

# **Restlebenszeitmodellierung von Polyethylen-Rohren auf Basis des Arrhenius-Konzepts**

**Masterarbeit**

von

**Margarita Kaufmann**

erstellt am

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



Betreuung: DI Dr. mont. Andreas Frank

Begutachtung: Univ.-Prof. DI Dr. mont Gerald Pinter

Leoben, 11.2015

## **EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG**

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

## **AFFIDAVIT**

I declare in lieu of oath, that I wrote this thesis and performed the associated research myself, using only literature cited in this volume.

**LEOBEN, 11.2015**

**(Margarita Kaufmann)**

## **DANKSAGUNG**

Die vorliegende Masterarbeit gelang nur aufgrund der Hilfe von mehreren, Leuten denen ich meinen Dank aussprechen möchte. Dabei hoffe ich niemanden zu vergessen:

Herrn Univ.-Prof. Dr. mont. Gerald Pinter danke ich für die Ermöglichung der masterarbeitsrichtungsweisenden Besprechungen, die sehr informativ und hilfreich waren und die Begutachtung der Arbeit.

Ganz besonders möchte ich Herrn Dr. mont. DI Andreas Frank für die Betreuung und Begutachtung meiner Diplomarbeit danken. Er war immer geduldig und bereit sich Zeit zu nehmen, um die aufgetretenen Schwierigkeiten zu besprechen und mir Lösungsansätze zu geben.

Ebenfalls möchte ich mich meinem Kollegen Ivailo Mitev für seine Hilfe bei der Entwicklung des neuen Werkzeugs bedanken, das die Durchführung mehrerer Versuche ermöglichte und vereinfachte.

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde an der Polymer Competence Center Leoben GmbH im Rahmen des Kompetenzzentren-Programms COMET des Bundesministeriums für Verkehr, Innovation und Technologie und Bundesministeriums für Wirtschaft, Familie und Jugend unter Beteiligung des Lehrstuhls für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe der Montanuniversität Leoben, AGRU Kunststofftechnik GmbH, Energie Steiermark AG, Georg Fischer Piping Systems Ltd., Holding Graz, Netz Niederösterreich GmbH, Österreichische Vereinigung für das Gas- und Wasserfach, Pipelife Austria GmbH & Co KG und Wiener Wasserwerke MA 31 durchgeführt und mit Mitteln des Bundes und der Länder Steiermark, Niederösterreich und Oberösterreich gefördert.

Meinem Mann, meiner Familie und meinen Freunden danke ich für die Motivation und Unterstützung während des Studiums und die Ermöglichung mein Studium schnell abzuschließen.

## KURZFASSUNG

Diese Arbeit befasst sich mit den Alterungserscheinungen von Polyethylen (PE)-Trinkwasserrohren, sowie einer Abschätzung der Wirksamkeitsdauer der Stabilisatoren und Lebensdauer von PE-Rohren. Die Abschätzungen werden auf Basis des Arrhenius-Konzepts durchgeführt.

Polyethylen-Trinkwasserrohre sollen eine Lebensdauer größer als 50 Jahre aufweisen. Die Rohre, die vor bis zu 44 Jahren in Betrieb genommen wurden, wurden entnommen und auf Alterungserscheinungen analysiert, um festzustellen, ob diese noch weiter eingesetzt werden dürfen oder ob sie ausgetauscht werden müssen.

Es wurden vier Messmethoden verwendet um den Alterungsprozess zu analysieren: a) Ofenalterung, um Alterungsuntersuchung zu ermöglichen, b) dynamische „Oxidation Induction Temperature“ (OIT)-Methode, um die Oxidationstemperatur( $T_{ox}$ )-Abnahme zu untersuchen, c) Zugversuche, um die Bruchdehnungsabnahme zu erfassen und d) Fourier-transformierte-Infrarotspektroskopie (FT-IR), um Carbonylgehalt zu bestimmen.

In einem weiteren Schritt wurde die Restwirkungsdauer der Stabilisatoren in den untersuchten PE-Rohren abgeschätzt und deren Lebensdauer modelliert. Beide Abschätzungen basierten auf dem klassischen Arrhenius-Konzept und bedienten sich des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips. Zusätzlich zu der Lebensdauermodellierung wurde auch die Aktivierungsenergie für die Alterungsprozesse in PE-Rohren berechnet und verglichen.

Die Untersuchungen zeigten eine erkennbare Abnahme der Bruchdehnung und der  $T_{ox}$  mit der Auslagerungszeit. Das erlaubte einerseits die Lebensdauermodellierung und andererseits die Abschätzung der Stabilisatorwirksamkeit im Rohr. Die berechneten Stabilisatorenwirksamkeits- und Lebensdauern haben gezeigt, dass die Rohre selbst nach mehreren Jahrzehnten im Betrieb noch in einem sehr guten Zustand sind und die Mindestlebenszeit von 50 Jahren erreichen bzw. deutlich überschritten werden.

## ABSTRACT

This master thesis considers aging effects of polyethylene (PE) water pipelines and estimates the efficiency of stabilizers in the pipelines and further predicts their lifetime. Estimation and prediction are based on the Arrhenius concept.

The lifetime of PE water pipelines should not be shorter than 50 years. The pipelines were dug out after a maximum usage of 44 years. To determine for how long the pipelines can still be used or if they should be replaced, aging effects were analyzed.

Four methods were used for analyzing the aging processes. These are: a) aging in an oven to accelerate aging, b) dynamical Oxidation Induction Temperature (OIT) test for determination of the decrease of oxidation temperature ( $T_{ox}$ ), c) tensile test for analysis of elongation at break and d) Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) for estimation of the carbonyl content.

Further the efficiency of stabilizers in PE pipelines was calculated and their lifetime predicted. Both of these calculations are based on the Arrhenius concept and the time temperature shift principle. Additionally the activation energy for aging processes in PE pipelines was estimated and compared.

The analysis of the results showed a decrease of  $T_{ox}$  and elongation at break after aging in the oven. This allowed on the one hand modeling of the lifetime and on the other hand the estimation of the efficiency of stabilizers in the pipelines. The calculated results gave evidence that the pipelines even after many decades of use are in a very good condition and will reach the minimal lifetime of 50 years or in some cases even exceed it.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN.....</b>	<b>5</b>
2.1	Polyethylen.....	5
2.2	Versagensverhalten von Polyethylenrohren unter Innendruck .....	8
2.3	Thermo-oxidativer Abbau von Polyethylen und Stabilisierung .....	9
2.4	Lebensdauermodellierung .....	11
2.4.1	Bruchmechanisches Versagen.....	11
2.4.2	Versagen durch Materialalterung.....	13
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES .....</b>	<b>18</b>
3.1	Werkstoffe .....	18
3.2	Ofenalterung .....	20
3.3	Bestimmung der Oxidationstemperatur .....	21
3.4	Zugversuche.....	23
3.5	Bestimmung der Carbonyl-Zahl .....	26
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....</b>	<b>28</b>
4.1	Oxidationstemperaturen nach Ofenalterung.....	28
4.2	Verschiebungsfaktoren auf Basis von Oxidationstemperaturen .....	31
4.3	Zugversuche nach Ofenalterung .....	34
4.4	Die Verschiebungsfaktoren auf Basis von Zugversuchen .....	37
4.5	Chemische Struktur nach Ofenalterung .....	41
4.6	Carbonyl-Zahlen.....	44
4.7	Wirkungsdauern der Stabilisatoren und Restlebensdauern der Rohre.....	47
4.8	Diskussion .....	48
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN.....</b>	<b>67</b>

<b>6</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>69</b>
----------	-----------------------	-----------

## 1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die vorliegende Masterarbeit untersucht vier Polyethylen (PE)-Trinkwasserrohre, die seit mehreren Jahren im Bereich von Wasser-Hausanschlüssen eingesetzt wurden. Die Rohre wurden zwischen 1968 und 1986 installiert und die Entnahme der Rohre erfolgte in den Jahren 2010 bis 2012. Zusätzlich wurde ein Referenzrohr untersucht, das im Jahre 2012 hergestellt wurde und nie im Einsatz gewesen ist. Grundsätzlich wurde die Frage gestellt, in welchem Alterungszustand sich die Rohrmaterialien befinden und ob die ursprünglich geforderte Mindestbetriebszeit von 50 Jahren erreicht werden kann. Es gibt mehrere Faktoren, die zum Versagen eines Rohres führen können. Diese Arbeit beschäftigt sich mit Alterungserscheinungen, die aufgrund von thermo-oxidativen Prozessen auftreten.

Um diese Erscheinungen gründlich zu untersuchen und zu analysieren, wurde folgendes Prüfkonzzept gewählt:

- Ofenalterung: Zeitraffung thermo-oxidativer Alterungsprozesse
- Oxidationsmessungen: Beurteilung der Materialstabilisierung
- Zugversuch: Bestimmung mechanischer Eigenschaften
- Fourier-transformierte-Infrarotspektroskopie: Ermittlung chemischer Materialalterung.

Die Prüfkörper für die Untersuchungen werden in belüfteten Öfen bei den Temperaturen 40, 60, 80 und 100 °C bis zu 2500 h ausgelagert. Auf Basis der analysierten Ergebnisse wird eine Lebensdauermodellierung durchgeführt. Die Ergebnisse aus den Zugversuchen dienen einer unmittelbaren Lebensdauerabschätzung der Rohre und die aus den Oxidationsmessungen dienen der Abschätzung der Stabilisatorwirksamkeitsdauer. Die Infrarotspektroskopie zeigt einen Zuwachs von Carbonylgruppen, die ein Zeichen für Oxidationsprozesse sind.

Die Lebenszeitmodellierung erfolgt mittels klassischem Arrhenius-Konzept und Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip. Im theoretischen Teil werden ebenfalls andere Konzepte betrachtet. In dieser Masterarbeit wird vereinfacht angenommen, dass die Thermo-Oxidation der einzige Alterungsmechanismus ist. Bei mehreren Einflussfaktoren ist das klassische Arrhenius-Konzept ungültig. Aus den ermittelten Ergebnissen werden Arrhenius-Diagramme erstellt, die die Ermittlung von Aktivierungsenergien ermöglichen. Die Aktivierungsenergien werden sowohl für die Abschätzung der Veränderung



mechanischer Eigenschaften als auch für die Wirksamkeitsdauer der Stabilisatoren errechnet und miteinander verglichen.

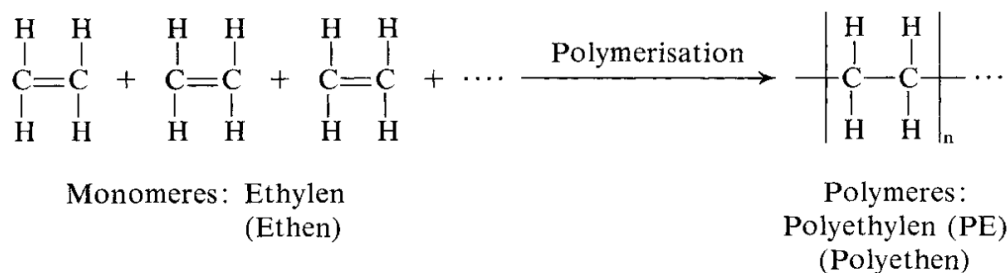
Abschließend werden die Lebensdauer der Rohre auf Basis von Bruchdehnung und die Wirksamkeitsdauer der Stabilisatoren für jeweilige Rohre gegenübergestellt. Somit wird eine Aussage möglich, ob die untersuchten Rohre noch weiter im Einsatz bleiben dürfen oder ob sie ausgetauscht werden sollen.

## 2 GRUNDLAGEN

In den folgenden Abschnitten werden Grundlagen zum Werkstoff Polyethylen (PE), sowie zu den Versagensmechanismen in PE-Rohren und zum Zeitstandinnendruckversuch erläutert. Es wird auch auf die chemische und physikalische Alterung und das Arrhenius-Konzept eingegangen, wobei auch das Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip erklärt wird.

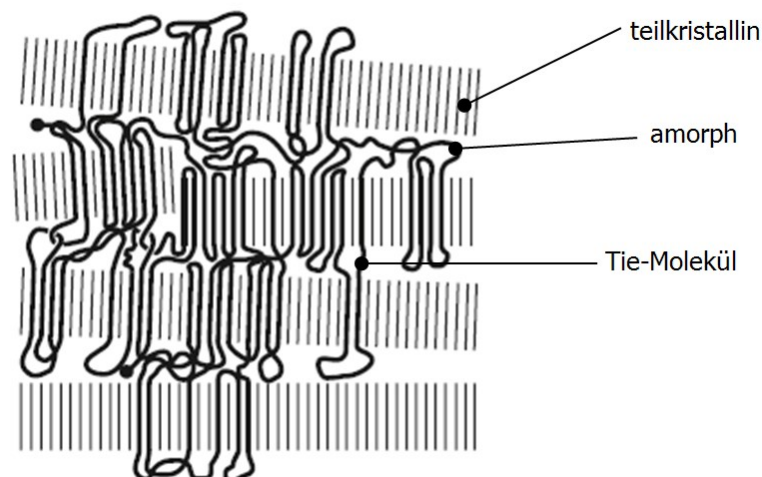
### 2.1 Polyethylen

Polyethylen ist ein Thermoplast, der durch die Polymerisation aus Ethylen hergestellt wird. In Abb. 2.1 ist die Polymerisation des PE aus seinen Monomeren (Ethylen) dargestellt. Ethylen besteht aus zwei Kohlenstoffatomen und vier Wasserstoffatomen. Die Kohlenstoffatome sind durch eine Doppelbindung miteinander verbunden.



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der Polymerisation von Ethylen zu Polyethylen (Hellerich, 2010).

Polyethylen ist ein teilkristalliner Werkstoff. Teilkristallin bedeutet, dass das Material nicht nur aus amorphen (ungeordneten), sondern auch aus kristallinen (geordneten) Bereichen besteht, wobei die kristallinen Bereiche miteinander verbunden sind. Diese Verbindungen kann man in zwei Typen unterteilen. Die ersten sind Tie-Moleküle. Das sind Moleküle, die im Polymer zwei oder mehrere kristalline Pakete miteinander verbinden. Diese Bindungen sind kovalent. In Abb. 2.2 sind schematisch die makromolekularen Bereiche (kristallin und amorph) und Tie-Moleküle abgebildet.



**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung der kristallinen und amorphen Bereiche sowie der Tie-Moleküle in PE (Ehrenstein, 2011).

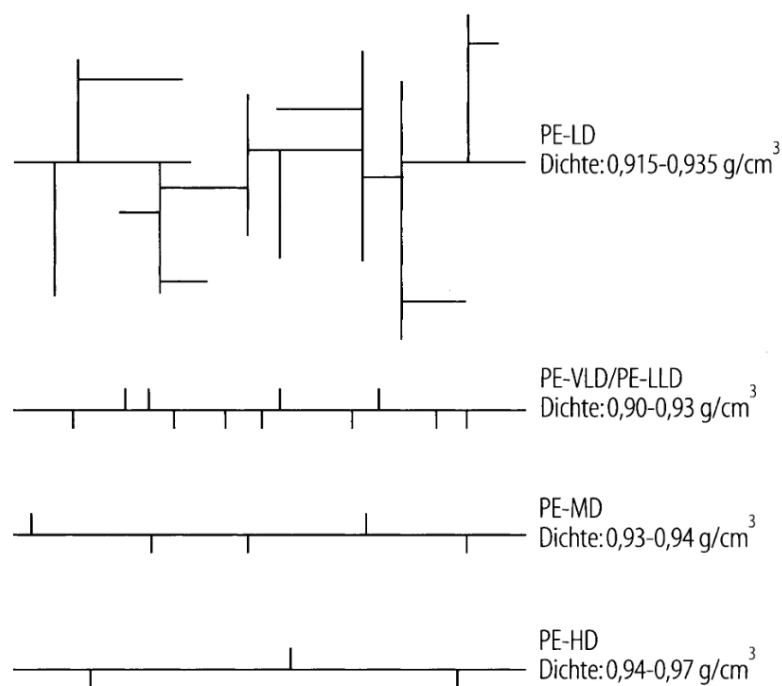
Der zweite Typ sind Van-der-Waals-Kräfte (physikalische Kräfte), die zwischen den Makromolekülketten wirken. Die kovalenten Bindungen sind stärker als die Van-der-Waals-Kräfte. Somit werden primär die Tie-Moleküle als zusammenhaltender Faktor betrachtet (Domininghaus, 2008).

Polyethylen ist ein gesättigtes, durchsichtiges, mit wachsartiger Oberfläche, sehr zähes und unpolares Material (Weißbach, 2012) mit ausgezeichneter Beständigkeit gegen Säuren und Basen, sowie gegen polare organische Flüssigkeiten (Öle und Fette). Die Nachteile von PE sind hingegen eine gewisse Durchlässigkeit von  $O_2$ ,  $N_2$  und  $CO_2$ , sowie die Empfindlichkeit gegen Spannungsrissbildung, vor allem bei der Einwirkung von Tensiden (Kaiser, 2011).

Polyethylen wird in zahlreichen unterschiedlichen Bereichen verwendet, z.B. für Folien und Verpackungen im Lebensmittelbereich, Isolierungen von Hochspannungskabeln im Elektrotechnikbereich, Transportbehälter und Fässer im Transportwesen, Trinkwasser- und Abwasserrohrleitungen im Bauwesen etc. (Hellerich et al., 2004).

Heutzutage werden verschiedene Typen von PE hergestellt, die sich je nach Herstellungsverfahren und strukturellem Aufbau in ihren Eigenschaften unterscheiden. Die Hauptfaktoren, die die Eigenschaften von PE bestimmen, sind die Molmasse, die Verzweigung des Moleküls sowie die Anzahl und Länge von Seitenketten. Seitenketten beeinflussen den Abstand zwischen Molekülen und somit auch die Kristallinität. Die Kristallinität ihrerseits beeinflusst direkt die Dichte des Materials. Je weniger Verzweigungen im Molekül vorhanden sind, umso besser können sich die Polymerketten

aneinander anlagern und kristalline Bereiche bilden. Von der Dichte des Materials hängt z.B. die Härte, der Transparenzgrad, die Zähigkeit und die Steifigkeit ab (Hellerich et al., 2004). In Abb. 2.3 sind die Strukturen verschiedener PE-Typen dargestellt. Der Typ mit der höchsten Dichte ist das PE-HD („high density“) mit kurzen und wenigen Seitenketten. Dieses kann eine Dichte von 0,94 bis 0,97 g/cm<sup>3</sup> besitzen. Das PE-MD („medium density“) hat eine Dichte von etwa 0,93 bis 0,94 g/cm<sup>3</sup>, PE-VLD („very low density“) und PE-LLD („linear low density“) besitzen eine Dichte zwischen 0,90 und 0,93 g/cm<sup>3</sup> und das PE-LD (low density) mit vielen und langen Seitenketten hat eine Dichte von 0,915 bis 0,935 g/cm<sup>3</sup> (Domininghaus, 2008).



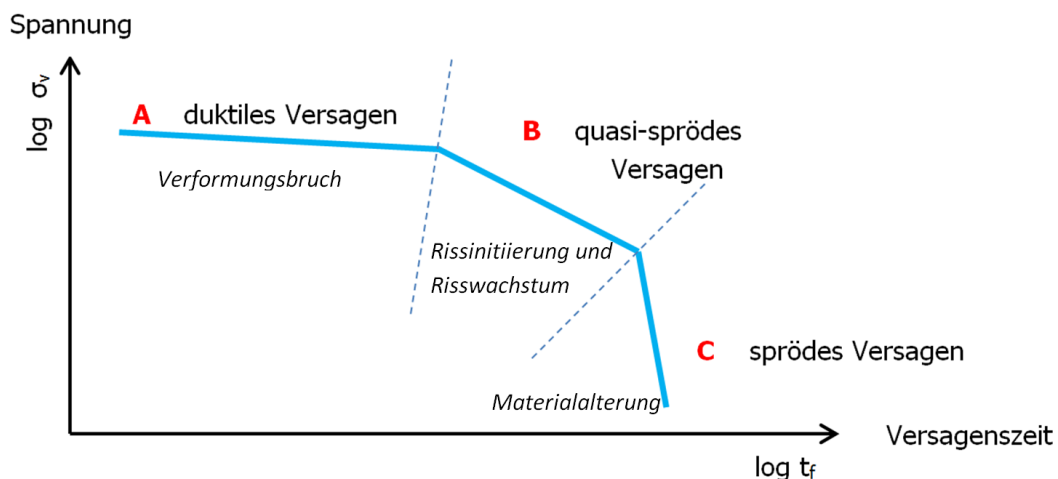
**Abb. 2.3:** Darstellung der nach Verzweigungsart verschiedenen PE-Typen (nach Domininghaus, 2008).

In der Rohrindustrie wurde PE erstmals im Jahre 1950 in Nordamerika eingesetzt (Plastic Pipe Institute, 2007). Seitdem wurden PE-Rohrmaterialien modifiziert und dessen Eigenschaften deutlich verbessert. Die Mindestanforderung der PE-Rohren ist eine Mindestlebensdauer von 50 Jahren unter bestimmter Belastung im Zeitstandinnendruckversuch nach ISO 9080. Die Bezeichnung des Materials beinhaltet diese Parameter. So bedeutet PE100, dass ein Rohr aus diesem Material bei einer Temperatur von 20 °C für 50 Jahre eine Rohrwandspannung von 10 MPa ertragen soll.

## 2.2 Versagensverhalten von Polyethylenrohren unter Innendruck

Das Versagensverhalten von PE-Rohren kann durch Zeitstandinnendruckversuche charakterisiert werden und unterscheidet drei typische Versagensbereiche, die in Abb. 2.4 dargestellt sind (nach Pinter, 2014). Es wird gemessen, nach welcher Zeit unter definierter Belastung das Versagen stattfindet. Aus diesen Versuchen wird ein Diagramm ermittelt, indem die Belastung über der Zeit logarithmisch aufgetragen ist. Mithilfe des Zeitstandinnendruck-Diagramms kann man auf die Lebensdauer von PE-Rohren bei bestimmter Belastung schließen. Der Nachteil dieser Methode liegt einerseits darin, dass die Ergebnisse sehr stark von den Prüfbedingungen abhängig sind und eine große Streuung aufweisen (Zanzinger et al., 2013). Andererseits weisen moderne Rohrwerkstoffe einen äußerst hohen Widerstand gegen Risswachstum auf, sodass die Versuche bei niedrigeren Belastungen erst nach mehreren Jahren zum Versagen führen.

**Bereich A:** Bei relativ hohen Belastungen versagt das Rohr nach bereits kurzen Zeiten duktil. Typischerweise tritt eine blasenförmige Aufweitung an der Bruchstelle auf, die zu Verformungsbrüchen führt (Ehrenstein, 2011). Das duktile Versagen wird hauptsächlich durch die Streckspannung des Materials beeinflusst und tritt entweder an den Stellen mit geringster Wanddicke oder an Stellen mit einem Defekt auf.



**Abb. 2.4:** Schematisches Zeitstandinnendruck Diagramm (nach Pinter, 2014).

**Bereich B:** Das Versagen in diesem Bereich wird als quasi-spröde bezeichnet. Es tritt bei etwas niedrigerem Innendruck als im Bereich A und längeren Standzeiten auf und ist durch Rissinitiierung und langsames Risswachstum gekennzeichnet. Ursache dafür sind unvermeidbare Defekte beim Herstellungsprozess im Material, die auch bei moderaten

Spannungen zu lokalen Spannungsspitzen führen. Üblicherweise führen Defekte an der Rohrwand zum Risswachstum.

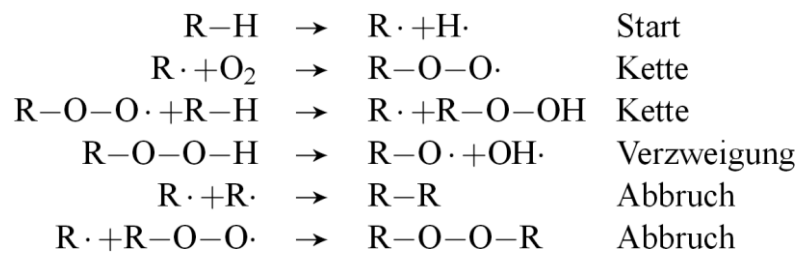
**Bereich C:** Bei langen Standzeiten und niedriger Belastung führt Materialalterung zum Sprödbruch. Dieses Versagen ist hauptsächlich durch die zeitlich bedingte thermo-oxidative Alterung bestimmt und ist beinahe unabhängig von der Belastungshöhe (Haager, 2006). Das spröde Versagen in diesem Bereich konzentriert sich nicht auf einzelne lokale Defekte, sondern betrifft das Material großflächig (Ehrenstein, 2011).

In der vorliegenden Masterarbeit wird das Versagen des Bereiches C untersucht, das auf Grund von Alterungsprozessen entsteht. Generell muss bei Materialalterung zwischen physikalischen (reversiblen) und chemischen (irreversiblen) Alterungsprozessen unterschieden werden. Ein thermodynamisch instabiler Zustand des Werkstoffes ist die Ursache für physikalische Alterung, welche sich z. B. durch Nachkristallisation, Eigenspannungsabbau oder Phasentrennung zeigen kann (Ehrenstein, 2011). Chemische Alterung, z. B. durch Kettenspaltung oder Radikalbildung, wird aufgrund von Umgebungseinwirkungen hervorgerufen. Im Bereich C überwiegen die chemischen Alterungsprozesse (Lowe et al., 2008).

Auch der Bereich der Materialalterung kann zur Lebensdauerabschätzung herangezogen werden. Hier werden jedoch nicht die bruchmechanischen Prozesse analysiert, sondern die Kinetik von Alterungserscheinungen.

### **2.3 Thermo-oxidativer Abbau von Polyethylen und Stabilisierung**

Der wohl bedeutendste Alterungsprozess in PE-Rohren ist der thermo-oxidative Abbau. Darunter wird ein Spaltungsprozess von Molekülketten unter Temperatur und Sauerstoff verstanden. Der Prozess besteht aus einer Induktionsperiode und einer autokatalytisch beschleunigten Oxidation, der s.g. Autoxidation (Dörner, 1994). Der Radikalmechanismus ist schematisch in Abb. 2.5 dargestellt (Fink, 2007). Der Start dieser Kettenreaktion beginnt mit dem Spalten des Polymermoleküls, wobei ein freies Radikal entsteht, das mit einem Sauerstoffmolekül reagieren und somit eine Kette bilden kann. Es sind auch Verzweigungen und Abbruchreaktionen möglich. Kürzere Polymerketten führen zu einem höheren Kristallisationsgrad und zur Versprödung des Materials, was die mechanischen Eigenschaften beeinflusst. Zum Beispiel wird die Bruchdehnung mit sinkender Kettenlänge geringer (Dörner, 1994).



**Abb. 2.5:** Radikalmechanismen der Autoxidation (Fink, 2007).

Um die Thermo-Oxidation zu vermeiden bzw. zu verzögern, werden Kunststoffen bei der Verarbeitung bestimmte Stabilisatoren hinzugefügt. Diese Stabilisatoren, auch Antioxidantien genannt, enthalten oft Phenole, können als Radikalfänger wirken und Sauerstoff binden und so die Kettenspaltung verhindern. Als Beispiel dafür ist eine Stabilisatorenübersicht von der Firma BASF in Abb. 2.6 angeführt. Die Stabilisierung ist besonders an der Innenseite des Rohres wichtig, da mittels Wasser Sauerstoff zugeführt wird, der chemische Alterung im Rohr hervorrufen kann.

