

**Literaturzusammenstellung und
Auswertung zur Prüfung der
Spannungsrissempfindlichkeit von
Polyethylen (PE)**

T 3224

T 3224

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2009

ISBN 978-3-8167-8148-6

Vervielfältigung, auch auszugsweise,
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

Fraunhofer IRB Verlag

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69

70504 Stuttgart

Nobelstraße 12

70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail irb@irb.fraunhofer.de

www.baufachinformation.de

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben

ZP 52-5-14.1-1167/05

**Literaturzusammenstellung und Auswertung zur Prüfung der
Spannungsrissempfindlichkeit von Polyethylen (PE)**

Kurztitel: Spannungsrisssbildung in Polyethylen

bearbeitet von

Dipl. Ing. (FH) Leopold Glück

Sachverständigenbüro
Enheim 45
97340 Martinsheim

gefördert durch das

Deutsches Institut für Bautechnik (DIBt)

Martinsheim, 30. Juni 2009

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung, Zielsetzung	3
2.	Deformations- und Rissmodelle für Polyethylen-Werkstoffe.....	6
3.	Prüfmethoden für die Spannungsrisssprüfung	12
3.1.	Prüfmethoden bei konstanter Dehnung.....	12
3.1.1.	ASTM D 1693 „Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics” [8].....	12
3.1.2.	Biegestreifenverfahren nach DIN EN ISO 22088-3 [13]	13
3.1.3.	Kugel- oder Stifteindrückverfahren nach DIN EN ISO 22088-4 [14]	14
3.2.	Prüfmethoden bei konstanter Spannung.....	14
3.2.1.	Zeitstandzugversuch im Medium nach DIN EN ISO 22082-2 [12].....	14
3.2.2.	Full Notch Creep-T (FNCT) nach ISO 16770 [5]	15
3.2.3.	Zeitstandzugversuch an gekerbten Probekörpern nach DIN EN 14576[10]	16
3.3.	Prüfmethoden bei konstanter Spannungs- oder Dehnungsrate	16
4.	Ergebnisse zur Spannungsrisssprüfung	18
4.1.	Spannungsrisssbeständigkeit von LDPE/EVA Blends [37].....	18
4.2.	Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit von LDPE und HDPE im Bell-Test und im Zeitstandzugversuch (Constant Load Test) [38], [39].....	20
4.3.	NCTL Test an Dichtungsbahnen aus PE-HD [40], [41]	22
4.4.	NCTL Test an Dichtungsbahnen aus PE-HD [42].....	24
4.5.	Spannungsrisssbeständigkeit von Dichtungsbahnen aus flexiblem Polypropylen [43].....	26
4.6.	Full Notch Creep Tests (FNCT) an PE-HD [44].....	27
4.7.	Neuere Entwicklungen bei der Bestimmung der Spannungsrisssbeständigkeit von Polyethylen	29
5	Zusammenfassung, Ausblick	33
6	Literatur	35

1. Einleitung, Zielsetzung

Bei der konstanten Belastung von thermoplastischen Kunststoffen, vor allem von Polyethylen, mit einer relativ niedrigen Spannung beobachtet man nach sehr langen Zeiten den sprödartigen Bruch, bedingt durch langsames Risswachstum. Dieser Vorgang wird üblicherweise mit Spannungskorrosion oder Spannungsrisssbildung bezeichnet. Er begrenzt die Lebensdauer von Polyethylenprodukten, wie z.B. Rohren oder Dichtungsbahnen.

Um das Phänomen des langsamen Risswachstums (engl. slow crack growth, SCG) zu erfassen, gibt es eine Vielzahl von Testmethoden, die man hinsichtlich mehrerer Merkmale kategorisieren kann:

■ **Anzahl der Versuchsstufen:**

- einstufig

Der Probekörper wird bis zum Bruch im Medium belastet. Der Zeitpunkt der Entstehung erster Risse (=Schaden) und der Zeitpunkt des Bruchs (=Versagen) werden gemäß visueller Beurteilung erfasst. Vorteil ist der relativ geringe apparative Aufwand. Nachteile sind: das Ergebnis insbesondere zur Schadenslinie ist i.a. vom Beobachter abhängig, der zeitliche Verlauf kann je nach Belastungsstärke sehr lange sein (Jahre), und die Reproduzierbarkeit ist vergleichsweise niedrig.

