

Analyse des Risswachstumsverhaltens von Polybuten und vernetztem Polyethylen mittels dem zyklischen Cracked Round Bar- Test

Masterarbeit

von

David Höller

erstellt am

Lehrstuhl für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe

an der Montanuniversität Leoben



Betreuer: Dipl.-Ing. Dr.mont. Florian Arbeiter

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

Leoben, März 2017

„Am Anfang jeder Tat steht eine Idee“

Konfuzius

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 unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Datum

Unterschrift

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich sowohl fachlich als auch persönlich bei der Erstellung meiner Arbeit unterstützt haben.

Zuerst möchte ich mich bei dem Vorstand des Lehrstuhles für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben, Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr. mont. Gerald Pinter bedanken, der es mir ermöglichte diese spannende Masterarbeit auf dem Gebiet der Rohrwerkstoffe durchzuführen und sie begutachtete.

Ein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dipl.-Ing. Dr. mont. Florian Arbeiter, der mir mit viel Engagement bei der Planung und Durchführung der praktischen Versuche stets zur Seite stand.

Ein weiterer Dank gilt auch allen übrigen Mitarbeitern des Lehrstuhles für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, die durch ein freundliches Arbeitsklima sowie einer kompetenten Unterstützung auf allen Gebieten sehr zur Erstellung dieser Arbeit beigetragen haben.

Abschließend möchte ich auch meiner Familie einen großen Dank aussprechen, die mich während der gesamten Studienzzeit sehr unterstützte.

Kurzfassung

Diese Masterarbeit befasste sich mit der Analyse des Risswachstumsverhaltens der Rohrwerkstoffe Polybuten (PB) und vernetztem Polyethylen (PEX-a). Als Prüfmethode wurde dafür der zyklische Cracked Round Bar (CRB)- Test verwendet, welcher in Zusammenarbeit des Lehrstuhles für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe an der Montanuniversität Leoben (Leoben, A) und der Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, A) in den letzten Jahren entwickelt wurde.

Im realen Anwendungsfall werden Polyolefinrohre bei geringem Innendruck einer Langzeitbelastung ausgesetzt, wobei quasi sprödes Risswachstum („*slow crack growth*“- SCG) als kritischer Versagensmechanismus angesehen werden kann. Da bei der Abschätzung des Langzeitverhaltens so realitätsnah wie möglich geprüft werden soll, bietet der CRB-Test in dieser Hinsicht einen erheblichen Vorteil, da aufgrund der Ermüdungsbelastung am CRB- Prüfkörper die Tendenz zu quasi sprödem Risswachstum verstärkt wird. Basierend auf der ISO- Norm 18489 für PE wurde der CRB- Test auf die oben angeführten Rohrwerkstoffe angewandt, was zu Erkenntnissen führte, welche für zukünftige wissenschaftliche und industrielle Charakterisierungen dieser oder ähnlicher Werkstoffe von großem Vorteil sein wird. Dazu zählt vor allem die Abschätzung der Prüfparameter, wie Prüftemperatur, Prüfzeit und Belastungshöhe.

In dieser Arbeit stand die Beurteilung der Versagenskurven beider Rohrwerkstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen mittels der CRB- Methode im Vordergrund, wobei die Bruchflächen sowie Rissöffnungsverläufe in die Analyse miteinbezogen wurden. Zum besseren Verständnis waren zudem umfassende Materialcharakterisierungen notwendig, wodurch in weitere Folge auch ein direkter Vergleich der Eigenschaften von unvernetztem Polyethylen (PE) zu vernetztem Polyethylen (PEX-a) vollzogen werden konnte. Des Weiteren erfolgte die Bestimmung der Risskinetik von PB auf Basis der Materialnachgiebigkeit mit einer ergänzenden optischen Analyse des Rissverhaltens bei verschiedenen Temperaturen.

Als wichtigste Erkenntnis dieser Arbeit ging hervor, dass der quasi spröde Übergang von PB bei einer Prüftemperatur von 80°C gemessen werden kann. Eine Prüftemperatur von 23°C scheint für PB daher ungeeignet. Bei PEX-a konnte bei

beiden Temperaturen kein quasi spröder Übergang gemessen werden, wobei die Versagenskurven die hohe Spannungsrisssbeständigkeit und geringe Temperaturabhängigkeit bestätigen. Aus diesem Grund sind vernetzte Werkstoffe wie PEX-a für Beanspruchungen über eine sehr lange Lebensdauer zu bevorzugen. PB zeichnet sich wiederum durch bessere mechanische Eigenschaften im duktilen Versagensbereich aus.

Aufgrund der langen Testzeiten an vernetzten thermoplastischen Rohrwerkstoffen kann die Eignung des CRB- Tests, als schneller Qualitätssicherungstest, lediglich für PB empfohlen werden.

Abstract

This master- thesis deals with the analysis of crack- propagation behaviour of the pipe materials Polybutene (PB) and crosslinked Polyethylene (PEX- a). The materials were investigated by cyclic Cracked Round Bar (CRB)– Test, which was implemented in recent years in cooperation of the chair of Materials Science and Testing of Plastics at the University of Leoben (Leoben, A) and the Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, A).

In real applications polyolefin pipes are exposed long term stress by low inner pressure, whereat slow crack growth (SCG) can be respected as generally accepted critical failure mechanism. For assessment of life expectancy it is necessary to test so close to reality as possible. In this respect the CRB- Test provides an advantage, because the fatigue stress on CRB- specimens increases tendency of slow crack growth. Based on the ISO- standard 18489 for PE, the CRB- Test was applied on the pipe materials above- mentioned, that came to important conclusions to this or similar materials for scientific and industrial characterisations in the future. Hence, we can benefit of the estimation of testing parameters, such as testing temperature, testing time and stress load.

The paramount goal of this thesis was to evaluate the behaviour of time-to-rupture curves of both materials at different temperatures using cyclic CRB- Test and involving pictures of fracture surfaces as well as crack opening progressions. For better understanding it was necessary to do extensive material characterisations followed by a direct comparison of properties of uncrosslinked Polyethylene (PE) and crosslinked Polyethylene (PEX-a). Furthermore the determination of crack kinetics based on a compliance calibration curve has been carried out with additional tests of optical crack growth at different temperatures.

Primarily, it was possible to determine the quasi brittle transition of PB at 80°C. Therefore a testing temperature of 23°C seems to be inappropriate. For PEX-a it was neither for a testing temperature of 23°C nor for 80°C possible to determine the quasi brittle transition, whereat the time-to-rupture curves illustrate high crack growth- and temperature- resistance. For that reason crosslinked thermoplastic materials, such as

PEX-a should be preferred for stress over a long time period. Otherwise PB stands out for better mechanical behaviour on the ductile failure section.

Because of long testing time on PEX-a, the suitability of CRB- Test, as rapid quality test, can be recommended only for PB.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagung	IV
Kurzfassung	V
Abstract	VII
Inhaltsverzeichnis	IX
1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil	5
2.1 Polybuten als Rohrwerkstoff.....	5
2.2 Vernetztes Polyethylen als Rohrwerkstoff	7
2.3 Versagensverhalten von Rohrwerkstoffen.....	10
2.3.1 Duktiles Versagensverhalten	11
2.3.2 Langsames sprödes Risswachstum.....	12
2.3.3 Globale Alterung	15
2.4 Charakterisierung auf Basis der linear- elastischen Bruchmechanik....	17
2.5 Lebensdauer- Abschätzung auf Basis von Risskinetikkurven	20
2.6 Cracked Round Bar- Methode.....	23
3. Experimenteller Teil	26
3.1 Verwendete Materialien	26
3.1.1 Polybuten.....	26
3.1.2 Vernetztes Polyethylen	26
3.2 Verwendete Prüfmethode n	27
3.2.1 Dynamisch- Mechanische Analyse	27

3.2.2	Dynamische Differenzkalorimetrie	29
3.2.3	Dichteversuch	31
3.2.4	Quellversuch	31
3.2.5	Lichtmikroskop	33
3.2.6	Polarisationsmikroskop	33
3.2.7	Rasterelektronenmikroskop	33
3.2.8	Zyklische Cracked Round Bar- Methode	34
4.	Ergebnisse und Diskussion	41
4.1	Materialcharakterisierungen	41
4.1.1	Thermomechanische und thermische Charakterisierungen	41
4.1.2	Vernetzungsdichte von vernetztem Polyethylen	50
4.2	Schlussfolgerungen der Materialcharakterisierungen.....	52
4.3	Ergebnisse der Langzeitversuche	54
4.3.1	Rissinitiierungskurven und Versagenskurven von Polybuten	54
4.3.2	Versagenskurven von ver- und unvernetztem Polyethylen	56
4.3.3	Gegenüberstellung der Versagenskurven	59
4.3.4	Analyse des Versagensverhaltens	60
4.4	Untersuchung der Risskinetik von Polybuten	69
4.4.1	Nachgiebigkeitsverläufe	69
4.4.2	Nachgiebigkeits- Kalibrierkurven	70
4.4.3	Risskinetikkurven	71
4.4.4	Optische Analyse des Rissverhaltens.....	72
5.	Zusammenfassung und Ausblick	76
6.	Literaturverzeichnis	78

1. Einleitung

Durch die weltweit hohe Nachfrage an Kunststoffrohren sowie Kunststoffrohrsystemen ist das Interesse an der Weiterentwicklung und Charakterisierung von Rohrwerkstoffen so hoch wie nie zuvor. Gründe dafür sind unter anderem erhöhte Bauaktivitäten, die vor allem in Asien zu einer ständig wachsenden Nachfrage führen [1]. Aufgrund der relativ geringen Kosten, der guten Performance, sowie diverser Installationsvorteile sind Kunststoffrohre in modernen Bauprojekten nicht mehr wegzudenken und haben sich dadurch gegenüber metallischen Rohrwerkstoffen, wie Kupfer, Blei oder Gusseisen in viele Anwendungen durchgesetzt und bestens bewährt. In Bauprojekten werden sie vorrangig für die Trinkwasser- und Gasversorgung sowie die Abwasserentsorgung eingesetzt und bilden zudem essentielle Bestandteile zur Installation der Sanitär-, Klima- und Heizungstechnik. Die Baubranche ist zwar der mit Abstand stärkste Abnehmer von Kunststoffrohren, jedoch haben die Materialentwicklungen der letzten Jahre dazu beigetragen, dass der Anteil an Kunststoffrohren in anderen Industriezweigen stetig zunimmt. [2, 3]

Weitere Vorteile der Kunststoffrohre liegen auf der Hand: Ihre Leistungsfähigkeit und Vielfältigkeit führt zu vielen technischen Vorteilen, welche für zukünftige Projekte aller Industriezweige eine entscheidende Rolle spielen werden. Die Wartungsfreiheit während der Nutzungsdauer und die Recyclingfähigkeit am Ende der Nutzungsdauer führen weiters zu ökologischen Vorteilen und gewährleisten so ein hohes Maß an Nachhaltigkeit. Kunststoffrohre werden daher auch in Entwicklungsländern einen fundamentalen Beitrag zur Errichtung und dem Ausbau von Trinkwasser- und Abwassersystemen leisten und damit zu einer Verbesserung der Lebensqualität auf verschiedenste Art und Weise beitragen. Auch in Bezug auf die Wasserversorgung und Verwendung in Trockengebieten bieten Kunststoffmaterialien innovative und nachhaltige Lösungen für eine ressourcenschonende Gesellschaft. Das Potential wird seit Jahren dahingegen ausgeweitet, dass auch die Energie- und Landwirtschaftsbranche sowie die chemische Industrie erheblich profitieren, was folglich zur Erschließung von immer mehr Anwendungsgebieten führen wird. [1]

In der täglichen Praxis stellt sich immer wieder die Frage, welches Rohrleitungsmaterial verwendet bzw. nach welchen Kriterien die Auswahl getroffen werden soll. Moderne Rohrwerkstoffe müssen eine Vielzahl an Anforderungen in den

Bereichen Betriebssicherheit und Umweltverträglichkeit erfüllen, damit das Rohr den ausgesetzten Belastungen standhalten kann. Aus diesem Grund müssen alle äußeren Einflussfaktoren während des Betriebes sowie die exakten Materialeigenschaften erfasst werden, um eine ausreichende Sicherheit gewährleisten zu können. Das Eigenschaftsprofil sowie die Rohrgeometrie müssen zuerst mit dem Einsatzgebiet abgestimmt werden. Die erforderliche Rohrgeometrie richtet sich in erster Linie nach dem geforderten Volumenstrom des durchströmenden Mediums, wodurch sich ein geeigneter Querschnitt ergibt. Zu den äußeren Belastungen, die aufgenommen werden müssen, zählen sowohl der Innendruck, bei stationären als auch instationären Bedingungen, sowie der Außendruck, infolge von Erdlasten, Verkehrslasten oder anderen Beanspruchungen. Weiters müssen auch axiale Spannungen infolge von Längskräften aufgenommen werden, die sich zum Beispiel durch Umlenkkräfte an Krümmern oder gekrümmten Verlegungen sowie aufgrund thermischer Ausdehnung ergeben können. Über die gesamte Einsatzdauer muss zudem eine optimale Dichtheit gewährleistet werden, um eine Kontamination beim Transport von Trinkwasser oder hochreinen Substanzen zur Gänze auszuschließen. Eine optimale Dichtheit trägt auch erheblich dazu bei, die Verluste zu minimieren, was vor allem für den Transport von umweltgefährlichen Medien von größter Bedeutung ist. Des Weiteren muss auch berücksichtigt werden, dass das zu transportierende Medium durch das eingesetzte Rohr keinen negativen Veränderungen ausgesetzt wird. Ebenso unerwünscht ist eine übermäßige Erwärmung oder Abkühlung des zu transportierenden Mediums, was durch eine geeignete Materialauswahl beeinflussbar ist [4]. Ein weiterer wesentlicher Aspekt sind die Herstellungskosten, welche im Sinne der Wirtschaftlichkeit so gering wie möglich gehalten werden sollten. Dabei sollten aber auch die Wartungskosten bei der Auswahl von Rohrsystemen berücksichtigt werden. So tragen schnell durchgeführte Wartungsarbeiten erheblich zur Reduktion der Gesamtkosten bei, was vor allem bei Großprojekten in Betracht zu ziehen ist. Letztendlich muss das verwendete Rohr bei allen Anwendungen über die gesamte Einsatzdauer ausreichende Materialeigenschaften aufweisen, was eine möglichst genaue Abschätzung der Langzeiteigenschaften erforderlich macht. Dies stellt aus ingenieurtechnischer Sicht eine große Herausforderung dar, nicht zuletzt, weil der eingesetzte Werkstoff immer in Kombination mit den oft komplexen Umgebungsbedingungen betrachtet werden muss. [5–8]

Im realen Anwendungsfall von Kunststoffrohren, das heißt bei Langzeitbelastung unter Innendruck, kann langsames sprödes Risswachstum („*slow crack growth*“- SCG) als kritischer Versagensmechanismus angesehen werden. Dies wurde durch reale Versagensfälle in der Praxis und im Labor unter anderem durch die Autoren Gaube et al. (1985), Ifwarson (1989), Lang et al. (1997) und Pinter (1999) nachgewiesen. [9–12]

Aufgrund hochentwickelter Materialien sowie Prüfmethoden ist es heutzutage möglich, ein Rohr auf eine Lebensdauer von bis zu 100 Jahre auszulegen [5]. Dies geht aus den neuesten durchgeführten Extrapolationsmethoden hervor und kann als wichtigster Wettbewerbsvorteil von Kunststoffrohren gegenüber anderen Werkstoffen angesehen werden [5]. Da die Abschätzung der Lebensdauer sowohl für den Rohrhersteller als auch für den Kunden von größtem Interesse ist, wird den Prüfmethoden zur Lebensdauerabschätzung von allen Seiten viel Aufmerksamkeit geschenkt.

Grundsätzlich gibt es eine Reihe von unterschiedlichen konventionellen Prüfverfahren, welche sowohl an ganzen Rohren oder Rohrabschnitten sowie an Prüfkörpern durchgeführt werden können. Zu den konventionellen Methoden zählen der Full Notch Creep Test (FNCT), Pennsylvania Edge Notch Test (PENT), Notch Pipe Test (NPT) sowie der Zeitstandinnendruckversuch (ZIV), welche aufgrund von Prüfzeiten von bis zu mehr als einem Jahr mit erheblichen Aufwand verbunden sind. Einen guten Kompromiss hinsichtlich der Simulation von langsamem sprödem Risswachstum und der Prüfdauer bietet der Notch Pipe Test, welcher als eine modifizierte Form des Zeitstandinnendruckversuchs angesehen werden kann. Es ist allerdings kein einziger der konventionellen Tests in der Lage, in absehbaren Zeiträumen Informationen über die Langzeiteigenschaften von Kunststoffrohren zu liefern, was auf die hohe Zähigkeit moderner Rohrwerkstoffe zurückzuführen ist. Ein weiterer Nachteil der konventionellen Tests ist die mangelnde Reproduzierbarkeit der Messergebnisse, was einen Vergleich von Messdaten zusätzlich erschwert. [13]

Aus diesen Gründen ist es erforderlich alternative Methoden anzuwenden, da die Ergebnisse aus den konventionellen Tests nur selten befriedigend sind. Auch die ständigen Weiterentwicklungen im Bereich neuer Rohrwerkstoffe verlangen die zeitgleiche Anwendung darauf abgestimmter beschleunigter Prüfmethoden. [14]

Als Ergebnis dieser Weiterentwicklungen ging die zyklische Cracked Round Bar (CRB)- Methode hervor.

Die zyklische CRB- Methode wird bereits erfolgreich an Polyethylen (PE) für Rohranwendungen angewandt und richtet sich im Sinne eines Instruments für die Qualitätssicherung an Rohstoffhersteller, Rohrhersteller und Netzbetreiber. Vor allem diese Bereiche profitieren von der Möglichkeit schon innerhalb weniger Tage feststellen zu können, wie widerstandsfähig ein Material ist. In Annäherung an die Charakterisierung von PE, soll der CRB- Test im Zuge dieser Arbeit an Polybuten (PB) und vernetztem Polyethylen (PEX-a) angewandt werden, welche auf den nachfolgenden Seiten näher beschrieben werden. Beide Werkstoffe kommen in Europa verbreitet für Rohranwendungen im Warmwasserbereich zum Einsatz. [3]

Das Ziel dieser Arbeit ist einen Beitrag zur Ausschöpfung des Potentials von Kunststoffrohren zu leisten, indem die Rohrwerkstoffe einer Analyse unterzogen werden. Dabei soll die Beurteilung der Versagenskurven beider Rohrwerkstoffe bei unterschiedlichen Temperaturen mittels der CRB- Methode im Vordergrund stehen, wobei die Bruchflächen und Rissöffnungsverläufe in die Analyse miteinbezogen werden. Zum besseren Verständnis des Materialverhaltens sind dafür umfassende Basischarakterisierungen notwendig, wodurch in weitere Folge auch ein direkter Vergleich der Eigenschaften von unvernetztem Polyethylen zu vernetztem Polyethylen vollzogen werden soll. Darüber hinaus ist die Bestimmung der Risskinetik von PB auf Basis der Materialnachgiebigkeit mit einer ergänzenden optischen Analyse des Rissverhaltens bei verschiedenen Temperaturen durchzuführen.

2. Theoretischer Teil

Dieses Kapitel beinhaltet die wichtigsten Grundlagen die zur Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit von großer Bedeutung sind. Dadurch ist es möglich einen besseren Überblick über das Thema zu bekommen sowie Zusammenhänge verständlicher zu erfassen.

2.1 Polybuten als Rohrwerkstoff

Polybuten zählt wie Polyethylen zur Familie der Polyolefine. Darunter versteht man teilkristalline Thermoplaste, die sich leicht verarbeiten lassen und darüber hinaus eine rein gesättigter Kohlenwasserstoffstruktur aufweisen. Sie zeichnen sich vor allem durch eine gute chemische Beständigkeit, eine niedrige Dichte sowie durch gute elektrische Isoliereigenschaften aus. [2]

Die Temperaturbeständigkeit von Polybuten ist vor allem auf die hohe molare Masse zurückzuführen. Dies macht sich in seiner guten Zeitstandfestigkeit bei höheren Temperaturen bemerkbar. Ursprünglich wurde Polybuten speziell für Fußbodenheizungen und konventionelle Zentralheizungen entwickelt und kommt immer noch in diesen Bereichen zum Einsatz. Heutzutage werden Polybutenrohre hauptsächlich im Warmwasserbereich eingesetzt und sind bei 10 bar für eine maximale Betriebstemperatur von bis zu 90°C dauerhaft ausgelegt. [15]

Als wichtigen Vorteil von Polybuten gegenüber vernetzten Polyolefinen ist die gute Schweißbarkeit zu erwähnen, welche oft als Entscheidungskriterium zur Auswahl des Werkstoffes herangezogen wird. Da Polybuten beim Erwärmen thermoplastisches Verhalten zeigt, also durch Wärmeeinwirkung erweicht, ist es möglich eine rein stoffschlüssige Verbindung herzustellen. Diese Tatsache kann bei Schweißverfahren, wie dem Heizwendelschweißen oder Heizelementschweißen angewandt werden. Die Schweißbarkeit stellt für den alltäglichen Gebrauch einen entscheidenden Vorteil dar, da eine formschlüssige Verbindung aus sicherheitstechnischen Gründen oft nicht in Betracht gezogen wird. Daher ist es oft nur mittels Schweißverbindungen möglich eine ausreichende Sicherheit zu gewährleisten. Bei Rohrkonstruktionen muss trotzdem stets darauf Wert gelegt werden, mit so wenig Schweißverbindungen wie möglich

auszukommen [16]. Ergänzend können Polybutenrohre mit konventionellen kraftschlüssigen Verbindungen, wie Klemm- oder Pressverbindungen, verbunden werden. Polybuten besitzt außerdem eine sehr geringe thermische Ausdehnung und ist aus diesem Grund gegenüber PEX-a für Anwendungen, welche geringste Ausdehnungen erfordern, zu bevorzugen. [17, 18]

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Typen von Polybuten. Dem Polyisobuten (PIB) und dem in dieser Arbeit verwendeten Polybuten (PB-1). Die Monomere von PB-1 sind linear und isotaktisch angeordnet, wohingegen die Hauptkette in PIB syndiotaktisch aufgebaut ist. Daher wird bei PB-1 aufgrund des molekularen Aufbaus die Ausbildung der Moleküle in Form von Lamellen bei Abkühlung erheblich erleichtert, da aus energetischen Gründen eine Faltung der Fadenmoleküle bevorzugt wird [19]. Dies führt schlussendlich auch zu höheren Kristallinitätsgraden. Die unterschiedlichen Strukturformeln beider Materialien sind in der nachfolgenden Abbildung dargestellt. Zur Vereinfachung wird PB-1 in dieser Arbeit mit PB abgekürzt.

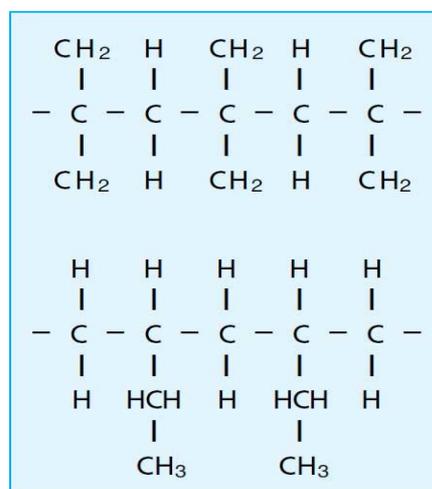


Abb. 2.1: Strukturformeln von Polyisobuten (oben) und Polybuten (unten) [17]

Bei der Kristallisation von PB-1 aus der Schmelze entsteht zuerst eine weiche, tetragonale Kristallform, welche sich in die festere zwillingshexagonale Kristallform umwandelt. Dies stellt eine Besonderheit gegenüber anderen Rohwerkstoffen dar, da die Endprodukte sowohl eine höhere Dichte als auch höhere Schmelzpunkte als die Ausgangsstoffe aufweisen. Bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck kann grundsätzlich von einem Umwandlungszeitraum von ca. einer Woche ausgegangen

werden, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit von der Temperatur, Druck und der Nukleierung abhängt. Da die Umwandlung des Gefüges bei aufgewickelten Rohren auch in diesem Zustand erfolgt, stellt sich der Werkstoff auf den gebogenen Verlauf des Rohrbundes ein, wodurch es bei falscher Verlegung zu unerwünschten Spannungen kommen kann. Aus diesem Grund sollte das Rohr erst nach diesem Zeitraum verlegt werden. [18]

2.2 Vernetztes Polyethylen als Rohrwerkstoff

Der Einsatz von unvernetztem Polyethylen gehört bei der Herstellung von Gas- und Trinkwasserleitungen seit über 40 Jahren zum Stand der Technik. Bei extremen Umgebungsbedingungen stoßen Rohre aus unvernetztem Polyethylen jedoch oft an ihre thermischen Leistungsgrenzen. In solchen Fällen findet deshalb vernetztes Polyethylen (PEX) zunehmend Verwendung. Lineare PE- Makromoleküle können dabei durch chemische Modifikation dreidimensional zu PEX vernetzt werden, wodurch sich durch eine gezielte Beeinflussung des Eigenschaftsprofils technische Vorteile gegenüber unvernetztem Polyethylen ergeben. Grundsätzlich unterscheidet man vier Vernetzungsarten, die alle während der Extrusion angewandt werden: Peroxid- (PEX-a), Silan- (PEX-b), Strahlen- (PEX-c)- und Azo- (PEX-d)- Vernetzung. [18]

Die nach dem Peroxid Verfahren hergestellten Rohre bestehen zunächst aus einem Gemisch von PE-HD oder PE-LD und einem Peroxidanteil von bis zu 2 Prozent. Nach einer Vormischung im Extruder findet durch Zuführen weiterer thermischer Energie ein Vernetzungsprozess bei Temperaturen von 200°C bis 250°C statt, wodurch es zuerst zu einem Zerfall des Peroxids in Peroxidradikale kommt. Diese entfernen in weiterer Folge Wasserstoffatome aus der Polymerkette, welche durch die Radikale ersetzt werden. Durch Kombination dieser Radikale entsteht somit das dreidimensionale Netzwerk [18]. Nach DIN 16892 ist für Rohre aus PEX-a ein Vernetzungsgrad von über 75 % vorgeschrieben. Mit dem Peroxid- Verfahren können allerdings Vernetzungsgrade bis 99,5 % erzielt werden. Der Vernetzungsgrad ist als der Stoffmengenanteil der Monomerbausteine mit Verzweigungsstellen bezogen auf die Gesamtzahl der vorhandenen Monomerbausteine definiert.

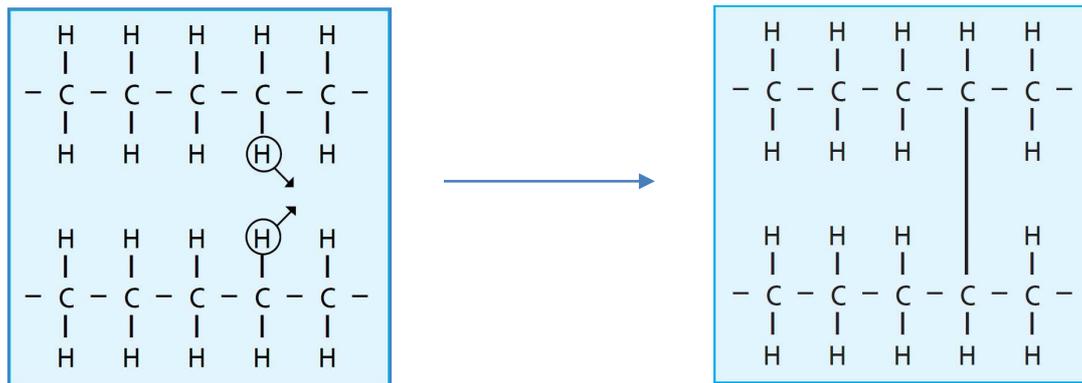


Abb. 2.2: Vernetzung von PE zu PEX-a [17]

Ein weiteres chemisches Vernetzungsverfahren ist die Silanvernetzung, welche durch Beimischen von Silan sowie eines Silan Vernetzungskatalysators und anschließender Heißwasser- Druck- Behandlung erfolgt. Dadurch kommt es zu einer Si- O- Si Brückenbildung und somit zur Ausbildung eines molekularen Netzwerks. [18]

Zu den physikalischen Vernetzungsverfahren zählt die Strahlenvernetzung, welche durch eine geeignete Strahlungsquelle, wie Elektronen oder Gammastrahlung den Werkstoff bei Temperaturen unter dem Kristallitschmelzpunkt durch Abspaltung von Wasserstoff vernetzt. Die Vorteile des Verfahrens sind, dass die Vernetzung im festen Zustand erfolgt sowie es die Möglichkeit bietet bestimmte Bereiche von der Vernetzung auszuschließen. Weiters benötigt dieses Verfahren keine Vernetzungshilfsmittel und bietet den Vorteil die Eindringtiefe der Strahlung zu regulieren, wodurch man das Innere einer Rohrwand unvernetzt lassen kann. Die dazu erforderlichen Anlagen erfordern jedoch einen höheren Kapital- und Energieeinsatz.