BHT	Irganox® 1076	Irganox® 1010	Irganox® 1098	Irganox® 1425	Irganox® 1520
Sehr flüchtig Sehr reaktiv	Sehr kompatibel mit PO	Geringe Flüchtigkeit	Sehr kompatibel mit PA	Extraktions- resistent	Ideal in Gummi
CAS:128-37-0	2082-79-3	6683-19-8	23128-74-7	1709-70-2	110553-27-0

PA... Polyamid

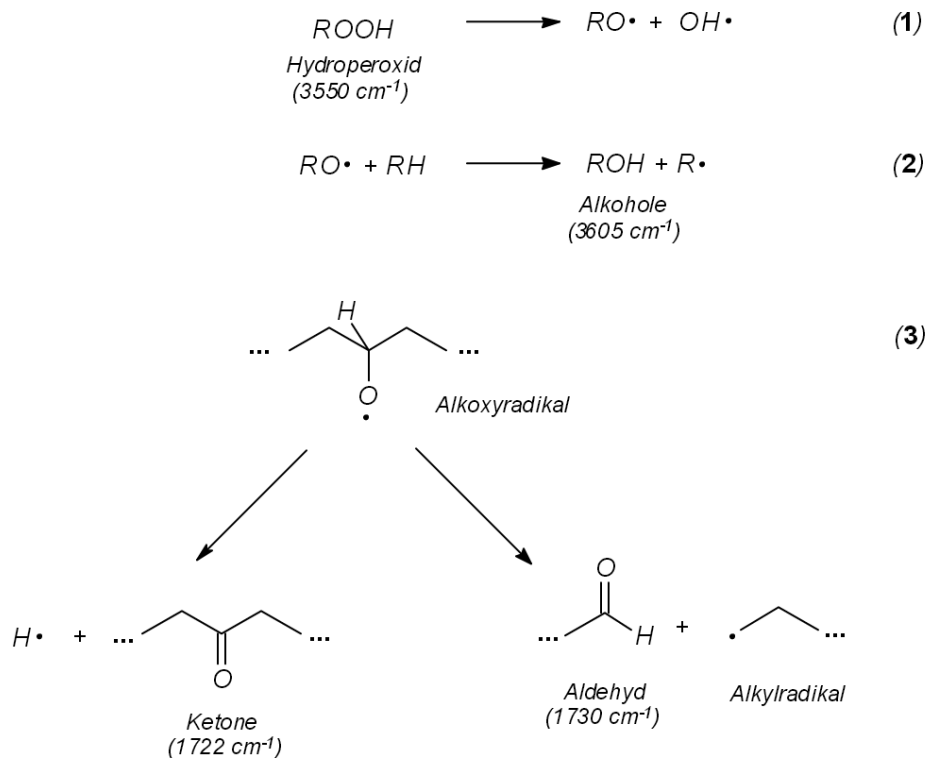
PO... Polyolefin

CAS... Chemical Abstracts Service

**Abb. 2.6:** Beispiele anhand der phenolischen Antioxidantien (nach Grob, 2013).

Wenn die Stabilisierung nicht wirksam ist, entstehen in PE durch eine chemische Reaktion die Carbonyl (CO)-Gruppen. Die Zunahme der CO-Gruppen bei PE im Laufe der Zeit wird als Alterungserscheinung in mehreren wissenschaftlichen Arbeiten beschrieben (Sanders et al., 2007; Del Fanti et al., 2007; Kriston, 2010). Die dabei auftretenden Reaktionen sind schematisch in Abb. 2.5 dargestellt. Die Radikale, die sich im Laufe der Oxidationsreaktion

bilden, begünstigen die Kettenspaltung und ermöglichen die Bildung von Carbonyl-, Hydroxyl- und Vinylgruppen. Eine detailliertere Betrachtung des weiteren Prozesses, der zur Bildung von Carbonylgruppen führt, ist in der Dissertation von K. Jansen, 2003 beschrieben und in Abb. 2.7 schematisch dargestellt. Auf Grund der Instabilität der Sauerstoffbindung in Peroxiden bilden sich Ketone und Aldehyde (Carbonylverbindungen), die bei Wellenlängen von  $1722\text{ cm}^{-1}$  und  $1730\text{ cm}^{-1}$  mittels Fourier-transformierte-IR-Spektrometer (FT-IR) zu detektieren sind (Jansen, 2003).



**Abb. 2.7:** Bildungs- und Umwandlungsreaktionen von Alkoxyradikalen (Jansen, 2003).

## 2.4 Lebensdauermodellierung

Grundsätzlich erfolgt die Lebensdauermodellierung mittels zwei Konzepten. Im Falle eines Risswachstums, Sprödbruches wird die Lebensdauer auf Basis von Bruchmechanik modelliert. Wenn es sich aber um die Alterung handelt, wird der Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzip angewandt.

### 2.4.1 Bruchmechanisches Versagen

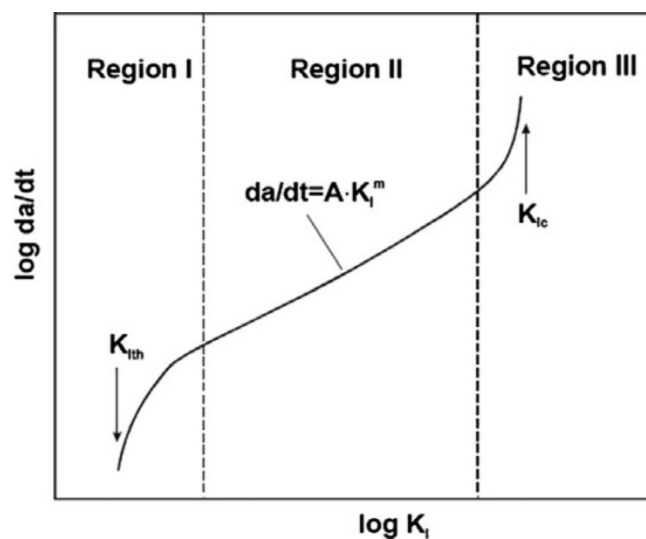
Die Lebensdauer von Rohren im quasi-spröden Versagensbereich lässt sich durch die Beschreibung des Spannungsfeldes um die Risspitze unter Verwendung der



linearelastischen Bruchmechanik (LEBM) berechnen. In Abb. 2.8 ist schematisch eine Risswachstumskurve dargestellt, wobei auf der X-Achse der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  und auf der Y-Achse die zeitliche Veränderung der Risslänge  $da/dt$  aufgetragen sind. Die ganze Kurve kann in drei Bereiche unterteilt werden. Im Bereich I nähert sich das Risswachstum dem Wert  $K_{th}$  (threshold). Unter diesem Wert tritt kein Risswachstum auf. Im Bereich II wächst der Riss gleichmäßig. Dieser Bereich kann für die Vorhersage der Lebensdauer des Rohres herangezogen werden, die laut Gleichung (2.1) berechnet wird (Hutař et al., 2011):

$$t_f = \int_{a_0}^{a_f} \frac{da}{A \cdot [K_I(p_{int}, d, s, a)]^m} \quad (2.1)$$

Mit  $t_f$  ..... Lebensdauer  
 $a_f$  ..... Endrisslänge  
 $a_0$  ..... Anfangsrisslänge  
 $a$  ..... Risslänge  
 $A$  und  $m$  ..... Materialparameter  
 $p_{int}$  ..... Innendruck  
 $d$  ..... Außendurchmesser  
 $s$  ..... Wanddicke



**Abb. 2.8:** Schematische Darstellung der Risswachstumskurve (Hutař et al., 2011).

### 2.4.2 Versagen durch Materialalterung

Für die Lebensdauerabschätzung im Bereich der globalen Alterung wurde der **Arrhenius-Ansatz** (Arrhenius, 1889) gewählt. Dieser Ansatz wird durch Gleichung (2.2) beschrieben. Der schwedische Chemiker Svante Arrhenius beschrieb mit dieser Gleichung die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.2)$$

Mit  $k$  ..... Geschwindigkeitskonstante

$A$  ..... präexponentieller Faktor

$E_a$  ..... Aktivierungsenergie

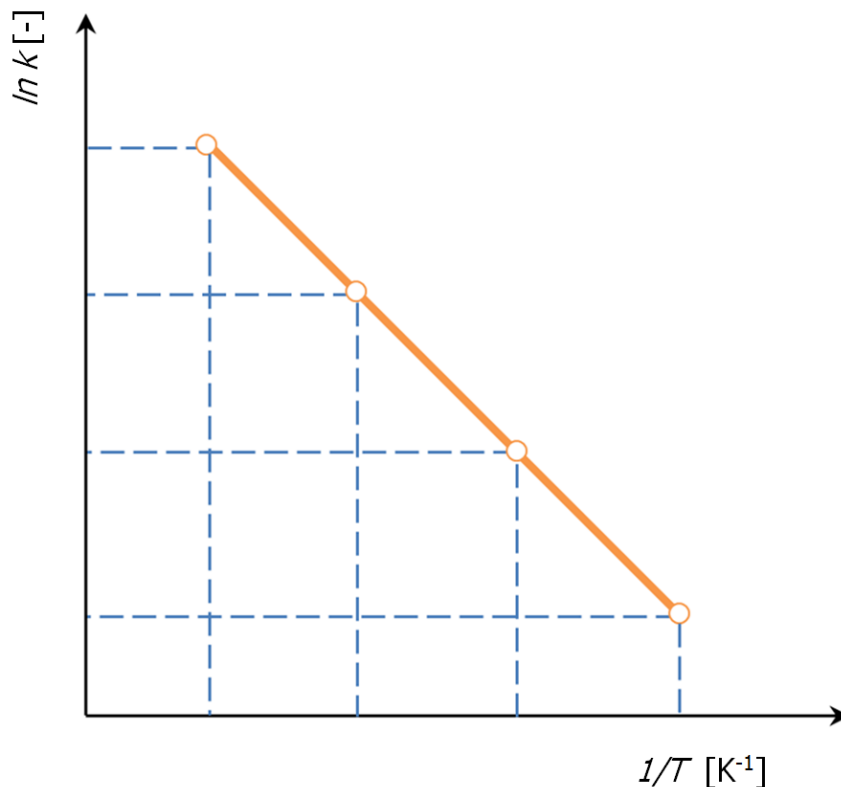
$R$  ..... Gaskonstante

$T$  ..... absolute Temperatur

In diesem Fall beschreibt die Reaktionsgeschwindigkeit spezifische Alterungsprozesse, die verschieden schnell ablaufen können. Die Haupteinflussfaktoren auf die Reaktionsgeschwindigkeit sind:

- Konzentration der Reaktionskomponenten
- chemische Zusammensetzung der reagierenden Stoffe
- Reaktions- und Umgebungstemperatur.

Es ist möglich nach dem Umformen der Gleichung (2.2), mittels Arrhenius-Konzept die Aktivierungsenergie der Reaktion zu bestimmen. Dafür wird  $\ln(k)$  über  $(1/T)$  aufgetragen. Entsprechend der schematischen Abbildung in Abb. 2.9, erhält man eine logarithmische Darstellung, die im Falle von einer linearen Funktion das sogenannte Arrhenius-Verhalten abbildet (Atkins und Jones, 2006).



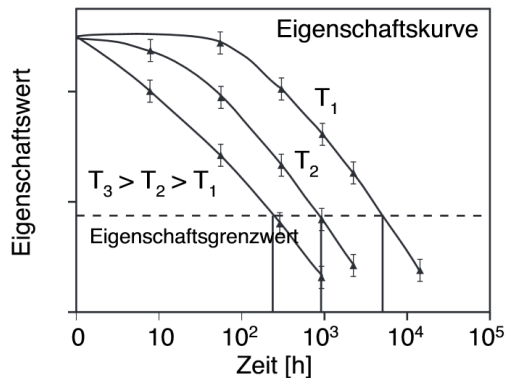
**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung des Arrhenius-Diagramms (nach Atkins, 2006).

Mittels Arrhenius-Gleichung und Arrhenius-Diagramm ist es möglich die Reaktionsmechanismen entsprechend der Zeit-Temperatur-Verschiebung für verschiedene Temperaturen zu extrapolieren. In der vorliegenden Masterarbeit werden thermisch-oxidative Vorgänge in PE bei erhöhten Temperaturen analysiert und anschließend zu einer niedrigeren Anwendungstemperatur extrapoliert. Um ein Arrhenius-Diagramm zu bilden, müssen mindestens drei Auslagerungstemperaturen und bestimmte Zeiten gewählt werden. Nach der Auslagerung der Prüfkörper müssen diese geprüft werden, wobei die geprüften Eigenschaften über der Auslagerungszeit logarithmisch aufgetragen werden. Das entstehende Diagramm ist in Abb. 2.10 a) abgebildet. In der Regel führen erhöhte Temperaturen zu einer Beschleunigung der Eigenschaftsänderung.

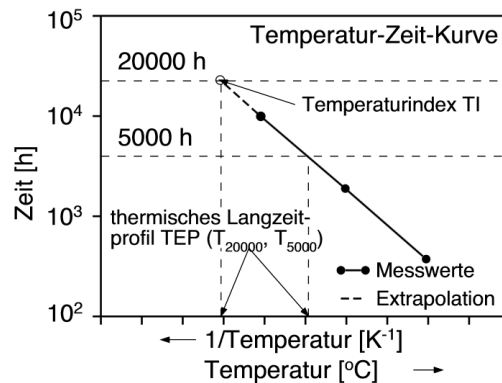
Nach Fertigstellung der Eigenschaftskurven erfolgt durch die Definition eines Eigenschaftsgrenzwertes die Bestimmung von den temperaturspezifischen Versagenszeiten. Zur Bildung des Arrhenius-Diagrammes in Abb. 2.10 b) werden diese Versagenszeiten als Funktionen der reziproken Temperatur dargestellt. Ausgehend von dem Arrhenius-Diagramm kann mittels Extrapolation (in Abb. 2.10 b) strichliert

dargestellt) zu Temperaturen außerhalb des experimentellen Messbereichs eine Lebensdauerabschätzung durchgeführt werden (Ehrenstein, 2007).

a)



b)



**Abb. 2.10:** a) „Eigenschaftskurve: Bestimmung der Zeit bis zum Erreichen des Grenzwertes bei den einzelnen Lagerungstemperaturen“ und b) „Temperatur-Zeit-Kurve bzw. thermisches Langzeitdiagramm zur Darstellung des Temperaturindex (Arrhenius-Diagramm)“ (Ehrenstein, 2007).

Ein wichtiger Punkt für die Anwendbarkeit des klassischen Arrhenius-Konzeptes ist die Linearität der Kurve. Der klassische Arrhenius-Ansatz geht davon aus, dass nur ein Einflussparameter im Alterungsprozess dominiert (z. B. Temperatur). Sobald die Kurve nicht mehr linear ist, deutet es darauf hin, dass sich mindestens zwei Einflüsse überlagern (z. B. Temperatur und UV-Strahlung). In einem solchen Fall wird als Alternative das nichtlineare Arrhenius-Konzept empfohlen.

Die wichtigsten Punkte für die Anwendung des Arrhenius-Konzeptes sind folgende:

- gültig nur außerhalb von Übergangsbereichen,
- gültig nur, wenn nur ein einziger Alterungseinflussparameter dominiert,
- Berücksichtigung des Effekts der diffusionslimitierten Oxidation (DLO – diffusion-limited oxidation).

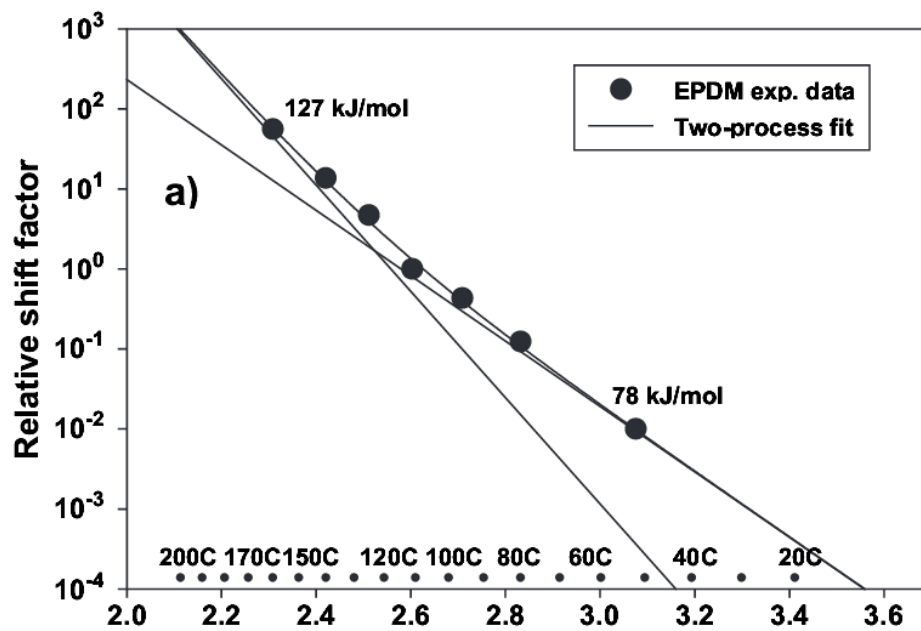
Der Effekt der DLO beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Gasdiffusion. Es handelt sich um die Fähigkeit eines Materials, Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen zu verbrauchen. Sauerstoffverbrauch bedeutet die Teilnahme des Sauerstoffs in Alterungsprozessen (z. B. Kettenspaltung). Das kann anhand folgenden Beispiels gezeigt werden: Bei Raumtemperatur (RT) haben nicht alle Gasmoleküle eine ausreichende

Energie, um die Ketten an der Oberfläche des Materials anzugreifen und können daher ins Innere des Materials wandern, wo sie eine Bindung zwischen C-Atomen angreifen können. Ist die Temperatur höher als die RT (z. B. 100 °C), haben mehr Gasmoleküle ein höheres Energieniveau und reagieren mit den Polymerketten schon an der Oberfläche des Materials. Somit erfolgt die Alterung bei erhöhten Temperaturen eher auf der Oberfläche als im Inneren, da bis dorthin kaum Moleküle vordringen (Gillen, 1993).

In der Publikation von M. Celina et al. wurde der **nichtlineare Arrhenius-Ansatz** beschrieben. Der Grundgedanke ist, dass die Materialalterung aus mehreren Prozessen bestehen kann und von verschiedenen Faktoren abhängig ist. Bei einer niedrigeren Temperatur kann ein Prozess dominieren und bei einer höheren ein anderer. Jeder dieser Prozesse hat eine eigene Aktivierungsenergie und eine eigene Geschwindigkeit. Jedoch basiert diese Annahme ausschließlich auf empirisch ermittelten Daten. Eine allgemeine, konkrete Gleichung, die diesen Zusammenhang beschreibt, wurde noch nicht entwickelt (Celina et al., 2005). Die Autoren gehen davon aus, dass die Geschwindigkeitskonstante des gesamten Alterungsprozesses eine Summe von zwei separaten Geschwindigkeitskonstanten ist. In diesem Artikel wurde Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) untersucht und festgestellt, dass bei höheren Temperaturen die dominierende Alterungserscheinung CO<sub>2</sub> Ausscheidung ist und bei niedrigeren Temperaturen eher thermo-oxidative Prozesse überwiegen. Somit wurde der gesamte Prozess mittels Gleichung (2.3) beschrieben. Die Indizes 1 und 2 stehen für die Bezeichnung von verschiedenen Alterungsprozessen.

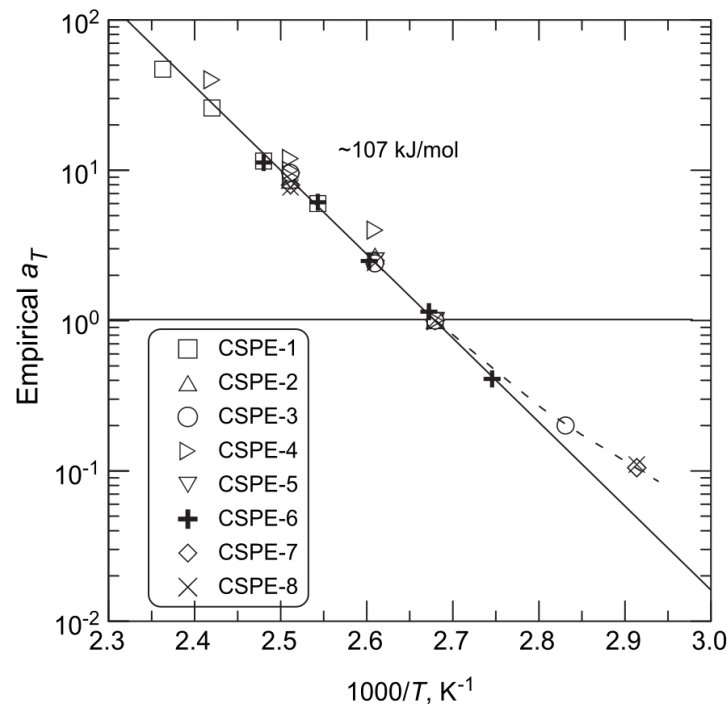
$$k_{\text{Sum}} = k_1 + k_2 = A_1 \cdot e^{\left(\frac{E_{a1}}{RT}\right)} + A_2 \cdot e^{\left(\frac{E_{a2}}{RT}\right)} \quad (2.3)$$

Das entsprechende Arrhenius-Diagramm ist in Abb. 2.11 dargestellt. In dieses Diagramm werden zwei Linien eingezeichnet, die eine entspricht der bestmöglichen Anpassung für die Datenpunkte bei niedrigeren und die andere für die Datenpunkte bei höheren Auslagerungstemperaturen. Eine Überlagerung der beiden Linien ergibt einen nichtlinearen Verlauf, der den Verlauf des Verschiebungsfaktors über der Temperatur genauer als eine Gerade beschreibt. Der Punkt, an dem die zwei Anpassungsgeraden sich kreuzen, in diesem Fall bei etwa 110 °C, ist die Temperatur, bei der die zwei Alterungsprozesse mit gleicher Geschwindigkeit verlaufen und die beiden Geschwindigkeitskonstanten gleich sind.



**Abb. 2.11:** Anpassen der nichtlinearen Funktion für Verschiebungsfaktor für EPDM (Celina et al., 2005).

Die Arbeit von Gillen et al., 2005 konzentriert sich ebenfalls auf die Nichtlinearität im Arrhenius-Diagramm. Dabei wurde die oxidative Alterung von chlorsulfoniertem PE (CSPE) untersucht. Der nichtlineare Verlauf von Verschiebungsfaktoren ist in Abb. 2.12 abgebildet. Dieses Diagramm zeigt, dass die Materialien bei Temperaturen, die höher als 100 °C sind, ungefähr gleiche Aktivierungsenergie von 107 kJ/mol besitzen. Die Werte unter 100 °C weichen aber von diesem linearen Verlauf ab (Gillen et al., 2005).



**Abb. 2.12:** Arrhenius-Diagramm für acht CSPE Materialien. Alle Verschiebungsfaktoren sind auf 100 °C-Wert normiert (Gillen et al., 2005).

### 3 EXPERIMENTELLES

Im folgenden Kapitel werden sowohl die verwendeten Werkstoffe, als auch die Vorgehensweise für die Herstellung der Prüfkörper beschrieben. Danach wird das Auslagerungsprogramm in Form einer Tabelle zusammengefasst. Weiters werden die durchgeführten Versuche und die entsprechende Methodenentwicklung beschrieben. Zunächst wird ein Überblick über die Ofenalterung gegeben. Danach wird die Bestimmung der Oxidationstemperatur mit „Oxidative Induction Temperature ( $T_{ox}$ )“ erörtert. Es wird auch die Ermittlung der Bruchdehnung mittels Zugversuchen und die Bestimmung der Carbonyl (CO)-Zahl mit Hilfe von Fourier-transformierter-Infrarot (FTIR)-Spektroskopie näher betrachtet.

#### 3.1 Werkstoffe

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen erfolgten an fünf PE-Rohrleitungen, die als Hausanschlussleitungen für die Trinkwasserversorgung verwendet wurden. Zwei Rohre stammten aus Wien (Tolstojgasse und Spohrstraße), zwei Rohren wurden in Graz (Klosterweg und Waltendstraße) eingesetzt. Zusätzlich wurde ein unbenutztes Referenzrohr zum Vergleich gewählt. Das Referenzmaterial soll die gleiche Polymerbasis

wie die anderen Prüfmaterialien haben. Bei der künstlichen Alterung wirken die Alterungseinflüsse auf das Referenzmaterial in gleichem Maße wie auf die anderen Prüfkörper, somit wird der Vergleich der Materialien zur Referenz ermöglicht (Ehrenstein, 2007). In der

**Tabelle 3.1** sind die Einsatz-, Entnahmejahre, der Einsatzort sowie die Rohrdimension in SDR Einheiten angegeben. Die Abkürzung SDR steht für Standard Dimension Ratio. Die Zahl vor SDR steht für den Außendurchmesser, die Zahl nach SDR beschreibt das Verhältnis des Außendurchmessers zur Rohrwandstärke (<http://plasticpipe.org>, 2015). Rohre von A bis D sind im Einsatz gewesen, das Referenzrohr E ist nicht im Einsatz gewesen und wurde im Jahre 2012 hergestellt.

**Tabelle 3.1:** Bezeichnung der untersuchten PE-Rohre, Einsatzort, Einsatzjahr, Entnahmejahr und Rohrdimension.

Bezeichnung	Einsatzort	Einsatzjahr	Entnahmejahr	Rohrdimension [mm]
<b>A</b>	Tolstojgasse 5 (Wien)	1983	2010	50 SDR 11
<b>B</b>	Klosterweg (Graz)	1968	2012	50 SDR 7
<b>C</b>	Waltendstraße (Graz)	1984	2012	32 SDR 11
<b>D</b>	Spohrstraße 5 (Wien)	1986	2010	50 SDR 11
<b>E</b>	Referenzrohr	hergestellt 2012		50 SDR 11

Das älteste Rohr stammt aus Graz, Klosterweg und wurde im Jahre 1968 installiert (Einsatzdauer beträgt 44 Jahre). Das jüngste von den untersuchten Rohren wurde in Wien, Spohrstraße 5 entnommen (Einsatzdauer beträgt 24 Jahre). Die entnommenen Rohrstücke sind in Abb. 3.1 dargestellt.





**Abb. 3.1:** Entnommene Rohrsegmente (Bredács et al., 2014).

Aus den Rohren wurden für die Auslagerung und die Werkstoffprüfung unterschiedliche Prüfkörper gefertigt. Es wurden zunächst 1 cm breite Rohrringe abgeschnitten, von denen in weiterer Folge je nach Prüfmethode weitere Proben gefertigt wurden.

### 3.2 Ofenalterung

Zur Beschleunigung der Alterungseffekte, wurden die Prüfkörper in Öfen bei vier verschiedenen Temperaturen (40, 60, 80 und 100 °C) gelagert. Die Verwendung von Konvektionsöfen war wichtig, um „eine Beeinflussung des Alterungsprozesses durch mögliche gasförmige Zersetzungsprodukte oder durch Sauerstoffverbrauch auszuschließen“ (Ehrenstein, 2007). Somit ist nur ein Einfluss – die Temperatur - relevant für die Alterung. Diese Tatsache erlaubte die Entscheidung für das klassische Arrhenius Konzept. Die Auslagerungszeiten betragen bis zu etwa 2500 h und sind in Tabelle 3.2.

**Tabelle 3.2:** Auslagerungszeiten der Prüfkörper.

<b>Auslagerungszeiten für T<sub>ox</sub>- und IR-Versuche [h]</b>	<b>Auslagerungszeiten für Zug-Versuche [h]</b>
0	0
260	48
690	168
1000	500
2520	1000
	2000

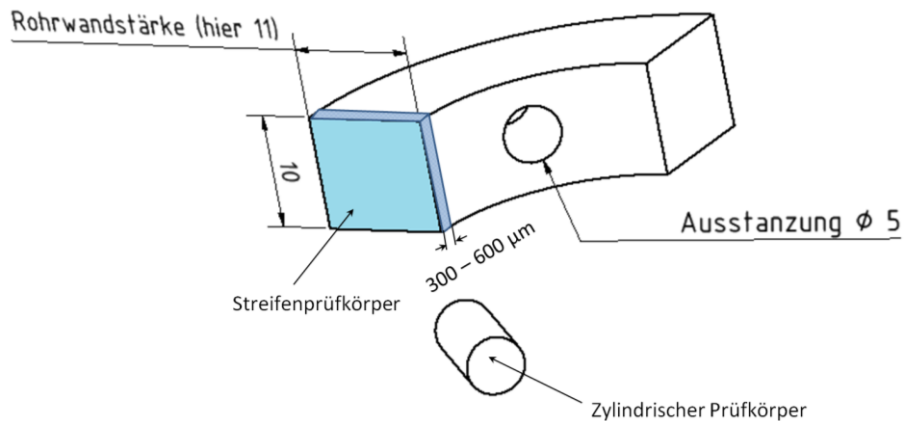
Laut DIN EN ISO 2578 muss die höchste Auslagerungstemperatur so gewählt werden, dass der Eigenschaftsgrenzwert in nicht weniger als 100 bzw. 500 h auftritt. Bei der niedrigsten Lagertemperatur soll der Eigenschaftsgrenzwert nicht schneller als in 5000 h eintreten. Die Auslagerungszeiten im Rahmen dieser Masterarbeit betragen bis zu 2520 h.