- zweistufig

Der Probekörper wird im ersten Schritt über ein festgelegtes, kürzeres Zeitintervall im Medium belastet, so dass zwar ein Anquellen oder eine Vorschädigung, jedoch noch kein Bruch eintritt. Im zweiten Schritt wird eine meist genormte Indikatoreigenschaft gemessen, z.B. die Bruchdehnung im Zugversuch an Luft. Gesucht wird nun diejenige (hohe) Belastung im Medium, die die Indikatoreigenschaft auf ein bestimmtes Maß abfallen lässt (=failure criterion). Diese kritische Belastung wird dann für unterschiedliche Medien, auch Luft, verglichen. Die zweite Stufe entwickelt sozusagen die Vorschädigung aus der ersten Stufe und führt so zu kürzeren Prüfzeiten. Weitere Vorteile sind: höhere Reproduzierbarkeit, vom Beobachter unabhängig, Indikatoreigenschaften messtechnisch erfassbar. Nachteil ist ein höherer experimenteller Aufwand und die große Zahl benötigter Proben.

- einstufig mit gleichzeitiger Messung

Bei dieser Variante versucht man die Vorteile der einstufigen und zweistufigen Versuchsführung zu kombinieren. Bereits während der Belastung im Medium wird eine Größe messtechnisch erfasst. Vorteil ist die Unabhängigkeit vom Beobachter bei gleichzeitig geringerem Aufwand als für den reinen zweistufigen Versuch.

■ **Anlegen der Belastung:**

- zeitlich konstante Spannung

Eine Spannung wird auf den Probekörper gebracht und bleibt während der Versuchsdauer konstant.

- zeitlich konstante Dehnung

Eine Dehnung wird auf den Probekörper gebracht und bleibt während der Versuchsdauer konstant. Ein Nachteil des Verfahrens ist, dass es i.a. im Laufe des Versuchs durch molekulare Relaxationsprozesse und die Rissbildung selbst zum Abbau des Spannungszustands kommt. Dem kann durch kurze Versuchszeiten gegengesteuert werden. Auf der anderen Seite kommt dieser Fall häufig in der Praxis vor (Klemmen, Kaltbiegen, behinderte thermische Dehnungen). Vorteil ist der mitunter geringere experimentelle Aufwand im Vergleich zur konstanten Spannung.

- konstante Spannungsrate oder konstante Dehnungsrate

Spannung bzw. Dehnung werden proportional zur Versuchsdauer erhöht. Vorteil kann die Verringerung der Versuchsdauer sein.

■ **Risstadium:**

- Untersuchung im Hinblick auf Rissstart/Rissende

Die überwiegende Mehrzahl der Untersuchungsmethoden und Arbeiten in der Literatur beschäftigen sich mit den Bedingungen, unter denen erste Risse entstehen und sichtbar werden (z.B. Schadenslinie im Zeitstandzugversuch) oder mit der Frage, wann der komplette Bruch des Probekörpers eingetreten ist (z.B. Bruchlinie im Zeitstandzugversuch).

- oder Ausbreitung eines gestarteten Risses

Der Probekörper wird definiert vorgeschädigt. Untersucht wird die Ausbreitung dieses gestarteten Risses unter Medieneinfluss.

- **Detektion der Schädigung:**

- visuell (z.B. Zeit bis Risse sichtbar werden)

Die Detektion der ersten Rissbildung durch Beobachtung per Auge ist subjektiv, erfordert die ständige Aufmerksamkeit des Operators und in der Praxis ist die gleichzeitige Beobachtung durch eine zweite Person praktisch nicht möglich. Außerdem besteht eine starke Abhängigkeit z.B. von den Beleuchtungsbedingungen oder dem Zusatz von Farbstoffen im Medium.