Beim vierten Vernetzungsverfahren handelt es sich wieder um ein chemisches Vernetzungsverfahren. Hier erfolgt die Vernetzung nach der Extrusion in einem heißen Salzbad mit Stickstoff durch zuvor zugemischte Azoverbindungen. [18]

Allen vier Verfahren ist gemeinsam, dass als Grundmaterial Polyethylen PE-HD oder PE-LD zur Herstellung verwendet wird. Die durchgeführte Vernetzung ist irreversibel und führt den Kunststoff in einen unschmelzbaren, thermisch hoch belastbaren Zustand über. Da sich die Qualität der Vernetzung für alle Vernetzungsverfahren erheblich unterscheidet, sind die minimalen Vernetzungsgrade für Rohrwerkstoffe

nach DIN 16892 festgelegt und in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Norm ist die Grundnorm für alle vernetzten Polyethylen Rohre für den Warmwasserbereich.

Vernetzungsart	Minimaler Vernetzungsgrad
Peroxidvernetzung	75 %
Silanvernetzung	65%
Strahlvernetzung	60%
Azovernetzung	60%

Tabelle 2.1: Erforderliche Vernetzungsgrade der unterschiedlichen Vernetzungsarten

Im Allgemeinen spricht man bei allen Abwandlungen von PE von sogenannten Modifikationen, welche zu erweiterten Einsatzmöglichkeiten führen. Man unterscheidet zwischen Modifikationen, die während der Polymerisation stattfinden, wie zum Beispiel der gezielte Einbau von Monomeren und Modifikationen nach abgeschlossener Polymerisation, wie es bei Vernetzung, Chlorierung oder Sulfochlorierung der Fall ist. Eine dem PEX-a relativ ähnliche, erwähnenswerte Modifikation von Polyethylen ist PE-RT, welches für höhere Temperaturanwendungen entwickelt wurde. PE-RT ist allerdings nicht vernetzt, sondern lediglich stabilisiert, wobei der wesentliche Unterschied in der maximalen Dauerbetriebstemperatur besteht. PEX-a ist bei 10 bar bis 95°C dauerhaft einsetzbar und PE-RT nur bis 70°C. Dies führt dazu, dass neben den zuvor beschriebenen Polybuten auch vermehrt PE-RT für Fußbodenheizungen zum Einsatz kommt. [4]

Da in dieser Arbeit PEX-a verwendet wird, beziehen sich die nachfolgenden Informationen auch auf diese Werkstofftype. Die Bezeichnung PEX-a für peroxidisch vernetztes Polyethylen ist gemäß ISO 1043-1 und DIN 16892 bzw. DIN 16893 festgelegt. Einsatzgebiete für PEX-a sind Mittel- und Hochspannungskabel-Isolierungen, Rohre für Warmwasser- und Fußbodenheizungen, Formteile für die Elektrotechnik, den Apparatebau und Automobilbau. Nur wenige Materialien kommen für diese Anwendungen in Frage, da meist allerhöchste Ansprüche an die thermische Beständigkeit gestellt werden, welche mit PEX-a erfüllt werden können. Grundsätzlich ist die hohe Wärmeformbeständigkeit und Kälteflexibilität eine der größten Vorteile des Werkstoffs, wobei kurzzeitige Einsatztemperaturen von -100°C bis +110°C möglich sind. Durch die höhere Kälteflexibilität wird die Verlegung bei niedrigen Temperaturen

im Vergleich zu unvernetztem PE deutlich erleichtert, was eine problemlose Verlegung auch bei kälteren Umgebungstemperaturen ermöglicht. Die Möglichkeiten PEX-a zu schweißen sind allerdings begrenzt, da durch die Vernetzung das typische thermoplastische Materialverhalten größtenteils verloren geht. Mittels neuen Verfahren können Rohre mittels Heizwendelschweißmuffen aber durchaus verbunden werden. Konventionell werden PEX-a Rohre durch kraftschlüssige Steckverbindungen verbunden. Eine spezielle Verbindungsmethode besteht darin, das Rohr zu erhitzen und aufzuweiten, wobei ein Verbindungsstück hineingeschoben werden kann und sich das Rohr mit einer gewissen Verzögerung unter Ausbildung eines Kraftschluss zusammenzieht (Memory Effekt). [4, 20]

2.3 Versagensverhalten von Rohrwerkstoffen

Das Versagensverhalten von Rohrwerkstoffen lässt sich in drei unterschiedliche Bereiche unterteilen und in Form einer Zeitstandkurve darstellen. Dies wurde unter anderem durch die Autoren Gaube et al. (1987), Lang et al. (1997), Pinter (1999) und Chung et al. (2004) nachgewiesen [9, 11, 12, 21]. Zur Darstellung der Kurve wird die Vergleichsspannung über die die Versagenszeit in einem doppellogarithmischen Diagramm aufgetragen. Beim klassischen Prüfverfahren, dem Zeitstandinnendruckversuch, erfolgt eine Innendruckbeaufschlagung mittels Wasser, wodurch an der Rohrwand ein dreiachsiger Spannungszustand entsteht. Die Auswertung der Lebensdauer erfolgt nach der SEM Methode (Standard-Extrapolations-Methode) gemäß DIN EN ISO 9080: 2012, durch Messung bei unterschiedlichen Temperaturen. Bei Belastung des Rohres durch hohe Innendrucke, kommt es innerhalb kurzer Zeit zu einem duktilen Versagensbruch, welcher durch den Bereich 1 gekennzeichnet ist. Durch eine Verringerung der Belastung kommt es zu einem quasi spröden Versagensbruch, welcher allerdings erst nach einem längeren Zeitraum eintritt. Dieses Verhalten ist durch den Bereich 2 gekennzeichnet und geht durch eine weitere Belastungsreduktion und sehr langen Prüfzeiten in den Bereich 3 über. Dieser Bereich ist bestimmt durch globale chemische Alterungsvorgänge. In Abbildung 2.3 sind die unterschiedlichen Bereiche einer Zeitstandkurve von PE dargestellt.

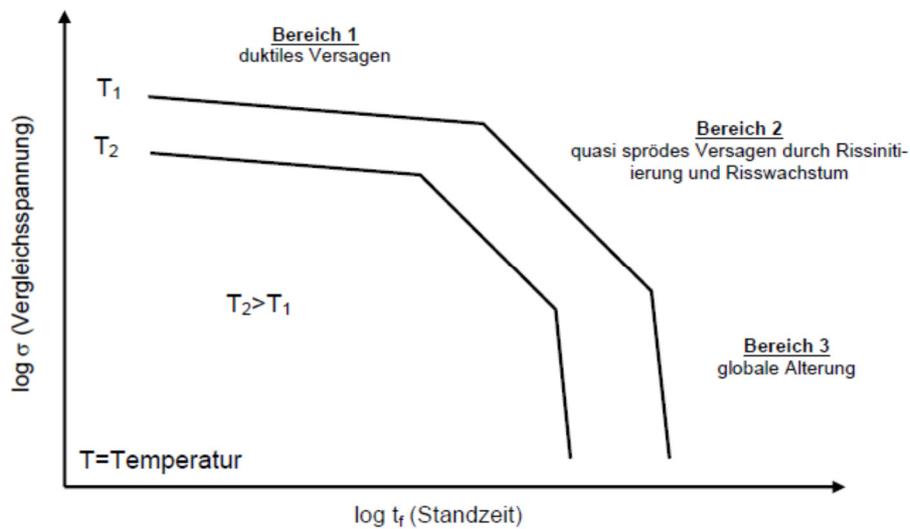


Abb. 2.3: Zeitstandkurven von PE- Rohren [5]

2.3.1 Duktileres Versagensverhalten

Beanspruchungen die zu duktilen Versagensbrüchen führen treten in der Praxis zwar nur in Ausnahmefällen auf, sind aber ein grundlegender Bestandteil von Rohrprüfungen, da zur Gewährleistung einer ausreichenden Sicherheit der gesamte Versagensbereich erfasst werden muss [12]. Die Charakterisierung des duktilen Versagensbereiches, welcher in der Zeitstandkurve durch den Bereich 1 gekennzeichnet ist, kann durch das Aufbringen hoher Belastungen erfolgen. Folglich hat der duktile Versagensbruch auch einen sehr geringen Einfluss auf die Gesamtversagenszeit. Da es sich hierbei nicht um ein Langzeitverhalten handelt, ist die Charakterisierung mit wesentlich geringerem Aufwand und Kosten verbunden.

Als entscheidender Parameter für diesen Bereich kann vor allem die Streckspannung angesehen werden, wobei das Versagen an der kleinsten Wandstärke des Rohres oder an Fehlstellen auftritt. Dies konnte auch durch die Autoren Krishnaswamy (2005) und Zhou et al. (2005) bestätigt werden [22]. Aus morphologischer Sicht kann vor allem der Kristallinitätsgrad als Einflussfaktor auf die Streckspannung genannt werden. So wirkt sich der höhere Kristallinitätsgrad unvernetzter Thermoplaste durch eine Erhöhung des Elastizitätsmoduls, Schubmoduls und der Streckspannung aus. [7]

Sollte jedoch mit hohen Belastung in Form von Punktlasten gerechnet werden, wie es bei grabenlosen oder offenen Verlegungen durch Steine im Erdreich der Fall sein kann, bietet sich als konstruktiven Lösungsvorschlag vermehrt der Einsatz eines zusätzlichen äußeren Schutzmantels oder einer inneren Schutzschicht am Rohr an, um dem duktilen Versagen durch lokale Spannungsüberhöhungen entgegenzuwirken. [6]

2.3.2 Langsames sprödes Risswachstum

Auf den zweiten Bereich der Zeitstandkurve, welcher durch langsames sprödes Risswachstum („Slow crack growth“) als Versagensmechanismus gekennzeichnet ist, wird in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk gelegt. Da reale Rohre oftmals durch den Einfluss von geringen Drücken und unter Langzeitbeanspruchung durch Rissinitiation gefolgt von langsamem sprödem Risswachstum versagen, spielt dieser Versagensmechanismus eine wichtige Rolle für die Lebensdauer realer Rohrleitungen. [3, 12]

Belastet man einen teilkristallinen Kunststoff, kommt es zuerst zu Fließvorgängen in den amorphen Bereichen, wobei auch Umlagerungen in die kristallinen Bereiche stattfinden. Beim SCG- Versagensmechanismus kommt es zuerst zur Bildung sogenannter Craze- Zonen, worunter man kleine plastische Zonen aus hochorientiertem Material versteht, welche eine erhöhte Spannungskonzentration aufweisen [23]. Dies führt an der Spitze der Craze Zone zur Ausbildung von Fibrillen, die aus hochverstreckten Makromolekülen bestehen [4]. Erst durch Versagen der ersten Fibrillen wird letztendlich das Risswachstum eingeleitet. Dies konnte durch die Autoren Lustiger (1986), Pinter (1999), Harcup et al. (2000) und Haager (2006) nachgewiesen werden [12, 13, 13, 24, 25]. Das Versagen ist dabei durch geringe plastische Deformationen gekennzeichnet, wobei darauf hingewiesen wird, dass auch schon beim Übergang von Bereich 1 zu 2 der Zeitstandkurve partiell mit quasi sprödem Verhalten zu rechnen ist.

Zum besseren Verständnis des Versagensvorgangs ist es wichtig festzuhalten, dass Craze- Zonen den Werkstoffbereich entlasten, wodurch sie als mikroskopische Vorstufe eines makroskopischen Risses angesehen werden können. [15]

Crazes können dabei sowohl im inneren von Bauteilen als auch an freien Oberflächen entstehen, wobei jene an der Oberfläche das Eindringen eines Mediums ins Werkstoffinnere ermöglichen. Ihre Gestalt ist demnach kreisförmig bzw. halbkreisförmig begrenzt. Dabei kann es auch zur Bildung sogenannter Seiten Crazes kommen [26]. Die Entstehung von Crazes ist dabei meist auf eine Langzeitbelastung zurückzuführen. Crazes treten demnach nur vereinzelt bei kurzzeitigen hohen Belastungen, wie zum Beispiel Schlagbelastungen auf. [7, 15]

Als Mechanismus der Rissinitiierung können zwei wesentliche Ursachen genannt werden. Zum einem sind Entschlaufungsvorgänge der Molekülketten und zum anderen das Aufbrechen von interlamellaren Tie- Molekülen für die Rissinitierung verantwortlich. Der Mechanismus der Entschlaufung überwiegt im Vergleich zu den Kettenbrüchen bei Polyethylen jedoch meistens [12]. Darüber hinaus spielen Kettenbrüche während der Entschlaufungsprozesse nur eine untergeordnete Rolle [14]. Diese zwei Mechanismen sind für alle Polymere abhängig von der Molekülstruktur, Morphologie und den Umgebungsbedingungen und daher unterschiedlich stark ausgeprägt. Bei unvernetzten Polymeren haben beide Mechanismen einen Anteil am Versagen, wobei Entschlaufungsvorgänge eine starke Temperaturabhängigkeit aufweisen [12]. So wird bei vernetzten Polymeren die Entschlaufung erschwert, wodurch ihr Verhalten weitestgehend temperaturunabhängig ist. [18]

In Abbildung 2.4 ist das Modell eines teilkristallinen Thermoplastes dargestellt. Dabei ordnen sich die Tie- Moleküle in zwei Lamellenpakete ein und bilden zudem interlamellare Verschlaufungen zwischen den amorphen Deckschichten [24]. Unter Tie-Molekülen versteht man Makromoleküle die kristalline Bereiche im erstarrten Polymer über die amorphen Bereiche hinweg verbinden [13]. Sie werden bevorzugt von längeren Molekülen gebildet, da mit zunehmender Länge die Wahrscheinlichkeit steigt, dass die Moleküle in zwei Kristalllamellen gleichzeitig eingebaut werden oder interlamellare Verschlaufungen bilden [24]. Unter Belastung (statisch oder dynamisch) wird somit die Kraft über die Tie- Moleküle (Verbindungsmoleküle) zwischen den Lamellenpaketen übertragen. Das nachfolgende Modell repräsentiert einen unvernetzten teilkristallinen Thermoplasten wie PB oder PE.

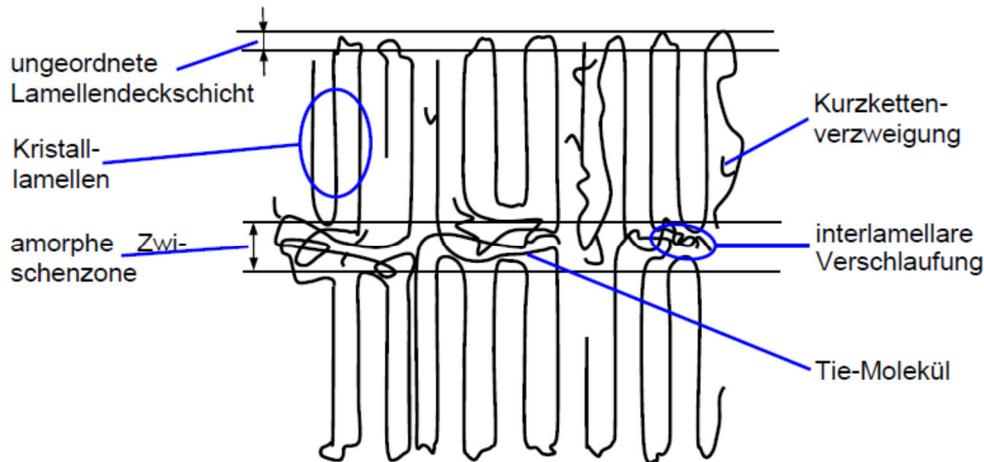


Abb. 2.4: Modell der Teilkristallinität in PE- HD [12, 26]

Höhere Tie- Moleküldichten führen zu einem besseren Zusammenhalt der Lamellenpakete, wodurch eine höhere Zähigkeit und Spannungsrißbeständigkeit auch bei erhöhten Temperaturen erklärt werden kann. Der positive Effekt der Tie- Moleküle auf das Risswachstumsverhalten konnte durch die Autoren Lustiger und Ishikawa (1991), Brown (1992), Egan und Delatycki (1995), Soares et al. (2000) und Pinter und Lang (2004) nachgewiesen werden. [27–31]

Ein weiterer wichtiger Einfluss auf die Rissbeständigkeit ist die Zahl der Kurzkettenverzweigungen, welche Entschlaufungsvorgänge erschweren und somit die Effektivität der Tie- Molekülen gesteigert wird. Darauf haben bereits die Autoren Brown (1992), Egan und Delatyck (1995) und Altstädt (2005) hingewiesen [31–33]. Auch durch den gezielten Einbau von Comonomeren lässt sich die Zahl der entstehenden Kurzkettenverzweigungen erhöhen, was eine Behinderung der Kristallisation zur Folge hat. Dies führt zu dünneren Kristalllamellen, wodurch die Dichte der Tie- Moleküle erhöht wird und es zu einer Verzögerung der Rissausbreitung kommt.

Thermoplastisch vernetzte Kunststoffe weisen zudem chemische Vernetzungspunkte (Hauptvalenzbindungen) zwischen den einzelnen Molekülketten auf und bilden somit ein weitmaschiges dreidimensionales Netzwerk, wodurch sich das Eigenschaftsprofil des Ausgangsmaterials verändert. Die entstandenen Bindungen sind irreversibel, im Vergleich zu nebervalenten Bindungen (Nebervalenzbindungen), welche sich zwischen den Molekülen ausbilden können [7]. Aufgrund der schwächeren chemischen Vernetzung mittels Peroxid im Vergleich zu den physikalischen Methoden,

ist allerdings bei der Herstellung von PEX-a ein höherer Vernetzungsgrad erforderlich. Es ist darüber hinaus wichtig anzumerken, dass PEX-a durch den Vernetzungsprozess seine thermoplastischen Eigenschaften verliert, wodurch ein neuer Werkstoff entstanden ist, welcher oft auch als thermoelastisch bezeichnet werden kann. Er verbindet also die guten Eigenschaften der Thermoplaste mit jenen der Elastomere. In Bezug auf die nachfolgenden CRB- Versuche, wird PEX-a aber nach Norm wie ein thermoplastisches Rohr behandelt.

Als positive Effekte der Vernetzung kann ein besseres Risswachstumsverhalten, eine höhere Wärmeformbeständigkeit sowie eine bessere Lösungsmittelbeständigkeit genannt werden [13]. Der Einfluss des Vernetzungsgrades auf die Materialbeständigkeit ist vielfach Teil von Forschungsthemen. Neueste Erkenntnisse zeigen auf, dass Materialien aus vernetztem Polyethylen auch hervorragende Eigenschaften, sprich ein sehr geringes Quellverhalten, in Öl zeigen. Daher wird der Einsatz von PEX- Rohren als Alternative zu herkömmlichen Metallrohre auch für Ölleitungen immer mehr in Betracht gezogen. [34]

Motiviert dadurch, dass die klassische Bestimmung der Vernetzungsdichte mittels Quellversuchen mit einem erheblichen Mehraufwand verbunden ist und keine Informationen bezüglich der Vernetzungsgeschwindigkeit enthält, beschäftigen sich neueste Prüfmethode mit beschleunigten Methoden zur Bestimmung der Vernetzungsgrade, welche gezielt auf die Erfordernisse der Rohrindustrie abgestimmt sind. [35]

2.3.3 Globale Alterung

Für den Bereich 1 und 2 der Zeitstandkurve sind hauptsächlich mechanische Beanspruchungen als Versagensursache zu nennen. Im Bereich 3 führen jedoch meist alterungsbedingte chemische Veränderungen zu einer Verminderung der Eigenschaften und schließlich zum Bruch. Da Polyolefinrohre erst seit über 40 Jahren eingesetzt werden, sind auch keine Versagensfälle dieser Art unter normalen Bedingungen bekannt. Trotzdem muss auch dieser Versagensbereich in der Werkstoffcharakterisierung berücksichtigt werden, um letztendlich eine ausreichende Sicherheit über den gesamten Versagensbereich zu gewährleisten. Als

Versagensursache für den Bereich 3 ist bei Kunststoffrohren vor allem thermooxidativer Abbau, worunter man einen Polymerkettenabbau durch Wärmeenergie in Anwesenheit von Sauerstoff versteht, verantwortlich. Ab dem Übergang auf Bereich 3 ist dabei mit kleinen Rissen zu rechnen, welche schließlich zum Spödbruch führen. In diesem Bereich reichen schon geringe Belastungen aus, um einen Bruch hervorzurufen. [15]

Um den Bereich 3 zu charakterisieren gibt es eine Vielzahl von thermo- analytische Methoden, wozu die „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC), „Differential Thermal Analysis“ (DTA), die „Thermogravimetric Analysis“ (TGA), die „Thermal Volatilization Analysis“ (TVA) sowie die „Thermal Mechanical Analysis“ (TMA) zählen [15]. Diese Prüfmethode führen zwar zu schnellen, jedoch wenig praxisbezogenen Resultaten.

Für praxisnahe Charakterisierungen hat sich allerdings eine Temperierung in einem Umluftofen, knapp unterhalb des Schmelzpunktes mit einem anschließenden mechanischen Versuch zur Bestimmung der Bruchdehnung, als sehr aussagekräftige Prüfmethode herausgestellt. Darüber hinaus können die ausgelagerten Proben zur Bestimmung der Oxidationsinduktionzeit (OIT) mittels DSC herangezogen werden.

Da sich bei thermoplastischen Kunststoffen bei Erreichen des Endpunktes von Bereich 2, die Materialeigenschaften durch die auftretende Versprödung rasch verändern, wird die Charakterisierung von Bereich 3 durch den steilen, nahezu senkrechten, Abfall erleichtert. Erst bei Verlust der thermooxidativen Stabilität ist ein steiler Abfall zu beobachten. Dies unterscheidet den thermooxidativen Abbau wesentlich vom photooxidativen Abbau bei dem ein flacher Abfall zu Beginn stattfindet [15]. Da der Vorgang der Alterung grundsätzlich bei jeder Temperatur beobachtet wird, ist es erforderlich diesen Prozess mit geeigneten Stabilisatoren entgegenzuwirken.

Die Charakterisierung für den Bereich 3 wird vor allem durch eine Erhöhung der Prüftemperatur, reinen Sauerstoff als Umgebungsmedium sowie erhöhten Druckbedingungen beschleunigt [23]. Die Entwicklung der Prüfmethode erfolgt dabei unter denselben Gesichtspunkten wie bei den Ermüdungsversuchen, wobei ein hoher Praxisbezug sowie eine schnelle Durchführung als Ziel angesehen werden. Der negative Einfluss des Sauerstoffs ist aber nicht nur für die Auslegung des Rohrmaterials zu berücksichtigen. In der täglichen Praxis ist es oft erforderlich, den wasserbedingten Korrosionsbefall durch Oxidation an ungeschützten Stahlteilen, wie

zum Beispiel an Heizkörpern, zu vermeiden. Hier bieten sich als konstruktiven Lösungsvorschlag vermehrt Verbundrohre mit einer Mittelschicht Aluminiumschicht als dauerhaft zuverlässige Diffusionssperre gegen den Sauerstoffeintrag in das Wasser an. [8]

Eine echte Dauerschwingfestigkeit, wie sie bei manchen Metallen auftritt, wäre bei vernetzten thermoplastischen Werkstoffen nur dann möglich, wenn die wechselnde Last auf Dauer auch rein elastisch aufgenommen werden würde. Dies wäre theoretisch zu gewährleisten, wenn selbst im Mikrobereich elastisches Verhalten vorliegt. Dies ist bei Polymeren allerdings nicht der Fall, da irreversible Verstreckungsvorgänge nicht ausgeschlossen werden können. PEX-a ist allerdings wesentlich besser zur Aufnahme zyklischer Belastungen geeignet als PE, da es aufgrund der chemischen Vernetzung seine Struktur besser beibehalten kann.

2.4 Charakterisierung auf Basis der linear-elastischen Bruchmechanik

Eine Möglichkeit zur Beschreibung der Lebensdauer eines Rohres, ist ein Konzept auf Basis der linear-elastischen Bruchmechanik (LEBM). Die wichtigste Kenngröße der LEBM ist der sogenannte Spannungsintensitätsfaktor K_I , welcher die Spannungsverteilung vor der Risspitze materialunabhängig beschreibt. Der Spannungsintensitätsfaktor nach Modus I ist in Gleichung 2.1 definiert. Dabei steht σ für die globale Spannung, a für die Risslänge und Y für einen geometrieabhängigen Korrekturfaktor [36]. In Abbildung 2.5 ist die Beschreibung des Spannungszustandes vor der Risspitze durch den Spannungsintensitätsfaktor dargestellt. Der Spannungswert in yy -Richtung lässt sich durch Gleichung 2.2 berechnen.

$$K_I = \sigma \sqrt{a} Y \quad \text{Gl. 2.1}$$

$$\sigma_{yy} \sim \frac{K_I}{\sqrt{r}} \quad \text{Gl. 2.2}$$

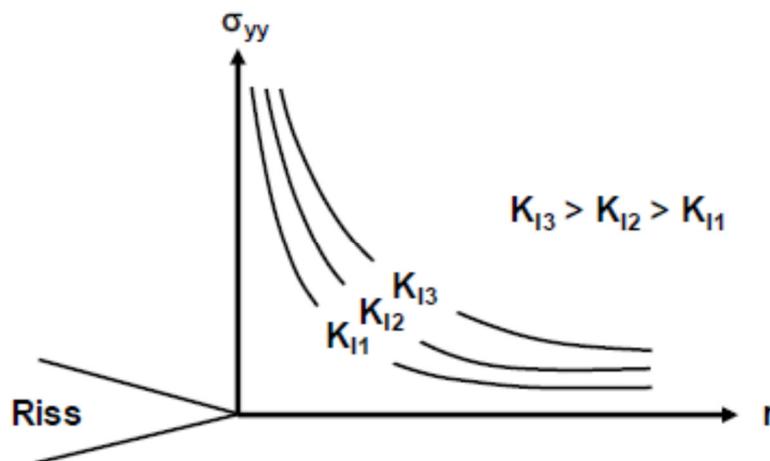


Abb. 2.5: Beschreibung des Spannungszustandes vor der Rissspitze durch den Spannungsintensitätsfaktor [37]

Der Spannungsintensitätsfaktor K wird als Beanspruchungsgröße der LEBM angesehen. Die LEBM unterscheidet sich von anderen bruchmechanischen Konzepten dahingehend, dass die plastische Zone vor der Rissspitze sehr klein sein muss, sowie die Belastungssituation des Materials linear-elastisches Verhalten aufzuweisen hat. Kritisch betrachtet kann die LEBM bei Kunststoffen in Frage gestellt werden, da bei Kunststoffen aufgrund der Viskoelastizität gesonderte Verhältnisse vorliegen. Daher ist für die Anwendung der LEBM zu berücksichtigen, dass lineare Viskoelastizität demnach nur bei sehr geringen Beanspruchungen vorhanden ist, wodurch außerhalb der plastischen Zone mit nicht-linear-viskoelastischem Verhalten gerechnet werden muss. Unter Berücksichtigung der Grenzen, dass sich nichtlinear-viskoelastische Deformationen auf die unmittelbare Umgebung der Rissspitze beschränken und die vor der Rissspitze gebildeten plastischen Zonen klein im Vergleich zu den wichtigen geometrischen Abmessungen bleiben, ist die LEBM jedoch zulässig und der Spannungsintensitätsfaktor kann zur Charakterisierung herangezogen werden. Sind diese Voraussetzungen allerdings nicht gegeben, muss ein anderes bruchmechanisches Konzept, wie zum Beispiel das Konzept der elastisch-plastischen Bruchmechanik (EPBM) in Betracht gezogen werden. [37]

Der Belastungsmodus des Spannungsintensitätsfaktors wird dabei durch einen Index von K wiedergegeben, wobei zwischen drei verschiedenen Belastungsmodi unterschieden wird. Dabei steht Modus I für eine reine Zugbelastung, Modus II für eine Scherbelastung in der Rissebene und Modus III für eine Scherbelastung aus der Rissebene. In realen Anwendungen tritt oft eine Überlagerung der drei Modi auf, wobei in der Regel Modus I der Bedeutendste ist [36]. In Abbildung 2.6 sind die drei verschiedenen Belastungsmodi dargestellt.

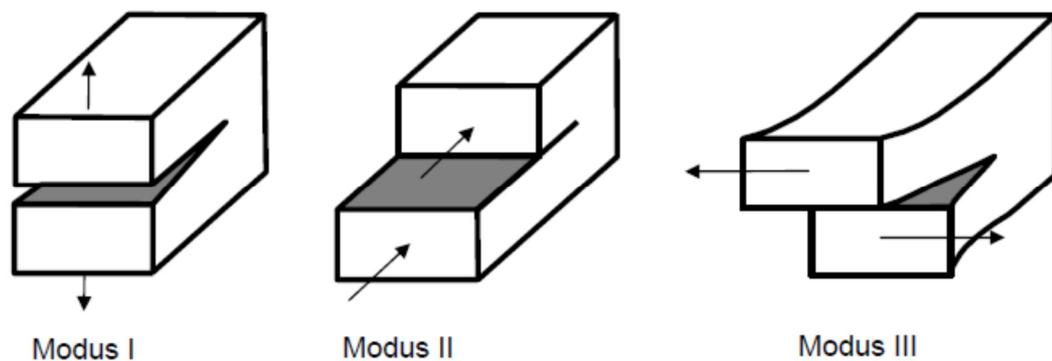


Abb. 2.6: Darstellung der verschiedenen Belastungsmodi [37]

Der Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} , bei dem es schließlich zum instabilen Rissfortschritt im Bauteil kommt, bezeichnet man als kritischen Spannungsintensitätsfaktor.