### 3.3 Bestimmung der Oxidationstemperatur

Um nach der Ofenauslagerung die Alterungseffekte nachzuweisen, wurde zunächst die dynamische Oxidations- ( $T_{ox}$ )-Methode durchgeführt. Dafür wurde ein Wärmestrom-Differenz-Kalorimeter DSC 821e (Mettler-Toledo AG, Schwerzenbach, CH) verwendet. Die Prüfkörper für die  $T_{ox}$ -Versuche wurden erst nach der Auslagerung hergestellt. Mittels eines runden Stanzeisens ( $\varnothing 5$  mm) wurden zylindrische Stücke aus den Rohrsegmenten ausgestanzt, siehe Abb. 3.2. Danach wurden die obere und die untere Zylinderoberfläche abgeschnitten. Somit wurden jeweils ein Prüfkörper für die Außen- und ein Prüfkörper für die Innenseite des Rohres erstellt. Deren Gewicht lag bei etwa 10 mg. Da die Tiegelform für die  $T_{ox}$ -Messungen rund ist, erlauben runde Prüfkörper bestmöglichen Kontakt mit dem Tiegelboden.

Diese Art der Prüfkörperpräparation hat folgende Vorteile:

- Die Prüfkörperoberfläche besitzt eine runde Form (wie ein DSC-Tiegel)
- Die Proben sind leicht von beiden Seiten des Rohres (Innen- und Außenseite) zu fertigen
- Die Proben haben zumindest von einer Seite eine flache Oberfläche, die gut am Tiegelboden aufliegt
- Die Proben weisen einheitliches Gewicht auf.



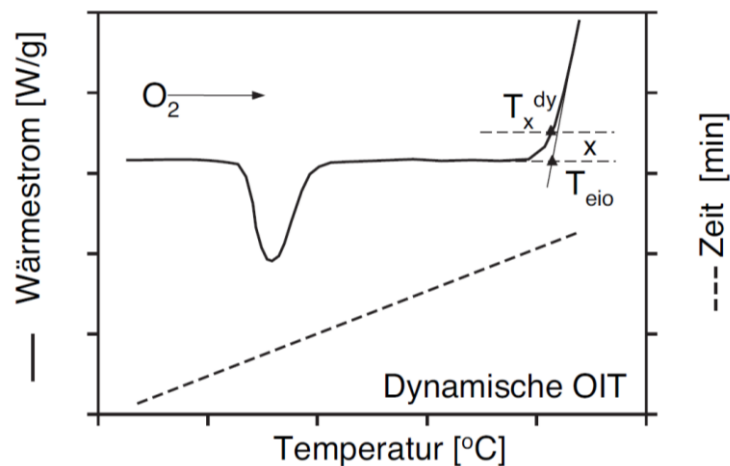
**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Herstellung eines Zugprüfkörpers und eines zylindrischen Werkstückes für eine weitere Vorbereitung der Prüfkörper für  $T_{ox}$ -Messungen. Nicht beschriftete Maße sind in mm angegeben.

Die dynamische  $T_{ox}$ -Messung erfolgte, wie in EN ISO 11357-6:2013 beschrieben. Der Prüfkörper wurde eingewogen und mit konstanter Aufheizrate aufgeheizt. Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Der Prüfkörper wurde so lange konstant aufgeheizt, bis ein Kurvenanstieg erkennbar war. Dies ist in Abb. 3.3 schematisch dargestellt (Ehrenstein, 2007).  $T_{eio}$  entspricht der  $T_{ox}$  in dieser Masterarbeit.

**Tabelle 3.3:** Messparameter der dynamischen  $T_{ox}$ -Messung.

Versuchsparameter	Wert
Aufheizrate	10 K/min
Starttemperatur	25 °C
Endtemperatur	300 °C
Spülgas	Sauerstoff (50 ml/min)
Tiegel	Aluminium (40 µl)



**Abb. 3.3:** Schematische Darstellung eines dynamischen  $T_{ox}$ -Versuchs und deren Auswertung („ $T_{eio}$  = Extrapolierte Anfangstemperatur der Oxidation,  $T_x^{dy}$  = Temperatur nach Abweichen des Wärmeflusses um x von der Basislinie“). Die strichlierte Linie bezeichnet die Zeit in min (Ehrenstein, 2007).

Der Punkt des Kurvenanstieges zeigt jene Temperatur an, bei der die Oxidation des Materials beginnt. Diese Temperatur hängt davon ab, wie viel wirksame Stabilisatoren im Material vorhanden sind. Je mehr Stabilisatoren im Material aktiv sind, eine umso höhere Temperatur ist notwendig, um die Oxidation zu starten. Da die Stabilisatoren mit der Auslagerungszeit konsumiert werden, nimmt auch  $T_{ox}$  mit der Zeit ab.

### 3.4 Zugversuche

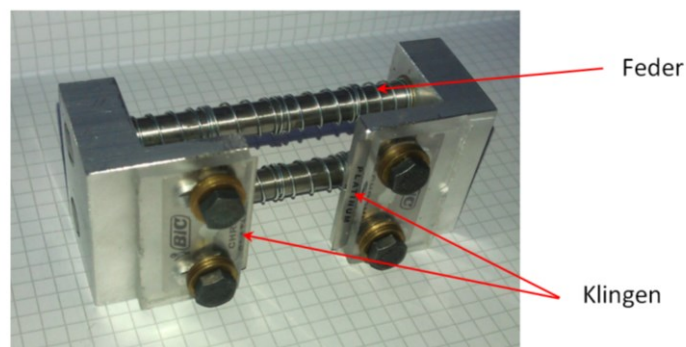
Die Bruchdehnung erlaubt eine Aussage über die Sprödigkeit des Materials und wird in Zugversuchen ermittelt. Bei der Auslagerung in Heißluftöfen unterliegt das Material einer thermisch-oxidativen Belastung, die zur Kettenspaltung im Material (chemische Alterung) und in weiterer Folge zu einer Versprödung führt. Mit erhöhter Versprödung nimmt die Bruchdehnung ab (Ehrenstein, 2011). Die Messungen wurden nach verschiedenen Auslagerungszeiten durchgeführt, um die Abnahme der Bruchdehnung in Abhängigkeit der Auslagerungszeit zu beobachten.

Da es einerseits wegen Materialmangels und andererseits wegen der geringen Rohrabmessungen nicht möglich war, Standardprüfkörper zu fertigen, wurde eine eigene Prüfkörpergeometrie selbst entwickelt. Alle Präparationen der Prüfkörper für Zugversuche wurden vor der Auslagerung durchgeführt.

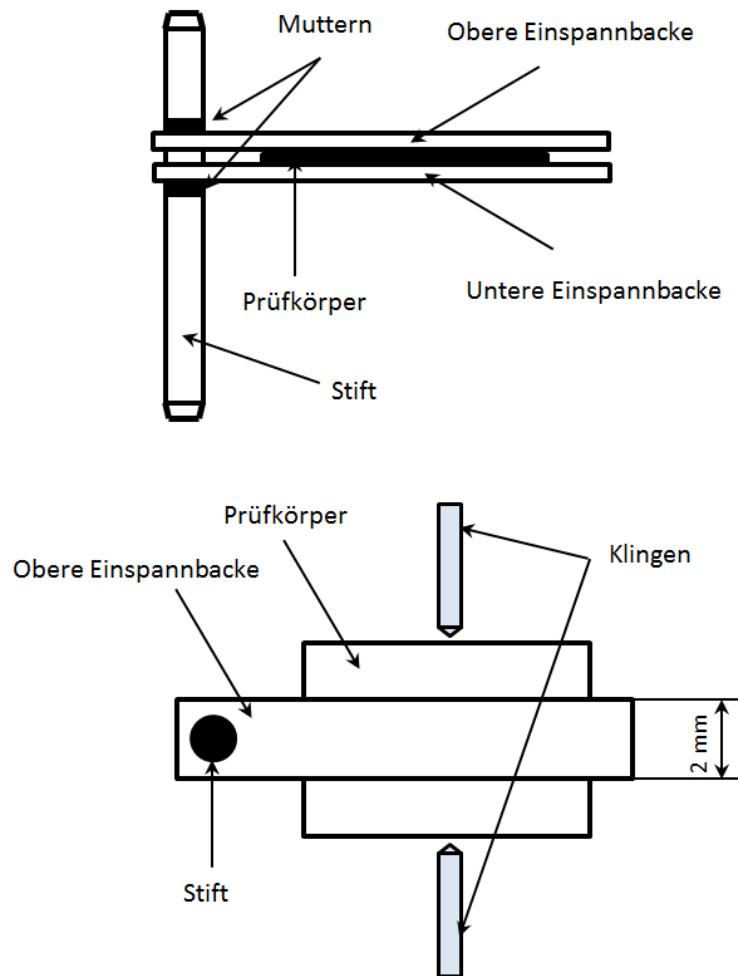
Die Prüfkörper für die Zugversuche wurden vor der Auslagerung in Form kleiner Folien mittels Rotationsmikrotom Leica RM2255 geschnitten. In Abb. 3.2 ist die Schnittrichtung schematisch mit der eingefärbten Fläche dargestellt. Die Länge lag etwa bei 1 cm; die Dicke betrug 300  $\mu\text{m}$  bei Materialien A – D und 600  $\mu\text{m}$  bei Material E. Es wurden bei jedem Material möglichst dicke Proben hergestellt.

Um bei den relativ kleinen Streifenprüfkörper ein Versagen in der Einspannung zu verhindern, wurden seitlich eine ca. 2 mm tiefe Kerbe eingebracht. Dafür wurde ein Kerbwerkzeug entwickelt, das Kerben bis zu einer definierten Tiefe einzuschneiden erlaubte (siehe Abb. 3.4). Das Werkzeug besteht aus zwei Rasierklingen, die einander gegenüber platziert sind und mit vier Schrauben an Metallbacken befestigt und austauschbar sind. Zwischen zwei Metallbacken befindet sich eine Rückstellfeder, die die Backen nach dem Kerben wieder in den Ausgangszustand bringt. Zusätzlich zum Kerbwerkzeug wurde eine Einspannvorrichtung entwickelt (siehe Abb. 3.5), die das gleichzeitige Kerben mehrerer Prüfkörper ermöglichte.

Bis zu 5 Prüfkörper wurden längs zwischen zwei Einspannbacken eingespannt und von beiden Seiten mit Muttern von oben und unten fixiert. Die Prüfkörper wurden zwischen den zwei Klingen des Kerbwerkzeuges positioniert und die Klingen wurden manuell in den Prüfkörper gedrückt. Die Breite der Einspannbacken von 2 mm erlaubte es, einen relativ gleichen Restquerschnitt herzustellen.

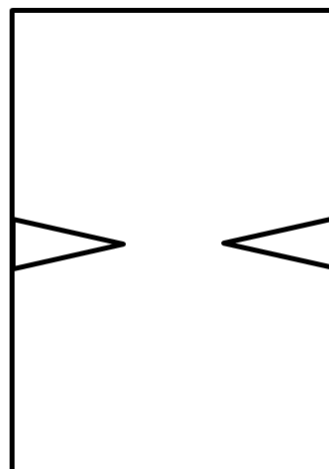


**Abb. 3.4:** Kerbwerkzeug um einen definierten Querschnitt in die Zugprüfkörper einzuschneiden.



**Abb. 3.5:** Einspannvorrichtung mit einem Prüfkörper für das Kerbwerkzeug.

Wie in Abb. 3.6 dargestellt ist, wurde durch die Kerben in den Prüfkörper eine bewusste Bruchstelle eingebracht.



**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung einer gekerbten Probe mit einer Defektstelle.

Die Ermittlung der Bruchdehnung erfolgte mittels einer Zug/Druck-Universalprüfmaschine Z01 (Zwick GmbH & Co. KG, Schweiz). Die Prüfparameter sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

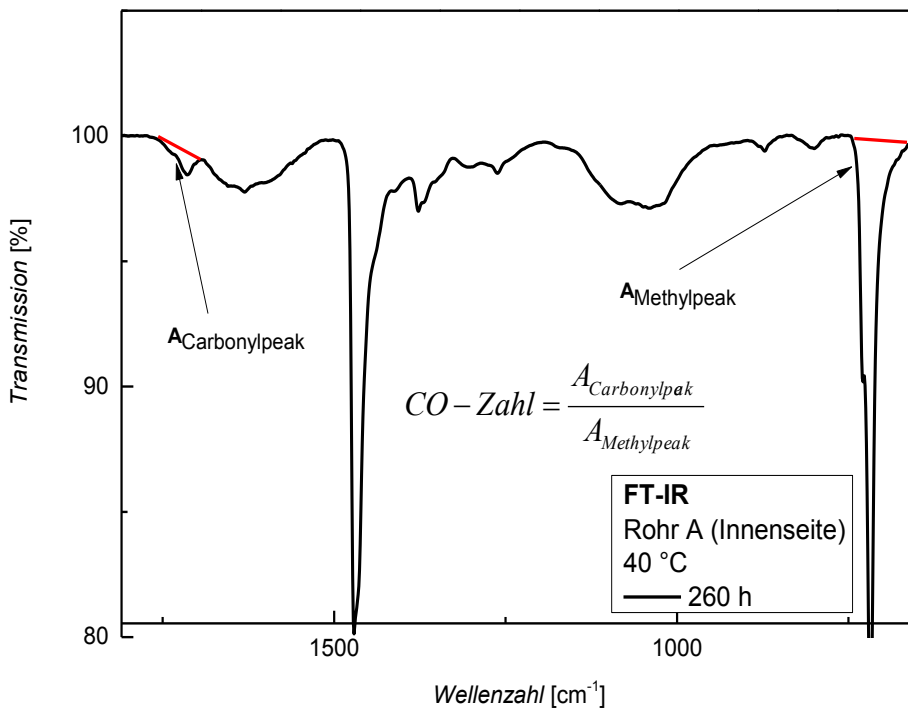
**Tabelle 3.4:** Prüfparameter der Zugversuche an PE-Prüfkörper.

Versuchsparameter	Wert
Zugeschwindigkeit	2,5 mm/min
Vorkraft	1 N
Einspannlänge	3 mm

Die Auswertung wurde wie in DIN EN ISO 527 beschrieben durchgeführt. Es wurde die Dehnung ermittelt, bei der der Bruch des Prüfkörpers eintritt.

### 3.5 Bestimmung der Carbonyl-Zahl

Basierend auf einem mittels FT-IR aufgenommenen Spektrum ist eine Carbonyl (CO)-Zahl ein Verhältnis zweier Flächen. Für PE ist es laut Pinter, 1999 und DIN 53 383-2 die Fläche unter dem Carbonylpeak ( $1750\text{ cm}^{-1}$ - $1680\text{ cm}^{-1}$ ) durch die Fläche des Referenzpeaks bei  $2020\text{ cm}^{-1}$ . Als Referenzpeak wird ein Peak definiert, der unabhängig von der Auslagerungszeit immer gleich bleibt. Nach der Analyse der IR-Spektren der untersuchten Materialien wurde festgestellt, dass der Carbonylpeak sich bei den Wellenlängen  $1750\text{ cm}^{-1}$ - $1695\text{ cm}^{-1}$  befindet. Bei der Wellenlänge  $2020\text{ cm}^{-1}$  wurde kein Peak detektiert, daher wurde als Referenz der Methylpeak bei  $739\text{ cm}^{-1}$ - $705\text{ cm}^{-1}$  gewählt. Derartige Unterschiede treten auf Grund der Diversitäten der PE-Materialien auf. Ein Beispiel einer Bestimmung der CO-Zahl ist in Abb. 3.7 dargestellt. Mit Pfeilen wird auf die Flächen unter dem Carbonyl- und dem Methylpeak verwiesen. In Abb. 3.7 befindet sich unter dem Spektrum die Formel nach der die CO-Zahl berechnet wurde. Diese ist auch in Gleichung (3.1) dargestellt.



**Abb. 3.7:** Berechnung der CO-Zahl anhand des Beispiels von Rohr A (Innenseite) bei 40 °C Auslagerungstemperatur nach 260 h.

$$CO - Zahl = \frac{A_{Carbonylpeak}}{A_{Methylpeak}} \tag{3.1}$$

Mit  $CO - Zahl$  ..... Carbonyl-Zahl

$A_{Carbonylpeak}$  ..... Fläche des Carbonylpeaks im Wellenbereich zwischen 1750  $cm^{-1}$  und 1695  $cm^{-1}$

$A_{Methylpeak}$  ..... Fläche des Carbonylpeaks im Wellenbereich zwischen 739  $cm^{-1}$  und 705  $cm^{-1}$

Für die Aufnahme von IR-Spektren und zur Bestimmung der CO-Zahl wurde ein Gerät von Typ PerkinElmer Spectrum GX mit Attenuated Total Reflectance (ATR)-Einheit verwendet. Als Proben wurden die ausgelagerten Rohrsegmente verwendet. Jeder Auslagerungszeit und jeder Auslagerungstemperatur entsprach eine Probe, die nach jeweiliger Untersuchung nicht weiter verwendet wurde. Es wurden jeweils die innere und die äußere Seite des Rohres untersucht.

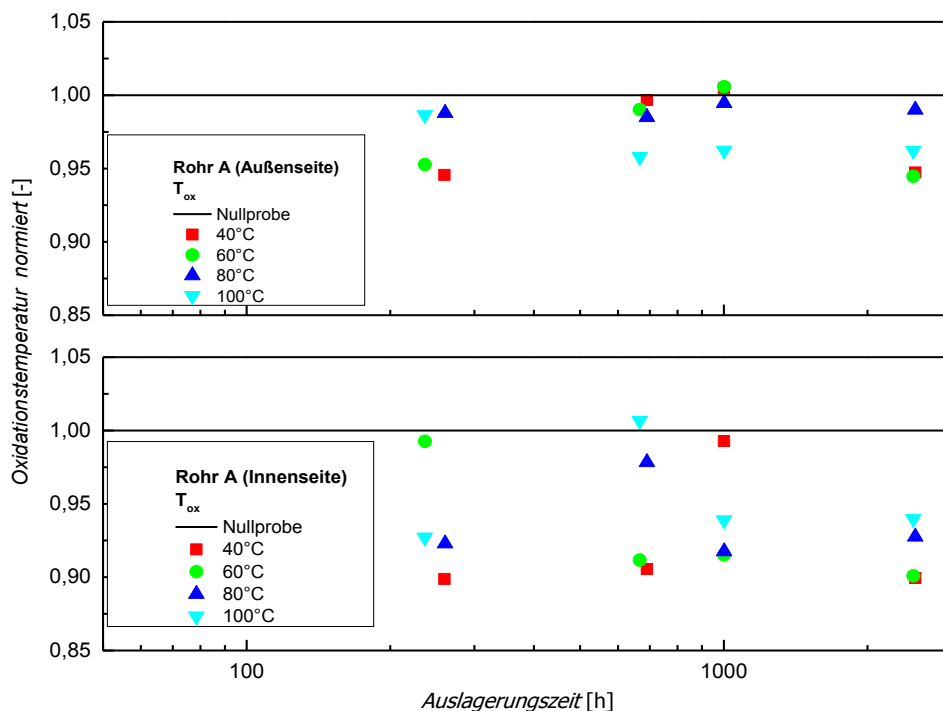


## 4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

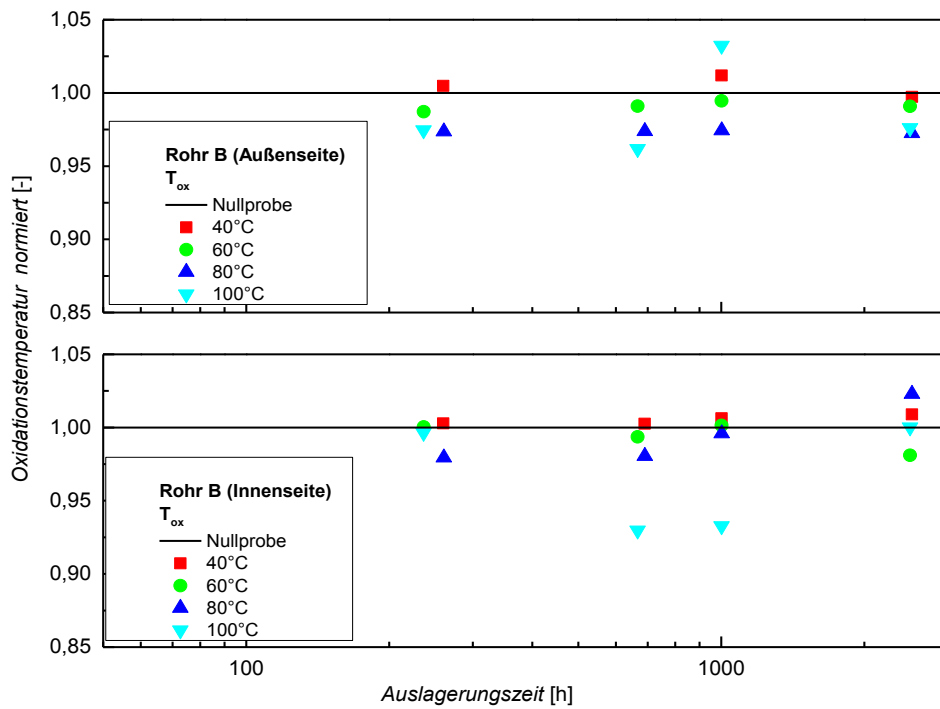
Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der praktischen Messungen dargestellt. Zuerst werden die Ergebnisse aus den Oxidationsversuchen angeführt und die Wirkungsdauern der Stabilisatoren abgeschätzt. Danach werden die Ergebnisse der Zugversuche präsentiert und die Lebensdauer der Rohre wird modelliert. Es werden auch die Oxidationserscheinungen in den IR-Spektren und die Abhängigkeit der CO-Zahl von der Auslagerungszeit dargestellt. Abschließend werden die Ergebnisse diskutiert.

### 4.1 Oxidationstemperaturen nach Ofenalterung

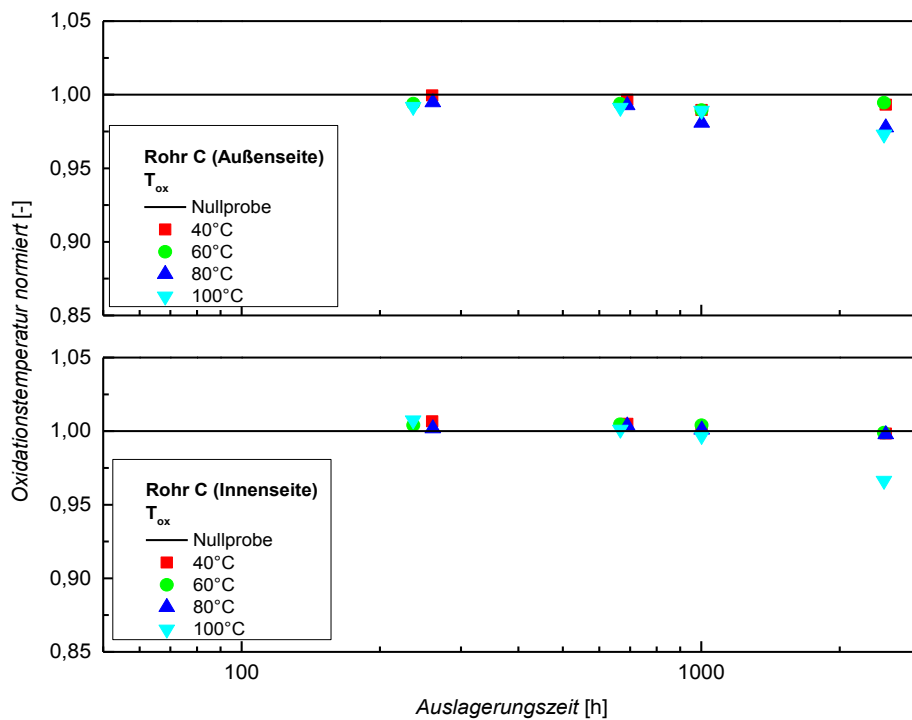
In Abb. 4.1 bis Abb. 4.5 sind die auf den Anfangswert normierten Ergebnisse der Oxidationsmessungen für Rohre A bis E aufgelistet. Wobei der Wert 1 dem Anfangswert entspricht und 0 für die Oxidationstemperatur 0 °C steht. In jeder Abbildung sind jeweils zwei Diagramme vorhanden, um die Außen- und Innenseite der Rohre vergleichen zu können. Alle Diagramme sind nach einem gleichen Prinzip aufgebaut: Die durchgezogene Linie entspricht dem Oxidationswert bei 0 h Auslagerungszeit, die rechteckigen Symbole repräsentieren die Auslagerungen bei 40 °C, die runden Symbole stehen für die Auslagerungen bei 60 °C, die dreieckigen mit der Spitze nach oben für 80 °C und die dreieckigen mit der Spitze nach unten für 100 °C.



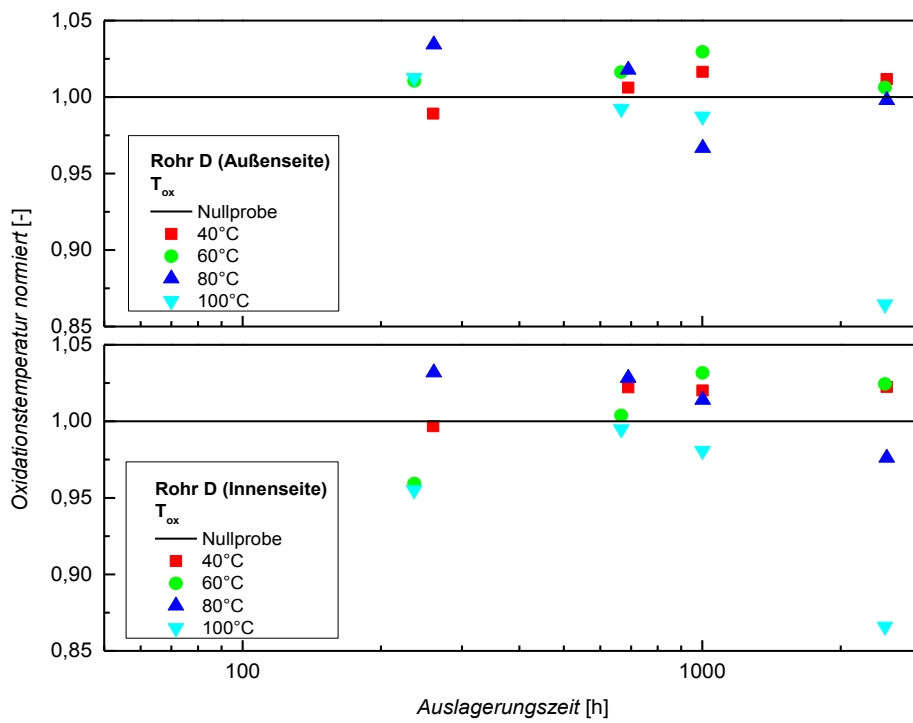
**Abb. 4.1:**  $T_{ox}$  über der Auslagerungszeit für Außen- und Innenseite des Rohres A.