- oder Erfassung einer Messgröße

- **Normung:**

- genormtes

Die Normenreihe DIN EN ISO 22088 fasst bisherige Verfahren zusammen und beinhaltet zwei neue Verfahren. Die bisherigen Normen ISO 4599, ISO 4600 und ISO 6252 wurden fast unverändert übernommen (Tab. 1). Die beiden neuen Verfahren sind interessanterweise einstufige Versuche mit gleichzeitiger Messung.

Normenreihe	Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung (ESC)	bisher ISO	Stufen
DIN EN ISO 22088-1:2006-11 [11]	Allgemeine Anleitung		
DIN EN ISO 22088-2:2006-11 [12]	Zeitstandzugversuch	6252	1
DIN EN ISO 22088-3:2006-11 [13]	Biegestreifenmethode	4599	2
DIN EN ISO 22088-4:2006-11 [14]	Kugel- oder Stifteindruckverfahren	4600	2
E DIN EN ISO 22088-5:2009-02 [15]	Verfahren mit konstanter Zugverformung	neu	1 mit Messung
E DIN EN ISO 22088-6:2009-02 [16]	Verfahren mit langsamer Dehnrate	neu	1 mit Messung

Tabelle 1: Titel und Anzahl der Versuchsstufen der DIN EN ISO 22088

- oder nicht genormtes Verfahren.

Insgesamt geht man heute weltweit von mehr als 40 Prüfverfahren und Prüfmethode aus, die sich mit dem Thema Spannungsrisssbildung von Kunststoffen beschäftigen.

- **Art des Mediums:**

- inerte Medien (z.B. Luft oder Wasser)
- konzentrierte Netzmittel oder wässrige Netzmittellösungen

Die nationalen und internationalen Regelwerke sehen neben unterschiedlichen Prüfbedingungen auch unterschiedliche Netzmittel vor:

- 2%ige wässrige Lösung mit Arkopal N 100 (DVS 2203-4 [3], DVS 2003-4 Beiblatt 2 [4], DVS 2226-4 [6])
- 2%ige wässrige Netzmittellösung mit Arkopal N 150 (DIBt Zulassungsgrundsätze für Formmassen für Abdichtungsmittel aus Polyethylen [2])
- geeignete wässrige Lösung (DIN EN 12814-3 [7])
- 10%ige wässrige Lösung mit Igepal CO-630 (DIN EN 14576 [10], ASTM D 1693 [8], ASTM D 5397 [9])

Den meisten Tests ist zu Eigen, dass die Tests an gekerbten Probekörpern durchgeführt werden, damit die Rissinitiierung bereits vorliegt. In der Praxis ist die Versagenszeit durch die beiden Schritte - zunächst Initiierung und dann Wachstum des Risses - bestimmt. Die Prüfung in einem spannungsrisssauslösenden Medium (wässrige Netzmittellösung) wird durchgeführt, um eine

starke Verkürzung der Prüfzeiten zu bewirken.

Ziel dieses Vorhabens ist es, die seit Mitte der 50er Jahre zum Thema Spannungsrisssbildung (environmental stress cracking - ESC) veröffentlichte Literatur und die zugänglichen Untersuchungsberichte mit dem Hauptaugenmerk auf Dichtungsbahnen aus Polyethylen gegenüberzustellen und auszuwerten.

Auf dieser Grundlage wird im Hinblick auf die Harmonisierung der nationalen und der europäischen Prüfvorschriften für Dichtungsbahnen aus Polyethylen ein Prüfprogramm für Laborprüfungen erarbeitet, um einheitliche und geeignete Prüfbedingungen festzulegen.

2. Deformations- und Rissmodelle für Polyethylen-Werkstoffe

Bei hohen Spannungen und Dehnraten sowie niedrigen Temperaturen ($T < -40\text{ °C}$) tritt bei PE spröder Bruch mit hoher Risswachstumsgeschwindigkeit auf, während es bei niedriger Spannung und Temperaturen über -40 °C zu langsamem Risswachstum mit nachfolgendem instabilem Bruch (Langzeitsprödbbruchversagen) kommen kann. Bei Temperaturen $T > -40\text{ °C}$ zeigt PE-HD zähes Werkstoffverhalten mit mehr oder minder großer Rissverzögerung oder Rissstopp. Unterhalb einer kritischen Spannungsintensität versagt PE bei Raumtemperatur durch langsames Risswachstum.