Bei rein statischen Belastung werden die Fibrillen in der Craze- Zone ausschließlich auf Zug belastet. Durch zyklische Belastung wird der Werkstoff allerdings mehrfach be- und entlastet, wodurch gesonderte Verhältnisse vorliegen, die ein schnelleres Materialversagen zur Folge haben. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sowohl eine Zugbelastung in der Belastungsphase als auch eine Druckbelastung in der Entlastungsphase im Werkstoff vorherrscht. Die Folge des Ausknickens der Fibrillen in der Entlastungsphase bewirkt eine zusätzliche Schädigung in der Craze- Zone [7]. Dadurch ist es möglich, dass bei Beanspruchung schon Spannungen unterhalb der Streckgrenze zum Bauteilversagen führen können.

Da sich innere Fehler in Polymerwerkstoffen sehr viel kritischer auf das Langzeitverhalten auswirken als bei Metallen, ist deren Bedeutung viel Aufmerksamkeit zu schenken [38]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass innere Fehler bei Kunststoffrohren als Bruchausgangsstelle angesehen werden können. Grundsätzlich kann man die verarbeitungsbedingten Werkstofffehler in Hohlräume (Lunker, Blasen, Poren, Einfallstellen), Fremdeinschlüsse und Inhomogenität unterteilen. Andererseits können auch herstellungsbedingte Fehler eine Rolle spielen, welche sich negativ auf die Oberfläche auswirken können.

2.5 Lebensdauer- Abschätzung auf Basis von Rissskinetikkurven

Mittels einer Rissskinetikkurve ist es möglich die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Risses zu beschreiben. In Abbildung 2.7 ist eine Rissskinetikkurve schematisch dargestellt, welche durch drei Regionen gekennzeichnet ist, in denen es zu einem unterschiedlichen Rissausbreitungsverhalten kommt. Derartige Kurven können sowohl unter statischer, als auch dynamischer Belastung aufgenommen werden.

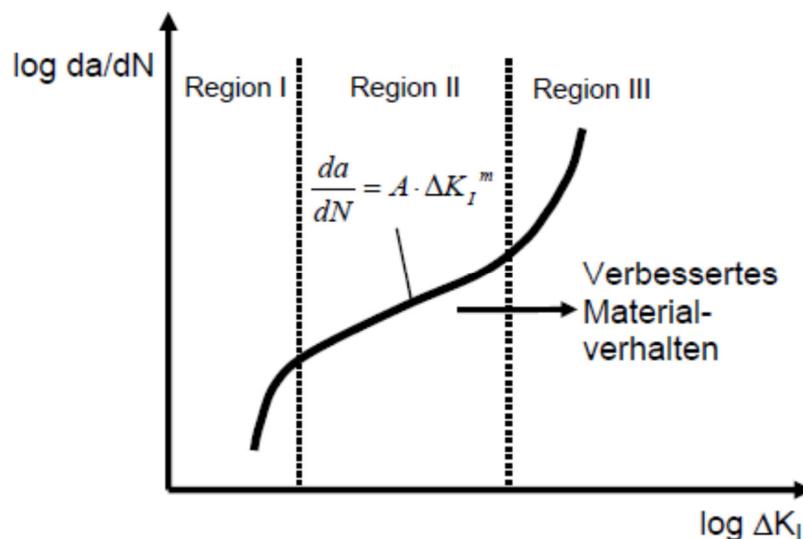


Abb. 2.7: Schematische Darstellung einer Rissskinetikkurve [39]

In Region I kommt es mit einer Abnahme von ΔK_I auch zu einer raschen Abnahme der Risswachstumsgeschwindigkeit. Beim Erreichen des Schwellwertes ΔK_{th}

(„*threshold*“) ist demnach keine Rissausbreitung mehr möglich. In Region III ist das Gegenteil zu beobachten. Hier kommt es mit wachsendem ΔK_I zu einem Anstieg der Risswachstumsgeschwindigkeit, wobei es bei der Erreichung der kritischen Risszähigkeit ΔK_{IC} zu einem schlagartigen Materialversagen kommt. Nur in der Mitte, in Region II ist ein stabiles Risswachstum zu beobachten, welches durch die Rissfortschritungsgleichung von Paris und Erdogan beschrieben werden kann. Sie ist durch einen linearen Zusammenhang der Risswachstumsgeschwindigkeit und ΔK_I in einem doppelt logarithmischen Diagramm gekennzeichnet, wobei der Rissfortschritt unter ständigem Energieverbrauch erfolgt. [39]

Zusammenfassend kann somit je nach Ausbreitungsgeschwindigkeit zwischen dem stabilen Risswachstum und dem instabilen Risswachstum unterschieden werden. Eine Verbesserung des Materialverhaltens in Form einer geringeren Rissausbreitung ist durch eine Verschiebung der Risskinetikkurve nach rechts bzw. nach unten zu beobachten. [39]

Das Konzept der linear- elastischen Bruchmechanik und stabilen Rissausbreitung bietet die Möglichkeit, einer Lebensdauerberechnung, indem davon ausgegangen wird, dass sich die Gesamtversagenszeit (t_{GES}) aus der Rissinitiationszeit (t_{INI}) und der Rissausbreitungszeit (t_{SCG}) zusammensetzt. Um die Lebensdauer zu berechnen muss dafür die Rissfortschritungsgleichung integriert und auf das reale Bauteil übertragen werden. Die Rissfortschrittsgleichung ist in Gleichung 2.4 und die Formel der Gesamtlebensdauer in Gleichung 2.5 definiert. Die Risskinetik wird dabei meist mittels Compact Tension (CT) oder CRB- Prüfkörper charakterisiert.

$$t_{SCG} = \frac{1}{A} \int_{a_{INI}}^{a_f} \frac{1}{K^m} da \quad \text{Gl. 2.4}$$

$$t_{GES} \sim t_{INI} + t_{SCG} \quad \text{Gl. 2.5}$$

Die sehr langen Prüfzeiten zur Bestimmung von Risskinetikkurven unter realen statischen Anwendungsbedingungen können mittels zyklischen Belastungen an geeigneten Prüfkörpern, wie es bei der CRB- Methode der Fall ist, umgangen werden.

Dazu ist es erforderlich mehrere Rissskinetikkurven bei verschiedenen R- Verhältnissen aufzunehmen und auf den realen statischen Belastungsfall R= 1 zu extrapolieren. Das Vorgehen dieses Extrapolationskonzepts ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, die Charakterisierung einer Materialklasse nur über ein bestimmtes R- Verhältnis durchzuführen. In dieser Arbeit erfolgt die Charakterisierung mit R= 0,1.

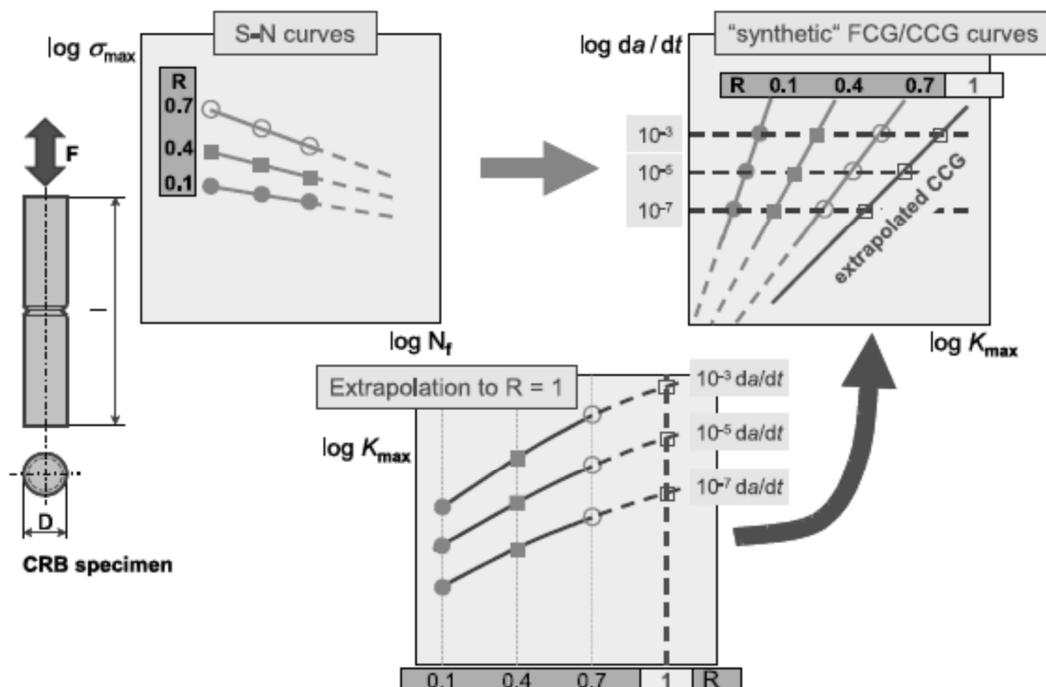


Abb 2.8: Extrapolationskonzept für den statischen Fall [40]

Die Bestimmung der Rissskinetik kann mit dem Konzept der Nachgiebigkeit erfolgen. Dieses ist für verschieden Prüfkörpergeometrien gültig und in allgemeiner Form in Gleichung 2.3 definiert, wobei COD für die Rissöffnung und F für die Kraft steht. Das Konzept behält dabei seine Gültigkeit, so lange auch die Voraussetzungen der LEBM erfüllt werden.

$$C = \frac{COD}{F} \qquad \text{Gl. 2.6}$$

Durch das Auftragen von ermittelten Nachgiebigkeitswerten bei bekannter Risslänge, ist es möglich eine Nachgiebigkeitskalibrierkurve zu erstellen. In Abbildung 2.9 ist eine exemplarische Nachgiebigkeitskalibrierkurve mit zugehörigen Prüfkörperquerschnitten dargestellt, wie sie auch bei der CRB- Methode zustande kommt. Mit Hilfe dieser Kalibrierkurve ist es möglich auf Basis der Prüfkörpernachgiebigkeit auf die aktuelle Risslänge im Versuch zu schließen. Dadurch kann eine kontinuierliche Risslängenaufzeichnung für Prüfkörper erhalten werden, bei denen eine direkte Risslängenmessung nicht möglich ist. (CRB- Prüfkörper)

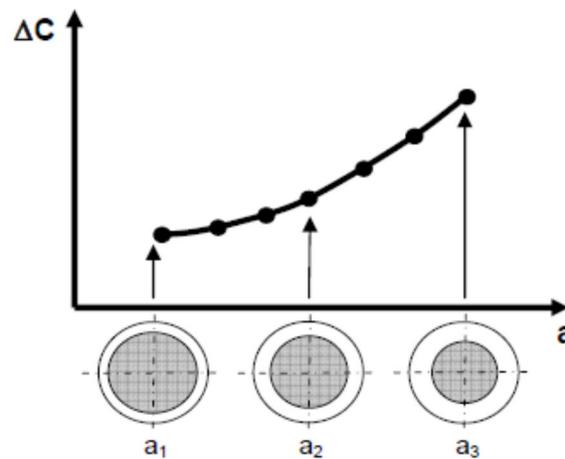


Abb. 2.9: Schematische Darstellung der Nachgiebigkeitskalibrierkurve [26]

2.6 Cracked Round Bar- Methode

Die Aufnahme der Versagenskurven erfolgt in dieser Arbeit mit dem zyklischen CRB-Test, welcher in Zusammenarbeit des Lehrstuhles für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe (Leoben, A) an der Montanuniversität Leoben (Leoben, A) und der Polymer Competence Center Leoben GmbH (Leoben, A) in den letzten Jahren entwickelt wurde. Beim CRB- Test wird ein beidseitig eingespannter, in der Mitte umlaufend gekerbter, runder Prüfkörper einer wechselnden Belastung ausgesetzt, wodurch die Tendenz zu quasisprödem Risswachstum erhöht wird. Dabei kann es zu exzentrischem Risswachstum kommen, welches mittels drei gleichmäßig angeordneten Extensio metern am CRB- Prüfkörper detektiert wird. Auf Basis der gewonnenen Extensio meterdaten erfolgt die Auswertung hinsichtlich der Zyklenzahl

bei Rissinitiierung und der Erfassung des Verlaufs des Rissfortschritts bis hin zum Bruch.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass es auch eine Anwendung der CRB-Methode für einen statischen Belastungsfall gibt, welche von Mitev (2007) entwickelt wurde. Da bei der zyklischen CRB-Methode jedoch kein statischer Belastungsfall vorliegt, ist hier die Bezeichnung Versagenskurve anstatt von Zeitstandkurve geeigneter.

Um Versagen von Kunststoffrohren in der Praxis zu vermeiden, ist es erforderlich, den Widerstand gegen langsames sprödes Risswachstum im Labor durch beschleunigte, aber möglichst reale Versuche, zu simulieren. Dieser gemessene Widerstand gegen langsames sprödes Risswachstum, sprich die Position der Kurve des quasi spröden Versagens in der Versagenskurve (Bereich 2), kann als Langzeiteigenschaft angesehen werden und dient sowohl zum Vergleich als auch zum Ranking von unterschiedlichen Rohrwerkstoffen [5, 13, 41]. Um ein Material in diesem Bereich zum Versagen zu bringen, bedarf es jedoch der Kenntnisse über die Wahl der erforderlichen Innendruckbelastung bzw. Prüfkraft, welche aus anderen Versuchen derselben Materialklasse oder durch etwaige Vorversuche abgeschätzt werden muss.

Durch die Ermüdungsbelastung kommt es zu einer erheblichen Reduktion der Versagenszeit, was den Test für zukünftige wissenschaftliche und industrielle Charakterisierungen sehr interessant macht. Hier ist die CRB-Methode am Puls der Zeit und kann mit raschen und zuverlässigen Ergebnissen überzeugen. Die konventionellen Methoden können aber weiterhin als Ergänzung angesehen werden, da sie zum Beispiel die Möglichkeit bieten, auch andere Versagensmechanismen zu simulieren. Ein Vergleich der CRB-Ergebnisse mit Ergebnissen aus konventionellen Versuchen ist durchaus möglich, sollte aber aufgrund der unterschiedlichen Versagensmechanismen äußerst kritisch betrachtet werden.

Die Untersuchung der Risskinetik erfolgt bei der zyklischen CRB-Methode indirekt auf Basis der Materialnachgiebigkeit. Aufgrund des Mehraufwandes bei der Bestimmung der Risskinetik, kann dieser Punkt als Nachteil der Methode betrachtet werden. Um Aussagen über das chemische Langzeitverhalten von Rohrwerkstoffen treffen zu können, kann auch eine mediale Beanspruchung des CRB-Prüfkörpers in Betracht gezogen werden.

Die zyklische CRB- Methode ist für PE bereits nach ISO 18489 genormt. Eine Versagenskurve von einem Polyethylen (PE- 80) ist hierfür in Abbildung 2.10 dargestellt. Die Grenze zwischen sprödem und duktilem Versagen liegt bei den angeführten Prüfparametern typischerweise bei einem Wert von $\Delta K_I = 0,8 \text{ MPam}^{0,5}$. In Abbildung 2.11 sind zudem typische Versagensbilder zugehöriger duktiler und spröder Bruchflächen abgebildet.

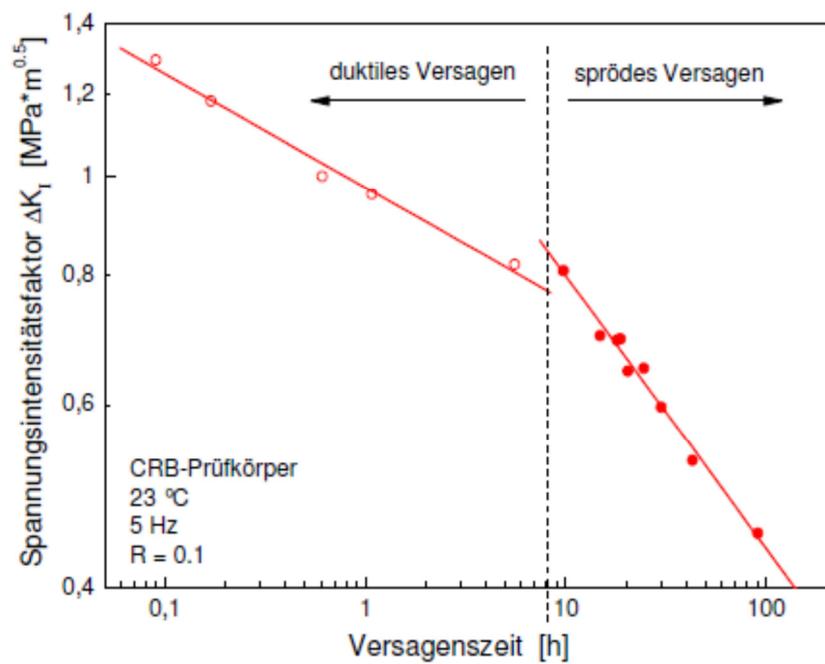


Abb. 2.10: Versagenskurve von Polyethylen [40]

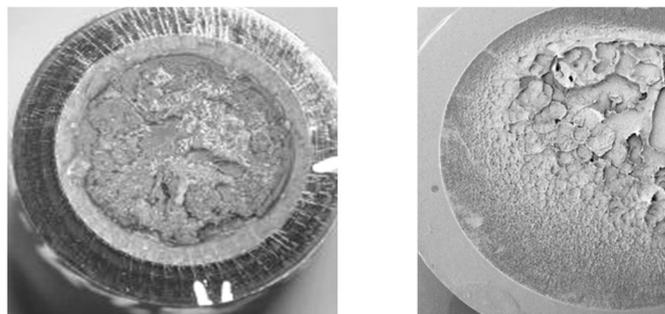


Abb. 2.11: Duktile Bruchfläche (links) und quasi spröde Bruchfläche (rechts)

3. Experimenteller Teil

In diesem Kapitel wird der Weg von der Prüfkörperherstellung bis hin zur Versuchsdurchführung und der anschließenden Versuchsauswertung für die jeweiligen Prüfmethoden beschrieben. Dabei wird auch die Theorie hinter den Prüfmethoden kurz erläutert, wobei der Fokus der Arbeit klar auf der CRB- Methode liegt. Es beinhaltet zudem grundlegende Informationen zu den verwendeten Werkstoffen, den Prüfgeräten sowie den dazugehörigen Prüfparametern.

3.1 Verwendete Werkstoffe

3.1.1 Polybuten

Für die Durchführung der Versuche wurde ein Polybuten der Firma Lyondell Basell (Rotterdam, NL) mit der Bezeichnung „PB 4235- 1 ivory“ verwendet. Das Material stand in Granulatform zur Verfügung, woraus in weiter Folge von der Firma AGRU Kunststofftechnik GmbH (Bad Hall, A) Pressplatten der Größe 300 x 300 x 15 mm hergestellt wurden.

3.1.2 Vernetztes Polyethylen

Als zweites Material wurde ein vernetztes Polyethylen (PEX-a) unbekannter Type der Firma Borealis (Linz, A) verwendet, wobei es direkt als fertiges Rohr von der Firma Rehau (Rehau, D) zur Verfügung gestellt wurde.

3.2 Verwendete Prüfmethoden

3.2.1 Dynamisch- Mechanische Analyse

Zur Herstellung der DMA- Prüfkörper wurden aus der Pressplatte bzw. dem fertigen Rohr Teilstücke mit einer Breite von 1 cm mittels einer Tischkreissäge herausgeschnitten und anschließend auf eine Breite von 4 mm zugeschnitten. Die Prüfkörpertiefe von 1 mm wurde an der Trennsäge „Diadisc 5200“ der Firma Mutronic (Rieden am Forggensee, D) erzeugt. Der fertige Prüfkörper erhielt dadurch die Abmessungen 30 x 4 x 1 mm. Um eine optimal glatte Oberfläche zu erzeugen wurde der Prüfkörper zudem auf beiden Seiten poliert. Die verwendeten Schleifpapiere hatten eine Körnung von 800 und 1000. Im konkreten Fall wurde die Probe einer Heizrate von 2 K/min ausgesetzt und im Zugmodus mit einer Frequenz von 1 Hz belastet. Da im realen Anwendungsfall kurzzeitig oft mit sehr hohen Temperaturen zu rechnen ist, erscheint ein erweitertes Temperaturfenster auf bis zu 150°C als sinnvoll. Das primäre Ziel der DMA- Messungen war, das Materialverhalten, sprich die Veränderungen von Speichermodul und mechanischen Verlustfaktor in Abhängigkeit von Temperatur zu erfassen und darzustellen. Der Versuch wurde mit dem DMA Messgerät „DMA/SDTA861e“ der Firma Mettler Toledo (Schwarzenbach, CH) durchgeführt.

Das Messprinzip beruht darauf, dass der DMA- Prüfkörper in Abhängigkeit von der Temperatur einer sinusförmigen, sich zeitlich ändernden, mechanischen Belastung (Erregersignal) ausgesetzt wird, wobei dabei das viskoelastische Materialverhalten (Antwortsignal) mittels einer Kraftmessdose erfasst wird. Für die Auswertung mittels der nachfolgenden Formeln, ist es eine Voraussetzung, die Probe ausschließlich innerhalb des linear- viskoelastischen Bereichs zu belasten. Die Verzögerung zwischen Belastung und Verformung lässt sich durch die Phasenverschiebung beschreiben, welche sich zwischen 0° und 90° beläuft. Die Verformung erfolgt dabei mit der gleichen Periode. Das heißt ihre Periodendauern stimmen zwar überein, die Zeitpunkte ihrer Nulldurchgänge aber nicht. Aus den nachfolgenden Gleichungen kann der mechanische Verlustfaktor $\tan\delta$ (Gl. 3.1) sowie der komplexe Modul E^* (Gl. 3.2-3.3) berechnet werden, welche sich jeweils aus Speichermodul E' (Realteil) und Verlustmodul E'' (Imaginärteil) zusammensetzen. Der Speichermodul stellt dabei jenen Anteil dar, der zu einer Energiespeicherung im Material führt, und wiedergewonnen werden kann. Der Anteil des Verlustmoduls wird in Wärme

umgewandelt und kann nicht zurückgewonnen werden. Erst durch die Verwendung von diesen zwei Moduli, welche sich auch in einer komplexen Zahlenebene darstellen lassen, sind die viskoelastischen Eigenschaften von Kunststoffen eindeutig bestimmbar [23]. Je größer der Phasenwinkel bzw. der mechanische Verlustfaktor, desto ausgeprägter ist die Dämpfung der Schwingung. Das heißt, dass eine rein elastische Probe verlustfrei schwingt, wobei eine rein viskose Probe die gesamte Anregungsenergie in Wärme umwandelt [23].

Aus Gleichung 3.4 wird die molare Masse zwischen den Vernetzungspunkten M_c berechnet. Dabei steht ν für die Vernetzungsdichte, E für den Elastizitätsmodul, R für die allgemeine Gaskonstante und T für die Temperatur. Die Formel basiert auf der Theorie der Gummielastizität und besitzt ausschließlich im gummielastischen Plateau ihre Gültigkeit.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Gl. 3.1}$$

$$E^* = E' + i^* E'' \quad \text{mit } i = \sqrt{-1} \quad (\text{imaginäre Einheit}) \quad \text{Gl. 3.2}$$

$$|E^*| = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2} \quad \text{Gl. 3.3}$$

$$M_c = \frac{3\nu}{E^*R^*T} \quad \text{Gl. 3.4}$$

3.2.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Dieser Versuch diente zur Bestimmung der Kristallinitätsgrade und wurde mit dem DSC Messgerät „DSC822“ der Firma Mettler Toledo nach dem klassischen dynamischen Wärmestrom Differenzkalorimetrie (DWDK) - Modus, welches allgemein auch als „Differential Scanning Calorimetry“ (DSC) bezeichnet wird, durchgeführt. Hierfür wurden Probekörper mit einem Mehrzweckmesser aus der Pressplatte bzw. dem Rohr an verschiedenen Messpositionen herausgeschnitten und anschließend mit einer Pinzette in den Aluminiumtiegel des Typs „Me- 26763“ mit einem Fassungsvermögen von 40 µl eingewogen, wobei ein leerer Tiegel als Referenz diente. Die Tiegel wurden abschließend durch Zuhilfenahme eines Tiegelschließapparats mit einem Deckel verschlossen, welcher zwei Mal mittels einer Nadel mit Löchern versehen wurde. Als Laborwaage diente dabei das Modell „Secura“ der Firma Sartorius (Göttingen, D). Die Kalibrierung erfolgte mit Indium und Zink. Als Spülgas wurde Stickstoff verwendet. Die Messungen wurden mit einer Heizrate von 10 K/min in einem Messbereich von 25°C bis 155°C für zwei Aufheizvorgänge durchgeführt. Vor Beginn des Aufheizens und bei Erreichen der Endtemperatur, wurde der Temperaturwert jeweils für 5 Minuten gehalten.

Die Berechnung der Kristallisationsgrade erfolgte nach Gleichung 3.5, wobei ΔH die Schmelzenthalpie der Probe und $\Delta H_{100\%}$ die Enthalpie eines theoretisch 100% kristallinen Polymers darstellt. Im konkreten Fall wurde für Polybuten ein Wert von $\Delta H = 125 \text{ J/g}$ und für das vernetzte Polyethylen ein Wert von $\Delta H = 293 \text{ J/g}$ verwendet [7]. Die Bestimmung der Kristallisationsgrade erfolgte aus dem Mittelwert von jeweils 3 Proben pro Messposition.

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \quad \text{Gl. 3.5}$$

Der Wert der Schmelzenthalpie lässt sich, unter Berücksichtigung von identen Integrationsgrenzen, aus der Fläche des Schmelzpeaks berechnen. Die Werte der Enthalpien der theoretisch 100% kristallinen Polymere entsprechen den Differenzen der Enthalpiekurven der rein amorphen und der rein kristallinen Materialien. Sie werden experimentell durch Strukturdaten der Kristallite aus

Röntgenbeugungsexperimenten bestimmt und wurden aus diesem Grund aus der Literatur entnommen [16]. Grundsätzlich ist $\Delta H_{100\%}$ eine Funktion der Temperatur, kann aufgrund der geringen Temperaturabhängigkeit im Schmelzbereich aber als konstant angenommen werden. Des Weiteren kommen eventuelle Strukturänderungen während der Messungen als Einflussfaktoren hinzu. So können exotherme Peaks auf Nachkristallisation zurückzuführen sein und müssen in die Auswertung des Schmelzpeaks miteinbezogen werden. Der von der Probe aufgenommene (endotherme) oder abgegebene (exotherme) Wärmestrom wird in einem Diagramm über die Temperatur dargestellt. Die Darstellung der Schmelzkurve beinhaltet außerdem Informationen über die Größenverteilung der im Material vorhandenen Kristallite. In Abbildung 3.1 ist eine Schmelzkurve exemplarisch dargestellt, wobei ersichtlich ist, dass die Kristalle mit zunehmenden Lamellendicken bei höheren Temperaturen aufschmelzen. [7, 23]

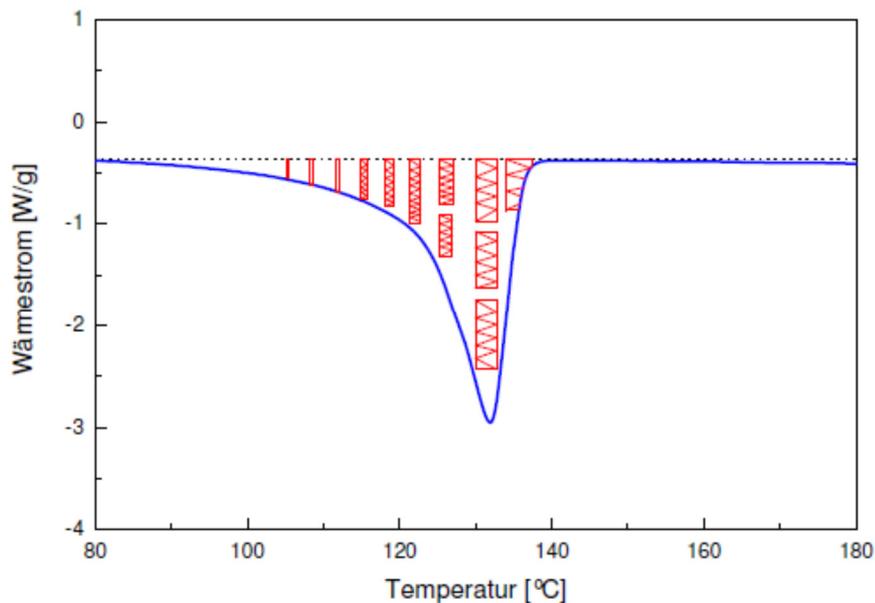


Abb. 3.1: Darstellung einer Schmelzkurve eines teilkristallinen Polymers mit Lamellendickenverteilung [42]

3.2.3 Dichteversuch

Die Dichtemessungen erfolgten mit dem Auftriebsverfahren nach DIN 53 479. Mittels der Tischkreissäge sowie der Präzisionssäge wurde aus den Materialien jeweils 5 Probekörper mit den Abmessungen 8 x 8 x 3 mm herausgeschnitten. Damit sich keine Luftbläschen an der Probenoberfläche bilden, wurde deshalb schon bei der Prüfkörperherstellung auf eine möglichst glatte Oberfläche geachtet. Als Analysewaage diente das Modell „AG 204“ der Firma Mettler Toledo (Schwarzenbach, CH).

