **36**, 40.
- Lang, R.W., Stern, A., Doerner, G.* (1997). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **247**, 131.
- Lustiger, A.* (1986), "Failure of Plastics", (Browstow, W. And Corneliusen, R. D., ed.), 305-329, Hanser Verlag, München, D.
- Müller, W.* (2006). „HDPE geomembranes in geotechnics“. Springer, Berlin, D.
- Parsons, M., Stepanov, E. V., Hiltner, A., Baer, E.* (2000) *Journal of Materials Science* **35**, 2659-2674.
- Pinter, G.* (1999). „Risswachstumsverhalten von PE-HD unter statischer Belastung“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, A.
- Pinter, G., Lang, R.W.* (2003). *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 3191.
- Pinter, G., Haager, M., Lang, R.W.* (2006). In Proc. „ANTEC“, Society of Plastics Engineers, Charlotte, North Carolina, USA.
- Pinter, G., Haager, M., Balika, W., Lang, R.W.* (2007). *Polymer testing* **26**, 180.
- Schramm, D.* (2010). In Proc. "Plastics Pipes XV", Vancouver, CA.
- Richard, K., Gaube, E., Diedrich, G.* (1959). *Kunststoffe* **49** (10), 516.
- Shah, A., Stepanov, E. V., Capaccio, G., Hiltner, A., Baer, E.* (1998) *Journal of Polymer Science - Part B: Polymer Physics* **36**, 2355-2369.
- Scholten, F. L., Rijpkema, H. J. M.* (1992) in Proc. "Plastics Pipes VIII", C2/4, The Plastics And Rubber Institute, Koningshof, NL.

Van Santvoort, G. (1994). „Geotextiles and geomembranes in civil engineering“, Balkema, Rotterdam, NL.