Der Versagensmechanismus in PE ist durch die Ausbildung von Crazes bei einer bestimmten Spannungskonzentration und deren Wachstum und den Fibrillenbruch gekennzeichnet. Wenn die lokale Spannung kleiner als die Fließspannung ist, wird kein Craze ausgebildet. Das andere Extrem dazu ist, wenn die Spannungsintensität zu groß ist, wird die Schädigungszone an der Rissspitze sehr groß. Der Riss stumpft dann vollständig ab und Zähbruch tritt auf [17].

Es gibt zwei grundlegende Modelle zur plastischen Deformation in teilkristallinen Kunststoffen, die beide gleichermaßen zur Interpretation der Deformationsvorgänge genutzt werden. Nach dem Deformationsmodell von Peterlin [18] finden bei der Deformation von teilkristallinen Kunststoffen die Prozesse Fließen und Kaltverstrecken statt. Das Kaltverstrecken vollzieht sich zunächst durch plastische Deformation der Sphärolithe, dann erfolgt eine Umwandlung der Sphärolithe in eine Faserstruktur und danach die plastische Deformation der Faserstruktur durch Gleitbewegungen.

Ein anderes Deformationsmodell für teilkristalline Kunststoffe von Juska und Harrison [19], das SAPT-Modell (Stress Activated Phase Transition), geht im Gegensatz zum Modell nach Peterlin [18] davon aus, dass die lokale Dehnungsenergie ausreicht, um die kristallinen Bereiche aufzuschmelzen und eine Rekristallisation in der gedehnten Schmelze zu verursachen. Dieses Modell wurde durch Messungen von Liu und Harrison [20] zur theoretischen Fließspannung bestätigt. Es eignet sich vor allem zur Beschreibung eines verstreckten teilkristallinen Polymers.

Im Folgenden sollen die bestehenden Rissmodelle für teilkristalline Kunststoffe, speziell für PE-HD-Werkstoffe, vorgestellt werden.

Ein Rissmodell, welches an das ursprüngliche Modell von Peterlin [18] anknüpft, ist das Modell der plastischen Deformation von teilkristallinen Kunststoffen von Friedrich [21]. In diesem Modell werden die folgenden 3 Stadien der Deformation unterschieden.

Stadien des Deformationsmodells für teilkristalline Kunststoffe nach Friedrich:

Stadium 1:

Bei geringer Spannung an der Rissspitze wird die Spannung zunächst von den amorphen Bereichen aufgenommen. Es erfolgt eine Rotation von Lamellenstapeln parallel zur Hauptspannungsrichtung und die Moleküle, die in interkristallinen Verbindungen gebunden sind wie Tie-Moleküle und verfangene Schlaufenmoleküle beginnen, sich zu entschlafen, wenn sie die äußeren Spannungen aufnehmen.

Stadium 2:

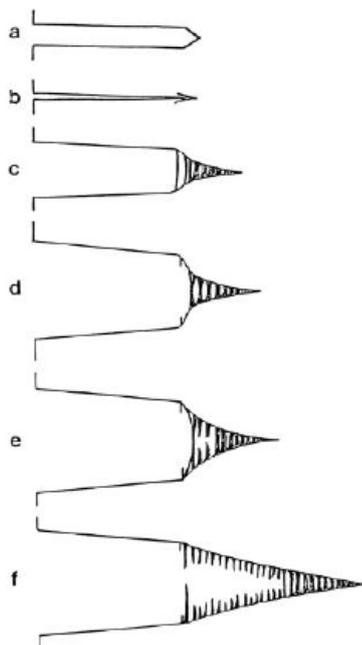
Wenn auf Verbindungsmoleküle eine kritische Spannung wirkt, erzeugen sie lokale Spannungen an ihrem Eintrittspunkt in die Kristalllamelle. Lokales Fließen verursacht Mikrolöcher, die kleiner als Crazes sind und eine elliptische Form besitzen. Zwischen den Mikrolöchern bildet sich verstrecktes Material, Mikro fibrillen genannt, die aus abwechselnd kristallinen und amorphen Bereichen bestehen.