Die Berechnung der Dichte der Probekörper erfolgte gemäß der Gleichung 3.6 nach Archimedes, wobei A das Gewicht in der Luft, B das Gewicht in Wasser und ρ_0 die Dichte des Wassers bezeichnet. [43]

$$\rho = \frac{A}{A - B} \rho_0 \quad \text{Gl. 3.6}$$

3.2.4 Quellversuch

Zur Durchführung des Quellversuchs wurden dieselben Prüfkörper wie für die DMA-Messungen verwendet. Für den Versuch wurden Prüfkörper von drei Rohrschichten in Ethanol befüllte Behälter gelegt und anschließend für exakt 24 Stunden in ein Wasserbad mit einer Temperatur von 120°C gestellt. Abschließend erfolgte eine weitere Temperierung von 24 Stunden in einem Ofen bei einer Temperatur von 80°C. Die errechneten Werte wurden dabei als Mittelwert von jeweils 4 Proben pro Messposition bestimmt.

Durch die nachfolgenden Gleichungen (Gl. 3.7- 3.11) lassen sich der Schwellgrad q_s , die Vernetzungsdichte ν , die molare Masse zwischen den Vernetzungspunkten M_c , die monomeren Einheiten zwischen den Vernetzungspunkten u sowie der Quellgrad G berechnen. Dabei bezeichnet W_s das Gewicht der Prüfkörper vor dem Versuch, W_g bezeichnet das Gewicht nach dem Ethanolbad und W_d bezeichnet das Gewicht der

getrockneten Proben nach der Ofentemperierung, K steht für einen Materialparameter von 1,07, χ steht für einen Parameter von 0,49 und ρ bezeichnet die Dichte einer PE Einheit. Der Schwellgrad wurde nach ASTM D 2765- 01 und die Vernetzungsdichte nach ASTM F 2214-2 bestimmt. [44]

Unter der Vernetzungsdichte versteht man die Anzahl der Netzbögen, welche in mol pro Volumeneinheit angegeben wird. Zur Beschreibung eines Vernetzungszustandes ist es auch üblich nur die molare Masse zwischen den Vernetzungspunkten anzugeben, welche über die Dichte des Polymers mit der Vernetzungsdichte verbunden ist. Die Vernetzungsdichte ist allerdings streng vom Vernetzungsgrad zu unterscheiden, welcher als Stoffmengenanteil der Monomerbausteine mit Verzweigungsstellen bezogen auf die Gesamtzahl der vorhandenen Monomerbausteine definiert ist [45]. Der Anteil der Moleküle, welche unlöslich sind, wird als Gelgehalt bezeichnet.

$$q_s = 1 + \frac{W_g - W_d}{W_o - (1-f) W_s} K + 1 \quad \text{Gl. 3.7}$$

$$v = \frac{\ln(1 - q_s^{-1}) + q_s^{-1} + \chi q_s^{-2}}{(q_s^{-\frac{1}{3}} - q_s^{-\frac{1}{2}})} \quad \text{Gl. 3.8}$$

$$M_c = \frac{\rho}{v} \quad \text{Gl. 3.9}$$

$$u = \frac{M_c}{M_{PE}} \quad \text{Gl. 3.10}$$

$$G = \frac{W_s}{W_d} \quad \text{Gl. 3.11}$$

3.2.5 Lichtmikroskop

Im Anschluss an die CRB- Prüfungen wurde mittels des Lichtmikroskops „BX51“ der Firma Olympus (Tokio, JPN) bei zehnfacher Vergrößerung Bilder der entstandenen Bruchoberflächen der getesteten Prüfkörper erstellt sowie die wahren Anrisslängen zur Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors ermittelt. Die Vermessung erfolgte über die Software analySIS 3.2 der Firma Soft Imaging Systems GmbH (Münster, D).

3.2.6 Polarisationsmikroskop

Zur optischen Untersuchung des Rissverhaltens von PB wurden die CRB- Versuche nach unterschiedlichen Zykluszahlen gestoppt. Mittels eines Mikrotoms wurden von den CRB- Prüfkörpern Dünnschnitte mit einer Dicke von 25 μm gefertigt und anschließend mittels des Polarisationsmikroskops „BX51“ der Firma Olympus (Tokio, JPN) ein Bild erstellt. Der Unterschied zum Lichtmikroskop besteht darin, dass polarisierendes Licht zur Abbildung verwendet wird. Dieser Arbeitsschritt ermöglichte es, die Morphologie von PB näher zu untersuchen.

3.2.7 Rasterelektronenmikroskop

Zur genaueren Untersuchung der Versagensmechanismen mechanisch versagter Prüfkörper wurden die Bruchflächen mittel einem Rasterelektronenmikroskop betrachtet. Dabei handelte es sich um das Modell „VEGA 2SB“ der Firma Tescan (Brno- Kohoutovice, CZ).

Um eine leitfähige Oberfläche auf der Bruchfläche aufzubringen, erfolgte ein Besputterungsvorgang mit Gold in Vakuum. Der anschließend vom Rasterelektronenmikroskop erzeugte Elektronenstrahl hatte eine Primärstrahlspannung von 5 kV.

3.2.8 Cracked Round Bar- Methode

Herstellung des CRB- Prüfkörpers

Die benötigten CRB- Prüfkörpern wurden aus Pressplatten aus Polybuten sowie aus einem Rohr aus vernetztem Polyethylen entnommen. Anschließend erfolgte auf der Drehbank „Voest 250/46“ der Firma Voest Alpine (Linz, A) die Fertigung von 100 mm langen Rundstäben mit einem Durchmesser von 13,8 mm. Um eine optimale Befestigung in den Halterungen der servo- hydraulischen Prüfmaschine zu gewährleisten, wurde auf beiden Seiten des Prüfkörpers ein M14 x 1,25 Feingewinde mittels eines Gewindeschneiders angebracht. Anschließend wurde auf der Drehbank „K11A 600“ der Firma Klippfeld (Guntramsdorf, A) mittels einer Rasierklinge in der Mitte des CRB- Prüfkörpers die Anrisskerbe erzeugt. Um einen möglichen negativen Einfluss durch Erwärmung sowie eine zu hohe Materialbeanspruchung zu vermeiden, wurde eine geringe Drehzahl von 4 U/s gewählt sowie ein Augenmerk auf eine exakte axiale Fixierung der Prüfkörper geachtet. Die Kerbtiefe betrug für die Erstellung der Versagenskurven 1,5 mm und für die Erstellung der Nachgiebigkeits- Kalibrierkurven wurden Kerbtiefen von 1,5 mm bis 3 mm, in 0,25 mm Intervallen, gewählt. Eine schematische Darstellung des Prüfkörpers befindet sich in Abbildung 3.2.

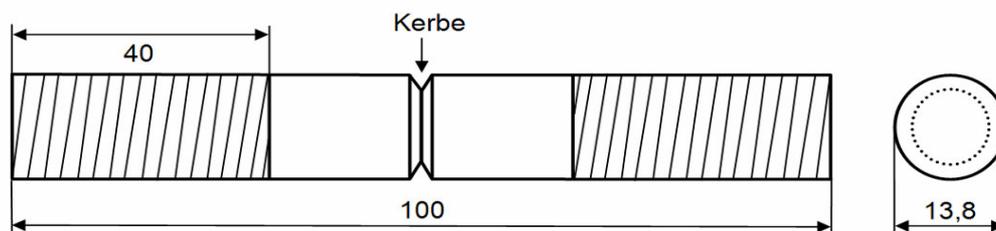


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des CRB- Prüfkörpers [26]

Zyklische Ermüdungsversuche an CRB- Prüfkörpern

Die Prüfkörper wurden einer sinusförmigen, kraftgesteuerten Belastung (Abb. 3.3) im Zug- Schwellbereich ausgesetzt, wobei die Messfrequenzen für Polybuten 5 Hz und für das vernetzte Polyethylen 10 Hz betragen. Dabei wurden alle Messungen mit einem R- Verhältnis von 0,1 durchgeführt, welches sich aus dem Quotienten zwischen minimaler und maximaler Belastung ergab.

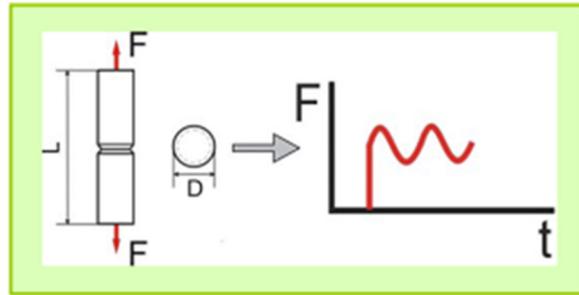


Abb. 3.3: Schematische Darstellung unter einer sinusförmigen Belastung [40]

Sämtliche Messungen mittels der CRB- Methode erfolgten an der servo- hydraulischen Prüfmaschine „MTS 858 Table Top System“ der Firma MTS Systems GmbH (Berlin, D), welche in Abbildung 3.4 dargestellt ist.

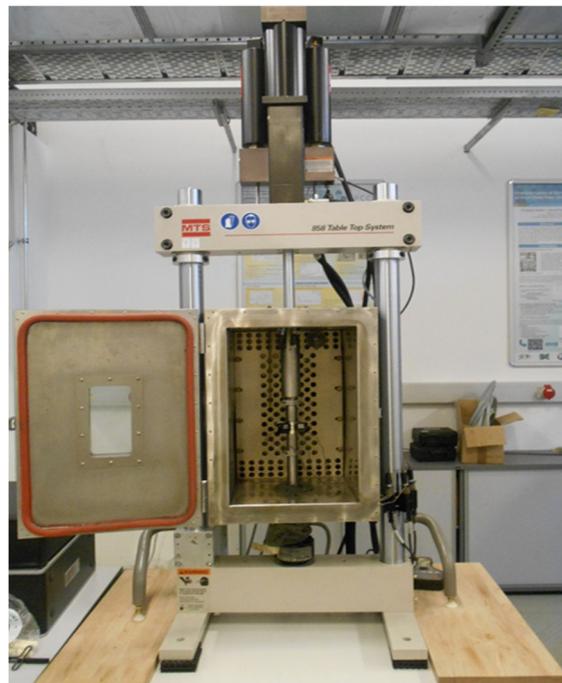


Abb. 3.4: Servo- hydraulische Prüfmaschine

Als Prüftemperatur wurde eine Standardprüftemperatur von 23°C als auch eine Ofentemperatur von 80°C ausgewählt. Bei allen Versuchen, die mit einer Ofentemperatur von 80°C durchgeführt wurden, erfolgte eine Vortemperierung des Ofens von exakt 2 Stunden, bis der Versuchsstart erfolgte. Die Datenaufzeichnung der Prüfmaschine erfolgte mit dem zugehörigen Herstellerprogramm Testware- SX. Für die Auswertung der Versuche waren als Messdaten sowohl die Kraft, die Zyklenzahl sowie die Rissöffnungsdaten von drei Extensometern erforderlich.

Benötigte Formel zur Steuerung und Auswertung der Versuche

Nachfolgend befinden sich sämtliche Gleichungen (Gl. 3.13- 3.20), welche zur Steuerung der Ermüdungsmaschine bzw. zur Auswertung der CRB- Versuche hinsichtlich der Versagenskurven benötigt wurden. In chronologischer Abfolge steht σ_m für die mittlere Spannung, A für die Amplitude, R für das R- Verhältnis, ΔK für die Schwingbreite des Spannungsintensitätsfaktors, $f(b/R)$ für den zugehörigen Korrekturfaktor nach Benthem und Koiter, ΔCOD für das mittlere COD Signal und ΔC für die Prüfkörperrnachgiebigkeit. Dabei wird a für die Risslänge, R für den Radius des Probenkörpers und b für den Radius des Restquerschnittes als Abkürzung verwendet.

$$\sigma_m = \frac{F_{\max} - F_{\min}}{2} \quad \text{Gl. 3.13}$$

$$A = F_{\max} - F_{\min} \quad \text{Gl. 3.14}$$

$$R = \frac{F_{\max}}{F_{\min}} \quad \text{Gl. 3.15}$$

$$\Delta K = \frac{\Delta F}{\pi b^2} \sqrt{\frac{\pi a b}{R}} f\left(\frac{b}{R}\right) \quad \text{Gl. 3.16}$$

$$f\left(\frac{b}{R}\right) = \left(\frac{1}{2}\right) \left(1 + \frac{1}{2} \left(\frac{b}{R}\right) + \frac{3}{8} \left(\frac{b}{R}\right)^2 - 0,363 \left(\frac{b}{R}\right)^3 + 0,731 \left(\frac{b}{R}\right)^4\right) \quad \text{Gl. 3.17}$$

$$\Delta K = K_{\max} - K_{\min} \quad \text{Gl. 3.18}$$

$$\Delta COD = COD_{\max} - COD_{\min} \quad \text{Gl. 3.19}$$

$$\Delta C = \frac{COD_{\max} - COD_{\min}}{F_{\max} - F_{\min}} \quad \text{Gl. 3.20}$$

Erfassung der Rissöffnung mittels der Extensiometer

Bei den erfassten Extensiometerdaten musste im Messprotokoll zwischen minimalem und maximalem Extensiometersignal differenziert werden. Da für den Vergleich der Extensiometerdaten ausschließlich die Differenz zwischen maximaler und minimaler Rissöffnung pro Zyklus herangezogen wurde, war eine Berechnung nach Gleichung 3.19 erforderlich.

Um die exzentrische Rissöffnung („Crack Opening Displacement“ – COD) zu erfassen, wurden 3 Extensiometer in einem Winkel von 120° um den CRB- Prüfkörper angebracht. Die verwendeten Extensiometer waren wie die Prüfmaschine von der Firma MTS Systems GmbH und hatten die Bezeichnung „632.13-20“. Das Messprinzip basierte auf sogenannten DMS- Messbrücken. Die Anordnung am Prüfkörper wurde dabei so gewählt, dass sich die Anrisskerbe in der Mitte der beweglichen Extensiometerbacken befand. Die Extensiometerbacken hatten dabei einen direkten Kontakt zum Prüfkörper. Die Befestigung der Extensiometer untereinander erfolgte mittels Gummiband oder Draht, wobei stets auf eine rutschfeste Montierung geachtet wurde. Die Befestigung sowie die Anordnung der Extensiometer ist in den Abbildungen 3.5 und 3.6 dargestellt.

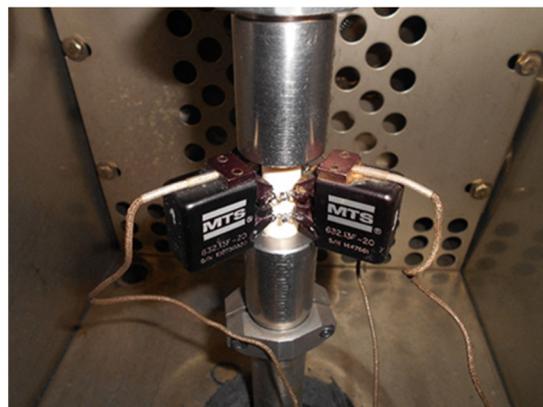


Abb. 3.5: Befestigung der Extensiometer am CRB- Prüfkörper

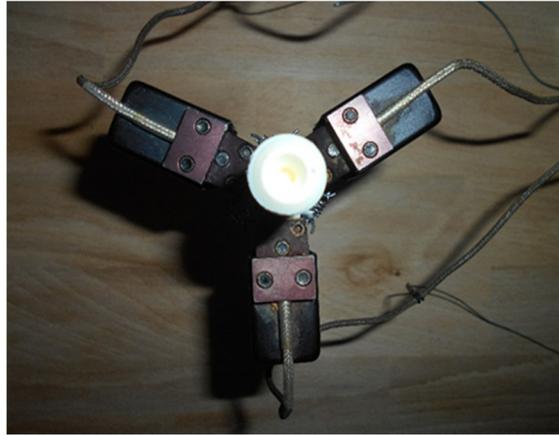


Abb. 3.6: Anordnung der Extensiometer am CRB- Prüfkörper im 120° Winkel

Erstellung der Versagenskurven

Die Erstellung der Versagenskurven war für die Analyse der Rohrwerkstoffe von besonderer Bedeutung. Da das Messprotokoll beim Bruch des CRB- Prüfkörpers automatisch endet, konnte die letzte Zykluszahl einfach herausgelesen werden. Der Spannungsintensitätsfaktor wurde anschließend nach der allgemein gültigen Gleichung 3.16 berechnet, wobei auch der Korrekturfaktor nach Benthem und Koiter aus Gleichung 3.17 in die Berechnung miteinbezogen wurde. Trägt man nun diese Werte in einem doppellogarithmischen Diagramm auf, erhält man die sogenannte Versagenskurve (Spannungsintensitätsfaktor als Funktion der Zykluszahl bei Bruch). Die unterschiedlichen Bereiche der Versagenskurven wurden durch Ausgleichsgeraden zwischen den Messpunkten angedeutet.

Erstellung der Rissinitiierungskurve

Sofern es möglich ist, eine klare Rissinitiierung aus den jeweiligen COD- Signalen herauszuzulesen, besteht ergänzend zur Versagenskurve die Möglichkeit das Werkstoffversagen auch durch eine Rissinitiierungskurve zu beschreiben. Die Identifizierung der Rissinitiierung erfolgte klassischerweise beim ersten Anstieg des Messverlaufs einer der drei Extensiometersignale.

Erstellung der Nachgiebigkeits- Kalibrierkurven

Zur Erstellung einer Nachgiebigkeits- Kalibrierkurve wurde die Versuchsdurchführung so weit abgeändert, dass Prüfkörper mit unterschiedlichen Anrisslängen von 1,5 mm bis 3 mm in 0,25 mm Intervallen bei verschiedenen Temperaturen getestet wurden. Um die Gültigkeit der linear- elastischen Bruchmechanik zu gewährleisten, wurden konstante Nachgiebigkeitsniveaus, welche durch geringe Lastniveaus erreicht wurden, zur Auswertung herangezogen. Die notwendigen Lastniveaus wurden durch eine Reihe von Vorversuchen bestimmt. Der Wert der Nachgiebigkeit erfolgte für jeden Messpunkt wiederum durch Berechnung des Mittelwerts aller drei Extensometersignale. Trägt man nun die Nachgiebigkeitswerte als Funktion der Risslängen in einem Diagramm auf, erhält man die sogenannte Nachgiebigkeitskalibrierkurve.

Erstellung der Rissskinetikkurven

Auf Basis der Nachgiebigkeits- Kalibrierkurve kann die Rissskinetik durch die Auswertung über die Anpassungsfunktion nach Gleichung 3.21 bestimmt werden.

$$a = x^*(C-y)^z \quad \text{Gl. 3.21}$$

$$\frac{da}{dN} = A \Delta K_I^m \quad \text{Gl. 3.22}$$

Der erhaltene Term da/dN aus Gleichung 3.22 ist als Rissfortschritt pro Zyklus zu verstehen. Die Berechnung von da erfolgte über die Differenz der Risslängen pro 25000 Zyklen. Des Weiteren war es erforderlich zu jedem Zeitpunkt den zugehörigen aktuellen Spannungsintensitätsfaktor zu bestimmen, wobei der maximale Spannungsintensitätsfaktor $K_{I,max}$ für die Darstellung verwendet wurde.. Basierend auf einem einzigen Versuch lässt sich somit die Risslänge und in weiterer Folge die Rissskinetik bestimmen.

Hinweise für den Vergleich mit Literaturdaten

Da die Ergebnisdarstellungen und Definitionen in der Literatur nicht immer einheitlich erfolgen, wird angemerkt, dass die Rissöffnung (COD) in dieser Arbeit als die Differenz der Rissöffnung (ΔCOD) und die Nachgiebigkeit (C) als die Differenz der Nachgiebigkeit (ΔC) definiert werden. Des Weiteren wird in dieser Arbeit die Differenz der Spannungsintensitätsfaktoren (ΔK) zur Darstellung der Versagenskurven verwendet, was einer üblichen Darstellung bei zyklischen Versuchen entspricht und im Vergleich mit statischen Versuchen ($R=1$) unbedingt zu beachten ist. Die Darstellung der Risskinetikkurven, welche für eine Extrapolation herangezogen werden, erfolgt in der Literatur oft indem $K_{I,\text{max}}$ des jeweiligen Zeitpunktes zur Darstellung verwendet wird.

4. Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel beinhaltet die Diskussion und Darstellung der Versuchsergebnisse. Um einen guten Überblick zu behalten, beschränkt es sich ausschließlich auf die wichtigsten Diagramme, welche hinsichtlich der Analyse der Rohrwerkstoffe erforderlich sind. Alle Graphen wurden mit OriginPro 2016 gezeichnet und ausgewertet. Zur vereinfachten Betrachtung werden in diesem Kapitel einheitliche Farben in den Abbildungen verwendet, wobei Polybuten in roter Farbe jeweils mittels einer Kurve dargestellt wird. Für das Rohr aus vernetztem Polyethylen wird für die äußere, mittlere und innere Wandpositionen jeweils grüne, orange und blaue Farbe verwendet.

4.1 Materialcharakterisierungen

4.1.1 Thermomechanische und thermische Charakterisierungen

Ergebnisse der DMA- Versuche

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen sowohl den Speichermodul E' als auch den mechanischen Verlustfaktor $\tan\delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur. Der zweiten Abbildung wird dabei eine besondere Bedeutung zuteil, da sie sich auf den Hochtemperaturbereich bezieht, welcher das Verhalten über die maximale Temperaturbelastung hinaus beschreibt. Bei den DMA- Versuchen konnte festgestellt werden, dass der Speichermodul von PB im Tieftemperaturbereich höhere Werte als jene von PEX-a aufweist. Dies ist vermutlich dadurch zu begründen, dass PEX-a bei tiefen Temperaturen eine gewisse Flexibilität der Moleküle beibehält. Dadurch lässt sich weiter ableiten, dass PEX-a auch eine höhere Kälteflexibilität aufgrund des geringeren Moduls besitzt.

Der Wert des Speichermoduls liegt für PB bei 23°C bei 860 N. Für PEX-a konnte bei 23°C ein durchschnittlicher Wert von 1180 N festgestellt werden. Um einen möglichen Morphologiegradienten aufzuzeigen, müssen hier allerdings die Materialeigenschaften von PEX-a in Abhängigkeit von der Messposition näher betrachtet werden. Es kann

festgestellt werden, dass der Speichermodul an der Außenschicht am geringsten ist, wobei die Speichermodule der inneren und der mittleren Schicht einen sehr ähnlichen Verlauf aufweisen.

Da sich der reale Anwendungsbereich von Warmwasserrohren in etwa zwischen 0°C bis 80 °C befindet, ist dieser Bereich für die Praxis von besonderem Interesse. In diesem Bereich weisen beide Werkstoffe im direkten Vergleich sehr ähnliche Werte der Speichermodule auf, wobei PEX-a geringfügig höher ist. PB hat in diesem Temperaturbereich folglich einen geringeren Modul und erreicht von 80 °C bis 120°C wieder höhere Werte als jene von PEX-a. Es ist ersichtlich, dass bei beiden Werkstoffen ab einer Temperaturbelastung von ca. 120°C mit einer Materialbeeinträchtigung in Form von Erweichungserscheinungen zu rechnen ist, wobei es zu einer Vergrößerung der Molekülabstände kommt. Aus dem Hochtemperaturbereich geht hervor, dass der Speichermodul von PB zwar später abfällt als jener von PEX-a, wobei aber ein rascherer Abfall zu beobachten ist. Dieses Verhalten ist auf einen unterschiedlichen chemischen Aufbau der Werkstoffe zurückzuführen und kann durch eine höhere Temperaturbeständigkeit von Hauptvalenzbindungen erklärt werden.

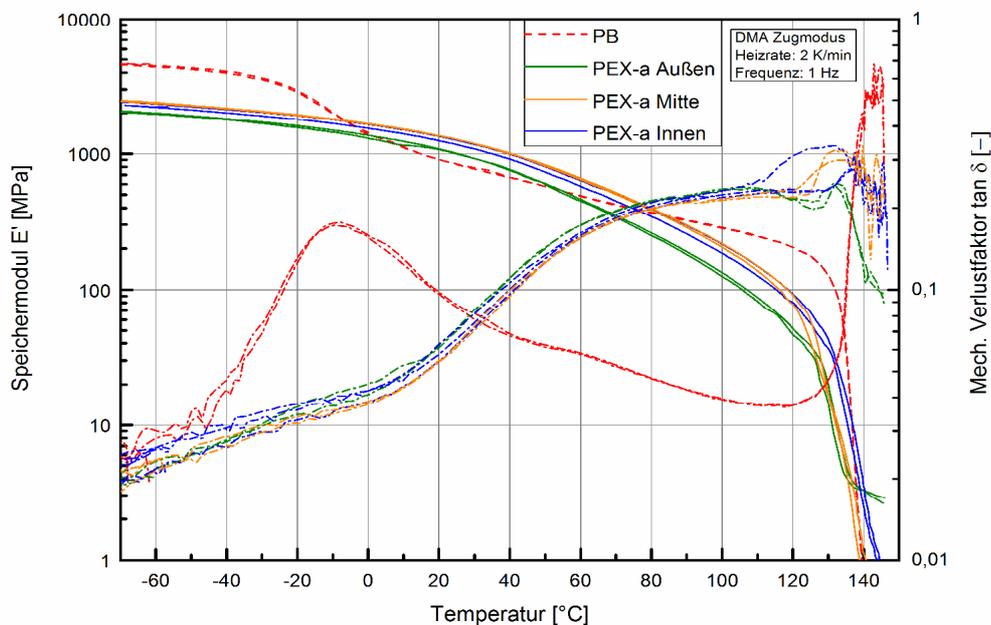


Abb. 4.1: Speichermodul E' und mechanischer Verlustfaktor $\tan \delta$ in Abhängigkeit von der Temperatur

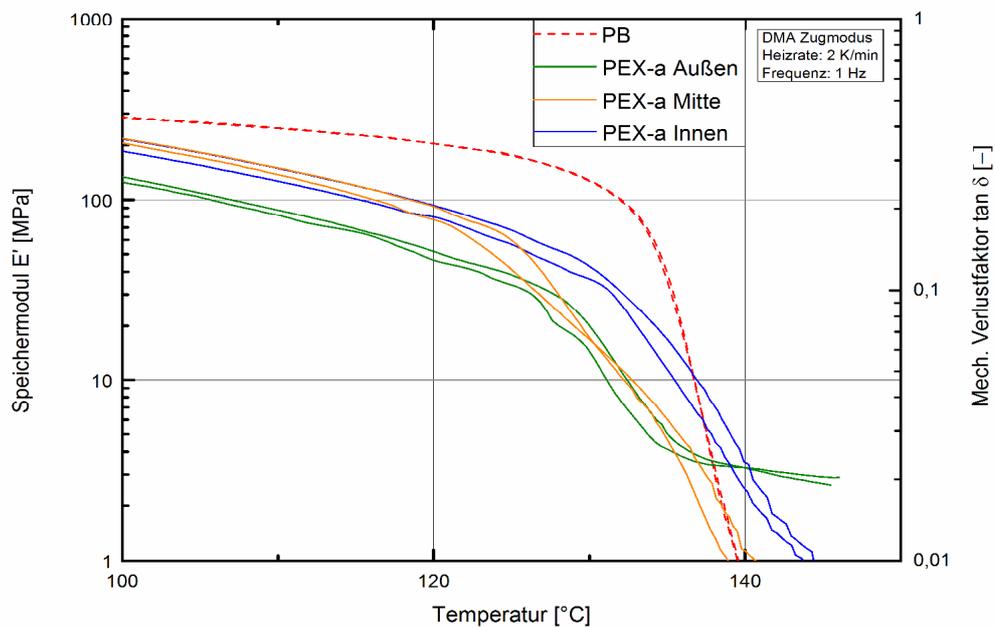


Abb. 4.2: Speichermodul E' und mechanischer Verlustfaktor $\tan \delta$ im Hochtemperaturbereich

Aus Abbildung 4.2 ist zudem ersichtlich, dass es beim Modul von PEX-a der äußeren Schicht bei ca. 135°C zu einer Verzögerung des Kurvenabfalls kommt. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei eventuell um ein entropie-elastisches Plateau handelt. Eine Nachvernetzung von noch vorhandenem Peroxid kann allerdings ausgeschlossen werden, da in den DSC-Kurven keine Nachvernetzungspeaks zu sehen sind.

Rückschlüsse der DMA- Ergebnisse auf die Wahl der Prüffrequenz

Aus Abbildung 4.1 kann bei PB ein höherer mechanischer Verlustfaktor bei Raumtemperatur (23°C) festgestellt werden, wobei sowohl bei einer Prüftemperatur von -10°C als auch bei 145°C ein Maximum vorhanden ist. Beim mechanischen Verlustfaktor von PEX-a kann mit steigender Prüftemperatur eine sukzessive Erhöhung festgestellt werden, wobei keine eindeutigen Unterschiede über die Rohrwand messbar sind. Aus diesen Erkenntnissen lässt sich ableiten, dass PB bei

23°C höher gedämpft ist, was für diese Prüftemperatur zwingend eine geringere Prüffrequenz erforderlich macht. Daher wurde für PB eine Prüffrequenz von 5 Hz und für PEX-a eine Prüffrequenz von 10 Hz ausgewählt.