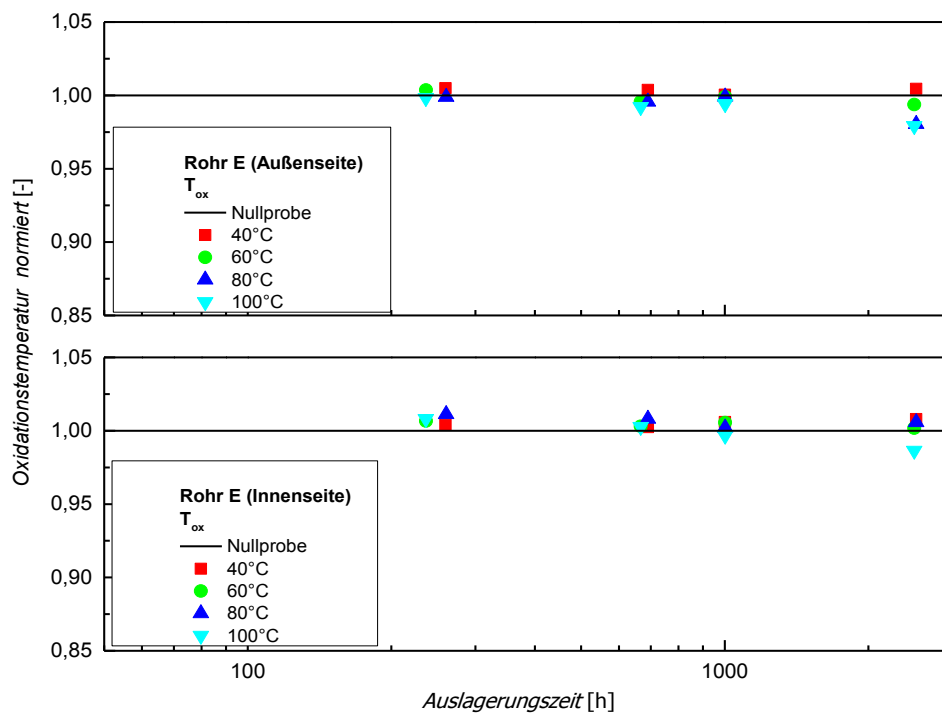
**Abb. 4.2:**  $T_{ox}$  über der Auslagerungszeit für Außen- und Innenseite des Rohres B.



**Abb. 4.3:**  $T_{ox}$  über der Auslagerungszeit für Außen- und Innenseite des Rohres C.



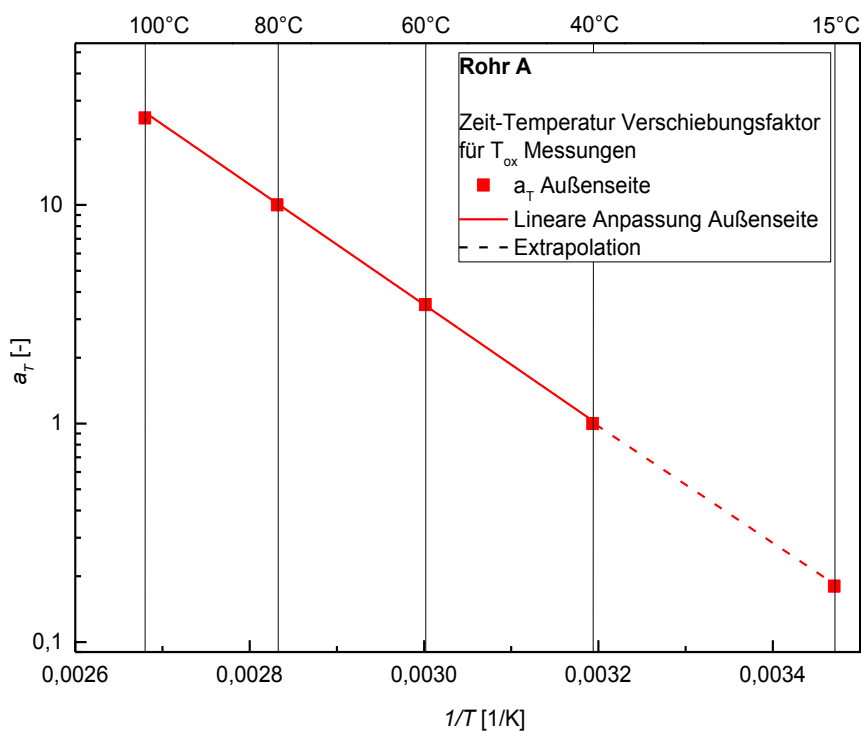
**Abb. 4.4:**  $T_{ox}$  über der Auslagerungszeit für Außen- und Innenseite des Rohres D.



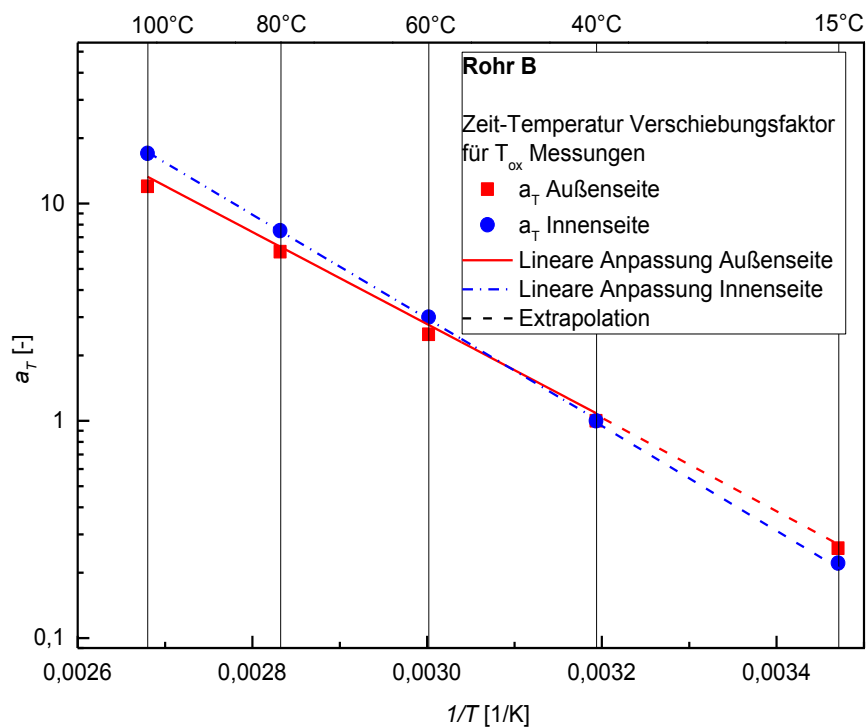
**Abb. 4.5:**  $T_{ox}$  über der Auslagerungszeit für Außen- und Innenseite des Rohres E.

## 4.2 Verschiebungsfaktoren auf Basis von Oxidationstemperaturen

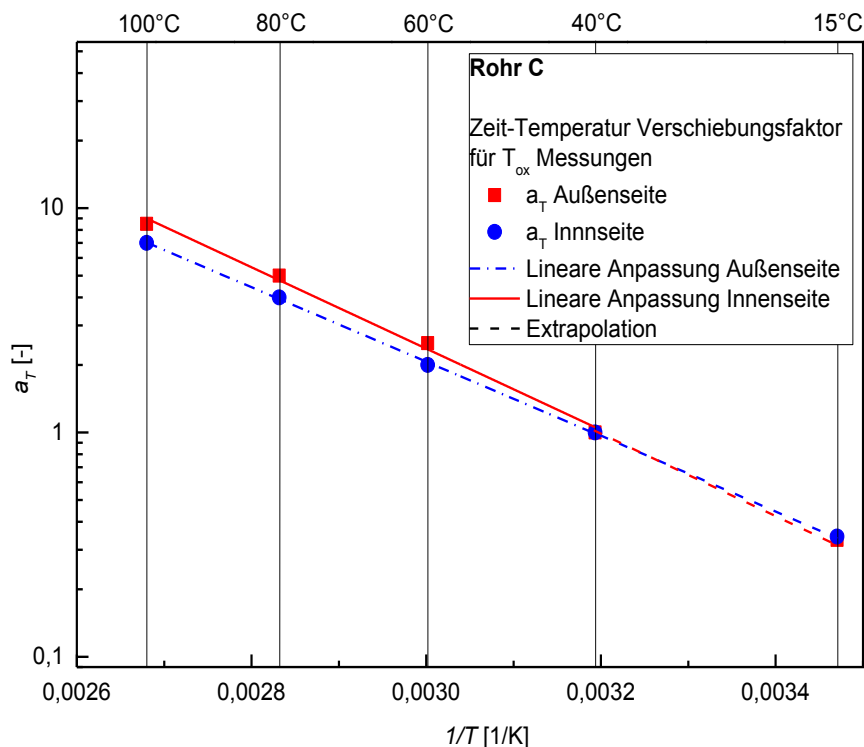
Auf Basis von  $T_{\text{ox}}$ -Messungen wurden die Verschiebungsfaktoren für die Außen- und Innenseite der jeweiligen Rohre (von A bis E) ermittelt, siehe Abb. 4.6 bis Abb. 4.10. Dabei sind die Verschiebungsfaktoren über der reziproken Temperatur aufgetragen. Auf der oberen Achse sind die entsprechenden Temperaturen in Grad Celsius dargestellt. Die Diagramme sind folgendermaßen aufgebaut: Mit rechteckigen Symbolen sind die Datenpunkte für die Außenseite bezeichnet, mit runden – für die Innenseite. Die durchgezogene Linie ist eine lineare Anpassung für die Datenpunkte der Rohraußenseite und die strich-punktierte Linie ist eine lineare Anpassung für die Datenpunkte der Rohrinenseite. Die strichlierten Linien stehen für die Extrapolationen zu 15 °C und sind für Außen- und Innenseite vorhanden. Wobei für das Rohr A (Abb. 4.6) nur die Ergebnisse für die Außenseite vorhanden sind.



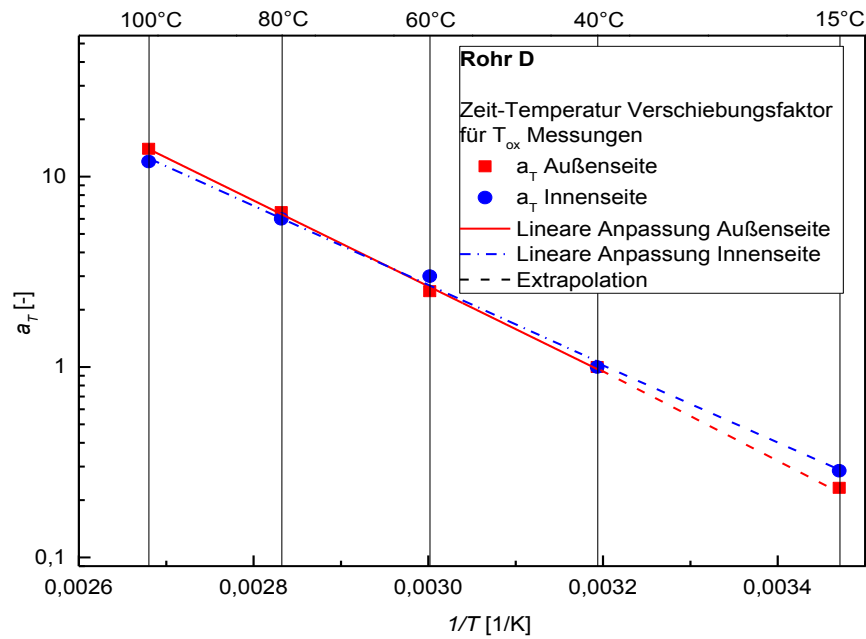
**Abb. 4.6:** Arrhenius Diagramm für die Außenseite des Rohres A auf Basis von Ergebnissen aus  $T_{\text{ox}}$ -Messungen.



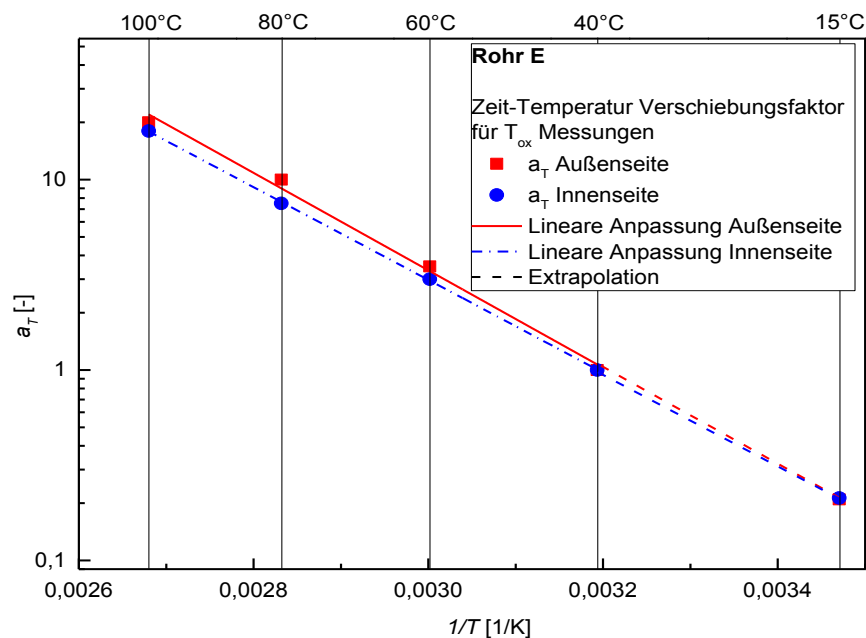
**Abb. 4.7:** Arrhenius Diagramm für die Außen- und Innenseite des Rohres B auf Basis von Ergebnissen aus  $T_{ox}$ -Messungen.



**Abb. 4.8:** Arrhenius Diagramm für die Außen- und Innenseite des Rohres C auf Basis von Ergebnissen aus  $T_{ox}$ -Messungen.



**Abb. 4.9:** Arrhenius Diagramm für die Außen- und Innenseite des Rohres D auf Basis von Ergebnissen aus  $T_{ox}$ -Messungen.



**Abb. 4.10:** Arrhenius Diagramm für die Außen- und Innenseite des Rohres E auf Basis von Ergebnissen aus  $T_{ox}$ -Messungen.

In Tabelle 4.1 sind alle berechneten Verschiebungsfaktoren für die Rohre A bis E für die Auslagerungstemperaturen von 40, 60, 80 und 100 °C und die durch die Extrapolation errechneten Verschiebungsfaktoren für die Anwendungstemperatur von 15 °C aufgelistet. Es sind immer die Verschiebungsfaktoren für Außen- und Innenseite der Rohre abgebildet. Die Berechnungen basierten auf den  $T_{ox}$ -Ergebnissen.

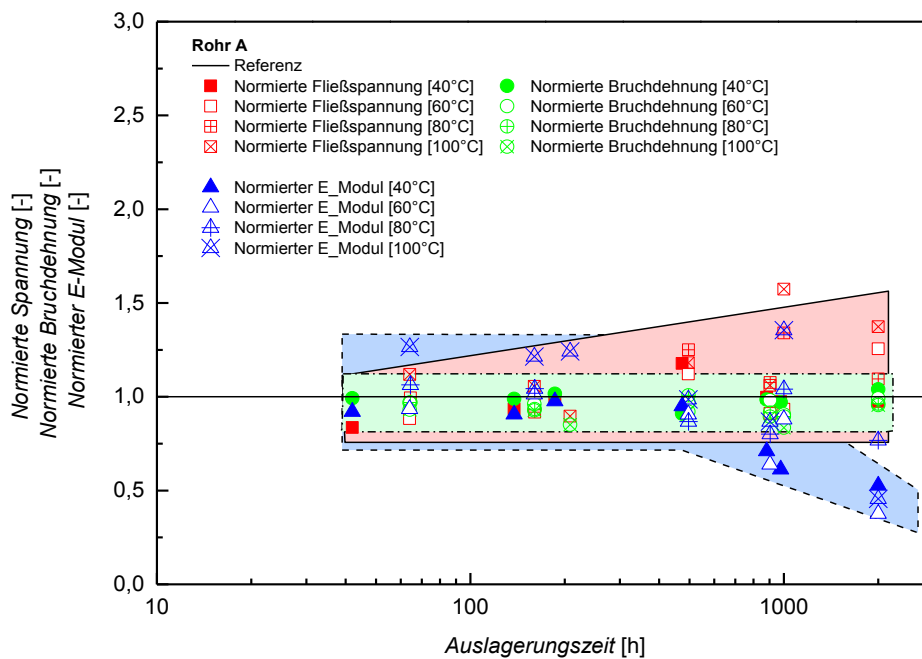
**Tabelle 4.1:** Die auf Basis von  $T_{ox}$ -Messungen ermittelten  $a_T$  für die Rohre A bis E jeweils für Außen- und Innenseite der Rohre, für die Auslagerungstemperaturen 40, 60, 80 und 100 °C und die extrapolierten  $a_T$  für die Anwendungstemperatur von 15 °C.

Rohr	$a_T$ [-]	$a_T$ [-]	$a_T$ [-]	$a_T$ [-]	$a_T$ [-]
	40 °C Außen- /Innenseite	60 °C Außen- /Innenseite	80 °C Außen- /Innenseite	100 °C Außen- /Innenseite	15 °C <b>Extrapolation</b> Außen- /Innenseite
<b>A</b>	1/ 1	3,5/-	10/-	25/-	0,18/-
<b>B</b>	1/ 1	2,5/ 3	6/ 7,5	12/ 17	0,26/ 0,22
<b>C</b>	1/ 1	2,5/ 2	5/ 4	8,5/ 7	0,33/ 0,34
<b>D</b>	1/ 1	2,5/ 3	6,5/ 6	14/ 12	0,23/ 0,29
<b>E</b>	1/ 1	3,5/ 3	10/ 7,5	20/ 18	0,21/ 0,21

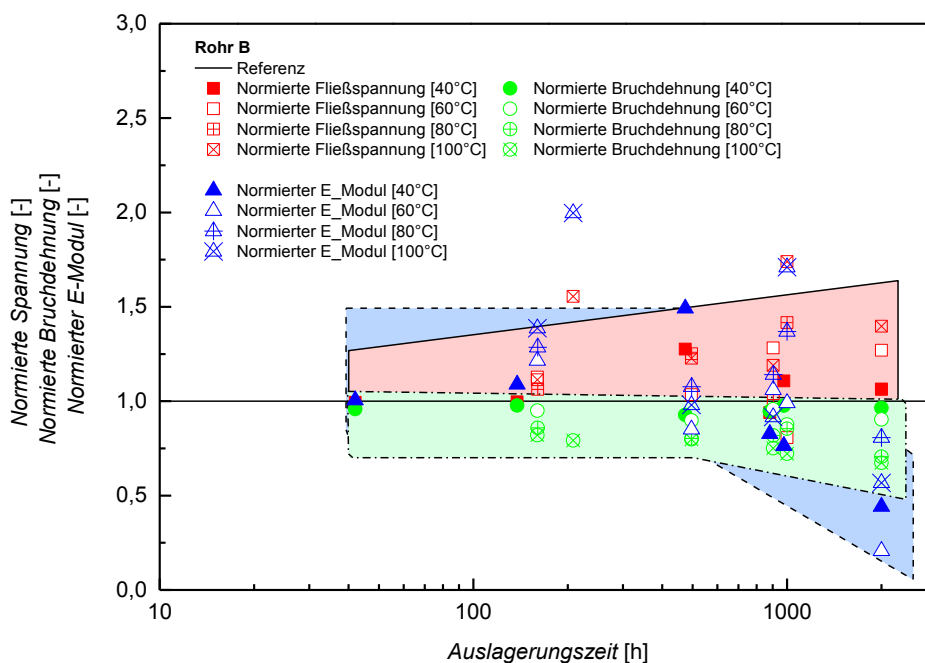
### 4.3 Zugversuche nach Ofenalterung

Als nächstes werden in Abb. 4.11 bis Abb. 4.15 die Ergebnisse der Zugversuche für die Rohre A bis E präsentiert. Alle Ergebnisse sind auf den Referenzwert normiert und über der Auslagerungszeit aufgetragen. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Referenzwert 1. Die rechteckigen Symbole stehen für die normierte Fließspannung, die runden für die normierte Bruchdehnung und die dreieckigen für den normierten E-Modul. Die gefüllten Symbole entsprechen der Auslagerungstemperatur von 40 °C, die ungefüllten stehen für 60 °C, die mit einem Plus für 80 °C und mit einem X für 100 °C. Um die Darstellung übersichtlicher zu halten, werden hier zusätzlich die Tendenzen in verschiedenen Umrahmungen eingezeichnet. Eine durchgezogene Umrahmung entspricht der Tendenz der Fließspannung, eine strichlierte Umrahmung der Tendenz des E-Moduls

und eine strich-punktierte Umrahmung der Tendenz der Bruchdehnung. Für jeden Datenpunkt wurden immer sieben bis zehn Einzelmessungen gemittelt.

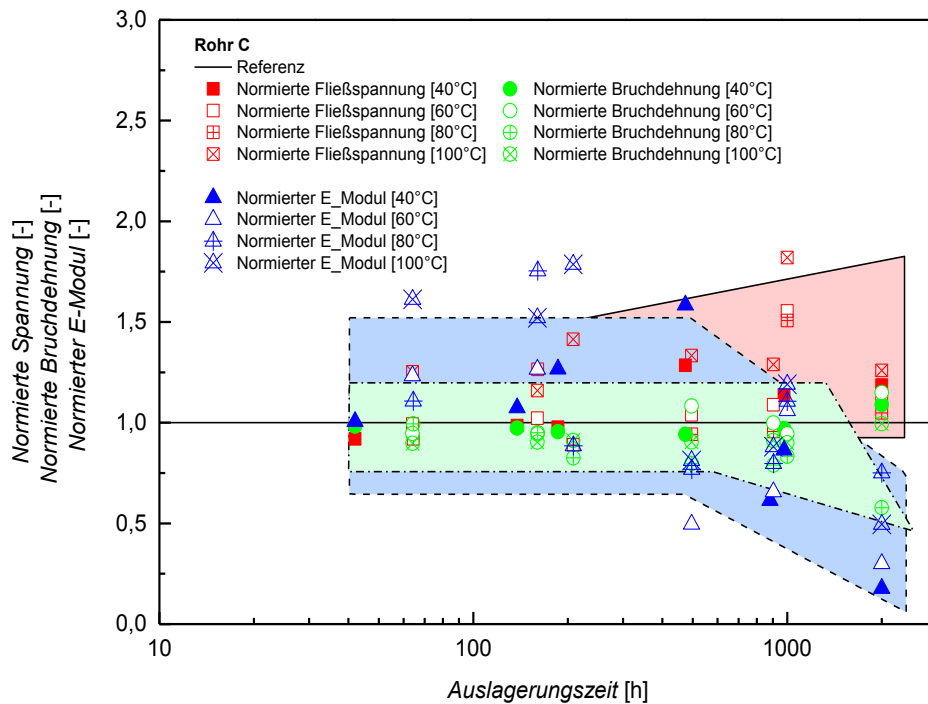


**Abb. 4.11:** Ergebnisse der Zugversuche am Rohr A. Normierte Fließspannung, normierter E-Modul und normierte Bruchdehnung über der Auslagerungszeit.

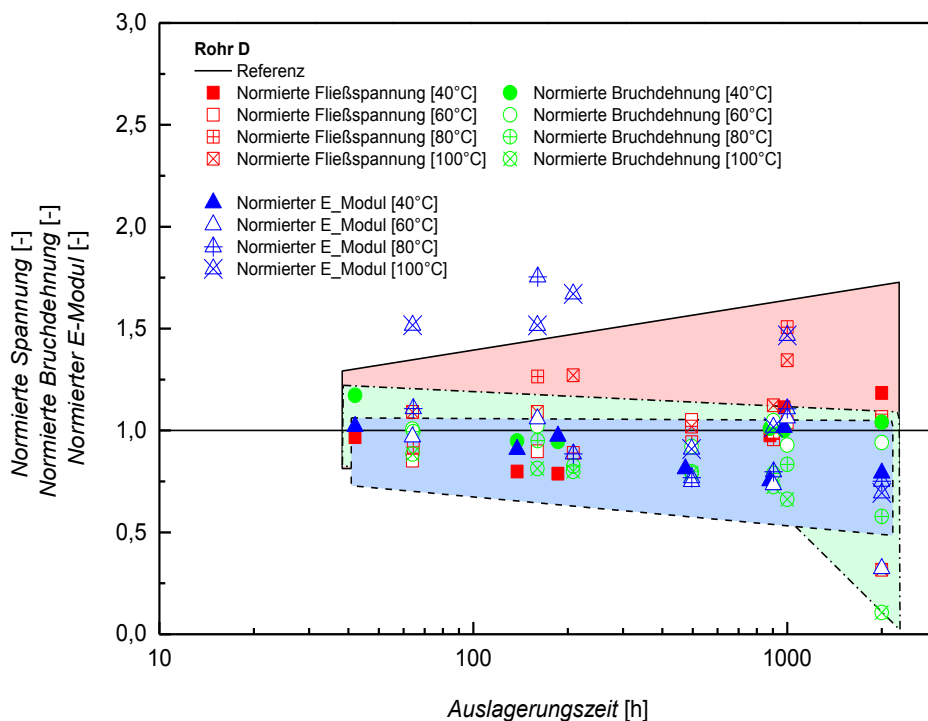


**Abb. 4.12:** Ergebnisse der Zugversuche am Rohr B. Normierte Fließspannung, normierter E-Modul und normierte Bruchdehnung über der Auslagerungszeit.

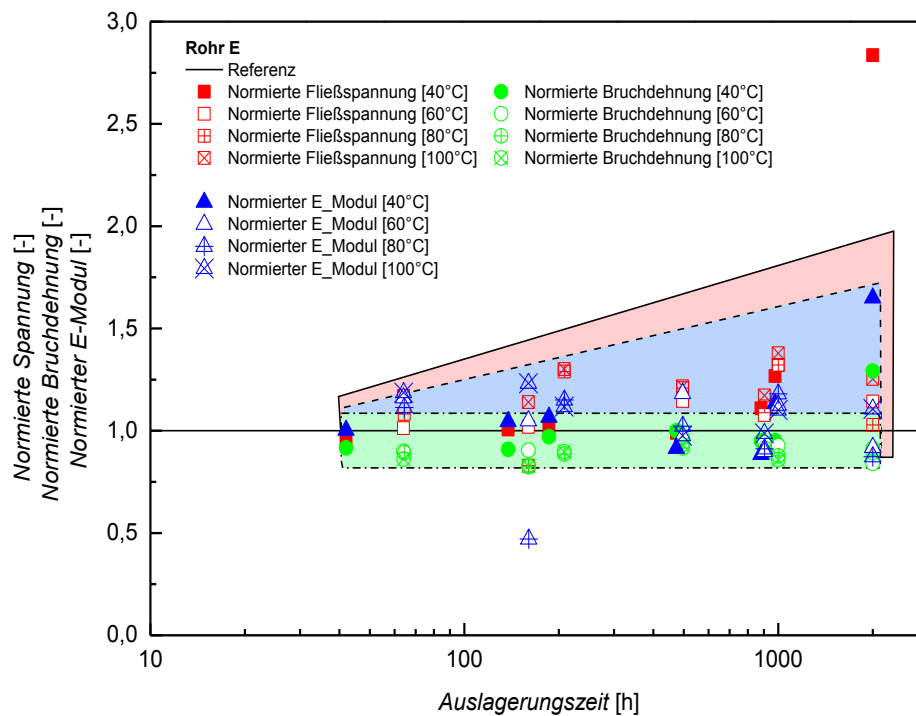




**Abb. 4.13:** Ergebnisse der Zugversuche am Rohr C. Normierte Fließspannung, normierter E-Modul und normierte Bruchdehnung über der Auslagerungszeit.