Stadium 3:

Während dieses Stadiums wird die meiste Energie absorbiert. Es findet ein Verstrecken der Mikrofibrillen durch Kettengleiten, Strecken von teilweise relaxierten Verbindungsmolekülen und Entfalten von Kettensegmenten statt. Diese Prozesse sind die Ursache dafür, dass sich die Mikrofibrillen berühren und hoch orientieren. Dies wird Verfestigung genannt und diese Erhöhung der Festigkeit erlaubt es den Fibrillen, ein größeres Volumen an Löchern zu stabilisieren. Es findet ein Zusammenschluss von Löchern, Versagen von schwachen Fibrillen und eine Vergrößerung der Kavitäten statt. Die erzeugte Fibrillierung ist als Craze bekannt (Weißfärbungszone). Die Verlängerung dieser verfestigten Fibrillen kann zum Fibrillenbruch führen. Der dominierende Mechanismus dabei ist das Abgleiten der Ketten aneinander. Die Rissinitiierung findet durch Fibrillenbruch statt.

Das Risswachstum vollzieht sich demnach durch Fibrillenbruch. Die Verbindungsmoleküle, die diese Fibrillen darstellen, entschlaufen sich und gleiten aneinander ab. Ein hoher Anteil an Verbindungsmolekülen bringt eine bessere Spannungsverteilung und eine stärkere Verschlaufung mit Strukturelementen. Die Beschränkung der Kettenentschlaufung und Behinderung der Fibrillenverlängerung führt zu höherem Energieverbrauch und damit zu höherer Zähigkeit.

Ein Schema zum Rissprozess bei langsamem Risswachstum wurde von Brown u.a.[17] anhand von mikroskopischen Untersuchungen an Dünnschnitten aus beanspruchten Prüfkörpern entwickelt (Bild 1).



- a) Schädigung beim Eindringen der Rasierklammer,
 b) nach dem Entfernen der Rasierklammer,
 c) nach teilweiser Belastung,
 d) nach vollständiger Belastung,
 e) Rissinitiierung,
 f) Risswachstumsstadium

Bild 1: Schema der Entwicklung der Schädigungszone in PE [17]

Stadien der Rissausbreitung in PE-HD nach Brown:

1. *Rissabstumpfung:*

Nach teilweiser Belastung erfolgt eine Abstumpfung der Risspitze und Ausbildung einer Crazezone vor der Risspitze (Bild 1c). Bei maximaler Kraft haben sich im Durchmesser große Fibrillen (etwa 0,1 bis 1 μm) ausgebildet und es ist eine maximale Rissspitzenaufweitung erreicht (Bild 1d).

2. Fibrillenbruch:

Die Rissinitiierung vollzieht sich durch Fibrillenbruch im Craze hinter den Frontfibrillen (Bild 1e). Diese Frontfibrillen sind die vordersten Fibrillen im Craze an der Kerbspitze, die erst nach dem Versagen von Fibrillen im Crazeinneren reißen.

3. Ausbreitung des Crazegebietes:

Das langsame Risswachstum erfolgt durch weiteren Fibrillenbruch und Ausbreitung des Crazegebietes vor der aktuellen Rissspitze. Auch die Frontfibrillen reißen dann durch (Bild 1f).

Die Frontfibrillen beeinflussen nicht die Versagenszeit von PE-HD und werden nicht durch das Kerben hervorgerufen, wie Lu und Brown in [22] bestätigt haben.

Die Schädigungszone vor der Rissspitze bildet sich beim Rissprozess noch vor der Rissabstumpfung aus, wenn der Riss noch scharf ist [23].