Die Auswahl der Prüffrequenz von PB ist auch damit zu begründen, dass es an der Riss Spitze zu einer merklichen Temperaturentwicklung kommt, wobei von einer Erhöhung von über $\Delta T = 2\text{K}$ während des Versuches ausgegangen wird. Dieses Erkenntnis geht aus berührungslosen Temperaturmessungen an der Riss Spitze von anderen Arbeiten hervor, welche mit Infrarotsensoren an PE durchgeführt wurden. Aus der Literatur konnte entnommen werden, dass bei PE ab einem Temperaturanstieg von $\Delta T = 2\text{K}$, meist mit einer Reduktion der Frequenz entgegengewirkt wird, um einen negativen Temperatureinfluss zu vermeiden und schließlich reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten. [46]

Ergebnisse der DSC- Versuche

Bei beiden Kunststoffen handelt es sich um teilkristalline Polymere, welche im ungetemperten und getemperten Zustand untersucht wurden. Durch Tempern wird das Leerstellenvolumen verringert, was eine gezielte Erhöhung der Kristallinität bewirkt. Die Geschwindigkeit und Ausmaß des erreichten Effekts beim Tempern steigt dabei mit zunehmender Temperatur an. Es gilt zu beachten, dass die Umlagerungsprozesse Zeit benötigen, wodurch eine Temperzeit von einem Monat begründet wird. Um keine Deformation beim Tempern zu verursachen lag die Temperatur von PB zwingend unterhalb der Wärmeformbeständigkeitstemperatur des Kunststoffs. Um einen erneuten Spannungsaufbau zu vermeiden, wurden die getemperten Probekörper außerdem schonend im Ofen abgekühlt. [7, 23, 47]

Aus den Ergebnissen konnte festgestellt werden, dass PB im ungetemperten Zustand beim 1. Aufheizen eine Kristallinität von $45 \pm 1\%$ aufweist, welche durch einmonatiges Tempern bei 80°C auf bis zu $70 \pm 1\%$ gesteigert werden kann. Bei PEX-a wurde eine durchschnittliche Kristallinität von $35 \pm 1\%$ festgestellt. Die Kristallinität ist an der äußeren Rohrwandposition am geringsten und steigt nach innen an, wodurch die Ergebnisse der DMA- Versuche bestätigt werden.

Auch durch einmonatiges Tempern bei 80°C kann dieser Effekt beobachtet werden, wobei die Kristallinität auf durchschnittlich 52+/-2% ansteigt. Bei einmonatigem tempern bei 100°C wurde bei PEX-a ein durchschnittlicher Kristallinitätswert von 54+/-0,5% erreicht. Da die Kristallinität über die Rohrwand hier annähernd konstant ist, wurde vermutlich ein Gleichgewicht bezüglich der Ausbildung des Kristallinitätsgrades, aufgrund der molekularen Struktur erreicht. Ein Indiz dafür kann sein, dass auch der zweite Run, bei denen die Verarbeitungsvorgeschichte bereits gelöscht ist, dieselben Werte aufweisen. So wurde auch beim 2. Aufheizen der ungetemperten Probe eine Kristallinität von 35+/-1% festgestellt.

Die beim Erwärmen auftretenden physikalischen oder chemischen Prozesse sind mit Änderung der spezifischen Wärmekapazität der Probe verbunden, welche in der Messkurve durch Peaks angezeigt werden. Dabei geht aus der Schmelzkurve des 1. Aufheizens von PB hervor, dass der Schmelzbereich der ungetemperten Probe bei ca. 120°C beginnt und bei ca. 145°C endet. Die getemperte Probe weist eine geringfügige Verschiebung der Schmelzkurve zu höheren Temperaturen auf, wobei auch der Aufschmelzpeak breiter wird.

Der Schmelzbereich von PEX-a verläuft bei der ungetemperten Probe je nach Messposition von ca. 110°C bis ca. 140°C. Die innere Rohrposition besitzt wie bereits aufgezeigt die höchste Kristallinität. Die erhöhten Kristallinitätswerte auf der Rohrinenseite sind auch durch die Positionen der Schmelzkurven ersichtlich, welche auf das Aufschmelzen größerer Kristallite bei höheren Temperaturen zurückzuführen sind. Mit Zunahme der Lamellendicke steigt dabei die Schmelztemperatur der Kristalle, wobei am meisten Kristalle bei der Peaktemperatur aufschmelzen.

Die Schmelzkurven der mittleren und äußeren Positionen verlaufen hingegen relativ ähnlich. Durch das Tempern konnten sich stabilere Kristalle bilden, welchen wiederum einen höheren Schmelzpunkt haben.

In den Abbildungen 4.3- 4.10 sind für beide Materialien die jeweiligen Kristallinitätsgrade sowie die zugehörigen Schmelzkurven des 1. Aufheizens, bei unterschiedlichen Temperzuständen dargestellt.

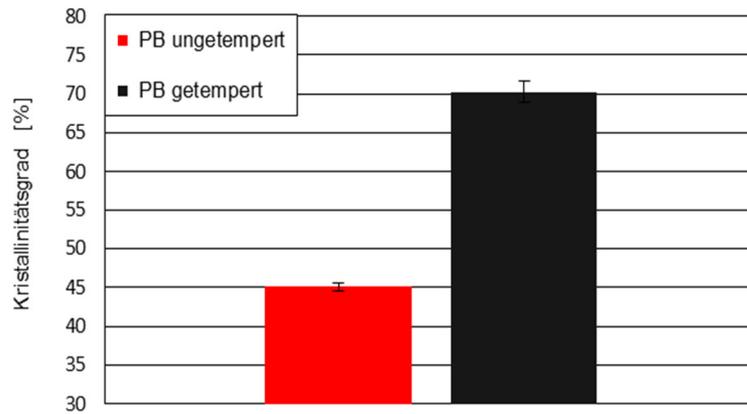


Abb. 4.3: Vergleich der Kristallinitätsgrade von ungetempertem und getempertem PB (1 Monat bei 80°C getempert)

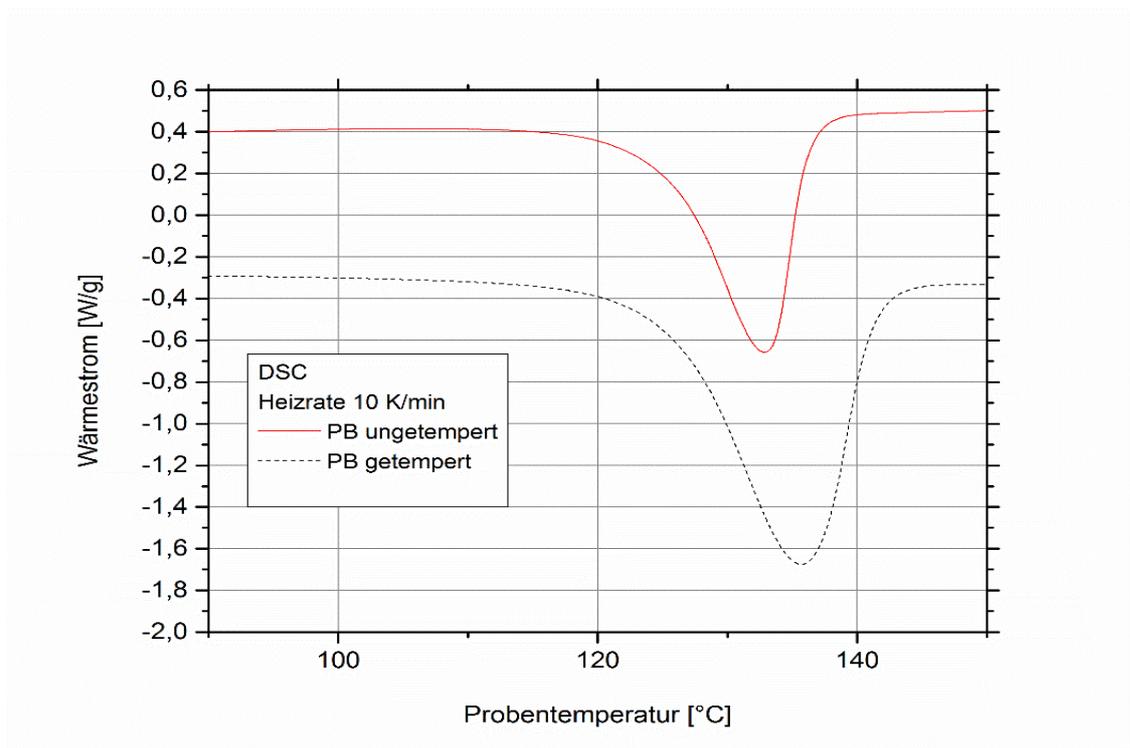


Abb. 4.4: Verlauf der Schmelzkurven von ungetempertem und getempertem PB

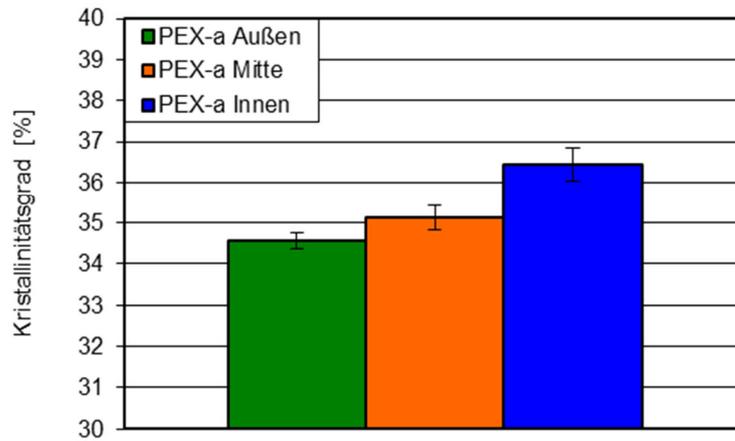


Abb. 4.5: Vergleich der Kristallinitätsgrade von PEX- a an verschiedenen Messpositionen (ungetempert)

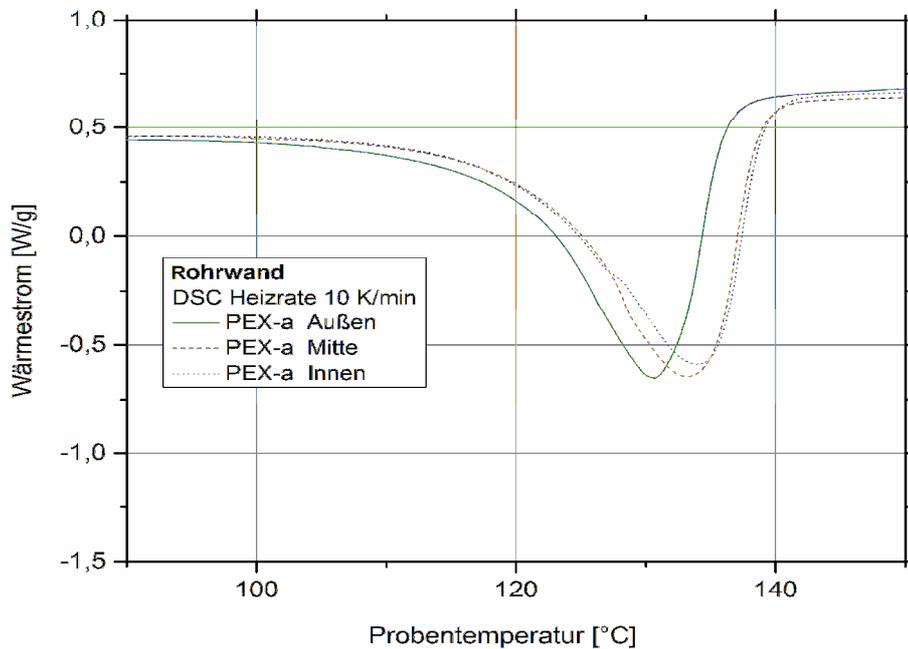


Abb. 4.6: Verlauf der Schmelzkurven von ungetempertem PEX-a

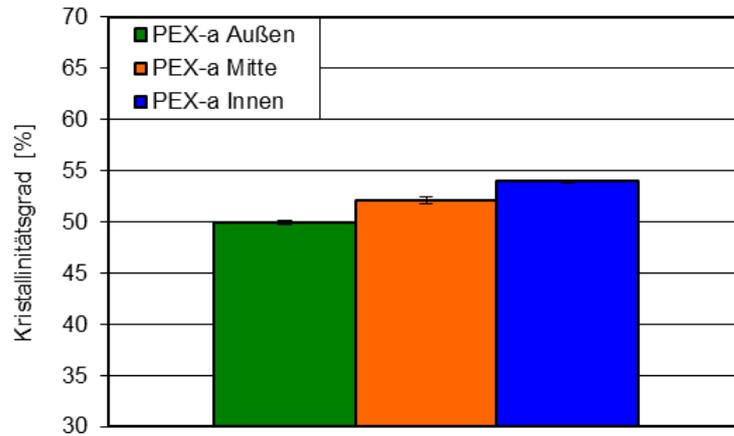


Abb. 4.7: Vergleich der Kristallinitätsgrade von PEX-a an verschiedenen Messpositionen (1 Monat bei 80° getempert)

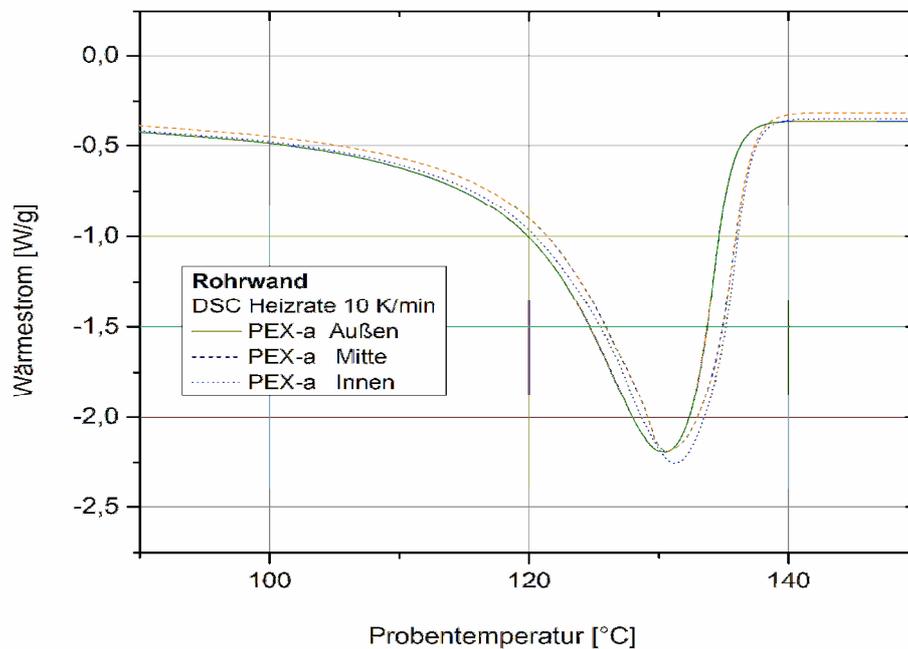


Abb. 4.8: Verlauf der Schmelzkurven von getempertem PEX-a (1 Monat bei 80° getempert)

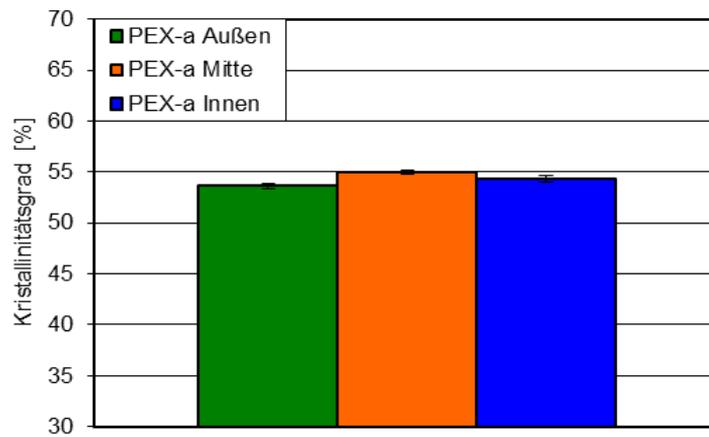


Abb. 4.9: Vergleich der Kristallinitätsgrade von PEX-a an verschiedenen Messpositionen (1 Monat bei 100°C getempert)

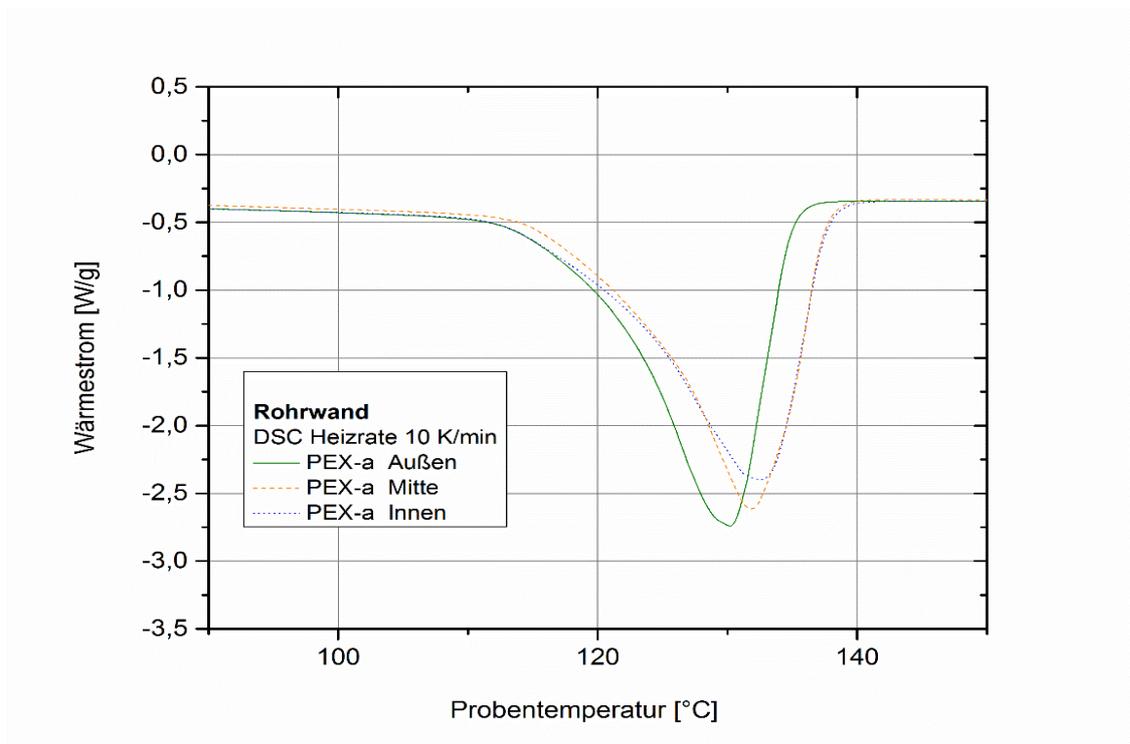


Abb. 4.10: Verlauf der Schmelzkurven von getempertem PEX-a (1 Monat bei 100°C getempert)

Ergebnisse der Dichte- Versuche

Im Zuge der Materialcharakterisierungen wurden die Dichtewerte der ungetemperten Werkstoffe mittels dem archimedischem Auftriebsprinzip ermittelt. Hierbei konnte bei PB eine Dichte von $0,932 \text{ g/cm}^3$ und bei PEX-a eine Dichte $0,924 \text{ g/cm}^3$ festgestellt werden. PEX-a weist dabei einen gleichen Dichtewert über die gesamte Rohrwand auf.

Im theoretischen Teil wurde angemerkt, dass sich die Kristallstruktur von PB innerhalb einer Woche nach der Herstellung verändert, was aufgrund Kristallumwandlung auch mit einem Dichteanstieg verbunden ist. Um die Größenordnung des Dichteanstiegs abschätzen zu können, kann eine Dichtewert von $0,89 \text{ g/cm}^3$, welcher aus der Literatur entnommen wurde, zum Verständnis dienen [23].

4.1.2 Bestimmung der Vernetzungsdichte von PEX-a

Sowohl die Vernetzungsdichte („*crosslinking density*“), die Zahl der Kettenverschlaufungen als auch die Zahl der intramolekularen Verbindungen können durch das Molekulargewicht der Netzwerkketten bestimmt werden. Zum besseren Verständnis der Ergebnisse ist es wichtig festzuhalten, dass sämtliche Parameter statistisch verteilt sind.

Beim durchgeführten Versuch wurde mit bloßem Auge eine minimale Quellung an den Prüfkörpern festgestellt. Die Moleküle von PEX-a sind aufgrund der Vernetzung größtenteils unlöslich, allerdings quellbar. Beim Quellen werden die Nebervalenzkräfte von PEX-a durch das Eindringen des Lösungsmittels vermindert, bis es zwischen der treibenden Kraft der Quellung und der Beweglichkeit des Netzwerkes zu einem Gleichgewicht kommt, welches letztendlich zum Stillstand der Quellung führt.

Da die Vernetzungsdichte eine Abhängigkeit vom Schubmodul aufweist, können die Ergebnisse dieses Versuches in Kombination mit etwaigen Schubmodul- Temperatur Kurven des Werkstoffs zur weiteren Interpretationen herangezogen werden.

Ergebnisse des Quellversuches

In Abbildung 4.11 und 4.12 befinden sich die Ergebnisse des Quellversuches. Dabei konnte festgestellt werden, dass PEX-a ein nahezu konstantes Eigenschaftsprofil ausweist, wobei für eine sinnvolle Interpretation die Ergebnisse kritisch betrachtet werden müssen. Einerseits können Messfehler das Ergebnis beeinflusst haben, wobei die Ergebnisse durch genauere Betrachtung der Herstellungsbedingungen jedoch nicht überraschend sind. Da die Vernetzung von PEX-a im amorphen Bereich stattfindet, können die Ergebnisse durchaus auch in Bezug auf die Vernetzungsdichte eine sehr homogene Struktur ausbilden.

Da die Ergebnisse der Vernetzungsdichte als annähernd konstant angesehen werden können, sind die folgenden Ergebnisse als Mittelwert über die Wanddicke zu verstehen. Um die PE Einheiten zwischen den Vernetzungspunkten zu bestimmen, wurde zuerst die Molmasse zwischen den Vernetzungsstellen M_c berechnet, was einen durchschnittlichen Wert von 1526 g/mol ergab. Durch das Molekulargewicht von 28,05 g/mol von PE konnte daraus ein Durchschnittswert von ca. 55 PE Einheiten zwischen den Vernetzungspunkten bestimmt werden. Somit ist ca. jedes 110 Atom der Polymerkette an einer Vernetzung beteiligt. Dieses Ergebnis wird einem direkten Vergleich ausgesetzt, indem die Anzahl der Polymereinheiten zwischen den Vernetzungspunkten auch über die DMA- Kurve von PEX-a der äußeren Schicht berechnet wurden. Hier konnten ca. 100 PE Einheiten zwischen den Vernetzungspunkten bestimmt werden, womit ca. jedes 200 Atom der Polymerkette an der Vernetzung beteiligt ist.

Beim Gelgehalt konnte ein durchschnittlicher Wert von 93 +/-2 % berechnet werden, welcher über die Rohrwand als konstant angesehen werden kann. Der Wert des Gelgehalts liegt somit deutlich über dem minimal erforderlichen Grad der Vernetzung.

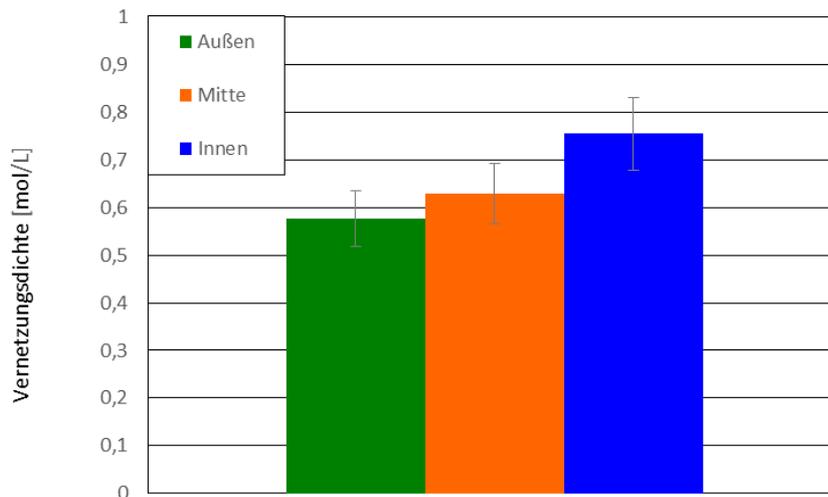


Abb. 4.11: Vernetzungsdichte von PEX-a an verschiedenen Messpositionen

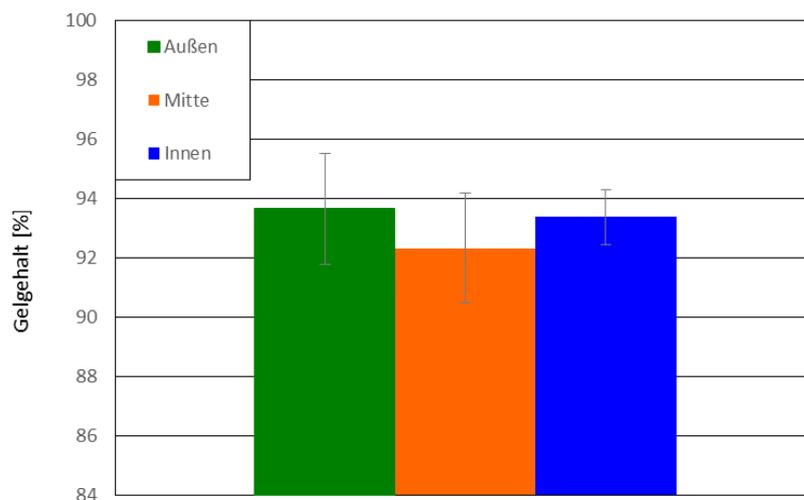


Abb. 4.12: Gelgehalt von PEX-a an verschiedenen Messpositionen

4.2 Schlussfolgerungen der Materialcharakterisierungen

Da bei den Charakterisierungen von PB nur eine Kurve dargestellt ist, wird darauf hingewiesen, dass sich bei einer gleichmäßigen langsamen Abkühlung einer Platte eine homogenere Kristallinität über die Plattendicke einstellt, als in einer einseitig gekühlten Rohrwand, welche einen gleichmäßigeren Modulverlauf zur Folge hat [47]. Daher wurde zu Gunsten der Reduktion des Prüfprogrammes nur je 1 Position

betrachtet. Aus den Charakterisierungen von PEX-a konnte gezeigt werden, dass Unterschiede in den Eigenschaften über die Rohrwand allerdings geringer ausfallen als bei untersuchten unvernetzten Rohrwerkstoffen, bei denen das Dichtemaximum meist eindeutig in der Rohrmitte liegt und die Kristallinitätsgrade bis ca. 10% abweichen können [13]. Das erhaltene Eigenschaftsprofil kann durch eine rasche Abkühlung an der Rohraußenseite begründet werden, wodurch die Moleküle auf der Rohrinneinnenseite mehr Zeit zum Kristallisieren haben und es zu einer höheren Kristallinität kommt. An der Rohraußenseite wird die Kristallisation durch die Abkühlung gehemmt.

Die geringen Kristallinitätsgrade im Vergleich zu unvernetztem PE sind dadurch zu begründen, dass die Vernetzung zu PEX-a im völlig amorphen Zustand stattfindet. Kommt es dabei zur Abkühlung der Schmelze, führen die bestehenden Vernetzungsstellen zu einer Behinderung der Kristallisation, wodurch die Dichte von PEX-a im Vergleich zum unvernetzten PE etwas niedriger ist. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die entstehenden Vernetzungspunkte der Beweglichkeit der Moleküle entgegenwirken.

Aufgrund der Extrusionsbedingungen, handelt es sich bei der Rohrinneinnenseite um die zuletzt abgekühlte Zone, an dessen Stelle auch Zügeigenschaften vorhanden sind, wobei an der Rohraußenseite mit Druckeigenschaften zu rechnen ist. Daher bedarf es in zukünftigen Arbeiten einer Analyse dieser Zügeigenschaften, welche bei vernetzten Werkstoffen möglicherweise eine untergeordnete Rolle spielen könnten.

Letztendlich gilt es auch den Einfluss verarbeitungsbedingter Orientierungen zu berücksichtigen. Bei der Herstellung der Platte aus PB kommt es nicht zur Ausbildung einer bestimmten Vorzugsrichtung der Moleküle. Gepresste Platten können daher als nahezu orientierungsfrei angesehen werden. Bei PEX-a ist zwar mit einer geringfügigen Orientierung der Molekülketten in Extrusionsrichtung zu rechnen, wobei aufgrund der Vernetzung aber eine vergleichsweise homogene Molekülorientierung entsteht. Ein genaueres Verständnis von etwaigen Orientierungen in vernetzten Polyethylen würde erheblich zu einem besseren Materialverständnis beitragen und bedarf weiterer Forschung. [47]

4.3 Ergebnisse der Langzeitversuche

4.3.1 Rissinitiierungskurven und Versagenskurven von Polybuten

Aus den Versagenskurven von PB (Abb. 4.13) lässt sich feststellen, dass es bei einer Prüftemperatur von 23 °C im untersuchten Bereich zu keinem quasi spröden Übergang kommt. Aus diesem Grund ist diese Prüftemperatur für zukünftige Charakterisierungen mittels der CRB- Methode ungeeignet. Bei einer Prüftemperatur von 80°C ist der Übergang zu quasi sprödem Versagen allerdings vorhanden. Langsames Risswachstum kann daher bei einer Prüftemperatur von 80°C charakterisiert werden, was als wichtige Erkenntnis dieser Arbeit angesehen werden kann. Außerdem ist zu erkennen, dass die Messabweichungen bei dieser Temperatur äußerst gering ausfallen. Der quasi spröde Übergang liegt bei den gewählten Prüfbedingungen von $T = 80^\circ\text{C}$ und $R = 0,1$ bei einem Wert von ca. $\Delta K_I = 0,44 \text{ MPam}^{0,5}$.