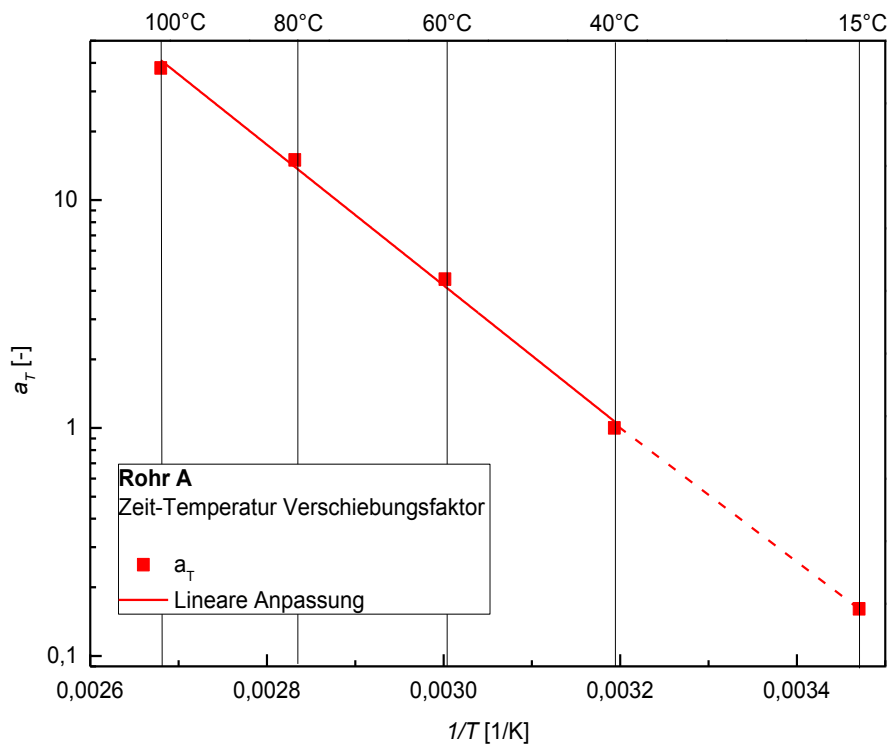
**Abb. 4.14:** Ergebnisse der Zugversuche am Rohr D. Normierte Fließspannung, normierter E-Modul und normierte Bruchdehnung über der Auslagerungszeit.



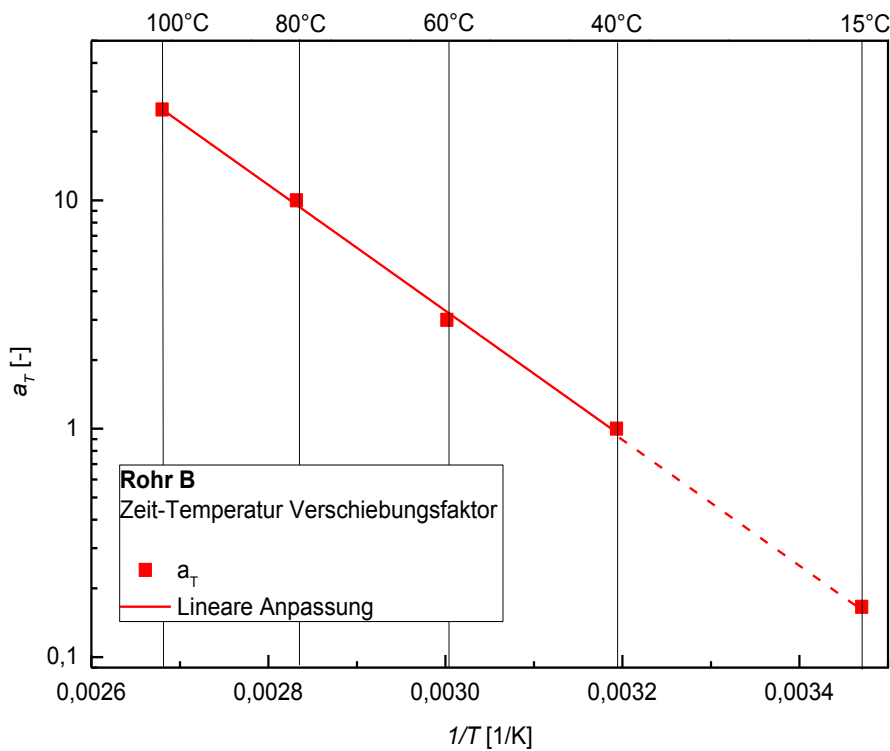
**Abb. 4.15:** Ergebnisse der Zugversuche am Rohr E. Normierte Fließspannung, normierter E-Modul und normierte Bruchdehnung über der Auslagerungszeit.

#### 4.4 Die Verschiebungsfaktoren auf Basis von Zugversuchen

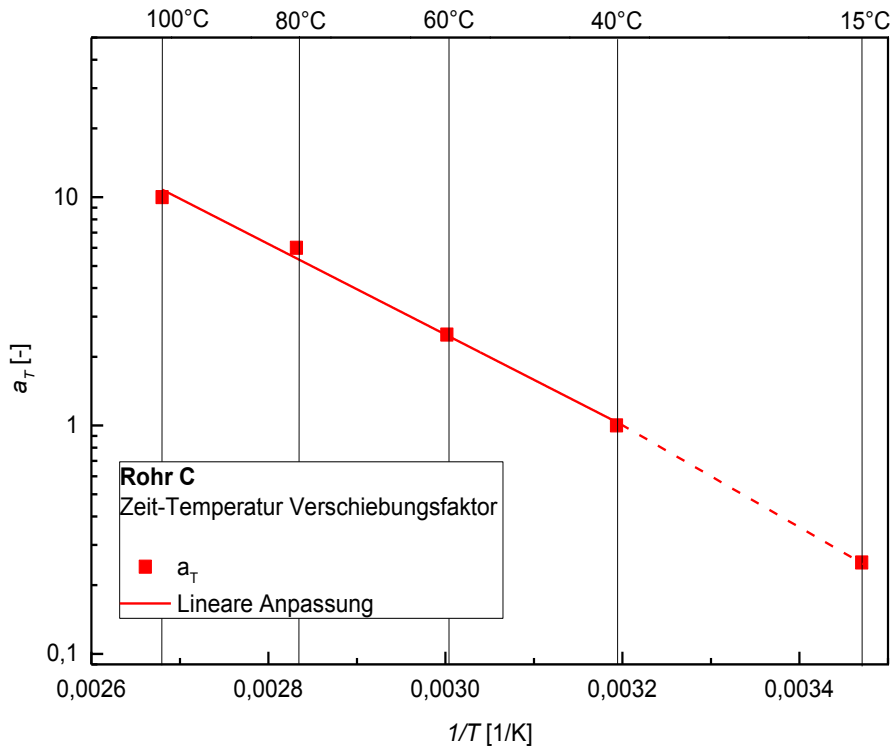
Auf Basis von den ermittelten Bruchdehnungen wurden die Verschiebungsfaktoren für die zukünftige Lebensdauerabschätzung berechnet. In Abb. 4.16 und Abb. 4.17 sind die Verschiebungsfaktoren über der reziproken Temperatur für die Rohre A und B, in Abb. 4.18 und Abb. 4.19 für die Rohre C und D und in Abb. 4.20 für das Rohr E dargestellt. Die Diagramme sind folgendermaßen aufgebaut: Die rechteckigen Symbole entsprechen den Verschiebungsfaktoren bei verschiedenen Auslagerungstemperaturen. Die durchgezogene Linie zeigt eine lineare Anpassung an und die strichlierte Linie repräsentiert die Extrapolation zu 15 °C.



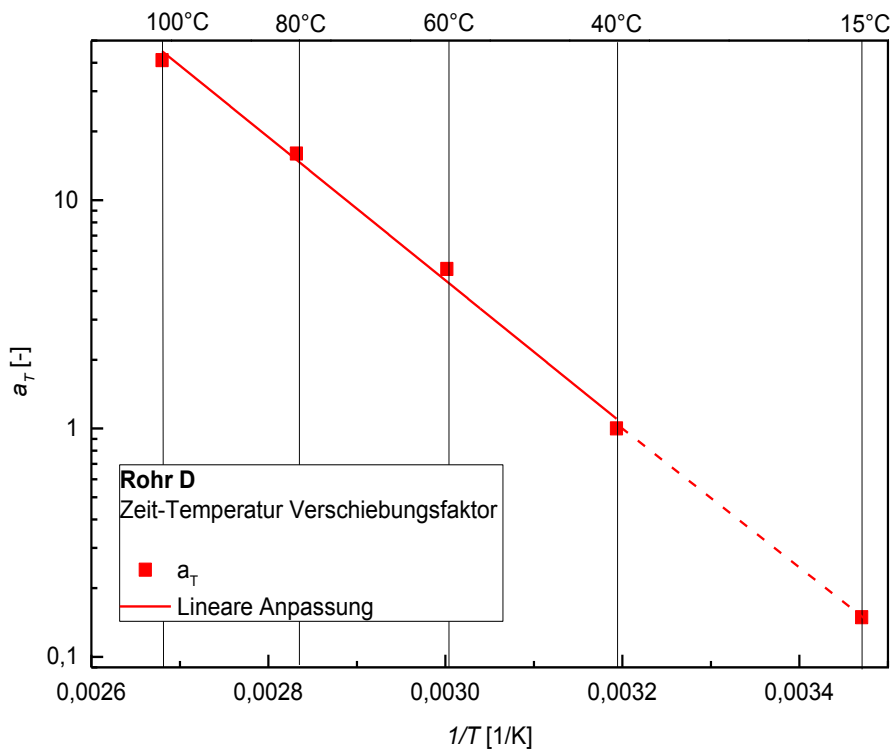
**Abb. 4.16:** Verschiebungsfaktoren des Rohres A, die auf Basis der Bruchdehnungsabnahme ermittelt wurden.



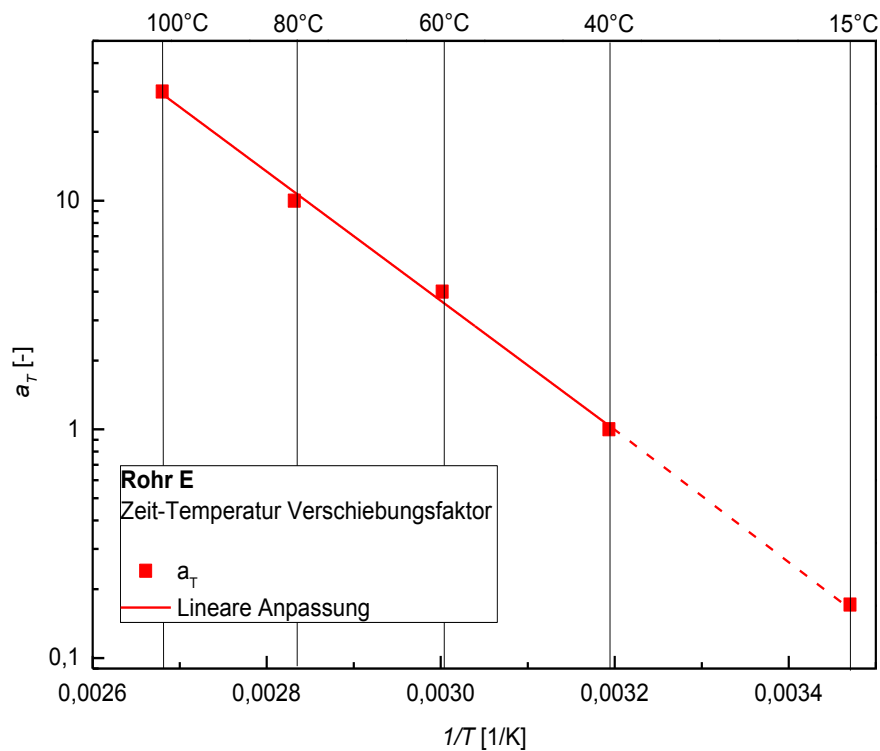
**Abb. 4.17:** Verschiebungsfaktoren des Rohres B, die auf Basis der Bruchdehnungsabnahme ermittelt wurden.



**Abb. 4.18:** Verschiebungsfaktoren des Rohres C, die auf Basis der Bruchdehnungsabnahme ermittelt wurden.



**Abb. 4.19:** Verschiebungsfaktoren des Rohres D, die auf Basis der Bruchdehnungsabnahme ermittelt wurden.



**Abb. 4.20:** Verschiebungsfaktoren des Rohres E, die auf Basis der Bruchdehnungsabnahme ermittelt wurden.

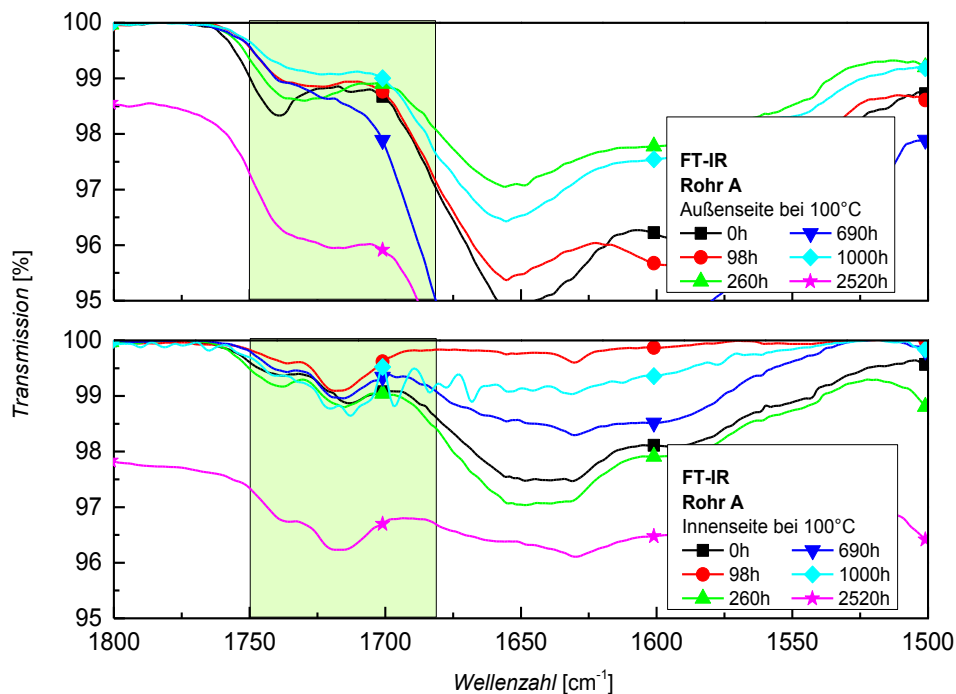
In Tabelle 4.2 sind alle Verschiebungsfaktoren für die Rohre A bis E aufgelistet, die aufgrund von Bruchdehnungswerten ermittelt wurden. Weiter sind die extrapolierten Verschiebungsfaktoren für die Anwendungstemperatur von 15 °C angegeben.

**Tabelle 4.2:** Auf Basis von Bruchdehnungswerten ermittelte  $a_T$  für die Rohre A bis E für die Auslagerungstemperaturen von 40, 60, 80 und 100 °C und die extrapolierte  $a_T$  für 15 °C.

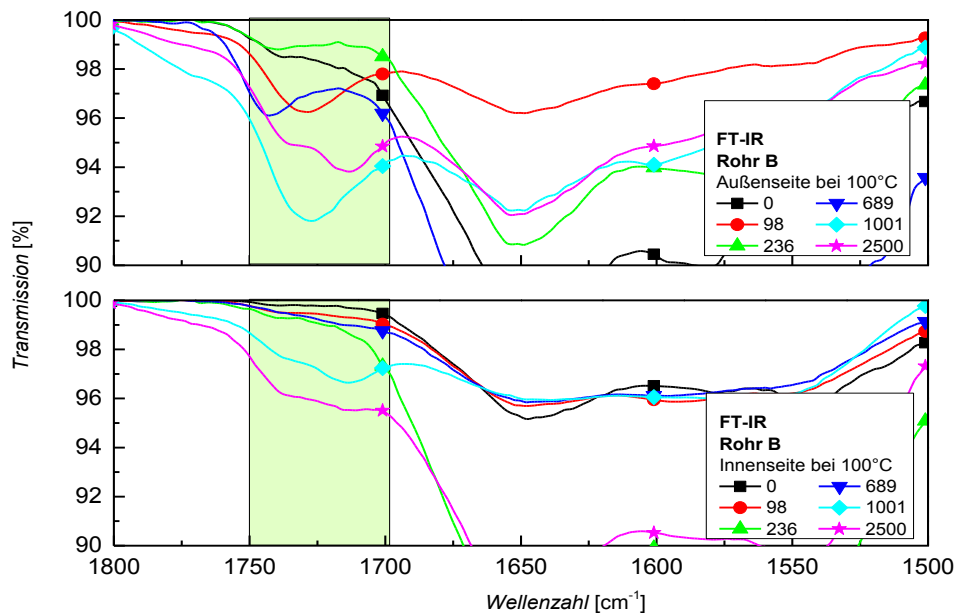
<b>Rohr</b>	$a_T$ [-] 40 °C	$a_T$ [-] 60 °C	$a_T$ [-] 80 °C	$a_T$ [-] 100 °C	$a_T$ [-] 15 °C <b>Extrapolation</b>
<b>A</b>	1	4,5	15	38	0,15
<b>B</b>	1	3	10	25	0,17
<b>C</b>	1	2,5	6	10	0,25
<b>D</b>	1	5	16	46	0,14
<b>E</b>	1	4	10	30	0,17

#### 4.5 Chemische Struktur nach Ofenalterung

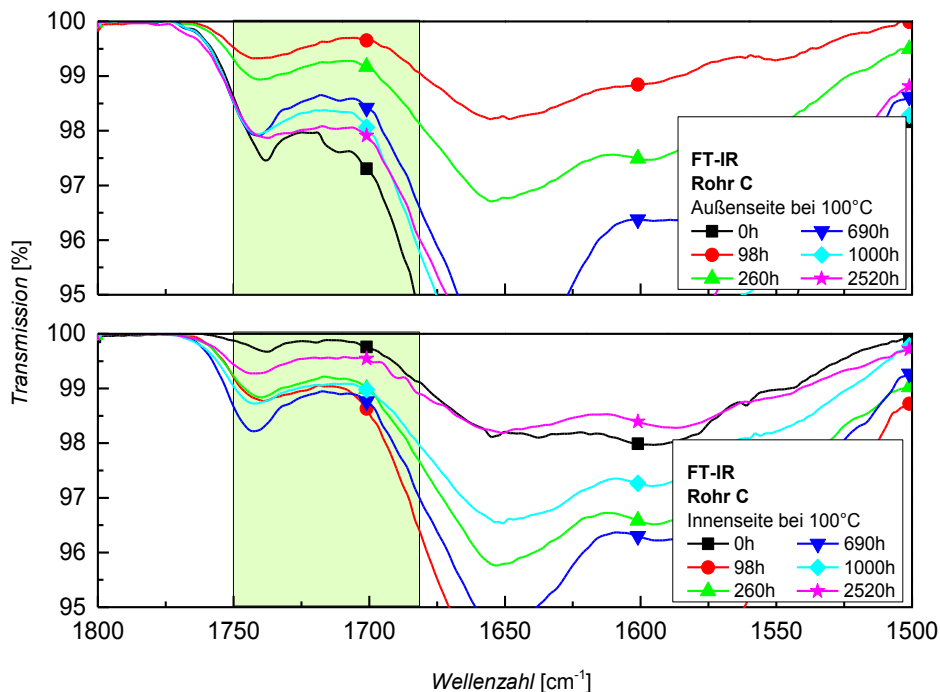
In FT-IR-Versuchen wurden die IR-Spektren für jede Temperatur und jede Auslagerungszeit ermittelt. In Abb. 4.21 bis Abb. 4.25 sind die Spektren der Rohre A bis E für die Auslagerungstemperatur von 100 °C dargestellt. Jede Abbildung besteht aus zwei Diagrammen, jeweils für die Außen- und Innenseite des Rohres. In dem hervorgehobenen Bereich (von  $1750\text{ cm}^{-1}$  bis  $1680\text{ cm}^{-1}$ ) für die Rohre A, C, D und E befinden sich die Peaks, die den Carbonylgruppen entsprechen. Um die Integration der Fläche unter dem Peak sinnvoll durchzuführen, wurde der Carbonylpeak-Bereich für das Rohr B zwischen  $1750$  und  $1695\text{ cm}^{-1}$  definiert. Je größer der Peak ist, umso stärker ist das Signal des Spektrometers und umso mehr Carbonylgruppen sind vorhanden.



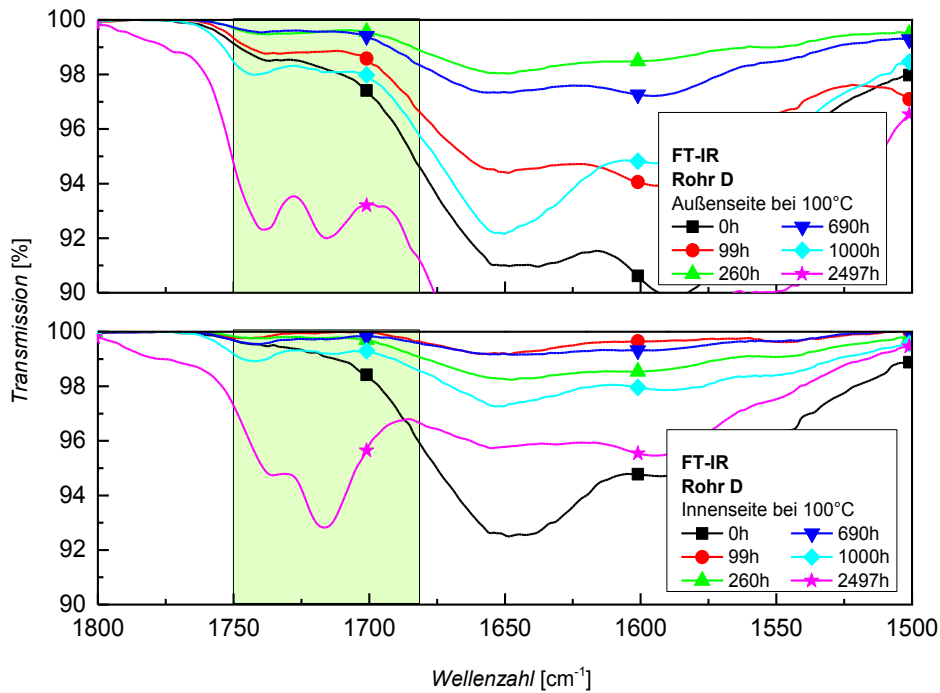
**Abb. 4.21:** FT-IR Spektrum von der Innen- und der Außenseite des Rohres A bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C und Auslagerungszeiten von 0 h bis  $\approx 2500$  h, im Wellenbereich  $1800\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$ .



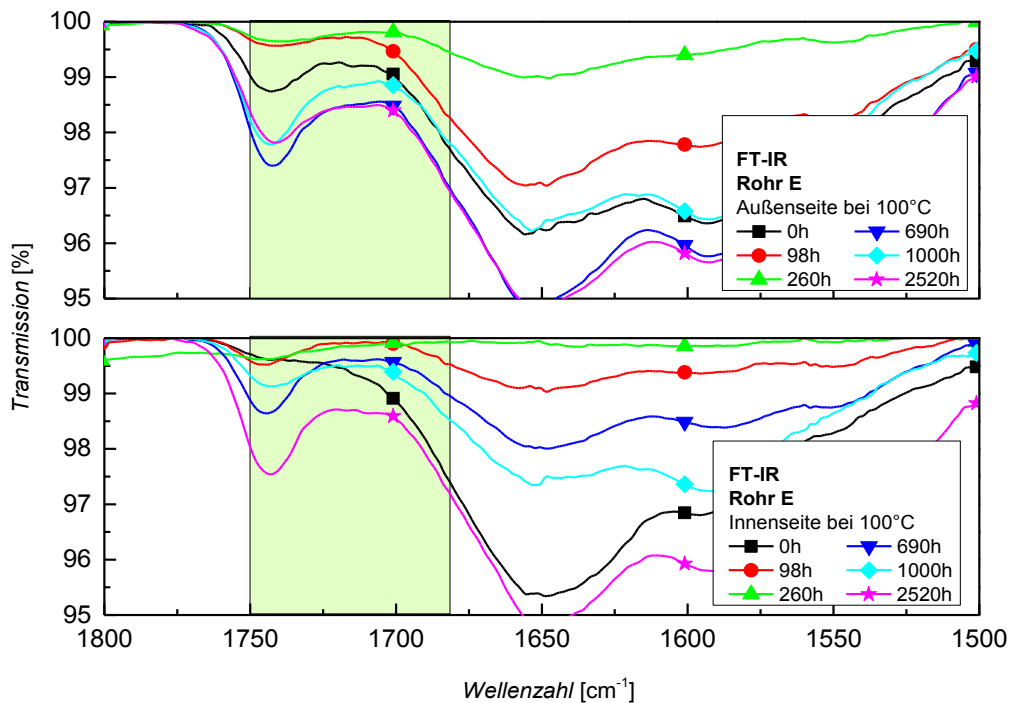
**Abb. 4.22:** FT-IR Spektrum der Innen- und Außenseite des Rohres B bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C und Auslagerungszeiten von 0 h bis  $\approx$  2500 h im Wellenbereich 1800 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup>.



**Abb. 4.23:** FT-IR Spektrum der Innen- und Außenseite des Rohres C bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C und Auslagerungszeiten von 0 h bis  $\approx$  2500 h im Wellenbereich 1800 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup>.



**Abb. 4.24:** FT-IR Spektrum der Innen- und Außenseite des Rohres D bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C und Auslagerungszeiten von 0 h bis  $\approx 2500$  h im Wellenbereich 1800 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup>.

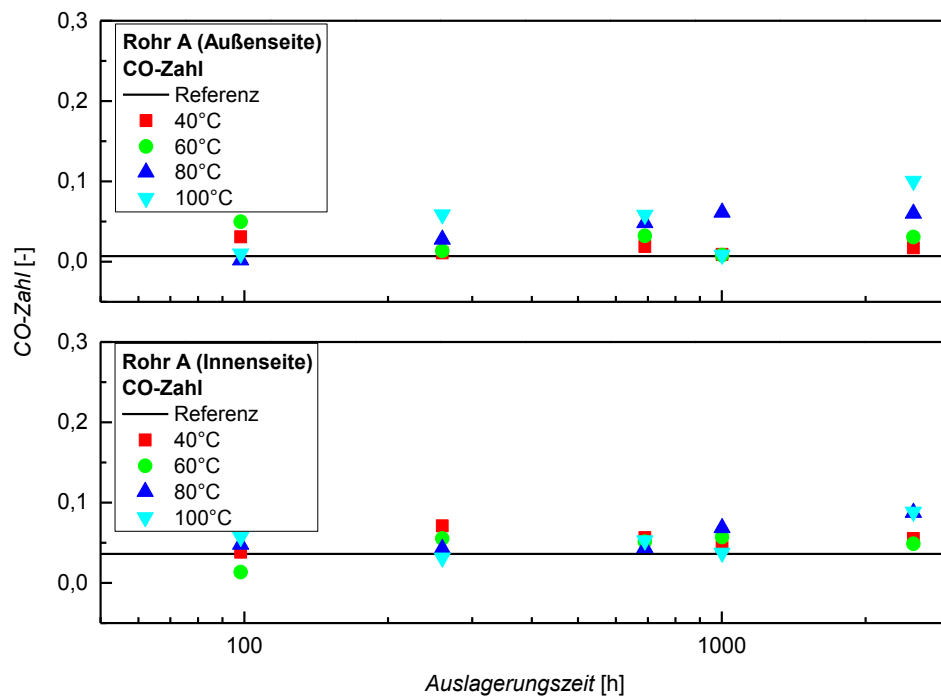


**Abb. 4.25:** FT-IR Spektrum der Innen- und Außenseite des Rohres E bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C und Auslagerungszeiten von 0 h bis  $\approx 2500$  h im Wellenbereich 1800 cm<sup>-1</sup> bis 1500 cm<sup>-1</sup>.