Strebel und Moet [23] haben die Rissinitiierung im Crazewurzelgebiet bei ihren Ermüdungsuntersuchungen an PE-MD bestätigt und mit der auftretenden Spannungsintensität in einiger Entfernung von der Rissspitze und der Festigkeit der Crazes erklärt. Durch den ESZ an den Rändern der Probe fließt das Material und bildet zähe Membranen entlang der Rissfront. Bei runder Rissspitze ist dann das Gebiet höchster triaxialer Spannung in einiger Entfernung von der Rissspitze [23].

Nach Lu und Brown [22] indizieren die mikroskopischen Veränderungen an der Rissspitze das unterschiedliche Zähigkeitsverhalten (zäh oder spröde) der PE-HD-Werkstoffe je nach den Beziehungen von Rissaufweitung durch Blunting und Crazing der Rissspitze (siehe Bild 2). Beim Sprödebruch findet man einen großen Craze mit nur wenig Blunting (Bild 2a), während beim zähen Bruch der Craze nur klein gegenüber dem Anteil des Bluntings an der Rissöffnung ist (Bild 2b). Die Dicke des Craze zu Beginn der Beanspruchung ist demnach vor allem bei Langzeitbelastung der entscheidende Faktor für das Auftreten eines der Risswachstumsmechanismen.

Die Crazedicke wird von der Morphologie im Kerbgrund bestimmt. Riemslog [24] bestätigt diese Aussagen zum Einfluss der Rissabstumpfung auf den Risswachstumsmechanismus. Bei hohem Widerstand gegenüber stabilem Risswachstum wird ein großer Anteil an Material-Blunting $CTOD_{bulk}$ beobachtet. Die Rissspitze stellt ein 2-Phasen-System dar, das aus dem hochorientierten Material im Craze und dem Polymermaterial in den Crazegrenzen und um den Craze besteht. Die Risswachstumsrate und das Blunting besitzen eine gegenseitige Abhängigkeitsbeziehung, die Risswachstumsrate wird vom Blunting beeinflusst und die Rissabstumpfung wird durch die Spannungsintensität und die Risswachstumsrate bestimmt. Die Crazedicke ist nach [24] für verschiedene PE-HD-Werkstoffe bei konstanter Belastung gleich groß und hat einen Wert von etwa 160 μm . Die Blunting-Abmessungen des Polymermaterials an den Crazegrenzen reichen von 0 bis etwa 200 μm . Die Crazelänge erreicht einen konstanten Wert von etwa 630 μm für alle untersuchten PE-HD-Werkstoffe.

In [31] wurde festgestellt, dass bei dünneren Prüfkörpern (2 mm dick) verstärkt Crazing auftritt, während die dickeren Prüfkörper (28 mm dick) glattere Bruchflächen aufwiesen. Es wurde ebenfalls beobachtet, dass die Fibrillen im Craze die Enden von fibrillierten Membranen sind, die sich parallel oder senkrecht zur Risswachstumsrichtung ausbilden können.