Bei PB ist davon auszugehen, dass vor allem die starke Temperaturabhängigkeit der Entschlafungsprozesse zum früheren Werkstoffversagen bei höherer Temperatur beigetragen hat, worauf auch schon in anderen Arbeiten hingewiesen wurde. Entschlafungsprozesse können auch im konkreten Fall als Hauptursache des langsamen Risswachstum vermutet werden [12]. Somit kann das Zustandekommen des quasi spröden Bereiches auf die erhöhte Beweglichkeit der Moleküle bei einer Prüftemperatur von 80°C zurückgeführt werden.

Die genaue Position und Steigung der Versagenskurven wird durch den Widerstand, welches das Material dem Risswachstum entgegensetzt, bestimmt. Die gemessene Zeit bzw. die Zyklenzahl bis zum Versagen, ist daher für den jeweiligen Lastfall und R-Verhältnis ein Maß für die Spannungsrissbeständigkeit.

Zur bildlichen Abgrenzung der unterschiedlichen Bereiche der Versagenskurve bei 80°C werden in Abbildung 4.14 zwei Bruchflächen, welche mit einem Lichtmikroskop aufgenommen wurden, exemplarisch dargestellt. An der Bruchfläche mit $\Delta K_{I,ini} = 0,30 \text{ MPam}^{0,5}$ ist dabei ein typische quasi spröde Bruchfläche zu erkennen.

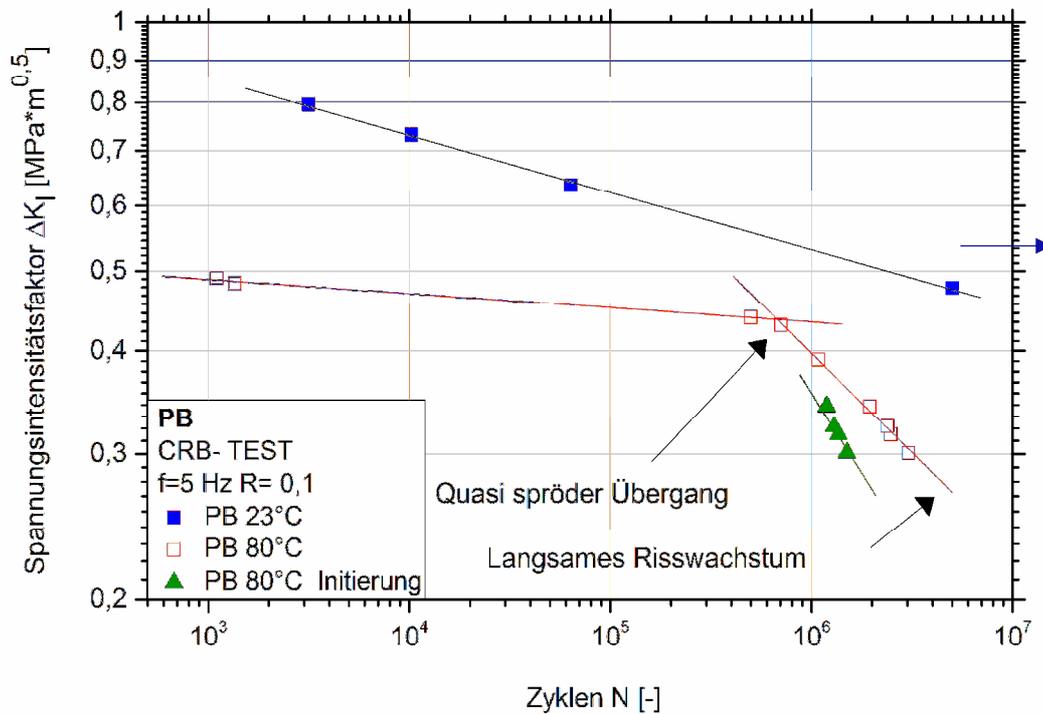


Abb. 4.13: Rissinitiationkurven und Versagenskurven von PB bei verschiedenen Prüftemperaturen

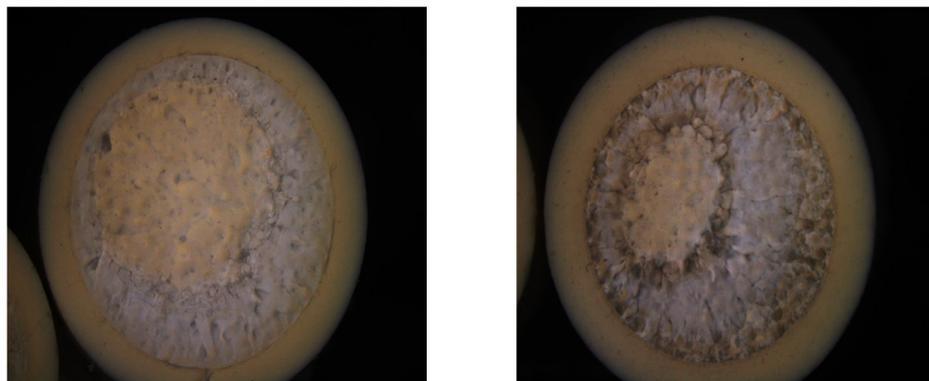


Abb. 4.14: Zugehörige duktile Bruchfläche mit $\Delta K_{I,ini} = 0,49 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (links) und quasi spröde Bruchfläche mit $\Delta K_{I,ini} = 0,30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (rechts) bei einer Prüftemperatur von 80°C

Die Darstellung des quasi spröden Bereiches ist auch durch Zuhilfenahme des Zeitpunktes der Rissinitiierung durchführbar, wobei die Gerade eine höhere Steigung aufweist. Dabei nehmen die Rissinitiierungszeiten vor allem bei geringen Belastungen, einen wesentlichen Anteil an der Gesamtversagenszeit ein. Im Umkehrschluss führen höhere Belastungen nahe dem quasi spröden Übergang bereits nach kurzer Zeit nach der Initiierung zum Bruch. Durch die hohe Sensibilität dieser Methode kann möglicherweise auch ein Ranking von unterschiedlichen Chargen von PB erstellt werden. In Bezug auf die Eignung des zyklischen CRB- Tests, als schnelle Qualitätssicherungsmethode, wird dabei auf die Masterarbeit von Redhead (2009) verwiesen [42]. In Tabelle 4.1 befinden sich sämtliche Prüfparameter, welche für zukünftige Charakterisierungen herangezogen werden können.

Tabelle 4.1: Prüfparamter von PB

Parameter	T [°C]	f [Hz]	ΔK [MPam ^{0,5}]	SCG
PB	23°C	5 Hz	0,79- 0,47	/
PB	80°C	5 Hz	0,49- 0,30	0,41- 0,30

4.3.2 Versagenskurven von vernetztem und unvernetztem Polyethylen

Aus den Versagenskurven von PEX- a (Abb. 4.15) lässt sich feststellen, dass es sowohl bei einer Prüftemperatur von 23°C als auch bei einer Prüftemperatur von 80°C zu keinem quasi spröden Risswachstum kommt. Somit ist es nicht möglich das langsame spröde Risswachstum innerhalb des betrachteten Versuchszeitraumes zu charakterisieren. Dies ist auf die chemische Struktur von PEX-a zurückzuführen, die zur Folge hat, dass auch bei einer Temperatur von 80°C fast keine Entschlaufungsprozesse stattfinden können. Sowohl eine Temperatur von 23°C als auch eine Temperatur von 80°C sind für zukünftige Charakterisierungen dieser Werkstoffklasse aufgrund langer Prüfzeiten daher nicht geeignet. Bei den erhaltenen Versagenskurven ist es besonders bemerkenswert, dass beide Kurven nur eine geringe Steigung aufweisen, was auf ein sehr duktilen Materialverhalten über den gesamten Prüfzeitraum hinweist. Dies deutet auch darauf hin, dass das Material einen hervorragenden Risswiderstand bei Langzeitbelastung besitzt. Zur bildlichen

Abgrenzung der unterschiedlichen Bereiche der Versagenskurve bei 80°C werden in Abbildung 4.16 zwei Bruchflächen, welche mit einem Lichtmikroskop aufgenommen wurden, exemplarisch dargestellt. An der Bruchfläche mit $\Delta K_{I,ini} = 0,32 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ sind erste Anzeichen einer quasi spröden Bruchfläche zu erkennen.

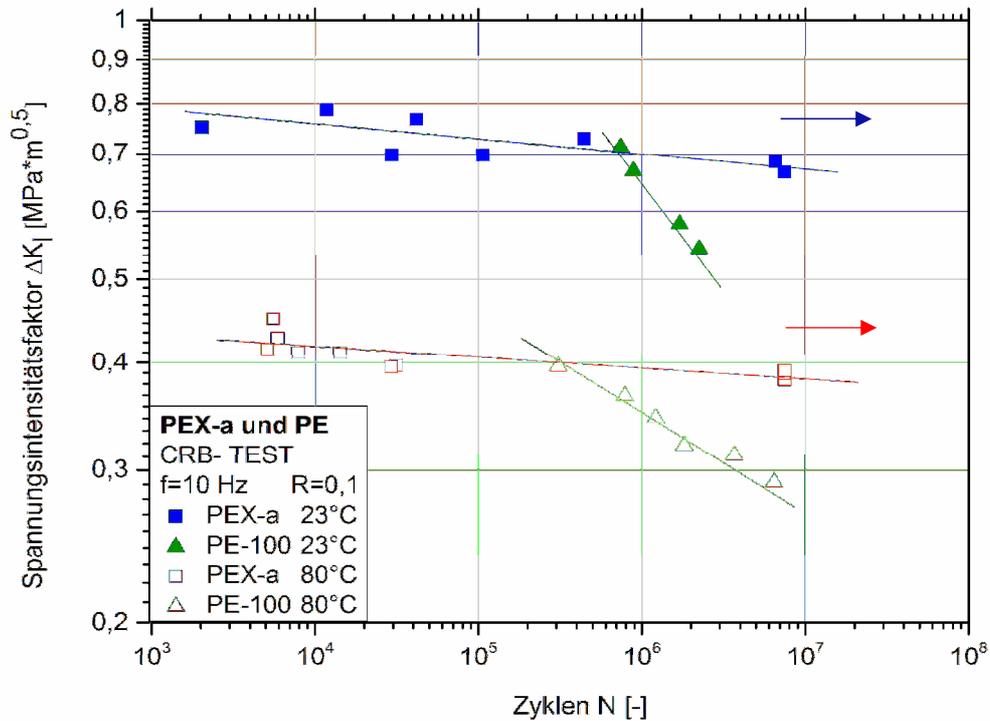


Abb. 4.15: Zeitstandkurven von PEX-a und PE bei verschiedenen Prüftemperaturen

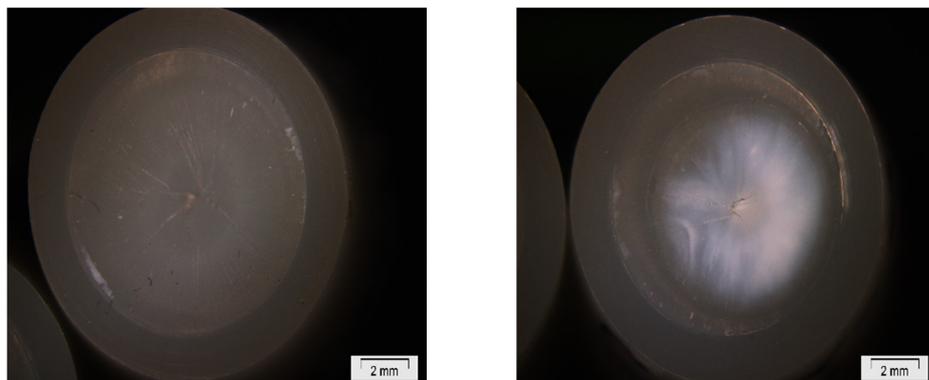


Abb. 4.16: Zugehörige duktile Bruchflächen mit $\Delta K_{I,ini} = 0,39 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (links) und mit $\Delta K_{I,ini} = 0,32 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0,5}$ (rechts) bei einer Prüftemperatur von 80°C

Da für PE bereits umfangreiche Daten aus zyklischen CRB- Versuchen existieren, wurden zur Darstellung Daten einer PE-100 Type herangezogen, welche von der PCCL Leoben GmbH zur Verfügung gestellt wurden. Dabei bezeichnet PE 80 eine PE-Type mit einer mindest erforderlichen Festigkeit („*Minimum Required Strength*“, *MRS*) von 8 MPa (ISO 12162). Aus den Daten von PE geht hervor, dass es bei beiden Prüftemperaturen möglich ist, den quasi spröden Bereich zu charakterisieren, wobei die Kurve bei 23°C eine höhere Steigung besitzt. Die höhere Steigung ist dadurch zu begründen, dass bei einer tieferer Temperatur und geringen Belastungen die Rissinitiierungszeiten einen kleineren Anteil an der Gesamtversagenszeit einnehmen. Der charakteristische Wert des quasi spröden Übergangs liegt bei den vorliegenden Daten von PE bei einer Prüftemperatur von 23°C und $R= 0,1$ bei ca. $\Delta K_I = 0,8$ MPam^{0,5}. Da PE nach PVC- U bei Kunststoffrohren weltweit am zweithäufigsten als Werkstoff zum Einsatz kommt, befinden sich genauere Beschreibungen des Versagensverhaltens von PE in der Literatur. Aufgrund der problemlosen Charakterisierung dieser Werkstoffklasse bei Raumtemperatur, ist die CRB- Methode bereits für PE genormt und wird vielfach angewandt. In Tabelle 4.1 befinden sich sämtliche Prüfparameter, welche für zukünftige Versuche herangezogen werden können.

Tabelle 4.2: Prüfparameter von PEX-a

Parameter	T [°C]	f [Hz]	ΔK [MPam ^{0,5}]	SCG
PEX-a	23°C	10 Hz	0,79- 0,69	Nicht vorhanden
PEX-a	80°C	10 Hz	0,45- 0,38	Nicht vorhanden
PE	23°C	10 Hz	0,71- 0,54	0,71- 0,54
PE	80°C	10 Hz	0.39- 0,29	0.39- 0,29

Empfehlung für zukünftige CRB- Versuche an PEX-a

Fakt ist, dass in dieser Arbeit selbst bei $\Delta K= 0,31$ MPam^{0,5} und einer Prüftemperatur von 80°C, noch kein quasi spröder Übergang erreicht werden konnte. Durch eine zusätzliche Verringerung der Kraft sowie eine Erhöhung der Prüftemperatur könnte es möglich sein einen quasi spröden Übergang zu erzeugen, da die ersten Anzeichen für quasi sprödes Risswachstum vorhanden sind.

4.3.4 Analyse des Versagensverhaltens

In den Abbildungen 4.18- 4.29 sind die aussagekräftigsten Bruchflächen mit den zugehörigen COD- Verläufen beider Werkstoffe dargestellt, welche das unterschiedliche Materialversagen bei unterschiedlichen Belastung verdeutlichen sollen. Sämtliche Detailansichten wurden mit dem Rasterelektronenmikroskop an verschiedenen Positionen mit 1000 facher Vergrößerung aufgenommen, wobei die Aufnahme der Gesamtansicht mit einer 20 fachen Vergrößerung erfolgte. Die Anordnung der Bilder wurde so gewählt, dass das Bild links oben die Gesamtansicht zeigt. Das Bild links unten bezieht sich auf den äußeren Bereich des Prüfkörpers, wobei es den Bereich nahe der Kerbe verdeutlichen soll. Auf der rechten unteren Seite wird der Übergangsbereich zum inneren Bereich gezeigt. Der Bereich in der Nähe des Zentrums wird dabei im Bild rechts oben dargestellt. Bei den entstandenen Bruchformen handelt es sich um sogenannte Normalspannungsbrüche, bei denen eine makroskopische Trennung senkrecht zur Zugachse eingetreten ist.

Analyse der Bruchflächen

An den Bruchflächen von Polybuten sind im äußeren Bereich feine Fibrillen zu erkennen. Im Übergangsbereich sind zunehmend herausgezogene Spitzen ersichtlich, einhergehend mit einer überwiegend parallelen Ausrichtung von Materialpaketen, welche ein typisches Anzeichen für einen spröde-zäh Übergang sind [48]. Zudem kann im Übergangsbereich eine Schuppenbildung festgestellt werden. Im mittleren Bereich ist ein eher duktiler Bruchverhalten ersichtlich, wobei das duktile Verhalten bei höherer Last stärker ausgeprägt ist.

Bei höheren Temperaturen kann ein geringfügig größerer plastischer Charakter der Bruchoberfläche beobachtet werden, da die Makromoleküle durch die Temperaturerhöhung auch eine höhere Bewegungsfreiheit erhalten und sich dadurch leichter verformen. Durch eine Prüftemperatur von 80°C konnte eine eindeutig spröde Bruchfläche mit den zugehörigen Merkmalen erzeugt werden. Da das verformte Volumen dabei sehr klein ist, kann makroskopisch gesehen durchaus von einem spröden Bruch gesprochen werden. Aus bruchmechanischer Sicht wird aber meist nur von einem quasi spröden Bruch gesprochen, da mikroskopische plastische Verformungen durchaus vorhanden sind.

Bei PB kann zudem eine örtliche mechanische Oberflächenbeschädigung im Bereich des Anrisses festgestellt werden, welche vermutlich auf die mechanische Bearbeitung auf der Drehbank mit der Rasierklinge zurückzuführen ist. Die Beschädigung äußert sich dadurch, dass bei der Anrisserzeugung feine Fäden und Fahnen im Bereich der Drehriefen entstanden sind. Senkrecht zu den Drehriefen konnte allerdings kein Streifenmuster oder eine parallele Ausrichtung von Fäden oder Fahnen erkannt werden, wie es sonst bei mechanischen Bearbeitungen manchmal der Fall sein kann [38]. Durch die Schädigung kann somit das Mikrogefüge der Kerbtrennflächen des CRB-Prüfkörpers verändert werden. Über den genauen Einfluss auf die Versuchsergebnisse können allerdings keine Aussagen getätigt werden.

An den Bruchflächen von PEX-a sind in der Mitte der Gesamtansicht ausgezogene Spitzen erkennbar, welche in der Literatur oft als eine zipfelige Bruchstruktur bezeichnet werden [38]. Das Zustandekommen ist dadurch zu begründen, dass nach der Trennung des Prüfkörpers bei Bruch die plastisch verformten Enden zurückschnellen und dabei Zipfel mit Verdickungen ausbilden. Ein weiteres typisches Merkmal an PEX-a sind Wülste mit ondulierten Kämme, welche sich von außen bis zum Bruchzentrum erstrecken. Am äußeren Rand, sprich am Bruchanfang, ist eine Verformung in Form eines geringen Strähnenmusters zu erkennen. Bei weiterer Betrachtung hin zum Bruchzentrum ist sichtbar, dass der Bruch als Reißgewaltbruch mit einer größeren plastischen Verformung vorangeschritten ist. In diesem Stadium des Bruches herrschen ungleichmäßig über den Querschnitt verteilte Normalspannungen. Bei einer Prüftemperatur von 80°C konnte bei PEX-a in Kombination mit der geringsten Kraft eine Schuppenbildung festgestellt werden, welche jedoch nicht so stark ausgeprägt ist, um sie eindeutig als Haltelinien zu deuten. Es könnte sich allerdings um das erste Anzeichen einer Haltelinie handeln. Im Vergleich dazu kann bei der höheren Prüfkraft von PEX-a noch kein Anzeichen einer Haltelinie erkannt werden. Bei PEX-a hängt das Bruchverhalten im Vergleich zu Polybuten viel weniger von der Temperatur ab, da die chemische Struktur bis zur thermischen Zersetzung erhalten bleibt und weniger irreversible Verstreckungen von Fibrillen auftreten. Dies kann vor allem durch eine zusätzliche Entschlaufungsbehinderung durch die Vernetzung erklärt werden. Darüber hinaus tragen Kurzkettenverzweigungen, welche bei PE-LD besonders stark ausgeprägt sind, auch direkt über die Erhöhung des Entschlaufungswiderstandes der Tie-Moleküle bei.

Analyse der Rissöffnungsverläufe

Die COD- Verläufe der getesteten Rohrwerkstoffe unterscheiden sich fundamental. So weisen die Verläufe von Polybuten einen relativ flachen Anstieg auf, wobei die Rissinitiierungszeit einen erheblichen Anteil an der Gesamtversagenszeit einnimmt. Dabei konnte zwar ein teilweise diskontinuierliches Risswachstum festgestellt werden, welches in Form von Haltelinien aber kaum sichtbar ist. Die Ausprägung der Haltelinien ist daher im Vergleich zu einigen Polyethylentypen verschwindend gering [26]. Da bei PE die Ausprägung der Haltelinien an den Bruchflächen mit $K_{I,ini}$ Werten nahe des quasi spröden Übergang besonders gut ersichtlich ist, wurde auch bei den untersuchten Werkstoffen in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf diesen Bereich gelegt [26]. Der COD- Verlauf von Polybuten ist mit jenen von Polyethylen allerdings durchaus vergleichbar. Im Prinzip kann man die Verläufe in die Bereiche Einpendelvorgang, Rissinitiierung, Risswachstum und duktiler Restgewaltbruch unterteilen. Die Position der Rissinitiierung ist dabei meistens relativ gut erkennbar. Bei PEX-a konnte meist ein kontinuierlicher Anstieg der COD- Verläufe von Beginn an festgestellt werden, wodurch eine Identifizierung des Zeitpunktes der Rissinitiierung in den meisten Fällen nicht möglich war. Mögliche Anzeichen eines diskontinuierlichen Risswachstums konnten dabei nur bei 80°C festgestellt werden. Die Rissinitiierungszeit nimmt bei PEX-a einen kleineren Anteil an der Gesamtversagenszeit ein als bei PE, was durch ein homogenes Werkstoffverhalten begründet werden kann.

Geringfügige Abweichungen der COD- Verläufe lassen sich durch exzentrisches Risswachstum am CRB- Prüfkörper begründen. Dieser Einfluss ist am Prüfkörper durch einen Anstieg auf der Zugseite und einem Abfall auf der gegenüberliegenden Druckseite je nach Extensiomterposition zu erkennen und führt letztendlich auch zu exzentrischen Bruchflächen. Diese Gegebenheiten wurden an PE bereits ausgiebig erforscht, wobei festgestellt wurde, dass exzentrisches Risswachstum keinen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse hat. [46]

Da für die duktilen Versagenskurven von PB aufgrund der Softwarespeicherung nur wenig Daten zur Verfügung standen, wurde auf eine Darstellung verzichtet. Der Abfall der Versagenskurven von PEX-a gegen Ende des Bruches ist vermutlich auf einen Messfehler der Extensiomter zurückzuführen.

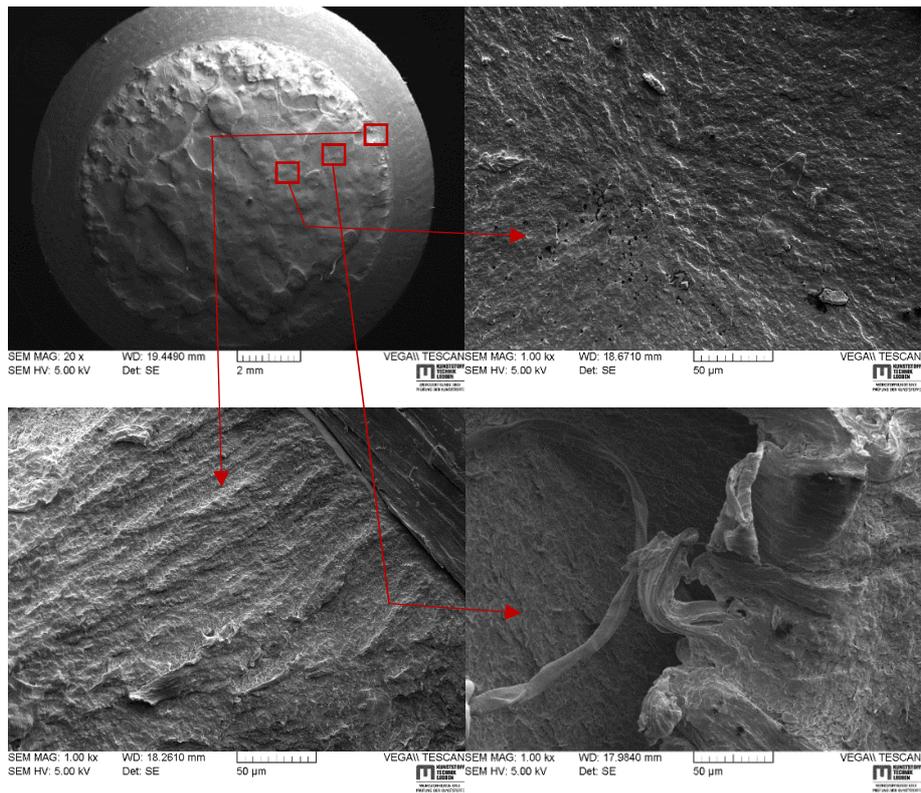


Abb. 4.18.: Bruchfläche von PB für $\Delta K_{I,ini} = 0,79 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüf­temperatur 23°C)

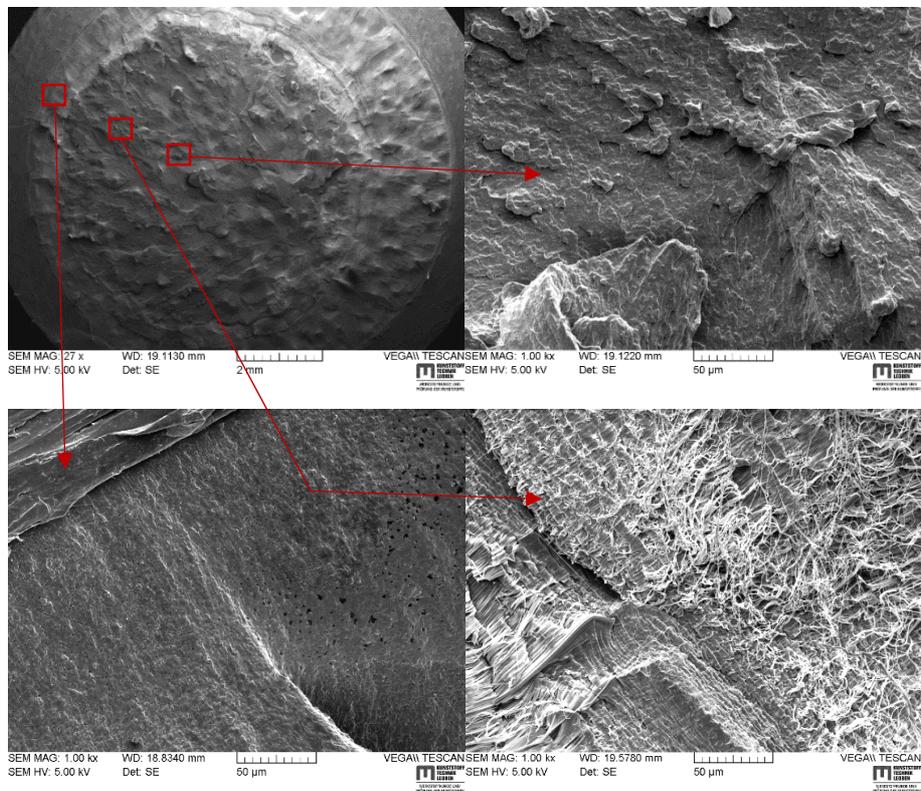


Abb. 4.19: Bruchfläche von PB für $\Delta K_{I,ini} = 0,49 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüf­temperatur 80°C)