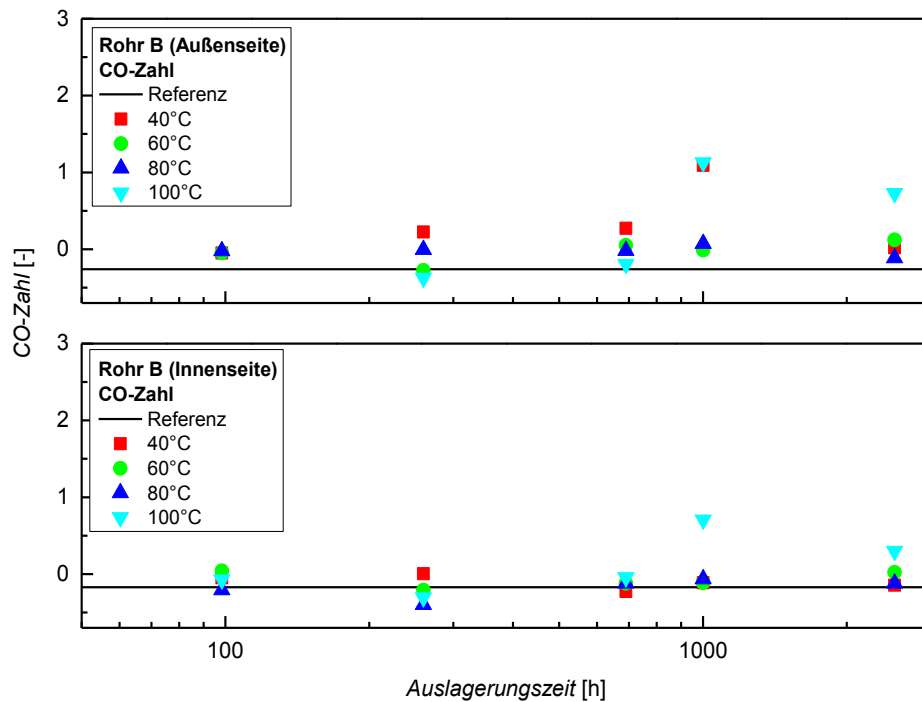


## 4.6 Carbonyl-Zahlen

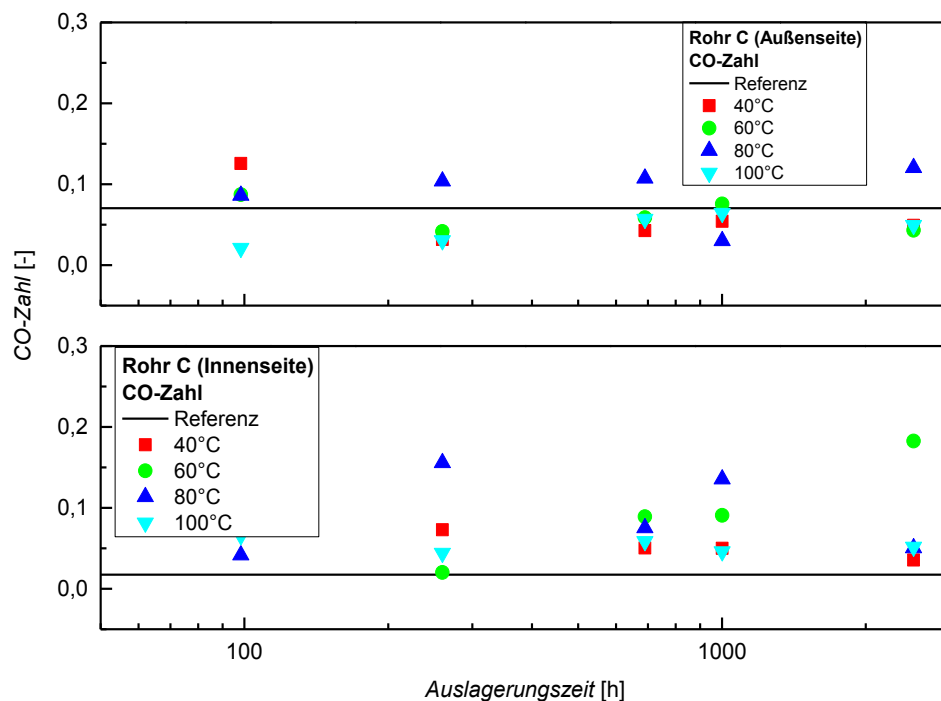
Aus den IR-Spektren wurden mittels Formel (3.1) die CO-Zahlen für jedes Rohr, jede Auslagerungstemperatur und jede Auslagerungszeit berechnet. Dies wurde jeweils für Rohraußen- und Rohrinne-seite durchgeführt und in den Abb. 4.26 bis Abb. 4.30 dargestellt, wobei die CO-Zahl über die Auslagerungszeit aufgetragen wurde. In den Diagrammen entsprechen die Werte bei der Auslagerungstemperatur 40 °C den rechteckigen Symbolen, bei 60 °C den runden Symbolen, bei 80 °C den dreieckigen mit der Spitze nach oben und bei 100 °C den dreieckigen mit der Spitze nach unten. Die durchgezogene schwarze Linie repräsentiert den Referenzwert, der Proben vor der Auslagerung im Ofen.



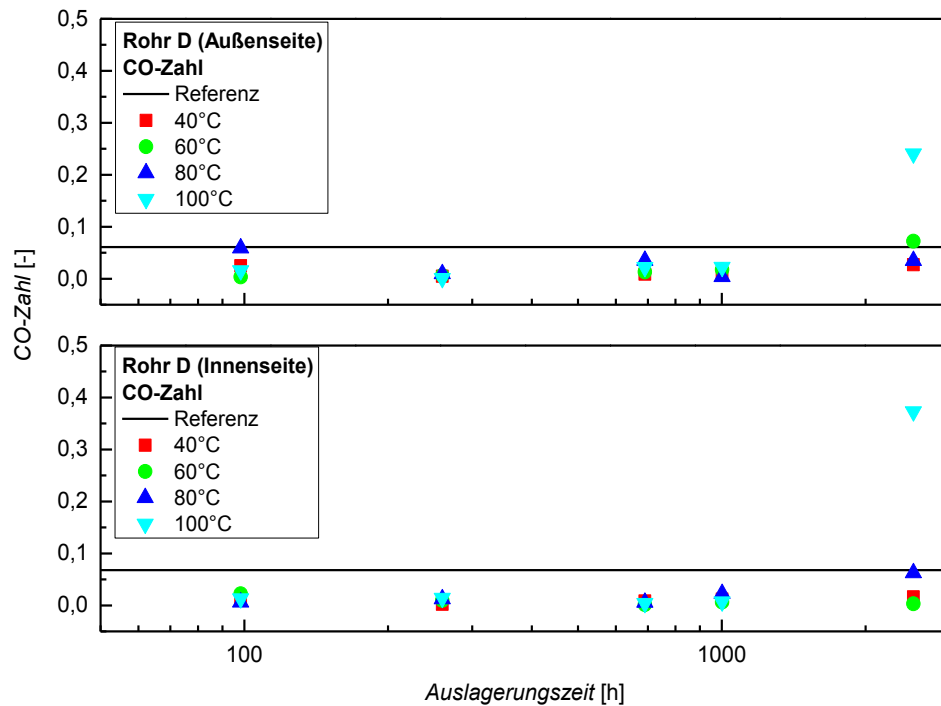
**Abb. 4.26:** Verlauf der CO-Zahlen der Außen- und Innenseite des Rohres A bei den Auslagerungstemperaturen 40, 60, 80 und 100 °C über der Auslagerungszeit.



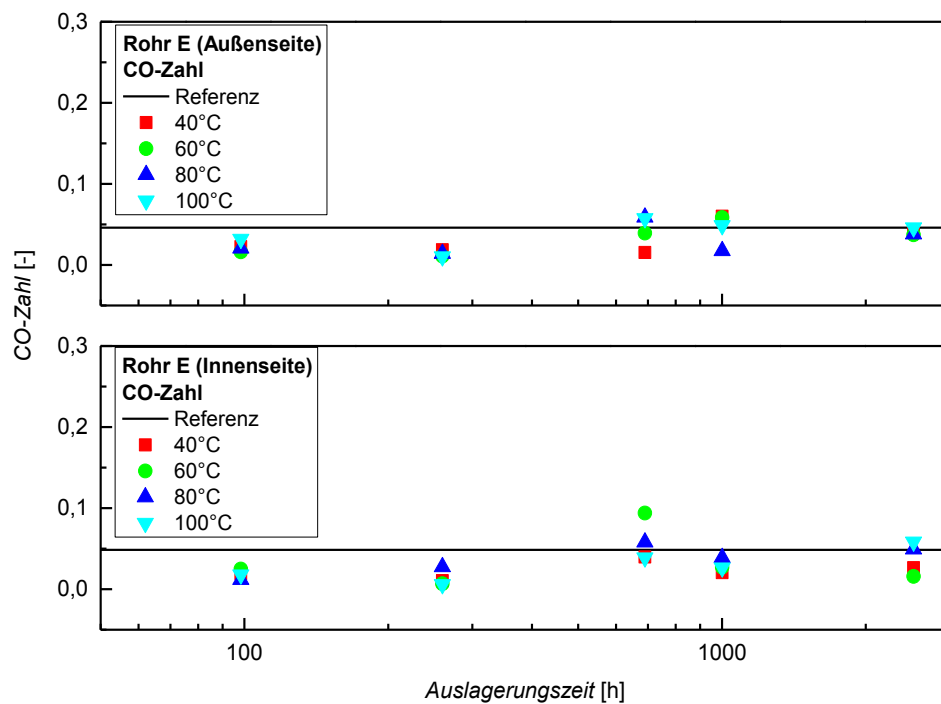
**Abb. 4.27:** Verlauf der CO-Zahlen der Außen- und Innenseite des Rohres B bei den Auslagerungstemperaturen 40, 60, 80 und 100 °C über der Auslagerungszeit.



**Abb. 4.28:** Verlauf der CO-Zahlen der Außen- und Innenseite des Rohres C bei den Auslagerungstemperaturen 40, 60, 80 und 100 °C über der Auslagerungszeit.



**Abb. 4.29:** Verlauf der CO-Zahlen der Außen- und Innenseite des Rohres D bei den Auslagerungstemperaturen 40, 60, 80 und 100 °C über der Auslagerungszeit.



**Abb. 4.30:** Verlauf der CO-Zahlen der Außen- und Innenseite des Rohres E bei den Auslagerungstemperaturen 40, 60, 80 und 100 °C über der Auslagerungszeit.

#### 4.7 Wirkungsdauern der Stabilisatoren und Restlebensdauern der Rohre

Nach allen Untersuchungen wurden auf Basis von berechneten Verschiebungsfaktoren die Wirkungsdauern von Stabilisatoren und die Lebensdauern der Rohre abgeschätzt. Zusätzlich wurden die Aktivierungsenergien für die Oxidations- und Bruchdehnungsabnahmeprozesse berechnet. Aufgrund der  $T_{ox}$ -Messungen wurden die Wirkungsdauern der Stabilisatoren und die Aktivierungsenergien jeweils für die Außen- und Innenseite der Rohre berechnet. In Tabelle 4.3 sind die Einsatz- und Entnahmejahre sowie die Einsatzdauern aufgelistet. Es sind ebenfalls die Wirkungsdauern der Stabilisatoren (Versagenskriterium 190 °C) und die entsprechenden Aktivierungsenergien für die Außen- und Innenseite der Rohre dargestellt. Die Temperatur von 190 °C wurde gewählt, da das die Temperatur der Oxidation des nicht stabilisierten PE ist. Zusätzlich sind die Lebensdauern (Versagenskriterium 50% der Anfangsbruchdehnung) der Rohre für die Anwendungstemperatur von 15 °C und die entsprechenden Aktivierungsenergien angezeigt.

**Tabelle 4.3:** Die abgeschätzten Lebensdauern, Wirkungsdauern der Stabilisatoren und die entsprechenden Aktivierungsenergien für die Rohre A bis E auf Basis der  $T_{ox}$ - und Bruchdehnungsergebnissen.

Rohr	Einsatzjahr	Entnahmejahr/ Einsatzdauer	Kriterium $T_{ox}=190^{\circ}\text{C}$ t [Jahre]  ( $E_A$ [kJ/mol]) Außen-/ Innenseite	Kriterium 50% $\epsilon_b$ t [Jahre]  ( $E_A$ [kJ/mol])
<b>A</b>	1983	2010/ 27	161/ - (52/ -)	173 (58)
<b>B</b>	1968	2012/ 44	80/ 30 (40/ 46)	54 (53)
<b>C</b>	1974	2012/ 38	80/ 68 (34/ 32)	100 (39)
<b>D</b>	1986	2010/ 24	43/9 (43/29)	23 (61)
<b>E</b>	-	-/ 0	349/ 415 (48/ 47)	600 (54)

#### 4.8 Diskussion

Zuerst werden die in Kapitel 4.1 angeführten  $T_{ox}$ -Ergebnisse diskutiert. In Abb. 4.1 sind die Ergebnisse der Außen- und Innenseite des Rohres A dargestellt. Grundsätzlich haben die Ergebnisse eine große Streuung aufgewiesen. Die Auswertung erfolgte auf Basis der vorhandenen Tendenzen. Anzumerken ist, dass die Werte bei der Innenseite durchschnittlich niedriger als bei der Außenseite sind. Das kann auf den so genannten „Auswascheffekt“ zurückgeführt werden. Da die Innenwand des Rohres im Vergleich zu der Außenwand einen dauernden Kontakt mit strömendem Wasser hat, werden Stabilisatoren aus dem Rohr „ausgewaschen“ und es sind weniger Stabilisatoren am Rohrinne Durchmesser vorhanden. Somit reicht eine geringere Temperatur, um das Material zu oxidieren als beim Außendurchmesser, der keinen Kontakt zu strömendem Wasser hatte. Im Falle des Rohres B (Abb. 4.2) sind die Werte bei den Auslagerungstemperaturen von 80 und 100 °C tendenziell niedriger als die bei 40 und 60 °C. Auf der Außenseite des Rohres bei der Auslagerungszeit von 1000 h und Auslagerungstemperatur von 100 °C ist der  $T_{ox}$ -Wert höher als der Referenzwert. Das kann entweder auf einen Messfehler oder Migration der Stabilisatoren oder die Lokalität der Messungen zurückzuführen sein. Bei den Auslagerungstemperaturen von 40 und 60 °C wurde keine Abnahmetendenz der Werte festgestellt. Auf der Innenseite ist eine Abnahme der Werte nur bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C zu bemerken. Obwohl sich bei der letzten Auslagerungszeit der Wert wieder dem Referenzwert nähert. Bei der Betrachtung des Rohres C in Abb. 4.3 wird ersichtlich, dass die Werteabnahmetendenz nur bei den Auslagerungstemperaturen von 80 und 100 °C auftritt. Auf der Außenseite bei 1000 h Auslagerungszeit und auf der Innenseite bei 2500 h. Die niedrigeren Auslagerungstemperaturen von 40 und 60 °C zeigen keine Abnahmetendenz. Bei der Außenseite des Rohres D (Abb. 4.4) tritt eine Abnahmetendenz bei der Temperatur von 100 °C schon bei etwa 700 h und bei der Innenseite bei 1000 h ein. Auf beiden Seiten ist ein  $T_{ox}$ -Werteabfall bis zu 15% zu beobachten. Über die Werte auf der Außenseite bei 80 °C ist keine Aussage aufgrund der Streuung möglich. Auf der Innenseite ist eine Werteabnahme ab 2500 h anzunehmen. Die  $T_{ox}$ -Werte bei den Temperaturen von 40 und 60 °C zeigen keine Veränderungen. Das Referenzrohr E zeigt keine deutlichen Veränderungen der  $T_{ox}$ -Werte, nur bei der höchsten Auslagerungstemperatur und längsten Auslagerungszeit ist ein leichter Abfall der Werte zu beobachten.

Um die beiden Seiten des jeweiligen Rohres bezüglich  $T_{ox}$ -Werte besser vergleichen zu können, wurden die Ergebnisse der  $T_{ox}$ -Versuche bei allen Auslagerungstemperaturen nach 2520 h herangezogen. Die Oxidationstemperatur der Innenseite wurde durch die Oxidationstemperatur der Außenseite des entsprechenden Rohres dividiert. Die errechneten Werte sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Diese Werte zeigen, ob die Oxidationstemperatur auf der Innenseite des Rohres kleiner ist als die Oxidationstemperatur auf der Außenseite. Wenn das so ist, dann ist der errechnete Wert kleiner als 1 und ist entsprechend kursiv markiert.

**Tabelle 4.4:** Verhältnis der Oxidationstemperaturen von Innen- zu Außenseiten der Rohre bei allen Auslagerungstemperaturen nach 2520 h.

Rohrbezeichnung	Verhältnis der Oxidationstemperaturen (Innen-/Außenseite)			
	40°C	60°C	80°C	100°C
A	<i>0,946</i>	<i>0,950</i>	<i>0,933</i>	<i>0,973</i>
B	<i>0,989</i>	<i>0,968</i>	1,028	1,002
C	1,002	1,002	1,018	<i>0,990</i>
D	1,010	1,017	<i>0,977</i>	1,001
E	1,003	1,008	1,026	1,007

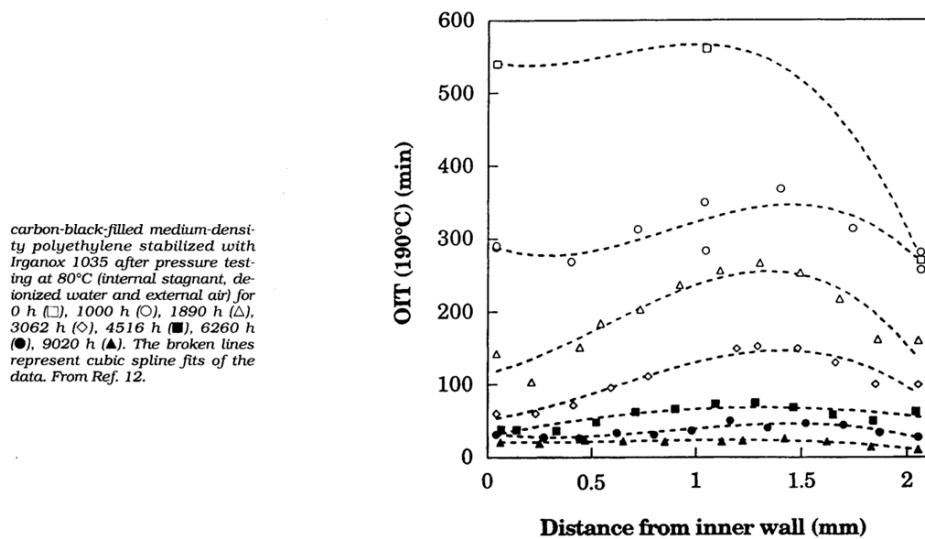
Rohr A zeigt die Werte  $< 1$  bei allen Auslagerungstemperaturen. Rohr B hat Werte  $< 1$  nur bei Temperaturen 40 und 60 °C. Bei den Rohren C und E sind alle Werte  $> 1$ . Bei Rohr D sind alle Werte  $> 1$ , außer bei der Auslagerungstemperatur von 80 °C.

An dieser Stelle werden die Einflussgrößen diskutiert, die zu diesen Ergebnissen führen könnten. Es ist bekannt, dass viele Faktoren die Alterung der PE-Rohre beeinflussen. Nach K. Jansen (2003) sind die möglichen Einflussfaktoren:

- Sauerstoff
- Temperatur
- wässrige Niederschläge
- saure Niederschläge
- Antioxidantien (Art, Verteilung und Auswascheffekt)
- Metallionen.

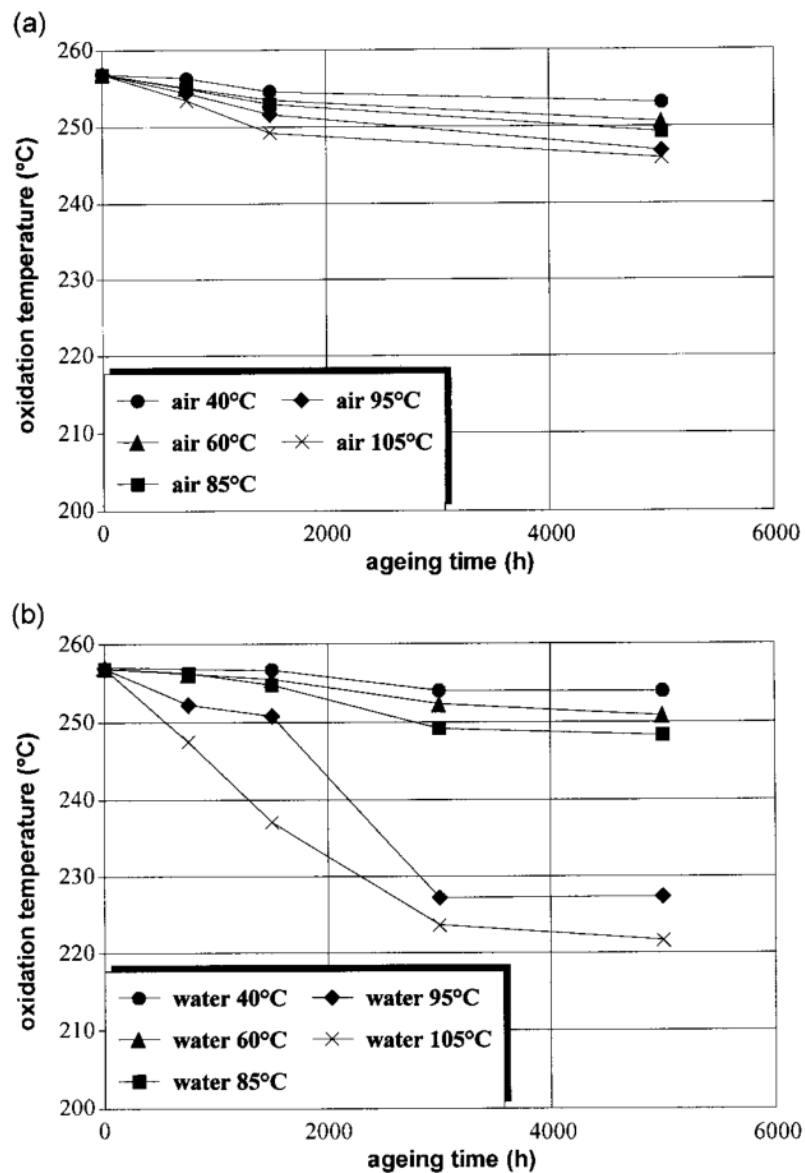
Dass die Werte von Rohr A alle kleiner als 1 sind, kann durch den Auswascheffekt erklärt werden. Erklärung für die Werte  $> 1$  kann Migration der Stabilisatoren sein. Es ist bekannt, dass Stabilisatoren in Kunststoffen eine Neigung zum „Wandern“ an die Oberfläche haben. Dieses Phänomen wird als Migration bezeichnet: Die Stabilisatoren auf

der Oberfläche werden verbraucht (z. B. wegen des Sauerstoffs, der durch das fließende Wasser zugeführt wird), aber durch den Zufluss von Stabilisatoren aus dem Inneren, wird das Material trotzdem länger geschützt, bis die Stabilisatoren aus dem Inneren verbraucht sind (Jansen, 2003). Zum Beispiel zeigten Viebke und Gedde (Viebke und Gedde, 1998) in Abb. 4.31, dass die Stabilisatorverteilung innerhalb der Rohrwanddicke nicht homogen ist. Das wurde Anhand von OIT-Werten gezeigt. Hohe OIT-Werte bedeuten, dass es länger dauert bis das Material oxidiert, somit ist die Stabilisatorwirksamkeit höher. Das Diagramm in Abb. 4.31 zeigt, dass die höchsten OIT-Werte bei 0 h Auslagerungszeit im Inneren des Rohres auftreten. Mit steigender Auslagerungszeit sinken die OIT-Werte und deren Verteilung vergleichmäßigt sich. Das zeigt den Verbrauch von Stabilisatoren.



**Abb. 4.31:** Änderung der OIT-Wertenverteilung bei 190 °C und verschiedenen Auslagerungstemperaturen für PE-Rohr über der Wanddicke (Viebke und Gedde, 1998).

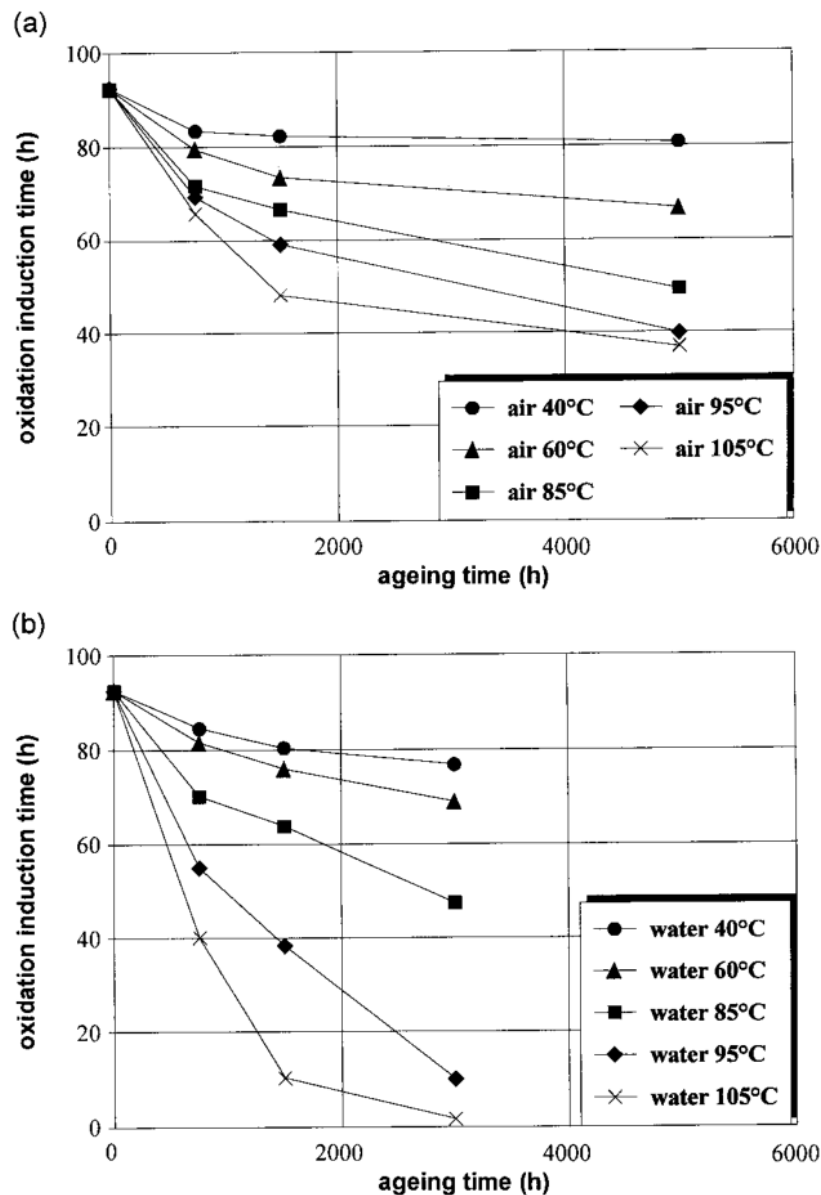
Das Auslagerungsmedium stellt einen weiteren Einflussfaktor dar. In der Publikation von Dörner und Lang wurden analoge zu in dieser Arbeit durchgeführten Versuche an PE-Rohren durchgeführt. Es wurden aber PE-MD Rohre verwendet und die Auslagerungen in Wasser und Luft verglichen (siehe Abb. 4.32). Es wird gezeigt, dass der  $T_{ox}$ -Werteabfall bei der Luftauslagerung geringer als bei der Wasserauslagerung ist. Das gilt aber hauptsächlich für die höheren Temperaturen 95 °C und 105 °C.



**Abb. 4.32:**  $T_{ox}$ -Werte über der Auslagerungszeit für PE-MD Rohr. (a) Auslagerungen in Luft und (b) Auslagerungen im Wasser (Dörner et al., 1998).

Dörner und Lang beschäftigen sich in dieser Publikation unter anderem auch mit statischen OIT – Versuchen. Dabei wurden die Proben bis zu einer gewissen Temperatur unter inerter Atmosphäre (z. B. Stickstoff) aufgeheizt und danach bei dieser Temperatur in Sauerstoffatmosphäre gehalten bis das Material oxidiert. Es wurde die Zeit gemessen, bei der die Oxidation startet. In Abb. 4.33 sind die Ergebnisse der OIT-Methode dargestellt. Sowohl bei den Luft- als auch bei den Wasserauslagerungen fallen die Werte kontinuierlich ab.