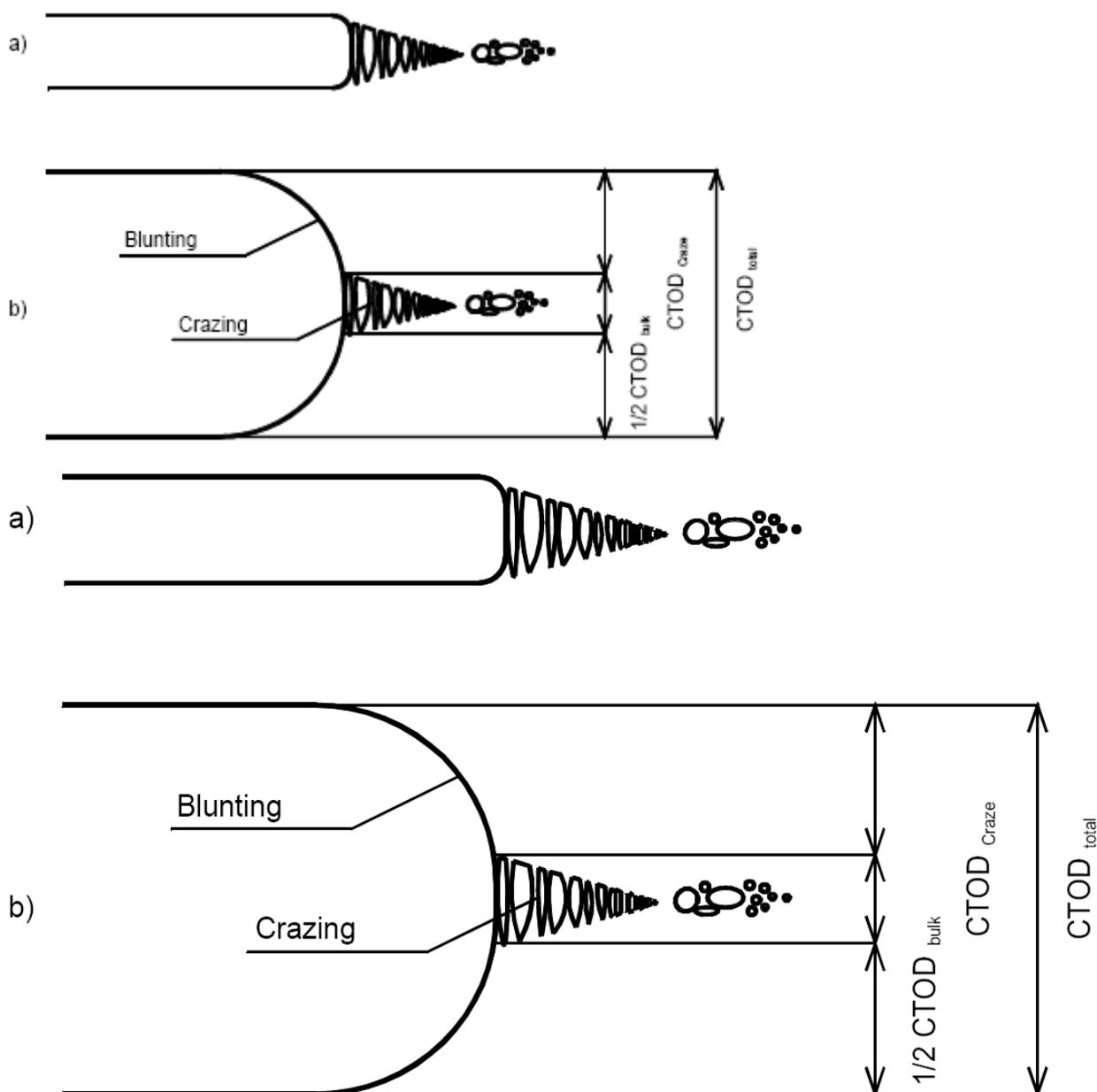


Bild 2: Risspitzenverformungsprozesse beim Polyethylen hoher Dichte

Anhand von Bruchflächenuntersuchungen an PE-HD-Prüfkörpern, die mit dem Fallwerk bei Prüfgeschwindigkeiten von 1 bis 3 m/s gebrochen wurden, stellen Dekker und Bakker [26] ein Rissmodell vor (Bild 3), das die Ausbildung der sogenannten Patchwork-Struktur auf der Bruchfläche erklärt. Man kann dabei die Bruchfläche in 3 Zonen aufteilen:

Zonen der Bruchfläche von PE-HD nach Dekker und Bakker [26]:

Zone 1 – Gleitzone:

Eine Gleitzone von etwa 0,2 mm erscheint im makroskopischen und auch mikroskopischen Bereich spröd.

Zone 2 – Patchworkzone:

Die Patchworkzone wird verbunden mit der Ausbildung eines Craze vor der Risspitze. Der Riss wächst durch die Craze/Material-Grenzfläche, indem er zwischen beiden Grenzschich-

ten hin und her springt und so die Patchwork-Struktur erzeugt. Wenn die Rissöffnung sich vergrößert wird das Material zwischen den entstandenen Löchern zäh verstreckt und auseinander gerissen (Bild 3).

Zone 3 – Sprödbbruch:

Das instabile Risswachstum erzeugt eine schuppige Struktur ausgehend von der Crazezone bei maximaler Belastung. Diese Struktur wechselt in eine Grübchenstruktur, gekoppelt mit einer Verringerung der Risswachstumsgeschwindigkeit.