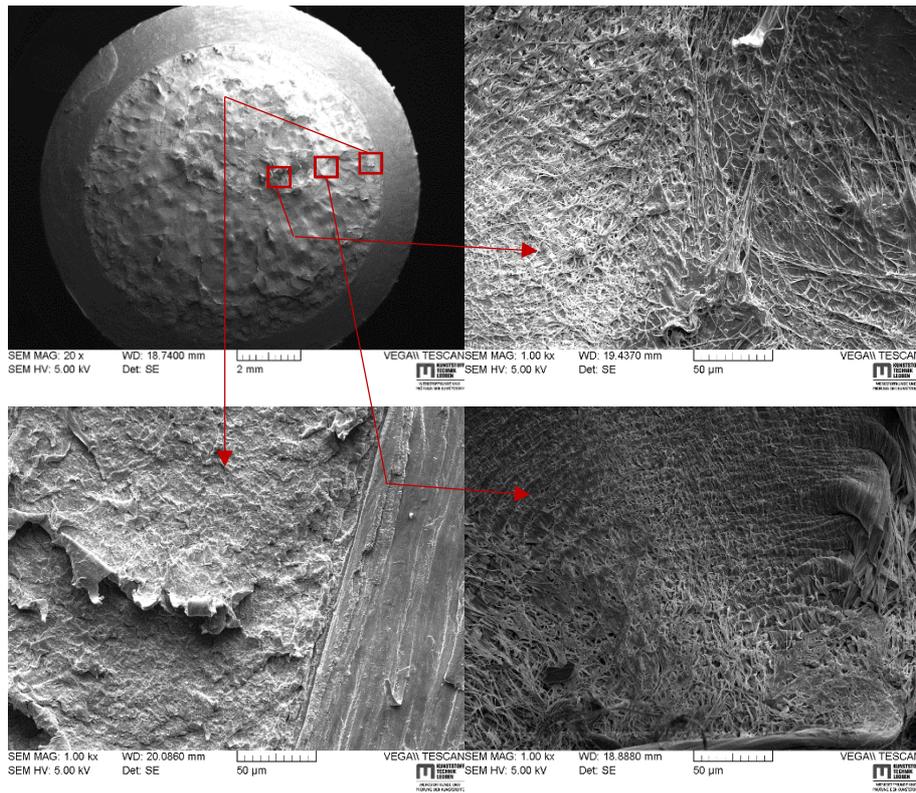


Abb. 4.20: Bruchfläche von PB für $\Delta K_{I,ini} = 0,30 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüf­temperatur 80°C)

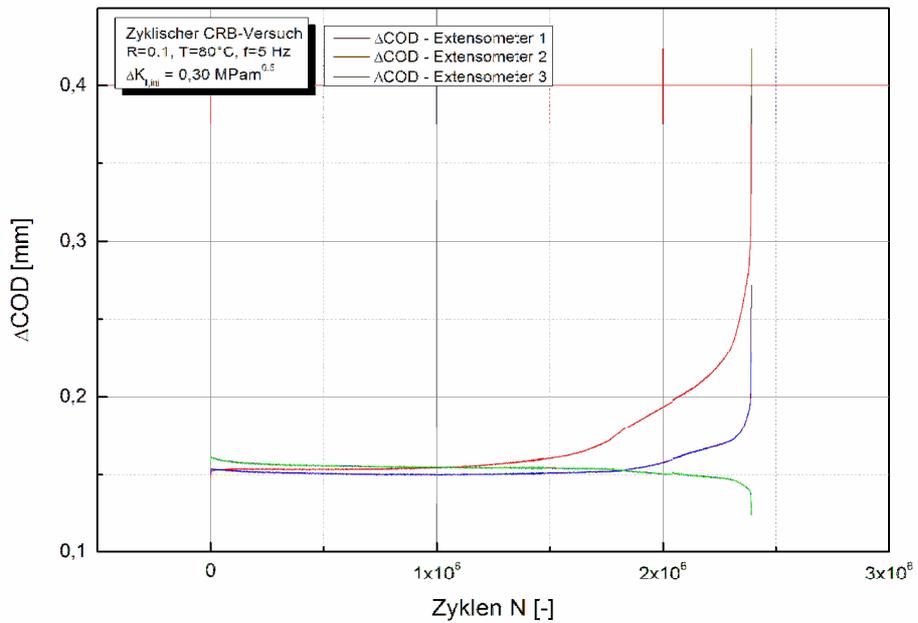


Abb. 4.21: Rissöffnungsverlauf für $\Delta K_{I,ini} = 0,30 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüf­temperatur 80°C)

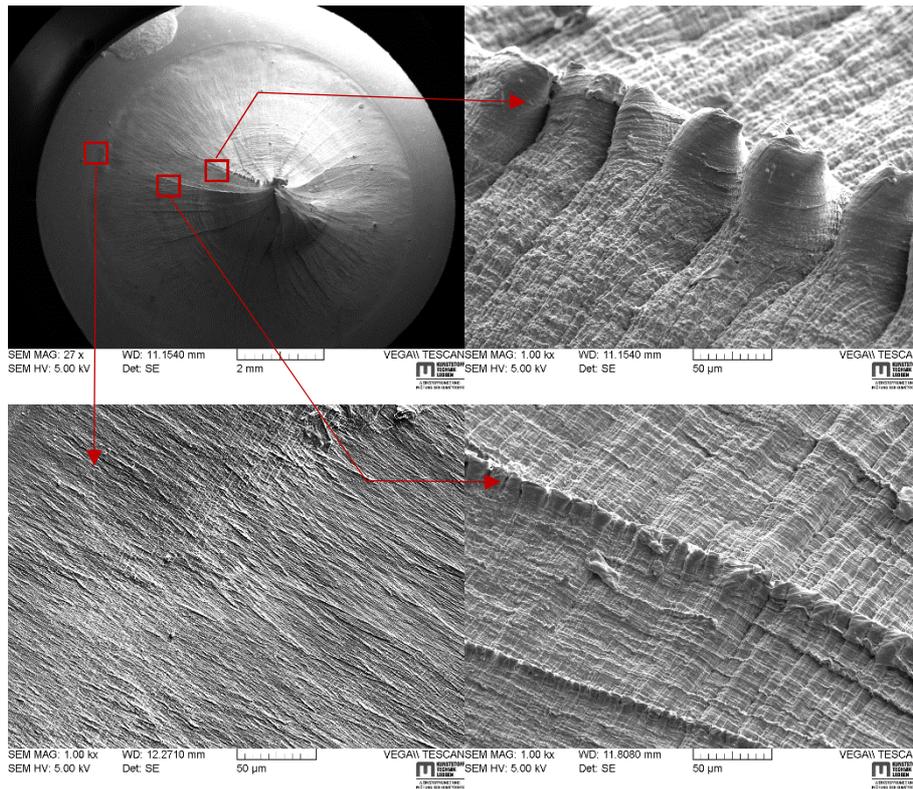


Abb. 4.22: Bruchfläche von PEX-a für $\Delta K_{I,ini} = 0,79 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüftemperatur 23°C)

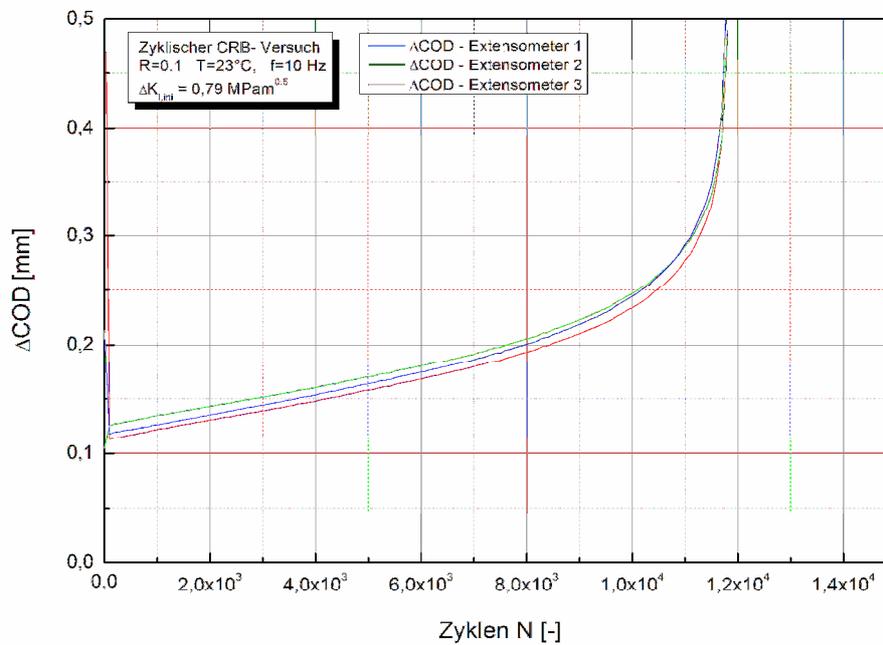


Abb. 4.23: Rissöffnungsverlauf für $\Delta K_{I,ini} = 0,79 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüftemperatur 23°C)

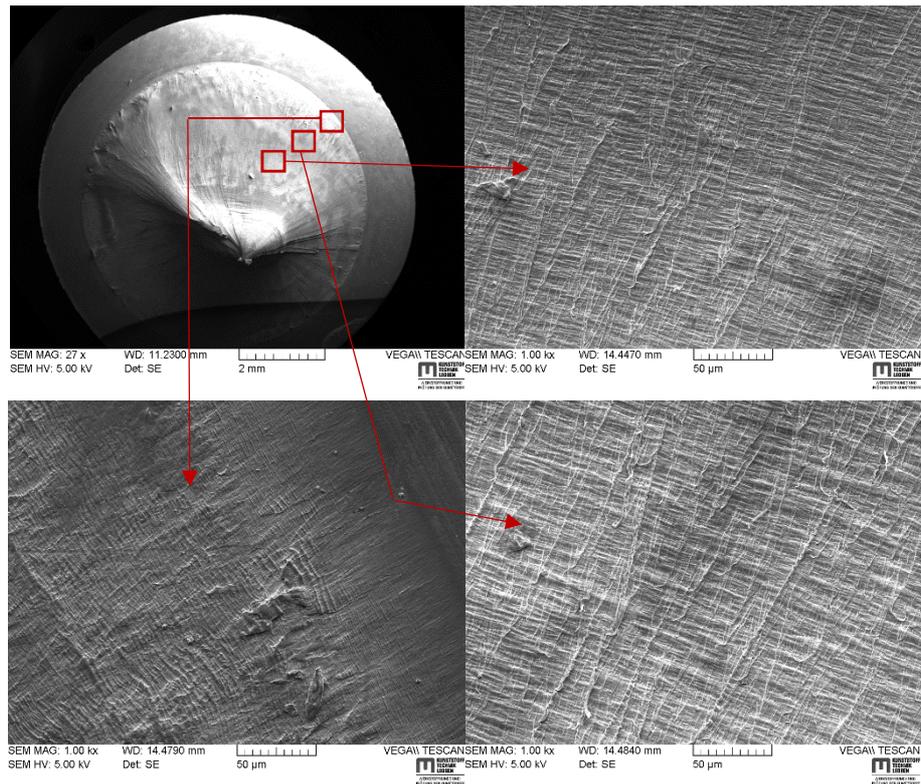


Abb. 4.24: Bruchfläche von PEX-a für $\Delta K_{I,ini} = 0,69 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüf­temperatur 23°C)

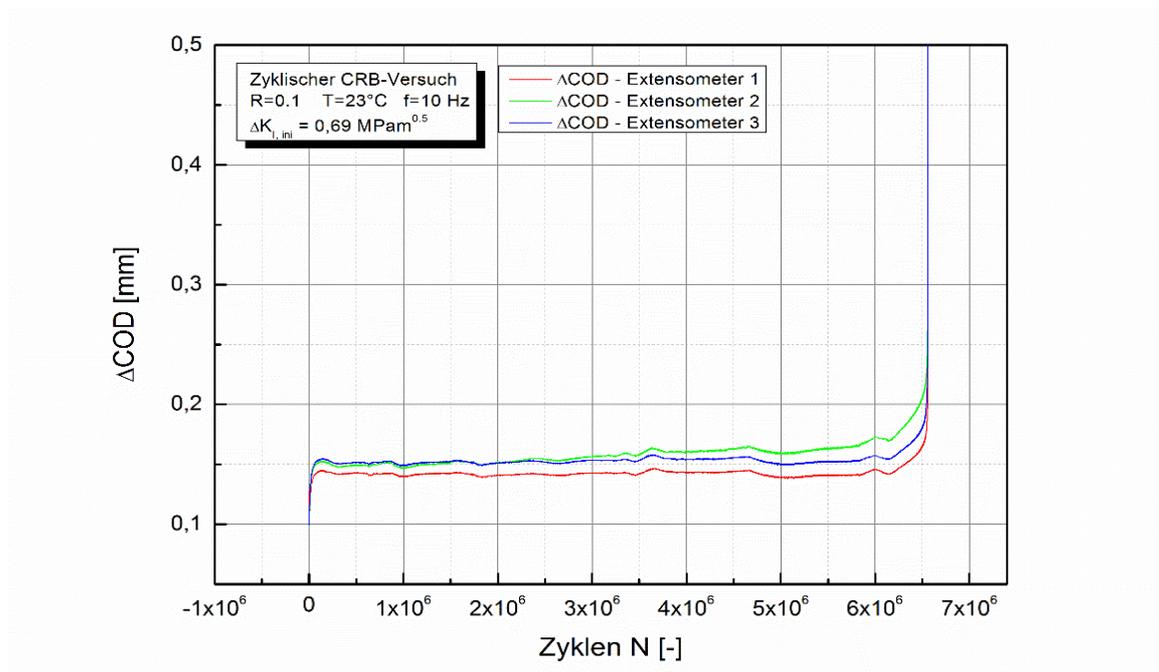


Abb. 4.25: Rissöffnungsverlauf für $\Delta K_{I,ini} = 0,69 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüf­temperatur 23°C)

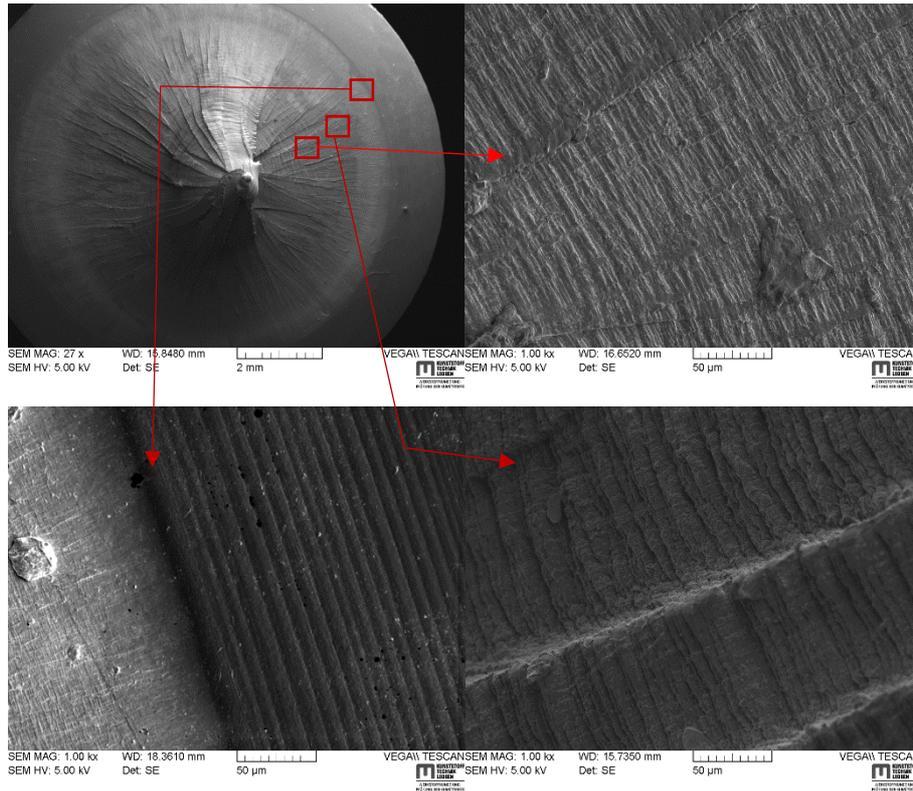


Abb. 4.26: Bruchfläche von PEX-a für $\Delta K_{I,ini} = 0,45 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüf­temperatur 80°C)

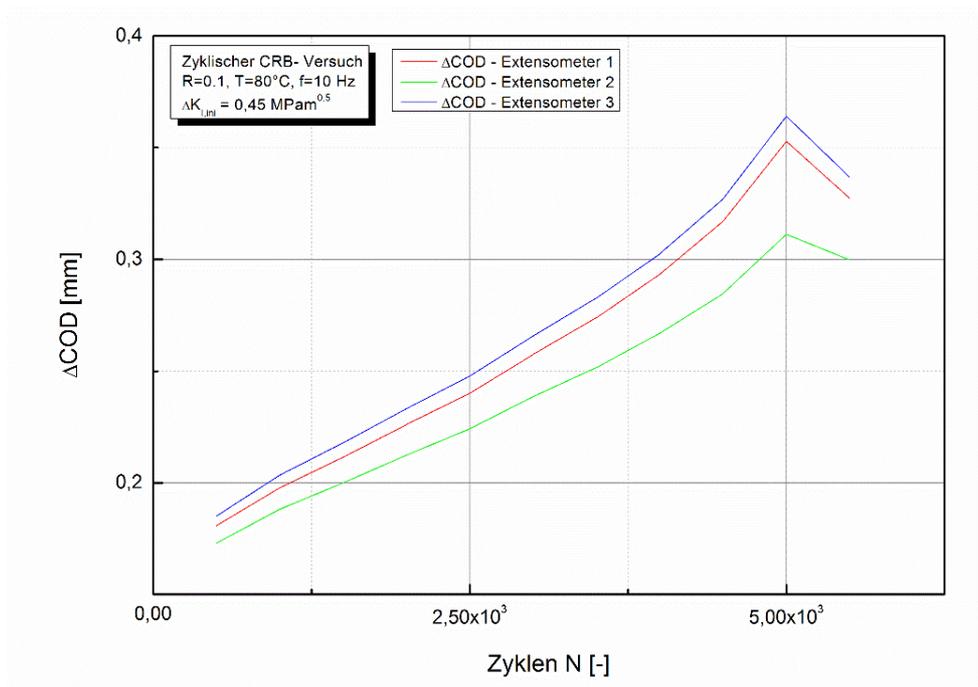


Abb. 4.27: Rissöffnungsverlauf für $\Delta K_{I,ini} = 0,45 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüf­temperatur 80°C)

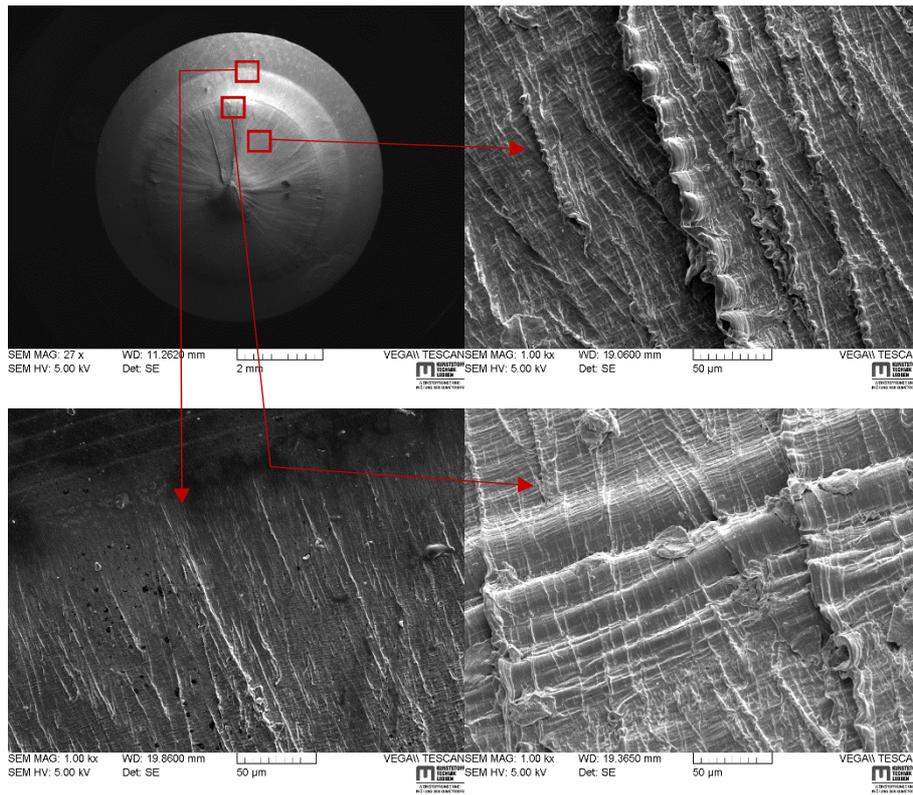


Abb. 4.28: Bruchfläche von PEX-a für $\Delta K_{I,ini} = 0,39 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüftemperatur 80°C)

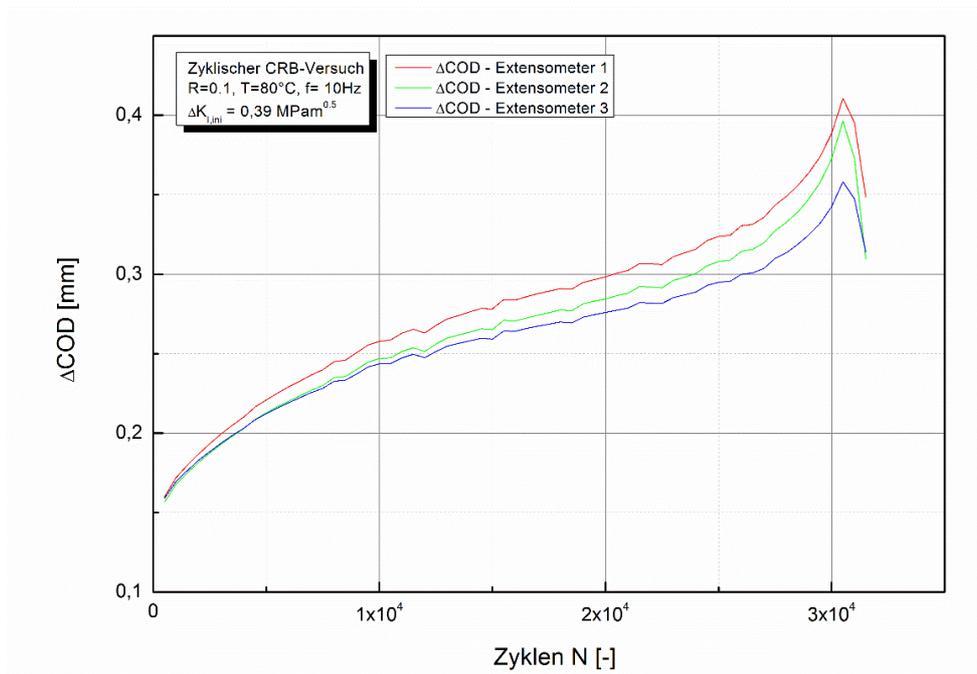


Abb. 4.29: Rissöffnungsverlauf für $\Delta K_{I,ini} = 0,39 \text{ MPam}^{0,5}$ (Prüftemperatur 80°C)

4.4 Untersuchung Risskinetik von Polybuten

4.4.1 Nachgiebigkeitsverläufe

In Abbildung 4.30 ist exemplarisch jeweils ein Nachgiebigkeitsverlauf für eine Prüftemperatur, wiederum in Abhängigkeit von der jeweiligen Extensiomterposition, dargestellt. Um die Gültigkeit der linear-elastischen Bruchmechanik zu gewährleisten, wurde zur Auswertung lediglich der ersichtliche konstante Verlauf der Nachgiebigkeit herangezogen, welcher bis zur Rissinitiierung vorhanden ist. Die Bestimmung des Nachgiebigkeitswertes erfolgte dabei bei exakt 10^5 Zyklen, wobei der Versuch bei Erreichen dieses Wertes auch abgebrochen wurde. Da die Nachgiebigkeit eine Funktion der Rissöffnung und der Kraft ist, konnte ein konstanter Verlauf durch ein geringes Lastniveau gewährleistet werden, welches je nach Anrisslänge sukzessiv verringert werden musste.

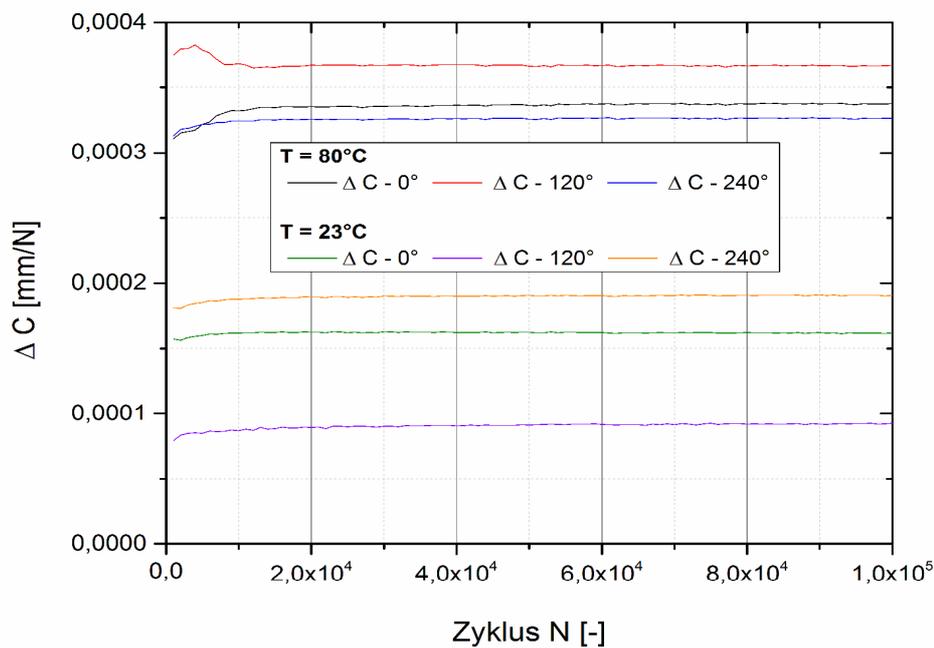


Abb. 4.30: Verlauf der Nachgiebigkeit für PB mit einer Anrisslänge von $a = 2,25$ mm bei den verschiedenen Prüftemperaturen

4.4.2 Nachgiebigkeits- Kalibrierkurven

In Abbildung 4.31 sind die Nachgiebigkeits- Kalibrierkurven für die unterschiedlichen Prüftemperaturen dargestellt. Die Kurven bestehen aus bis zu 7 Messpunkten, welche durch unterschiedliche Anrisslängen ermittelt wurden. Die Kurven beinhalten auch jeweils den Messpunkt der Nachgiebigkeit, welcher aus den COD- Diagrammen der vorher durchgeführten Versagensversuchen, also bei $a = 1,5$ mm berechnet wurde. Da bei $a = 1,75$ mm und $a = 2$ mm der 80°C Kurve Messfehler aufgetreten sind, konnten diese Punkte nicht berücksichtigt werden.

Vergleicht man die Nachgiebigkeits- Kalibrierkurven untereinander, so weist die Nachgiebigkeits- Kalibrierkurve bei einer Prüftemperatur von 23°C eine geringere Steigung auf. Bei einer Prüftemperatur von 80°C erhält man erwartungsgemäß eine höhere Nachgiebigkeit. Die zugehörigen Anpassungsfunktionen der Kurven sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

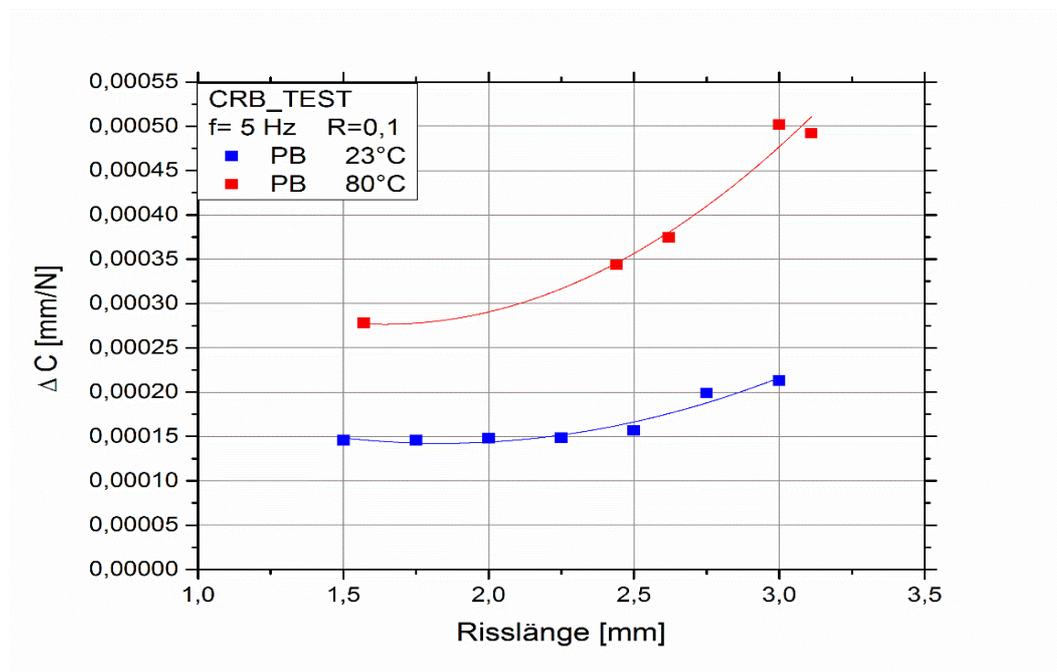


Abb. 4.31: Nachgiebigkeits- Kalibrierkurve von PB bei unterschiedlichen Prüftemperaturen

Tabelle 4.3: Polynome der Nachgiebigkeits- Kalibrierkurven

T [°C]	Anpassungsfunktion
23	$a = 27,07 \cdot (\Delta C - 1,29 \cdot 10^{-4})^{0,23}$
80	$a = 16,08 \cdot (\Delta C - 2,70 \cdot 10^{-4})^{0,19}$

4.4.3 Rissskinetikkurven

Die Bestimmung der Rissskinetik erfolgte in dieser Arbeit auf Basis der Materialnachgiebigkeit. Zur Erstellung der Rissskinetikkurven wurden die Nachgiebigkeits- Kalibrierkurven aus Abbildung 4.31 herangezogen, wobei die Auswertung wie in den vorangegangenen Kapitel beschrieben erfolgte. Bezüglich weiteren Informationen über Charakterisierung des Risswachstumsverhaltens von CRB Prüfkörpern auf Basis der Materialnachgiebigkeit wird auf die Masterarbeit von Freimann (2009) verwiesen, welcher die Funktion dieser Methode unter Beweis stellte.