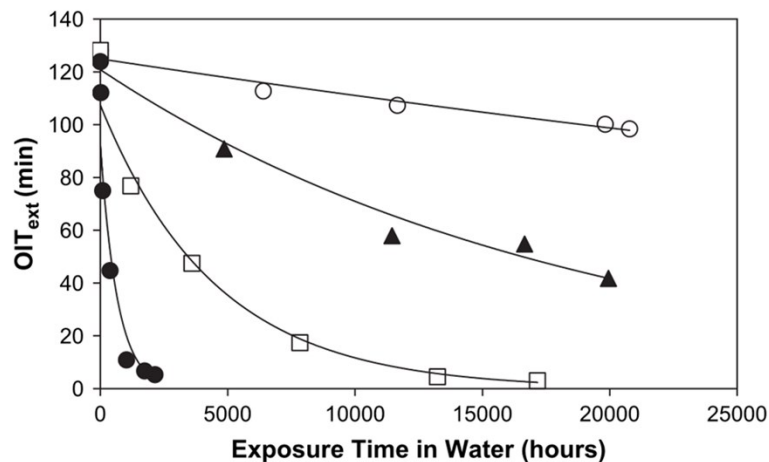




**Abb. 4.33:** OIT-Werte über der Auslagerungszeit für PE-MD Rohr. (a) Auslagerungen in Luft und (b) Auslagerungen im Wasser (Dörner, 1998).

Diese Methode scheint sensibler als  $T_{ox}$  zu sein, da der Abfall der OIT-Werte schon bei kürzeren Auslagerungszeiten (etwa 1000 h) eindeutig erkennbar ist. Ähnliche Ergebnisse wurden in der Publikation (Lowe et al., 2008) veröffentlicht. Diese Publikation beschäftigt sich ebenfalls mit der Lebensdauerabschätzung von PE-Rohren. Auch hier wurden OIT-Versuche durchgeführt. In Abb. 4.34 ist der Abfall der OIT-Werte in Abhängigkeit der Auslagerungszeit gezeigt, es ist ebenfalls ein deutlicher Abfall der OIT-Werte bereits bei niedrigeren Auslagerungstemperaturen zu sehen. Die Auslagerungszeiten von bis zu

20000 h waren deutlich höher als bei (Dörner et al., 1998) bzw. als in der gegenständlichen Masterarbeit.



20 °C (○),  
 40 °C (▲), 60 °C (□) and 80 °C (●). Exponential fits to the data were plotted for each test temperature and the following equations and regression coefficients were obtained: 20 °C ( $y = 124.9e^{-0.00001x}$ ,  $R^2 = 0.9603$ ), 40 °C ( $y = 120.8e^{-0.00005x}$ ,  $R^2 = 0.9631$ ), 60 °C ( $y = 107.3e^{-0.00022x}$ ,  $R^2 = 0.9872$ ) and 80 °C ( $y = 92.0e^{-0.00149x}$ ,  $R^2 = 0.9410$ ).

**Abb. 4.34:** OIT-Werte über der Auslagerungszeit für Wasserauslagerungen (Lowe, 2008).

Es ist anzumerken, dass die Unterschiede der  $T_{ox}$  auf der Innen- und Außenseite der Rohre mit Verhältnissen zwischen 0,9 und 1,1 äußerst gering sind. Die Ursache dafür kann sein, dass der Auswascheffekt keinen eindeutig überwiegenden Einfluss auf die Abnahme der Stabilisatorwirksamkeit hat.

Nach der Messwertanalyse hat sich die Vermutung der Relevanz des Auswascheffektes bei den Hausanschlussleitungen nur bei Rohr A bestätigt. Bei allen anderen Rohren wurde nicht festgestellt, dass die  $T_{ox}$ -Werte auf der Innenseite deutlich niedriger sind als auf der Außenseite. Zu den Oxidationsuntersuchungen dieser Masterarbeit sind zwei kritische Punkte anzumerken. Es wurde nur eine Messung pro Auslagerungszeit gemacht, da nur wenig Prüfmaterial zu Verfügung stand. Somit ist keine Aussage über die Streuung der Messungen möglich. Weiter war die Stabilisatorverteilung im Rohr unbekannt und konnte durch die lokal sehr beschränkten Messungen auch nicht aufgelöst oder bestimmt werden, da die Messverfahren nur einen kleinen Teil der Oberfläche betrachten.

Für alle Rohre wurden jeweils für die Außen- und Innenseite die Arrhenius-Kurven auf die Einsatztemperatur von 15 °C extrapoliert und die somit ermittelten Verschiebungsfaktoren wurden in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Tatsache, dass die Verschiebungsfaktoren lineare

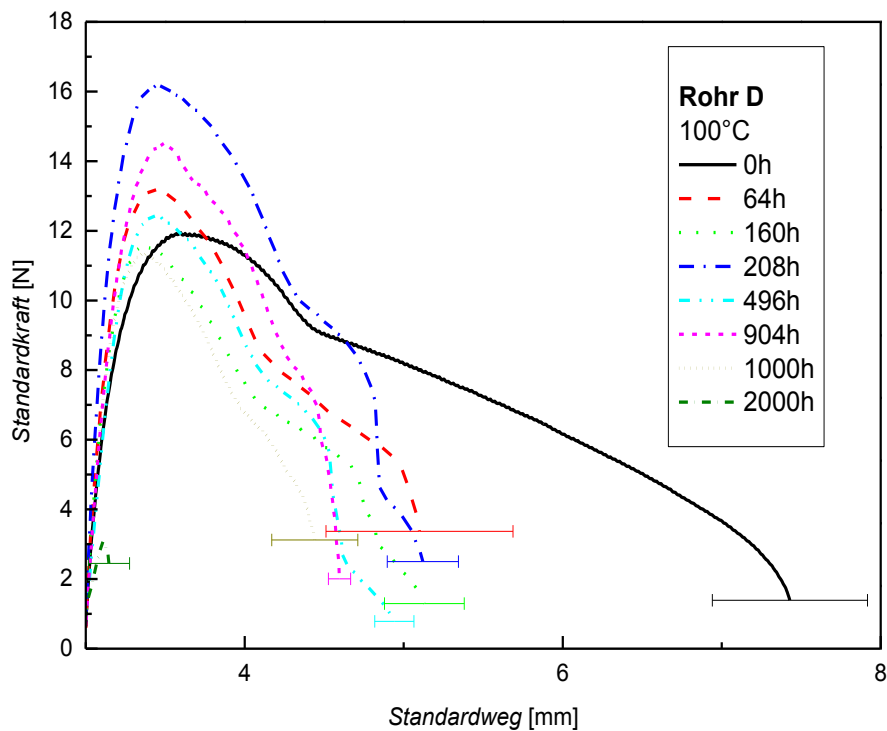
Zusammenhänge ergeben, erlaubt die Anwendung des Arrhenius-Konzeptes auf Basis der  $T_{\text{ox}}$ -Messungen. Aus den oben betrachteten  $T_{\text{ox}}$ -Werten wurden die Verschiebungsfaktoren ermittelt. Die Zusammenfassung der Verschiebungsfaktoren für alle Rohre ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Abb. 4.6 zeigt das Arrhenius-Diagramm für das Rohr A. Aufgrund einer großen Streuung der Werte bei der Innenseite des Rohres, war es nicht möglich die Verschiebungsfaktoren zu ermitteln. Die Verschiebungsfaktoren für die Außenseite hingegen lassen einen linearen Zusammenhang bilden. Beim Rohr B (Abb. 4.7) sind die Arrhenius-Kurven für beide Rohrseiten vorhanden. Die Kurve für die Innenseite hat eine etwas größere Steigung, somit ergibt sich auch, dass die  $E_A$  für die Innenseite (46 kJ/ mol) größer ist als für die Außenseite (40 kJ/ mol). Das bedeutet, dass mehr Energie notwendig ist, um die Wirksamkeit der Stabilisatoren auf der Innenseite zu verringern als auf der Außenseite. Im Falle des Rohres C (Abb. 4.8) ist die Steigung der Arrhenius-Kurve größer bei der Außenseite. Somit ist die Aktivierungsenergie für die Außenseite (34 kJ/ mol) höher als für die Innenseite (32 kJ/ mol). Bei dem Rohr D ist die Steigung der Kurve für die Außenseite etwas größer als für die Innenseite. Die entsprechenden Aktivierungsenergien für die Außen- und Innenseite des Rohres sind 43 und 29 kJ/ mol. Es ist anzumerken, dass bei der Innenseite der Verschiebungsfaktor bei 60 °C etwas höher als die Arrhenius-Gerade liegt. Das kann entweder auf eine Mess- oder auf die Auswertungsungenauigkeit zurückgeführt werden, da die Ermittlung der Verschiebungsfaktoren von Streuungen behaftet ist. Im Falle des Rohres E liegen alle Verschiebungsfaktoren auf den Arrhenius-Kurven. Die Kurve für die Außenseite ist etwas steiler und die entsprechende  $E_A$  ist 48 kJ/ mol, die  $E_A$  für die Innenseite ist 47 kJ/ mol. Aus der Arbeit (Schulte und Hessel, 2006) folgt, dass die Aktivierungsenergien, die in dieser Masterarbeit ermittelt wurden, im ähnlichen Größenbereich liegen.

In der Folge werden die Ergebnisse der Zugversuche diskutiert. Da die Probekörper gekerbt wurden, wurde der Bruch in die Mitte des Prüfkörpers verschoben, somit sind die Werte der Materialparameter zu hinterfragen und es ist nur ein Relativvergleich möglich. Die Ergebnisse der Rohre A bis D zeigen ähnliche Tendenzen. In Abb. 4.11 sind die Ergebnisse von Rohr A dargestellt. Die Tendenzen weisen darauf hin, dass die Fließspannungen mit der Auslagerungszeit etwas steigen, besonders bei der Auslagerungstemperatur 100 °C. Das Ansteigen der Fließspannung im Rohr A ist mit dem Ansteigen der Fließspannungen im Rohr E (Abb. 4.15) vergleichbar. Die normierten Bruchdehnungen zeigen eine gleichbleibende Tendenz, obwohl die Werte bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C einen leichten Abfall andeuten. Diese Konstanz kann

durch verschiedene Faktoren erklärt werden. Zum Beispiel könnte als Erklärung der  $T_{ox}$ -Verlauf über der Zeit in Abb. 4.1 herangezogen werden. Da die  $T_{ox}$ -Werte die Stabilisatorwirksamkeit beschreiben, kann daraus die Schlussfolgerung gezogen werden, dass die Stabilisatorwirksamkeit auf der Innenseite stärker als auf der Außenseite abnimmt. Das zeigt eine ungleichmäßige Stabilisatorverteilung im Rohr – und somit eine Alterung - die einen Einfluss auf die Bruchdehnung hat. Ein anderer Faktor könnte die Messgenauigkeit sein. Da die Prüfkörper sehr klein und keine Normprüfkörper waren, war deren Herstellung auf Grund der kleinen Abmessungen schwierig. Eine eindeutig abfallende Tendenz zeigen aber die E-Module. Ungefähr bei 500 h tritt ein Knick im Verlauf ein. Je höher der E-Modul, umso höher ist die Steifigkeit des Materials. Die Steifigkeit des Materials wird also mit der Auslagerungszeit geringer. Rohr B zeigt in Abb. 4.12 ähnliche Tendenzen wie Rohr A. Nur die Bruchdehnung bei den höchsten Auslagerungs-temperaturen wird fast um 25% geringer als der Referenzwert. Das deutet auf eine stärkere mechanische Alterung hin. Die steigende Fließspannung weist auf eine Nachkristallisation während des Abkühlprozesses hin. Das Rohr C (Abb. 4.13) zeigt die stärksten Veränderungen bei der Fließspannung. Dieses Rohr weist aber eine hohe Streuung beim E-Modul auf, sodass eine Tendenz nur annähernd eingezeichnet werden darf. Es ist also keine eindeutige Aussage über die Steifigkeit des Materials C möglich. Die Abnahme der Bruchdehnung hingegen ist eindeutiger als bei den Rohren A, B und E, was auf eine schnellere Alterung von Rohr C hinweist. Rohr D (Abb. 4.14) hat die stärkste abfallende Tendenz bei den Bruchdehnungen. Der niedrigste Bruchdehnungswert wurde bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C und Auslagerungszeit von 2000 h gemessen und ist ungefähr 90% geringer als der Referenzwert. Diese Tatsache kann dadurch erklärt werden, dass im Rohr D die geringste Stabilisatorwirksamkeit aus allen Rohren festgestellt wurde. Das Rohr D wies schon nach wenigen Auslagerungsstunden eine erkennbare Versprödung auf. Der Anstieg der Fließspannung ist aber nicht so stark wie z. B. beim Rohr C. Der höchste Wert entspricht der Auslagerungstemperatur von 100 °C und der Auslagerungszeit 1000 h. Dieser Wert ist ungefähr um 50% höher als der Referenzwert. Dabei ist der letzte Fließspannungswert fast um 75% geringer als der Referenzwert. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass bei der Durchführung des Zugversuches die Prüfkörper der längsten Auslagerungszeit bereits so spröde waren, dass sie schon beim Einspannen beinahe brachen. Die E-Modul Tendenz ist leicht abfallend, wobei bei kürzeren Auslagerungszeiten eine hohe Streuung vorhanden ist. Weiter werden die Ergebnisse des Referenzrohres E diskutiert, die in Abb. 4.10 dargestellt sind. Die

Fließspannungen bei der Auslagerungstemperatur von 40, 60 und 100 °C zeigen eine kontinuierlich ansteigende Tendenz. Dabei liegen die Fließspannungen der Auslagerungstemperatur 100 °C etwas höher als die der anderen Temperaturen. Das kann dadurch erklärt werden, dass es durch den Temperatureintrag zu physikalischer Alterung kam, bei der sich bei der Abkühlung der Prüfkörper nach der Auslagerung ein erhöhter Kristallinitätsgrad einstellte, der beim Abkühlen durch Nachkristallisation entsteht. Daher können am Anfang des Zugversuches höhere Kräfte aufgenommen werden und die Fließspannung steigt. Die Fließspannungen bei 80 °C sind ebenfalls steigend, nur der Wert bei der letzten Auslagerungszeit ist niedriger. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass es sich bei allen zuvor erwähnten Effekten um sehr lokale Mechanismen handelt und die bei 80 °C ausgelagerten Proben davon weniger betroffen waren. Weiter ist auch die Stabilisierung im Prüfkörper nicht gleichmäßig, somit gab es Prüfkörper, die beständiger gegen Oxidation waren als andere. Bei der Betrachtung der Bruchdehnung, die stark von den Molekülkettenlängen abhängt, sind keine eindeutig abfallenden Tendenzen zu sehen. Das kann dadurch erklärt werden, dass es beim Referenzrohr E, das noch nicht im Einsatz gewesen ist, noch zu keiner wesentlichen Materialalterung bzw. Kettenspaltung gekommen ist. Dabei sind die Werte bei 80 und 100°C durchschnittlich niedriger als die Werte bei 40 oder 60 °C. Das hängt damit zusammen, dass die Kettenspaltung bei höheren Temperaturen eher auftritt als bei niedrigeren. Der Bruchdehnungswert für 40 °C bei der letzten Auslagerungszeit ist deutlich höher als die anderen. Der Grund dafür könnte die Kerbung der Proben sein.

Die Verschiebungsfaktoren, die auf Basis von  $T_{ox}$ -Messungen ermittelt worden sind, können keine Aussage über die Lebensdauer der Rohre liefern, weil diese sich nur auf die Wirkungsdauer der Stabilisatoren beziehen. Die Lebensdauermodellierung wurde auf Basis der Veränderung der mechanischen Eigenschaften (Bruchdehnung) aufgebaut. Bevor die Berechnungen durchgeführt wurden, wurde überprüft, ob das klassische Arrhenius-Konzept in diesem Fall anwendbar ist. Dafür wurden die Kraft-Weg Diagramme für jedes Rohr erstellt, in denen die repräsentativen Kurven pro Auslagerungszeit chronologisch aufgetragen wurden. Das Arrhenius-Konzept kann nur dann angewandt werden, wenn die Kurven die gleiche Form besitzen, da das bestätigt, dass nur ein Einflussfaktor auf die Alterung vorhanden ist. Als Beispiel für solch ein Diagramm sind die Kurven von Rohr D bei Auslagerungstemperatur 100 °C in Abb. 4.35 abgebildet. Alle anderen Rohre wiesen ähnliche Kurvenverläufe auf.



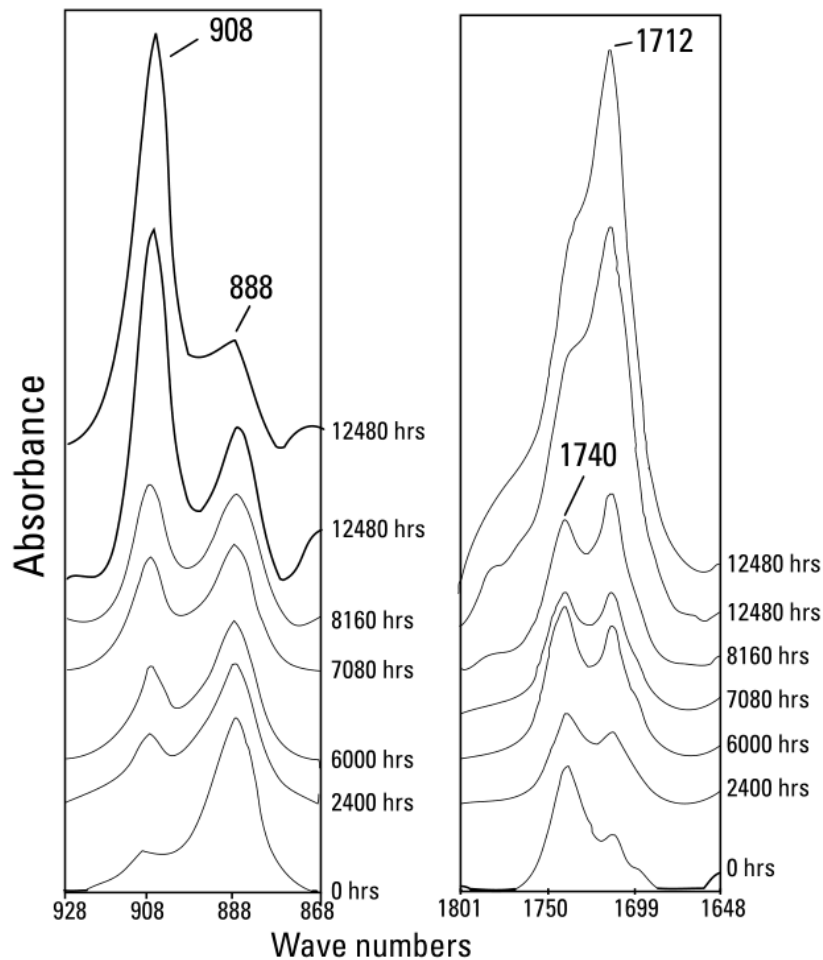
**Abb. 4.35:** Zusammenfassung der Zugversuchskurven von Rohr D für alle Auslagerungszeiten bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C.

In Abb. 4.16 und Abb. 4.17 sind die Verschiebungsfaktoren für die Rohre A und B dargestellt, die auf der Basis der Bruchdehnungsabnahme berechnet wurden. Die Arrhenius-Gerade von Rohr A ist etwas steiler als die von Rohr B. Das wirkt sich auf die Aktivierungsenergien aus: Das Rohr A hat eine höhere  $E_A$  (58 kJ/ mol) als das Rohr B (53 kJ/ mol). In Abb. 4.18 und Abb. 4.19 werden die Arrhenius-Geraden für die Rohre C und D verglichen. Das Rohr D hat eine größere Steigung und seine  $E_A$  ist entsprechend größer (61 kJ/ mol), die  $E_A$  für das Rohr C beträgt 39 kJ/ mol. Das Rohr E ist in Abb. 4.20 dargestellt und seine  $E_A$  ist 54 kJ/ mol. In Tabelle 4.2 sind alle Verschiebungsfaktoren für die Zugversuche noch einmal dargestellt. Grundsätzlich ist bei allen Rohren anzumerken, dass die Verschiebungsfaktoren auf den Geraden liegen und die Abweichungen sehr klein sind. Das spricht dafür, dass die Lebensdauer der Rohre auf Basis der Ofenalterung und Zugversuche mittels Arrhenius-Konzept möglich ist.

Bruchdehnungs- oder  $T_{ox}$ -Abnahme mit der Zeit sind nicht die einzigen Alterungserscheinungen bei PE-Rohren. Die thermische Oxidation führt neben der Kettenspaltung auch zur Bildung anderer funktioneller Gruppen im Material, die vorher nicht vorhanden waren. Im Abschnitt 3.5 wurde die Entstehung von Carbonylgruppen

beschrieben. Innerhalb der Untersuchungen wurden immer die Spektren der Innen- und Außenseiten des Rohres aufgenommen und verglichen.

Die FT-IR Untersuchungen zeigten die Anwesenheit von Carbonylgruppen bei allen Materialien. Von den Auslagerungen bei 100 °C wurden aber die am meisten ausgeprägten Peaks erwartet. Aus diesem Grund wurden in den Abb. 4.21 bis Abb. 4.25 die IR-Spektren für die Rohre A bis E bei den Auslagerungstemperaturen dargestellt. Die Spektren für das Rohr A befinden sich in Abb. 4.21. In diesen ist keine eindeutige Tendenz bei den CO-Peaks zu sehen. Lediglich bei der letzten Auslagerungszeit von 2520 h haben die Peaks eindeutig die größten Flächen in dem gekennzeichneten Bereich. Im Falle des Rohres B auf der Außenseite (siehe Abb. 4.22) ist erkennbar, dass die letzten CO-Peaks bei den letzten drei Auslagerungszeiten am stärksten sind, wobei der Peak bei 1000 h am stärksten ausgeprägt ist. Dafür ist deutlich erkennbar, dass sich bei der Auslagerungszeit von 2520 h ein Doppelpeak gebildet hat. Das passiert ebenfalls auf beiden Seiten des Rohres D (Abb. 4.24). Bei Rohr A handelt es sich um die Peaks bei  $1735\text{ cm}^{-1}$  und  $1712\text{ cm}^{-1}$  und bei Rohr D um die Peaks bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  und  $1715\text{ cm}^{-1}$ . In der Publikation von Del Fanti et al. (Del Fanti et al., 2007) wurden PE-Folien unter Sonnenlicht gealtert und deren IR-Spektren aufgenommen (Abb. 4.36). Bei diesem Beispiel wurde ebenfalls die Alterung anhand der Carbonylgruppen untersucht. Statt ATR-Reflexion, wie in der vorliegenden Arbeit, wurde in dieser Publikation die Absorption gemessen. Dabei befindet sich bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  ein Esterpeak und bei  $1712\text{ cm}^{-1}$  ein Ketonpeak (Del Fanti et al., 2007). Im Falle des Rohres A ist der Esterpeak im Vergleich zur Publikation von Del Fanti et al., 2007 um  $5\text{ cm}^{-1}$  verschoben, der Ketonpeak befindet sich ebenfalls bei  $1712\text{ cm}^{-1}$ . Bei dem Rohr D wurde ein Peak bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  erkannt, der dem Esterpeak entspricht. Der andere Peak wurde bei  $1715\text{ cm}^{-1}$  statt  $1712\text{ cm}^{-1}$  (Ketonpeak) festgestellt.



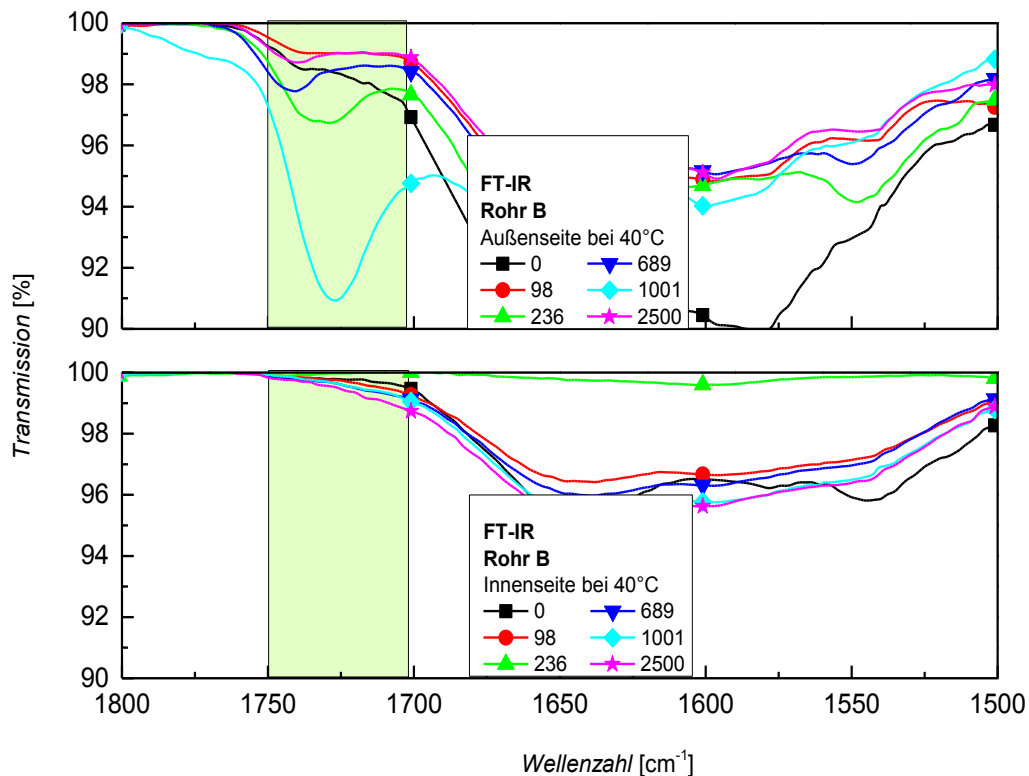
**Abb. 4.36:** IR-Spektren von unter Sonneneinwirkung gealterten PE-Folien bei verschiedenen Auslagerungszeiten. Wellenbereiche zwischen  $928\text{ cm}^{-1}$  und  $868\text{ cm}^{-1}$  und zwischen  $1801\text{ cm}^{-1}$  und  $1648\text{ cm}^{-1}$  (Del Fanti, 2007).

Die Innenseite des Rohres D wurde ebenfalls untersucht. Die Tendenz ähnelt in diesem Fall der Außenseite. Bei 2500 h ist ebenfalls ein Doppelpeak vorhanden, der aber im Vergleich zu der Außenseite weniger ausgeprägt ist. Der Ketonpeak ist stärker als der Esterpeak ausgeprägt. In Abb. 4.36 ist ebenfalls zu erkennen, dass der Ketonpeak bei längeren Auslagerungszeiten stärker ausgeprägt ist, als der Esterpeak. Dabei ist anzumerken, dass der Doppelpeak beim Rohr D sich schon bei 1000 h auszubilden beginnt. Bei der Betrachtung des Spektrums von Rohr C (siehe Abb. 4.23) konnte keine Aussage über die Tendenzen getroffen werden, da die Peaks eine zu große Streuung aufwiesen. Auf der Außenseite des Rohres zeigte das Spektrum für die 0 h Auslagerungszeit den stärksten CO-Peak. Bei der Innenseite ist ein kontinuierliches



Wachstum bis 690 h zu sehen, danach nimmt die Stärke des Peaks wieder ab. Diese Streuungen bei den Spektren können durch die Migration der Stabilisatoren während der Auslagerungszeit oder auch durch die Lokalität der Messungen erklärt werden. Da die Messungen an verschiedenen Materialstücken durchgeführt wurden und die Alterungserscheinungsverteilung nicht homogen ist, könnte das ein wichtiger Einfluss sein. Bei Rohr E (Abb. 4.25) gehören die stärksten Peaks auf der Außen- und Innenseite des Rohres den Spektren bei den drei längsten Auslagerungszeiten. Dabei ist auf der Innenseite des Rohres ein kontinuierlicher Anstieg der Signalstärke zu beobachten.

Entsprechend Abschnitt 3.5 wurden die CO-Zahlen aus den Spektren für die Rohre von A bis E ermittelt. Die Ergebnisse für die Außen- und Innenseite des Rohres A sind in Abb. 4.26 dargestellt. Auf der Außenseite ist ein Anstieg der CO-Zahl schon nach der ersten Messung bei 40 und 60 °C zu sehen. Nach einer längeren Auslagerungszeit unterscheiden sich die Werte bei den niedrigeren Auslagerungstemperaturen (40 und 60 °C) von der Referenz nur minimal, dafür steigen die Werte bei den Auslagerungstemperaturen von 80 und 100 °C. Bei 100 °C steigt der Wert von 0,007 (Referenz) auf 0,1 (~2500 h). Auf der Innenseite des Rohres A verändern sich die Werte mit der Auslagerungszeit kaum. Die vorhandene Streuung kann durch die Lokalität der Alterung und die Migration von Stabilisatoren und eine Inhomogenität des Materials erklärt werden. Erst bei 2500 h ist ein geringer Anstieg der Werte (von 0,5 auf 0,9) bei den Auslagerungstemperaturen von 80 und 100 °C zu beobachten. Das Rohr B zeigt einen relativ konstanten Verlauf auf beiden Seiten, außer bei 1000 und 2000 h sind die CO-Zahlen bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C höher als der Referenzwert. Das kann auf eine thermo-oxidative Alterung bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C deuten. Auf der Rohraußenseite bei 1000 h ist die CO-Zahl nicht nur bei 100 °C, sondern auch bei 40 °C höher als Referenzwert. Bei der Betrachtung des IR-Spektrums für die Auslagerungstemperatur von 40 °C (Abb. 4.37), wurde ein stark ausgeprägter Peak bei 1000 h Auslagerungszeit festgestellt. Wobei die Peaks bei anderen Auslagerungszeiten viel kleiner sind. Dies kann durch die Stabilisatormigration erklärt werden. Auf der Rohrinneinnenseite sind gar keine Carbonylpeaks zu bemerken. Das kann durch die Lokalität der Messungen, ungleichmäßige Stabilisatorverteilung im Material oder Stabilisatormigration hervorgerufen werden.



**Abb. 4.37:** FT-IR Spektrum der Innen- und Außenseite des Rohres B bei der Auslagerungstemperatur von 40 °C und Auslagerungszeiten von 0 h bis  $\approx 2500$  h im Wellenbereich  $1800 \text{ cm}^{-1}$  bis  $1500 \text{ cm}^{-1}$ .

Auf der Außenseite des Rohres C (Abb. 4.28) weisen die CO-Zahlen eine hohe Streuung auf und es ist keine Aussage über eine mögliche Tendenz zu treffen. Auf der Innenseite hingegen ist ein deutlicher Anstieg der Werte bei der Auslagerungstemperatur von 60 °C zu beobachten. Die CO-Zahlen bei 80 °C nehmen zu Beginn zu, aber bei der letzten Auslagerungszeit 2500 h wird der Wert wieder ähnlich dem Ausgangswert. Die CO-Zahlen bei 40 und 100 °C bleiben mit der Auslagerungszeit relativ konstant. In Abb. 4.29 sind die Verläufe der CO-Zahlen von Außen- und Innenseite des Rohres D aufgetragen. Offensichtlich ist, dass schon die ersten Werte der CO-Zahl auf der Außenseite des Rohres niedriger sind als der Referenzwert. Nach der ersten Messung ist keine steigende Tendenz bis zu der letzten Auslagerungszeit zu bemerken. Bei 2500 h steigt der Wert bei 100 °C auf 0,25. Die Tendenzen der Innen- und Außenseite von Rohr D sind ähnlich. Hier ist nicht nur der eindeutige Werteanstieg bei der letzten Auslagerungszeit bei der Auslagerungstemperatur von 100 °C zu bemerken, obwohl bei 80 °C auf der Innenseite der Anstieg viel deutlicher ist als auf der Außenseite des Rohres. Dabei sinken die Werte

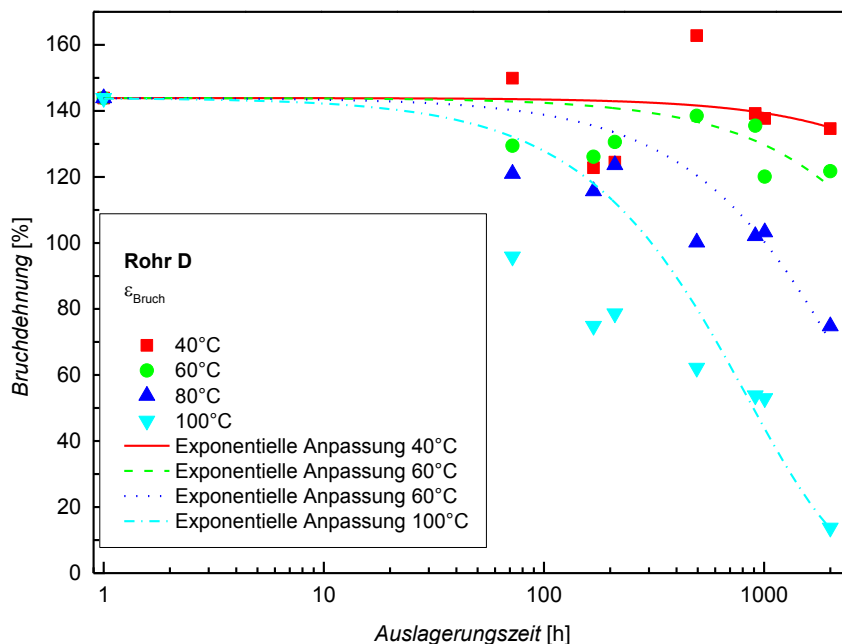
bei den niedrigeren Auslagerungstemperaturen von 40 und 60 °C nach der ersten Messung und bleiben mit der Zeit relativ konstant. Beim Rohr E (Abb. 4.30) bleiben die CO-Zahlen auf beiden Seiten konstant. Es wurden auch keine großen CO-Zahlveränderungen an diesem Rohr erwartet, da das Rohr nie im Einsatz gewesen ist und seine Stabilisatoren noch nicht verbraucht worden waren.

Sowie andere Untersuchungsmethoden, weist auch IR-Spektroskopie kritische Punkte auf:

- Lokalität der Messungen
- Einflussfaktoren, die sich nicht kontrollieren lassen (z. B. Stabilisatormigration oder Inhomogenität der Alterungserscheinungen im Rohr).

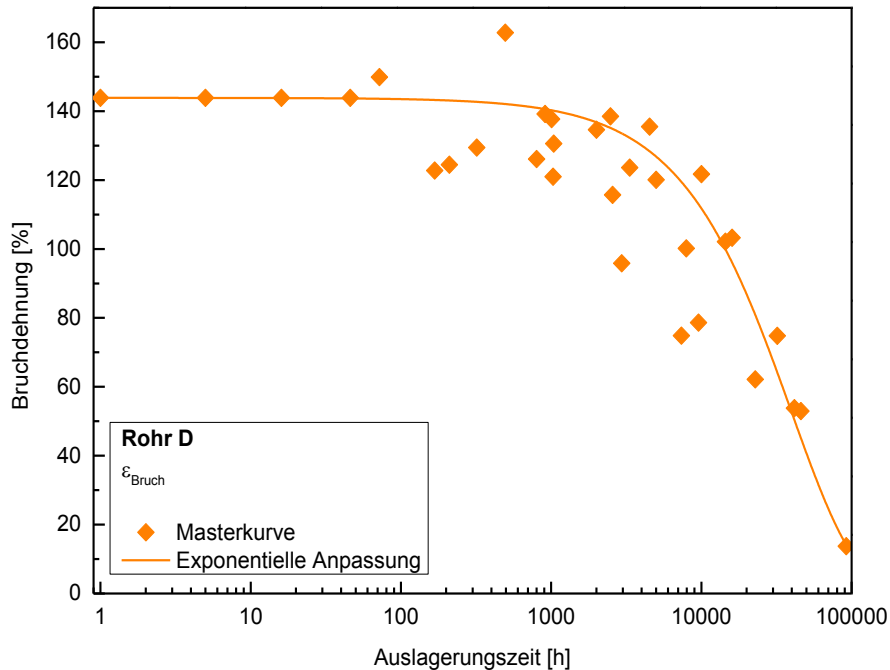
Wegen der Streuung war es bei den meisten Materialien nicht möglich eine eindeutige Funktion an die Messdaten anzupassen. Aus diesem Grund wurde keine Lebensdauerabschätzung auf Basis von CO-Zahlen gemacht.

Abschließend wurden die Lebensdauern auf Basis der Zugversuche ermittelt. Die Berechnung wird anhand der Ergebnisse von Rohr D demonstriert. Die Abnahme der Bruchdehnung über der Auslagerungszeit ist in Abb. 4.38 gezeigt. Die rechteckigen Symbole stehen für die Auslagerungstemperatur 40 °C, die runden für 60 °C, die dreieckigen mit der Spitze nach oben für 80 °C und die dreieckigen mit der Spitze nach unten für 100 °C.



**Abb. 4.38:** Rohr D: Bruchspannungen über der Auslagerungszeit bei vier Auslagerungstemperaturen.

Durch horizontale Verschiebung wurde eine Masterkurve bei einer Temperatur von 40 °C erstellt, siehe Abb. 4.39. Die hierfür erforderlichen Verschiebungsfaktoren  $a_T$  sind in Tabelle 4.2 angeführt.



**Abb. 4.39:** In eine Masterkurve für 40 °C verschobene Datenpunkte von Rohr D.

Für die Bestimmung der Verschiebungsfaktoren wurde die Auslagerungstemperatur von 40 °C als Bezugstemperatur gewählt.

Die in Abb. 4.39 abgebildete Masterkurve ist durch Gleichung (4.1) beschrieben.

$$\varepsilon = 143,86 \cdot e^{-0,0000252 \cdot t} \quad (4.1)$$

Mit  $\varepsilon$  ..... Bruchdehnung [%]

$t$  ..... Auslagerungszeit [h]

Als Lebensdauerkriterium für die Berechnung der kritischen Zeit wurde 50% der Anfangsbruchdehnung definiert. Mit der umgeformten Gleichung (4.2) ist es möglich die Zeit zu berechnen, bei der dieser Grenzwert eintritt. Im aktuellen Beispiel ergibt sich daraus eine Lebenszeit von  $t_{40^\circ\text{C}}=27479$  h.

$$t_{40^\circ\text{C}} = \frac{\ln\left(\frac{\varepsilon_{\text{Grenzwert}}}{127,58}\right)}{-0,0000252} \quad (4.2)$$

Mit  $\varepsilon_{\text{Grenzwert}}$  ..... 50% der Anfangsbruchdehnung = 71,93%

$t_{40^{\circ}\text{C}}$  ..... Zeit bei der der Grenzwert für Auslagerungstemperatur  $40^{\circ}\text{C}$  eintritt.

Es ist zu berücksichtigen, dass diese abgeschätzte Lebensdauer für die Anwendungstemperatur von  $40^{\circ}\text{C}$  gültig ist, da der Verschiebungsfaktor in die Berechnung noch nicht miteinbezogen wurde. Bei erdverlegten Rohrleitungen geht man von Dauergebrauchstemperaturen von  $15^{\circ}\text{C}$  aus. Zur Berechnung der Lebenszeit bei dieser Temperatur muss zunächst der Verschiebungsfaktor zu  $15^{\circ}\text{C}$  bestimmt werden. Hierfür wird aus den Daten in Tabelle 4.5 ein Arrhenius-Diagramm gebildet. Für die weiteren Berechnungen ist die absolute Temperatur in Kelvin zu verwenden.

**Tabelle 4.5:** Zusammenfassung aller Verschiebungsfaktoren und entsprechenden Temperaturen in [ $^{\circ}\text{C}$ ], [K] und reziproke Temperatur [ $1/\text{K}$ ] von Rohr D.

T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	T [K]	1/T [ $1/\text{K}$ ]	$a_T$ [-]
100	373,15	1/373,15	46
80	353,15	1/353,15	16
60	333,15	1/333,15	5
40	313,15	1/313,15	1

Die Verschiebungsfaktoren wurden über der reziproken Temperatur aufgetragen, siehe Abb. 4.19, dabei ist die Extrapolation zu  $15^{\circ}\text{C}$  mit einer strichlierten Linie gezeichnet. Die Funktion, die sich daraus ergibt, wird mit Gleichung (4.3) beschrieben.

$$a_T = 20603899 \cdot e^{-7413 \cdot T} \quad (4.3)$$

mit  $T$  ... reziproke Temperatur

Nach dem Einsetzen von  $15^{\circ}\text{C} = 1/288,15$  [ $1/\text{K}$ ] für  $T$  beträgt der extrapolierte Verschiebungsfaktor für  $15^{\circ}\text{C}$   $a_{T\ 15^{\circ}\text{C}} = 0,14$ .

Um die Lebensdauer für die Temperatur von  $15^{\circ}\text{C}$  zu berechnen, wurde die ermittelte Lebensdauer für  $40^{\circ}\text{C}$  durch den Verschiebungsfaktor für  $15^{\circ}\text{C}$  dividiert (siehe Gleichung (4.4)).

$$t_{15^{\circ}\text{C}} = \frac{t_{40^{\circ}\text{C}}}{a_{T\ 15^{\circ}\text{C}}} \quad (4.4)$$

Mit  $t_{15^{\circ}\text{C}}$  .... Lebensdauer für die Anwendung bei  $15^{\circ}\text{C}$

Die Lebensdauer  $t_{15^{\circ}\text{C}}$  ergibt sich 23 Jahre.

Zusätzlich zu dieser Berechnung wurde auch für jedes Rohr die Aktivierungsenergie mittels umgeformter Arrhenius-Gleichung ermittelt, siehe Gleichung (2.2). Für die

Berechnung wurden zwei Temperaturen (15 °C und 100 °C) und entsprechende Verschiebungsfaktoren (für dieses Beispiel 0,28 und 14) herangezogen. Die Aktivierungsenergie für das Rohr D ergab 61 kJ. Die Zusammengefassten Lebensdauern und die entsprechenden Aktivierungsenergien für Rohre A bis E sind in Tabelle 4.3 angeführt.

Nachdem die Verschiebungsfaktoren für die Rohre A bis E auf Basis von  $T_{ox}$ - und Zugversuchsmessungen ermittelt wurden, wurden die Wirkungsdauer der Stabilisatoren und die Restlebenszeit der Rohre abgeschätzt (siehe Tabelle 4.3). Grundsätzlich ist anzumerken, dass die Lebensdauer aufgrund der Bruchdehnungsabnahme einen höheren Wert aufweisen sollte als die Wirkungsdauer der Stabilisatoren, da die Bruchdehnungsabnahme erst dann beginnt, wenn die Stabilisatoren verbraucht sind. Im Falle des Rohres A ist die Lebensdauer 173 Jahre und die Wirksamkeit der Stabilisatoren ergab 161 Jahre für die Außenseite. Aufgrund einer hohen Streuung der Daten war es nicht möglich eine Auswertung für die Innenseite zu machen. Das älteste Rohr B zeigte eine Restlebensdauer von 54 Jahren. Die Wirkungsdauer der Stabilisatoren ergab 80 Jahre für die Außenseite und 30 Jahre für die Innenseite. Es ist anzumerken, dass die Wirkungsdauer der Stabilisatoren auf der Innenseite des Rohres deutlich geringer ist als auf der Außenseite. Das könnte durch den „Auswascheffekt“ erklärt werden. Gleiche Tendenzen zeigen auch die Rohre C und D. Im Falle von Rohr C sind die Restlebensdauer 100 Jahre und die Wirkungsdauer der Stabilisatoren 80 Jahre auf der Außen- und 68 Jahre auf der Innenseite. Das Rohr D hat während der Untersuchungen die schlechtesten Materialeigenschaften aufgewiesen. Schon nach 100 h Auslagerungszeit waren kleine Risse auf der Oberfläche der Prüfkörper ohne Mikroskop zu sehen. Die Sprödigkeit des Werkstoffes ist durch die Abnahme der Bruchdehnung bei den Zugversuchen ersichtlich geworden (siehe Abb. 4.14). Die Bruchdehnung ist auf etwa 5% des Anfangswertes gesunken. Somit hat das Rohr D die geringste Restlebensdauer (23 Jahre) aus allen Rohren aufgewiesen. Die Wirkungsdauern der Stabilisatoren sind auch sehr kurz: 43 Jahre für die Außen- und nur 9 Jahre für die Innenseite des Rohres. Das Referenzrohr E wies wie erwartet die höchsten Lebensdauer und die höchste Wirksamkeit der Stabilisatoren auf. Die Lebensdauer betrug 600 Jahre und die Wirksamkeit der Stabilisatoren auf der Außen- 349 Jahre und auf der Innenseite 415 Jahre. So hohe Werte sind dadurch zu erklären, dass das Rohr E noch nie im Einsatz gewesen ist und die modernen Materialien heutzutage sehr gut gegen Oxidation stabilisiert sind. Das ist auch bei den  $T_{ox}$ -Messungen in Abb. 4.5 und bei den

Zugversuchen in Abb. 4.15 ersichtlich gewesen. Dabei haben die  $T_{ox}$ - und die Bruchdehnungswerte keine Abnahmetendenzen aufgewiesen.

## **5 ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSSFOLGERUNGEN**

Die Alterungserscheinungen in PE-Rohren wurden mittels Ofenalterung, Zugversuch, dynamischer OIT und FT-IR Messungen nachgewiesen. Es wurde die Wirksamkeitsdauer der Stabilisatoren abgeschätzt und die Lebensdauer der untersuchten Rohre modelliert. Zusätzlich wurde die Aktivierungsenergie für die Alterungsprozesse ermittelt.

Die Abschätzung der Wirksamkeitsdauer der Stabilisatoren wurde auf Basis von  $T_{ox}$ -Werten durchgeführt. Ein Abfall der  $T_{ox}$ -Werte wurde in den Rohren festgestellt und wies auf die Abnahme der Stabilisatorwirksamkeit hin. Nach dem Vergleich der Ergebnisse der Außen- und Innenseite des Rohres, wurde festgestellt, dass es keinen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Werten gibt. Es war nicht bei allen Rohren feststellbar, dass die  $T_{ox}$ -Werte auf der Innenseite geringer als auf der Außenseite sind, obwohl die Innenseite einen dauernden Kontakt mit Wasser gehabt hat. Ein durch Wasserkontakt bedingter Auswascheffekt war auch aufgrund der geringen Unterschiede zwischen Rohraußen- und Rohrinenseite nicht eindeutig nachweisbar.

Mittels dynamischer OIT wurde gezeigt, dass das Referenzrohr, das nicht im Einsatz gewesen ist, die längsten Stabilisatorwirksamkeitsdauern aufweist (bis zu 415 Jahre). Bei der Innenseite des Rohres A war es nicht möglich, die Wirksamkeitsdauer zu bestimmen, da die  $T_{ox}$ -Ergebnisse eine zu hohe Streuung aufwiesen. Die geringste Wirkungsdauer der Stabilisatoren zeigte die Innenseite des Rohres D mit 9 Jahre. Es ist zu erwähnen, dass das Rohr D schon nach 100 h Auslagerungszeit optische Alterungserscheinungen wie kleine Risse aufwies, die ohne Mikroskop zu beobachten waren.

Die Modellierung der Rohrlebensdauer basierte auf den Ergebnissen des Zugversuches (Bruchdehnungsabnahme). Die Zugversuche wurden für sehr kleine, gekerbte Proben durchgeführt. Die längste Lebensdauer (600 Jahre) zeigte das Referenzrohr. Die kürzeste Lebensdauer (23 Jahre) wurde beim Rohr D festgestellt. Das älteste Rohr, das sich schon 44 Jahre im Einsatz befunden hat, weist eine Lebensdauer von 54 Jahren auf. Die anderen beiden Rohre haben eine Restlebensdauer von 173 und 100 Jahren.

Die Analyse der ermittelten CO-Zahlen zeigte keine eindeutige Tendenz. Es konnte nicht bei allen Rohren nachgewiesen werden, dass der Carbonylanteil mit der steigenden Auslagerungszeit zunimmt. Aus diesem Grund war keine Lebensdauerabschätzung auf Basis von FT-IR möglich.



Die Aktivierungsenergien wurden auf Basis der Bruchdehnungs- und  $T_{ox}$ -Abnahme berechnet. Nach dem Vergleich der Aktivierungsenergien dieser zwei Alterungserscheinungen wurde festgestellt, dass diese im gleichen Größenbereich liegen. Das Referenzrohr zeigte 54 kJ/mol für Bruchdehnungsabnahme und 48/ 47 kJ/mol (Außen-/ Innenseite) für die  $T_{ox}$ -Abnahme. Die aus der Bruchdehnungsabnahme berechnete Aktivierungsenergie für das älteste Rohr D beträgt 61 kJ. Bei Berechnung der Aktivierungsenergien aus den  $T_{ox}$ -Messungen erhielt man 40 und 46 kJ/mol (Außen-/ Innenseite). Die kleinste Aktivierungsenergie aus den  $T_{ox}$ -Messungen ergab sich bei der Innenseite des Rohres D. Generell kann daraus geschlossen werden, dass die für die Alterung verantwortlichen Mechanismen in den Rohren ähnlich sind.

Anhand den linearen Zusammenhänge in Arrhenius-Diagrammen wurde demonstriert, dass die Bruchdehnungs- und  $T_{ox}$ -Messungen das Verwenden des klassischen Arrhenius-Ansatzes und die Lebensdauermodellierungen an PE-Rohren zulassen. Es wurde festgestellt, dass die Restlebensdauer der Rohre zwischen 23 und 173 Jahre liegt. Zusätzlich haben die Untersuchungen ergeben, dass das Referenzrohr sehr gut gegen die Oxidation stabilisiert ist und eine Lebensdauer von 600 Jahre aufweist. Die erhaltenen Lebensdauern erscheinen realistisch, die Absolutwerte müssen aber natürlich kritisch hinterfragt werden.

## 6 LITERATUR

*Arrhenius S.* (1889). „On the reaction rate of the inversion of non-refined sugar upon souring“, *Z Phys Chem* **4**, p.226–248.

*Atkins P.W., Jones L.* (2006). „Chemie - einfach alles“, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

*Bredács, M., Frank A., Nitshce, D., Riha, A., Pinter, G.* (2014). „Prediction of residual lifetimes of small diameter polyethylene pipes“ XVII<sup>th</sup> International Plastic Pipes Conference – Chicago, USA – September 22-24, 2014.

*Celina, M., Gillen, K.T., Assink, R.A.* (2005). „Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-arrhenius behaviour due to two competing processes“, *Polymer Degradation and Stability* **90**., p.395-404.

*Del Fanti, N. A., Bradley, K., Bradley, M., Izzia, F., Workmann, J.* (2007). „IR Spectroscopy of Polymers“, ThermoFisher Scientific Corp., p.23-24.

*DIN 53383-2:* 1983. „Deutsche Norm – Prüfung der Oxidationsstabilität durch Ofenalterung, Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), Infrarotspektroskopische (IR) Bestimmung des Carbonyl Gehaltes“.

*DIN EN ISO 2578:* 1998. „Kunststoffe - Bestimmung der Temperatur-Zeit-Grenzen bei langanhaltender Wärmeeinwirkung (ISO 2578:1993); Deutsche Fassung EN ISO 2578:1998“.

*Dominghaus, H.* (2008). „Kunststoffe Eigenschaften und Anwendungen“, Springer, Berlin.

*Dörner, G. F.* (1994). „Stabilisatoreinflüsse auf das Alterungs- und zeitstandverhalten von Rohren aus PE-MD“, Dissertation, Montanuniversität Leoben.

*Dörner, G. F., Lang, R. W.* (1998). „Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD—II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures“, Institute of Materials Science and Testing of Plastics, University of Leoben.

*Ehrenstein G.*, (2007). „Beständigkeit von Kunststoffen“, Hanser.

*Ehrenstein, G. W.* (2011). „Polymer Werkstoffe“, Hanser.

EN ISO 11357-6: 2013. „International Organization for Standardization - Kunststoffe - Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 6: Bestimmung der Oxidations-Induktionszeit (isothermische OIT) und Oxidations-Induktionstemperatur (dynamische OIT)“.

Fink, J. (2007). „Organische Chemie“, Skriptum zum Gebrauch für die Vorlesung Organische Chemie zur Verwendung ab WS 2007/08, Montanuniversität Leoben.

Gillen, K. T., Bernstein, R., Celina, M. (2005). „Non-Arrhenius behaviour for oxidative degradation of chlorosulfonated polyethylene materials“, Polymer Degradation and Stability **87**, p. 335-346.

Gillen, K. T., Clough, R. L. (1993). „A Critical Assessment of the Arrhenius Oven-Aging Methodology“, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM 87185.

Grellmann, W., Seidler, S. (2011). „Kunststoffprüfung“, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG.

Grob, M. (2013). „Der Traum vom ewigen Kunststoff-Leben: Einfluss der Stabilisatoren“. In Tagungsband: SKZ Fachtagung Nutzungsdauer von Rohren und Geokunststoffen aus Polyolefinen, Würzburg, Deutschland.

Haager, M. (2006). „Bruchmechanische Methoden zur beschleunigten Charakterisierung des langsamen Risswachstums von Polyethylen-Rohrwerkstoffen“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, Österreich.

Hellerich, W., Harsch G., Haenle, S. (2004). „Werkstoff-Führer Kunststoffe“, Hanser.

Hutař, P., Ševčík, M., Náhlík L., Pinter, G., Frank A., Mitev I. (2011). „A numerical methodology for lifetime estimation of HDPE pressure pipes“, Engineering Fracture Mechanics **78**, p.3049-3058.

Jansen, K. (2003). „Säureeinfluss auf die photochemische Alterung UV-stabilsierter Polyethylenfolien“, Dissertation, Freie Universität Berlin.

Kaiser, W. (2011). „Kunststoffchemie für Ingenieure“, Hanser.

Kriston, I. (2010). „Some aspects of the degradation and stabilization of Phillips type polyethylene“, Ph.D. Thesis, Budapest University of Technology and Economics.

Lowe, D., Hoáng, Eric M. (2008). „Lifetime Prediction of a blue PE100 water pipe“, polymer Degradation and Stability **93**, p.1496-1503.

ISO 9080: 2013. „International Organization for Standardization: Kunststoff-Rohrleitungs- und Schutzrohrsysteme - Bestimmung des Zeitstand-Innendruckverhaltens von thermoplastischen Rohrwerkstoffen durch Extrapolation“.

Pinter, G. (1999). „Risswachstumsverhalten von PE-HD unter statischer Belastung“, Dissertation, Institut für Werkstoffkunde und -prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben.

Pinter, G. (2014). „Bruchmechanik der Kunst- und Verbundwerkstoffe“, Vorlagen für die Pflichtvorlesung der Studienrichtung Kunststofftechnik und zum Wahlfach der Studienrichtung Werkstoffwissenschaften, Montanuniversität Leoben.

Plastics Pipe Institute (2015). Homepage von Plastics Pipe Institute (Dallas, Texas, USA), „Standard Dimension Ratio“, <http://plasticpipe.org>, Stand: 05.01.2015.

Sanders, J. M., Dear, J. P. (2007). „Chemical and Mechanical Evaluation of Polymer Pipes to Determine Remaining Life“, pp.3-5, Imperial College, UK.

Schulte, U., Hessel, J. (2006). „Restlebensdauer von Kunststoffrohren nach einer Betriebszeit von 41 Jahren“, 3R international (45), Heft 9.

Viebke, J., Gedde, U. W. (1998). „Assessment of Lifetime of Hot-Water Polyethylene Pipes Based on Oxidation Induction Time Data“, Studsvik Polymer, Sweden.

Weißbach, W. (2012). „Werkstoffkunde Strukturen, Eigenschaften, Prüfung“, Springer.

Zanzinger, H., Engelsing, K., Bastian M. (2013). „Neue zeittraffende Prüfmethode für die Spannungsrissbeständigkeit von PE-HD Dichtungsbahnen“.