In Abbildung 4.32 sind Rissskinetikkurven für die Prüftemperatur von 80°C dargestellt. Als Daten dienten dazu jene Messwerte der CRB- Prüfkörper, welche im quasi spröden Bereich zum Versagen gebracht wurden. Da für eine Prüftemperatur von 23°C keine verwertbaren Daten ermittelt werden konnten, wurde bei dieser Temperatur auch keine Rissskinetikkurven erstellt.

Die Rissskinetikkurven weisen zu Beginn transiente Effekte aufgrund der Anrisseinbringung und der Rissinitiierung auf (Nicht Gleichgewichts- Risswachstum). Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass die Rissskinetikkurve bei höherem $K_{I,max}$ Anfangswert etwas nach rechts verschoben ist.

Im Mittelbereich der vorliegenden Kurven ist ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen da/dN und $K_{I,max}$ ersichtlich. Das heißt, dass die Kurven den erwarteten übereinstimmenden Verlauf zeigen (Gleichgewichts- Risswachstum), wodurch die Gültigkeit der LEBM in diesem Bereich unter Beweis gestellt wurde.

Bei höheren $K_{I,max}$ Werten ist ein Anstieg der Risswachstumskurve ersichtlich, wobei es zu keiner eindeutigen Ausbildung eines Schwellwertes kommt. Berücksichtigt man bei der Lebensdauerberechnungen die Schwellwerte nämlich nicht, kann grundsätzlich davon ausgegangen werden, eher konservative Ergebnisse zu erhalten. Darunter versteht man Lebensdauerwerte die mit einer größeren Sicherheit behaftet sind und dadurch mögliche gefährliche Überschätzungen vermeiden.

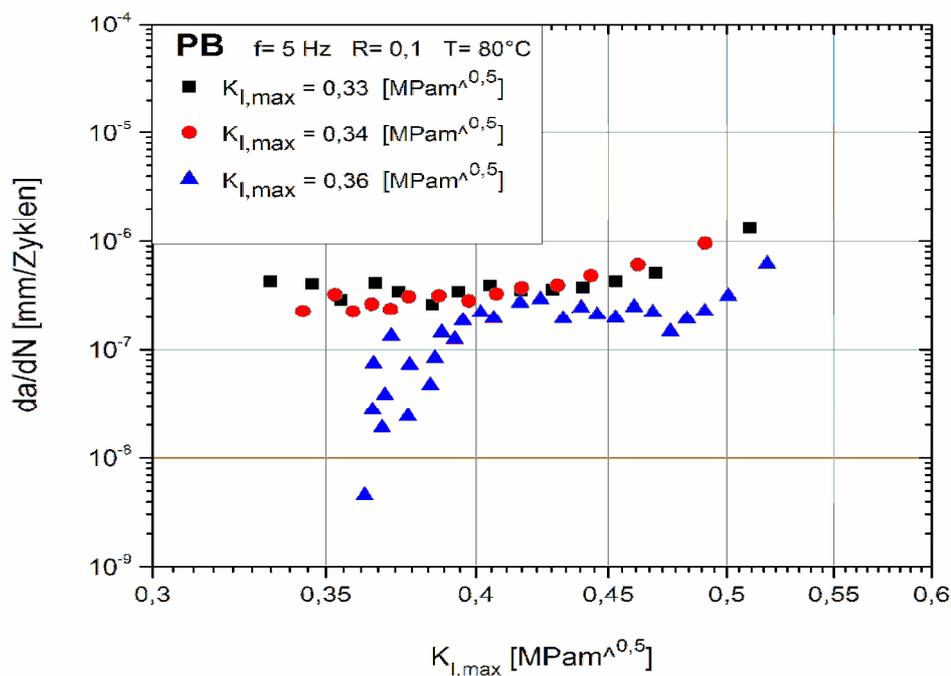


Abb. 4.32: Risskinetikkurven von PB bei unterschiedlichen Start-Spannungsintensitätsfaktoren (Prüftemperatur 80°C)

4.4.4 Optische Analyse des Rissverhaltens

In diesem Abschnitt wird sowohl das Phänomen des Anschmelzens der Kerben sowie die Betrachtung des Rissfortschritts von PB diskutiert.

Betrachtung des Anschmelzbereichs

Dieser Versuch zielt darauf ab, den Bereich nahe der Kerbe zu untersuchen, um eventuelle Schmelzerscheinungen durch die Erzeugung des Anrisses aufzuzeigen. Dies ist insofern von Bedeutung, da das Anschmelzen des Kerbbereiches die kristalline Struktur, und somit den Widerstand gegen Rissinitiierung verändert, was sich auf die Rissinitiierungszeit auswirken kann. Da sich das Aufschmelzen nur auf den Anrissbereich bezieht kann allerdings von keinem Einfluss auf das Risswachstumsverhalten ausgegangen werden. Da unter realen Anwendungsbedingungen die Rissinitiierungszeit einen großen Anteil an der Gesamtversagenszeit bei Rohrwerkstoffen ausmacht, sind die Untersuchungen Teil der vorliegenden Arbeit.

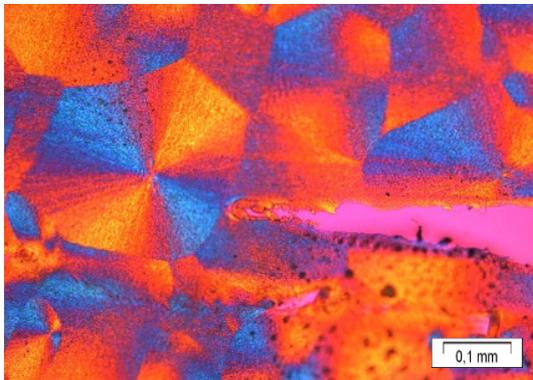
In den Abbildungen 4.33 und 4.34 sind die Anrisse von PB sowohl bei einer Prüftemperatur von 23°C als auch bei 80°C dargestellt. Es sind in den Abbildungen mit den höchsten Zyklenzahlen Anzeichen für Veränderung im Bereich nahe der Kerbe zu erkennen. Diese können durch verrundete Bereiche entlang der Rissfront sowie an der Rissspitze gedeutet werden, welche auf die Wärmeentwicklung bei der Risseinbringung hinweisen. Zur besseren Interpretation dieser Erscheinungen können die bereits getätigten Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop aus den Abbildungen 2.18, 2.19 und 2.20 herangezogen werden. An allen Aufnahmen sind nahe der Kerbe ausgezogene Fahnen und Fäden zu erkennen, welche ein Indiz für Schmelzerscheinungen sind.

Im Vergleich dazu ist an den Aufnahmen von PEX-a mittels dem Rasterelektronenmikroskop kein Aufschmelzen nahe der Kerbe ersichtlich.

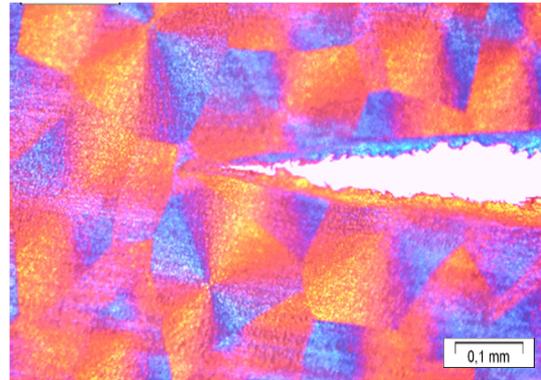
Da es durch etwaige Schmelzerscheinungen zu einer Veränderung der kristallinen Struktur kommt, kann mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen Einfluss auf das Rissinitiierungsverhalten ausgegangen werden. Daher wird darauf hingewiesen, dass bei der Herstellung des CRB- Prüfkörpers auch gesondert verfahren werden muss, um den Schmelzerscheinungen entgegenzuwirken und schließlich reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten.

Betrachtung des Rissfortschritts

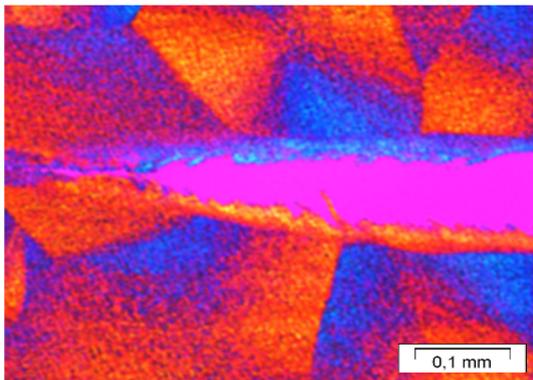
In den Abbildungen 4.33 und 4.34 sind die Anrisse sowohl bei einer Prüftemperatur von 23°C als auch bei 80°C dargestellt. Bezüglich des Rissfortschritts kann zwischen 10^4 und 10^5 Zyklen und einer Prüftemperatur von 80° ein geringer Fortschritt erkannt werden. Auch bei den aufgenommenen COD- Signalen ist in diesem Bereich ein erster Anstieg der Extensiometersignale ersichtlich. Weitere Informationen bezüglich des Rissfortschritts können mit den aufgenommenen Anrissen allerdings nicht getätigt werden. An den übrigen Anrissen sind lediglich großflächige plastische Deformationen ohne Rissausbreitung erkennbar.



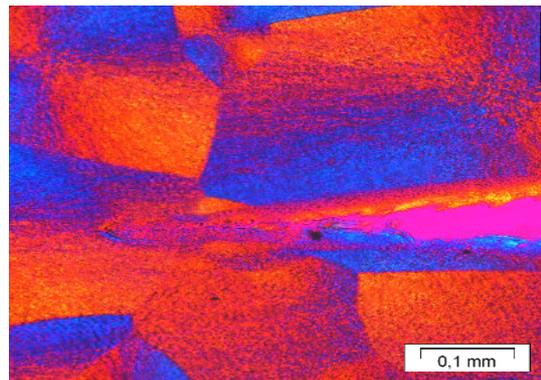
10^3 Zyklen ($\Delta K_I = 0,50 \text{ MPam}^{0,5}$)



10^4 Zyklen ($\Delta K_I = 0,50 \text{ MPam}^{0,5}$)

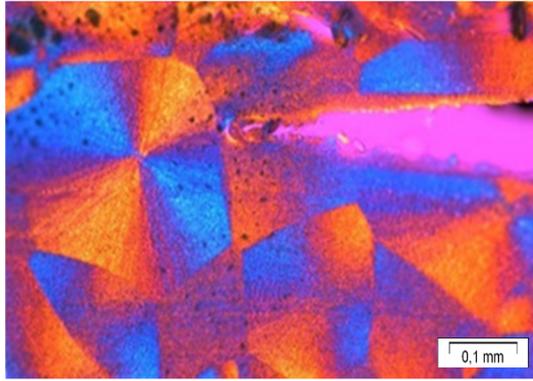


10^5 Zyklen ($\Delta K_I = 0,50 \text{ MPam}^{0,5}$)

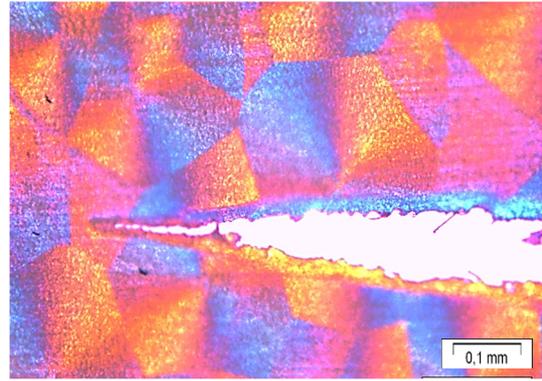


$9,5 \cdot 10^6$ Zyklen ($\Delta K_I = 0,46 \text{ MPam}^{0,5}$)

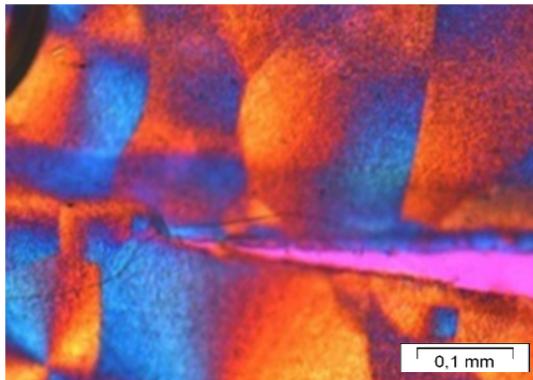
Abb. 4.33: Darstellung der Anrisse bei einer Prüftemperatur von 23°C und verschiedenen Zykluszahlen



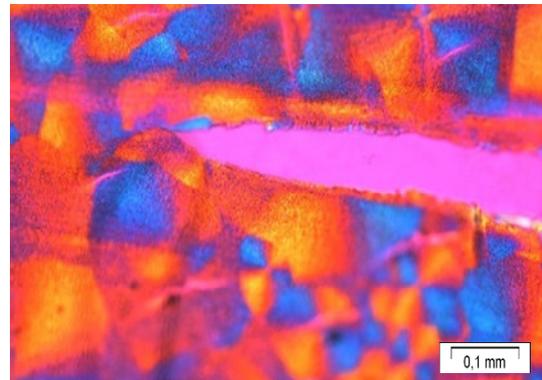
10³ Zyklen ($\Delta K_I = 0,38 \text{ MPam}^{0,5}$)



10⁴ Zyklen ($\Delta K_I = 0,38 \text{ MPam}^{0,5}$)



10⁵ Zyklen ($\Delta K_I = 0,38 \text{ MPam}^{0,5}$)



3*10⁶ Zyklen ($\Delta K_I = 0,30 \text{ MPam}^{0,5}$)

Abb. 4.34: Darstellung der Anrisse bei einer Prüftemperatur von 80°C und verschiedenen Zykluszahlen

Empfehlung für zukünftige CRB- Versuche an PB

Ein möglicher Verbesserungsvorschlag besteht darin, dass bei der Erzeugung des Anrisses an der Drehmaschine eine geringere Drehzahl, einhergehend mit einem geringeren Vorschub, einzustellen sind. So kann einer möglichen Temperaturerhöhung durch Reibungswärme sowie einem Verschleiß durch zu hohe Drehzahlen entgegengewirkt werden. Des Weiteren kann eine Temperierung mittels einer Hilfsflüssigkeit bei der Erzeugung des Anrisses erfolgen, welche als positiven Nebeneffekt dazu beitragen kann, das abgespannte Material leichter vom Bearbeitungsbereich zu entfernen. Dabei sollte aber stets beachtet werden, dass es sich bei der Hilfsflüssigkeit um kein rissförderndes Medium handelt.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein direkter Vergleich des Langzeitverhaltens von zwei unterschiedlichen Rohrmaterialien mittels der CRB- Methode vollzogen. Durch die Durchführung der Versuche und die Aufarbeitung der gewonnenen Daten in Form dieser schriftlichen Arbeit konnten Erkenntnisse gewonnen werden, welche die optimalen Prüfparameter der Werkstoffe sowie die Anwendungsgrenzen für zukünftige Projekte aufzeigen. Darüber hinaus wurde ein umfassender theoretischer Überblick über die gesamte Thematik gegeben.

Bei den CRB- Versuchen an PB konnte eruiert werden, dass es möglich ist den quasi spröden Übergang bei 80°C zu messen. Aufbauend auf dieser Erkenntnis kann diese Prüftemperatur für zukünftige Charakterisierungen oder Rankings empfohlen werden. Die Durchführung des CRB- Versuchs bei Raumtemperatur (23°C), wie sie bei anderen Werkstoffklassen möglich ist, scheint bei PB jedoch ungeeignet.

Bei den CRB- Versuchen an PEX-a konnte bei einer Prüftemperatur von 23°C sowie von 80°C kein quasi spröder Übergang festgestellt werden. Beide Versagenskurven weisen über den gesamten Messbereich einen geringen Kurvenabfall auf, was den guten Widerstand des Werkstoffes gegenüber Risswachstum bestätigt. Des Weiteren deuten die Ergebnisse auf eine geringe Temperaturabhängigkeit sowie eine geringe Kerbempfindlichkeit hin. Aufgrund der langen Testzeiten an vernetzten thermoplastischen Rohrwerkstoffen kann die Eignung des CRB- Tests, als schneller Qualitätssicherungstest, lediglich an PB empfohlen werden.

Die Charakterisierung von PEX-a mittels der CRB- Methode, bedarf in Zukunft einiger Änderungen der Prüfparameter um das Potential für diese Werkstoffklasse weiter auszuschöpfen. Durch eine zusätzliche Verringerung der Kraft sowie eine Erhöhung der Prüftemperatur könnte es möglich sein einen quasi spröden Übergang zu erzeugen, da die ersten Anzeichen für quasi sprödes Risswachstum vorhanden sind.

In einem weiteren Teil dieser Arbeit wurden Risskinetikkurven von PB erstellt, wodurch die Gültigkeit der linear elastischen Bruchmechanik für diesen Werkstoff bestätigt wurde. Darüber hinaus konnte sowohl durch Aufnahmen mittels des Rasterelektronenmikroskops als auch durch optische Risswachstumsversuche Schmelzerscheinungen nahe der Kerbe aufgezeigt werden, welche sich auf die

Rissinitiierung durch eine Beeinflussung der Kristallinität im Kerbnahen Bereich auswirken könnten.

Um einen möglichen Einfluss auf die Rissinitiierungsphase zu vermeiden, muss bei der Herstellung des CRB- Prüfkörpers daher gesondert verfahren werden. Ein möglicher Verbesserungsvorschlag besteht darin, dass bei der Erzeugung des Anrisses an der Drehmaschine eine geringere Drehzahl, einhergehend mit einem geringeren Vorschub, einzustellen sind. Des Weiteren kann eine Temperierung mittels einer Hilfsflüssigkeit bei der Erzeugung des Anrisses hilfreich sein. Ein genaueres Verständnis der Schmelzerscheinungen im Anrissbereich von PB und deren Auswirkungen auf die Rissinitiierung würde erheblich zu einem besseren Materialverständnis beitragen und bedarf daher weiterer Forschung.

In Zukunft werden Rohre aus Kunststoff durch ständige Weiterentwicklung, vor allem im Bereich des Anstiegs des Widerstandes gegen langsames Risswachstum, zunehmend an Bedeutung gegenüber anderen Werkstoffen gewinnen. Da die CRB- Methode hier einen beträchtlichen Beitrag leisten kann, wird auch die Anwendung an anderen Rohrwerkstoffen in Betracht gezogen werden.

6. Literaturverzeichnis

- [1] *Marktstudie Kunststoffrohre (2. Aufl.)* (Eds: Ceresana) **2016**.
- [2] *Kunststoff-Wissen für Einsteiger*, 2nd ed. (Eds: G. Abts), Hanser, München **2014**.
- [3] *PE 100 Pipe Systems* (Eds: H. Brömstrup), Oldenbourg Industrieverlag, Essen **2012**.
- [4] *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen*, 8th ed., VDI-Buch (Eds: H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth), Springer, Berlin, Heidelberg **2012**.
- [5] *Rohrsysteme aus PE* (Eds: H. Brömstrup), Oldenbourg Industrieverlag, Essen **2014**.
- [6] *Rehabilitation von Druckrohrleitungen*, Instandsetzung von Rohrleitungen, / Heinz W. Richter (Hrsg.) ; Bd. 1 (Eds: H. W. Richter), Vulkan-Verl., Essen **2004**.
- [7] *Polymer-Werkstoffe: Struktur ; Eigenschaften ; Anwendung*, 3rd ed. (Eds: G. Ehrenstein), Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l. **2011**.
- [8] *PE-Rohrleitungssysteme in der Gas- und Wasserversorgung*, 2nd ed. (Eds: G. Kiesselbach, W. Finzel), Vulkan-Verl., Essen **2006**.
- [9] Gaube et al., *Kunststoffe 75* **1985**, 7.
- [10] Ifwarson M., *Kunststoffe 79* **1999**, 525.
- [11] R. W. Lang, A. Stern, G. Doerner, *Die angewandte makromolekulare Chemie* **1997**, 131.
- [12] Gerald Pinter, Risswachstumsverhalten von PE- HD unter statischer Belastung, *Dissertation*, Montanuniversität Leoben **1999**.
- [13] Haager M., Bruchmechanische Methoden zur beschleunigten Charakterisierung des langsamen Risswachstums von Polyethylen-Rohrwerkstoffen, *Dissertation*, Montanuniversität Leoben **2006**.
- [14] *Polymer Engineering: Technologien und Praxis*, VDI-Buch (Eds: P. Eyerer, P. Elsner, T. Hirth), Springer, Berlin, Heidelberg **2008**.
- [15] *Langzeitverhalten von Thermoplasten: Alterungsverhalten und Chemikalienbeständigkeit* (Eds: C. Krebs, K. W. Leu, Krebs-Avondet-Leu), Hanser, München **1999**.
- [16] *Handbuch Kunststoff-Verbindungstechnik* (Eds: G. W. Ehrenstein, G. Ahlers-Hestermann), Hanser, München **2004**.

- [17] *Das ABC der Flächenheizung und Flächenkühlung*, Heizungs-Journal Verlags-GmbH, Winnenden.
- [18] *Saechtling Kunststoff Taschenbuch*, 31st ed., Hanser eLibrary (Eds: E. Baur, S. Brinkmann, T. A. Osswald, E. Schmachtenberg), Hanser, München **2013**.
- [19] *Fachkunde Kunststofftechnik*, 4th ed., Europa-Fachbuchreihe Verfahrenstechnik der Kunststoffberufe (Eds: C. Fritsche et al.), Verl. Europa-Lehrmittel Nourney Vollmer, Haan-Gruiten **2014**.
- [20] *Die speziellen Eigenschaften der Kunststoffe*, Kontakt & Studium Werkstoffe, Vol. 318 (Eds: S. Lohmeyer), expert-Verl., Renningen-Malmsheim **1995**.
- [21] *Chung S., Kim J. D., Toro M., Vibien P, Oliphant K*, ANTEC 2004, Chicago, Illinois, USA **2004**.
- [22] R. K. Krishnaswamy, Society of Plastics Engineers- Anntec 2005, Boston, Massachusetts, USA **2005**.
- [23] *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2nd ed. (Eds: G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel), Hanser, München **2003**.
- [24] A. Lustiger, *Failure of Plastics: Browstow, W. And Corneliussen, R. D., ed.*, Hanser Publisher, München **1986**.
- [25] J. P. Harcup, R. A. Duckett, I. M. Ward, G. Capaccio, *Polymer Engineering and Science* **2000**, 627.
- [26] Werner Freimann, Charakterisierung des Risswachstumsverhaltens von Cracked Round Bar (CRB) Prüfkörpern auf Basis der Materialnachgiebigkeit, *Masterarbeit*, Montanuniversität Leoben **2008**.
- [27] Lustiger, A., Ishikawa, N., *Journal of Polymer Science - Part B: Polymer* **1991**, 1047.
- [28] Egan, B. J., Delatycki, O, *Journal of Materials Science* **1995b**, 3351.
- [29] Soares, J. B. P., Abbott, R. F., Kim, J. D., *Journal of Polymer Science: Part B*, 1267.
- [30] Pinter, G., Lang, R. W., *ESIS Publication 33, 2004*, 47.
- [31] Brown, N., Lu, X., Huang, Y., Harrison, I. P., Ishikawa, N., *Rubber and Composites Processing and Applications, 1992*, 255.
- [32] Egan, B. J., Delatycki, O., *Journal of Materials Science* **1995a**, 3307.
- [33] Altstädt V., *Advances in Polymer Science* **2005**, 105.
- [34] R. P. de Melo, M. F. Marques, *Macromol. Symp.* **2011** (1), 246.

- [35] François de Buyl, Valérie Smits, Damien Dewitte, Henri Burhin, *New testing capabilities for crosslinked PE* **2016**.
- [36] *Bruchmechanik: Mit einer Einführung in die Mikromechanik*, 4th ed. (Eds: D. Gross, T. Seelig), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2007**.
- [37] *Fracture mechanics: Fundamentals and applications*, 3rd ed. (Eds: T. L. Anderson), CRC Taylor & Francis, Boca Raton **2005**.
- [38] *Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen von Kunststoffschäden* (Eds: L. Engel), Hanser, München **1978**.
- [39] *Polymer Fracture*, 2nd ed., Polymers, Properties and Applications, Vol. 2 (Eds: H.-H. K.-B. Schmelting), Springer, Berlin, Heidelberg **1987**.
- [40] G. Pinter, R. W. Lang, M. Haager, *Monatsh. Chem.* **2007** (4), 347.
- [41] Anita Redhead, *Macromol. Symp.*, **2012**.
- [42] Anita Redhead, Zyklische Risswachstumsversuche an CRB- Proben als Qualitätssicherungstest zur Abschätzung des Langzeitverhaltens von PE-Rohrwerkstoffen, *Masterarbeit*, Montanuniversität Leoben **2009**.
- [43] Bestimmung der Dichte- Verfahren A **1976**.
- [44] H. A. Khonakdar, S. H. Jafari, U. Wagenknecht, D. Jehnichen, *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, 75 (1), 78.
- [45] *ASTM International (2004)- D 2765- 01: Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics* **2004**.
- [46] Andreas Frank, Gerald Pinter, Anita Redhead, *Conference Paper* **2012**.
- [47] *Werkstoffkunde Kunststoffe*, 5th ed., Studentexte Kunststofftechnik (Eds: G. Menges), Hanser, München **2005**.
- [48] F. Arbeiter et al., *Polymer Testing* **2015**, 83.
- [49] S. Affatato, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **2016**.
- [50] Pavel Hutař et al., *Conference Paper* **2009**.
- [51] *Andreas Frank; Florian Arbeiter; Isabelle J. Berger; Gerald Pinter*, Plastic Pipes Conference, Chicago, Illinois, USA **2014**.
- [52] Anita Redhead et al., *Macromol. Symp.* **2012**.
- [53] F. J. Arbeiter, Morphologische Charakterisierung von Stumpfschweißverbindungen in Polyethylen- Rohrleitungen, *Masterarbeit*, Montanuniversität Leoben **2011**.

- [54] Balika W., Rissausbreitung in Kunststoff- Rohrwerkstoffen unter statischer und zyklischer Belastung, *Dissertation*, Montanuniversität Leoben **2003**.
- [55] *Kunststofftechnik: Einführung und Grundlagen*, 1st ed. (Eds: C. Bonten), Carl Hanser Fachbuchverlag, s.l. **2014**.
- [56] Kieran A. Murray et al., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **2013**.
- [57] *Lehrbuch der Lacktechnologie*, 2nd ed., Coatings Compendien (Eds: T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke), Vincentz, Hannover **2000**.
- [58] *The Practical Use of Fracture Mechanics* (Eds: D. Broek), Springer Netherlands, Dordrecht **1989**.
- [59] *Elementary engineering fracture mechanics*, 4th ed. (Eds: D. Broek), Nijhoff, Dordrecht **2002**.
- [60] A. Frank et al., *Macromol. Symp.* **2012**.
- [61] IS 10810 Part 30 Methods of test for cables, Bureau of Indian Standards **1984**.
- [62] *Taschenbuch für den Maschinenbau*, 23rd ed. (Eds: H. Dubbel, K.-H. Grote, J. Feldhusen), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg **2011**.
- [63] T. Francis, *Journal of Macromolecular Science Part B* **2014**.
- [64] M. Palmöf, F. Haizmann, *Proc. Plastics Pipes XI* **2001**, 519.
- [65] *Deformation and fracture mechanics of engineering materials*, 5th ed. (Eds: R. W. Hertzberg, R. P. Vinci, J. L. Hertzberg), Wiley, Hoboken, NJ **2013**.
- [66] H. Kaikow, *Characterization of crack initiation and slow crack growth*, PPXVII **2014**.
- [67] *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen* (Eds: S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, R. Mülhaupt), Springer Spektrum, Berlin **2014**.
- [68] *Physik: Für Wissenschaftler und Ingenieure*, 7th ed. (Eds: P. A. Tipler, G. Mosca, J. Wagner, C. Kommer), Springer Spektrum, Berlin **2015**.
- [69] *Taschenbuch der Physik: Mit zahlreichen Tabellen*, 21st ed. (Eds: H. Kuchling), Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., München **2014**.
- [70] METHUSALEM, Arbeiter et al., *Plastic Pipes XVI*, **2012**, 11.
- [71] *Werkstoffermüdung - Ermüdungsfestigkeit: 19 Tabellen*, 4th ed. (Eds: G. Schott), Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Stuttgart **1997**.
- [72] Zhou, W; Chudnovsky A; Sehanobish, K., ANTEC 2003, Nashville, Tennessee, USA **2005**.

-
- [73] A. L. Thomas Frank, Vom Rohr zum Komplettsystem, *Wiesbadener Kunststoffrohrtage* **2006**.
- [74] *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 2nd ed. (Eds: B. Tieke), Wiley-VCH, Weinheim **2012**.