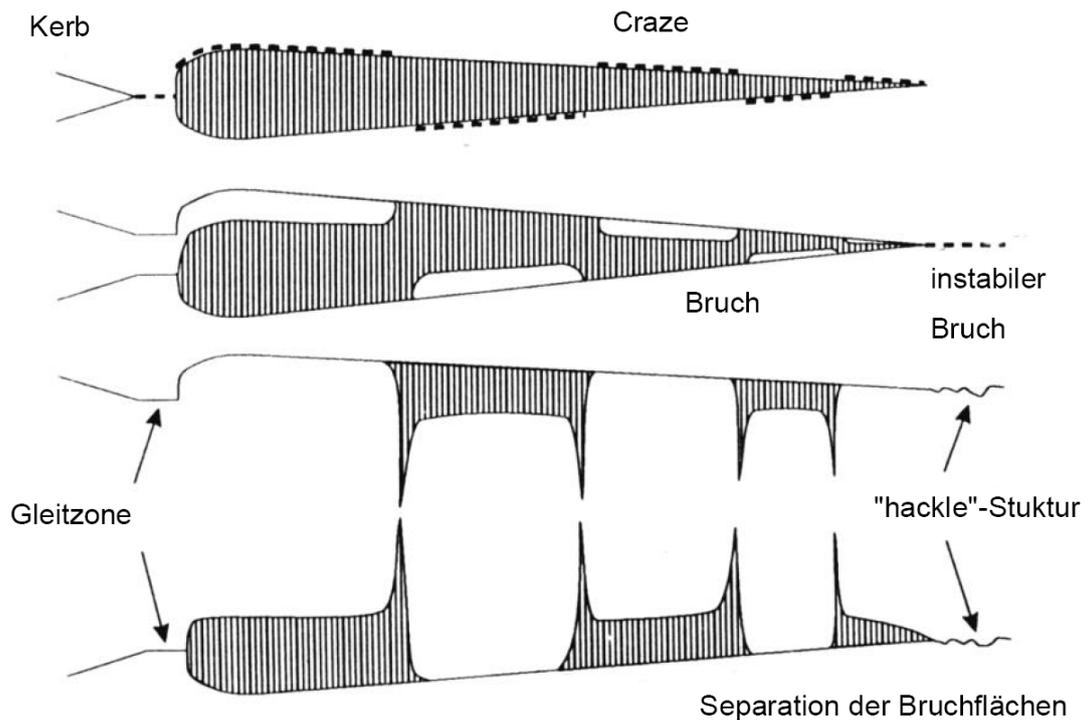


Bild 3: Schema zum Mechanismus des Ausbildens der Patchwork-Struktur auf PE-Bruchflächen [26] (----- = Risswachstumsebene)

Die Vorstellungen zur Rissinitiierung und zum Risswachstum von Barry und Delatycki [27] sollen im Folgenden dargelegt werden. Danach beginnt die Lochbildung in den amorphen Bereichen. Wenn die Löcher an die Kristalle heranreichen, erfolgt ein Spannungstransfer auf die Lamelle. Die Fibrillen zwischen den Löchern beeinflussen das Endstadium der Rissinitiierung. Das Risswachstum vollzieht sich durch Zusammenschluss der Löcher, da die Fibrillen reißen, und stellt eine Ausweitung des Rissinitiierungsprozesses dar. Die Rissinitiierung in PE-HD ist demnach ein Prozess der Lochbildung, -vergrößerung und -vereinigung.

Ein Craze, der während stabilem Risswachstum gebildet wird, enthält die potentielle Initiierung für instabiles Risswachstum in sich, da die Stabilität des Craze bei stabilem Risswachstum von der Spannung auf den Craze-fibrillen, dem Blunting an der Risspitze und der Fibrillenstruktur bestimmt wird. Die instabile Rissausbreitung hängt somit von der stabilen Rissausbreitung des Materials ab.

Diskontinuierliches Risswachstum stellt häufig den Mechanismus für langsames Risswachstum in Polyethylen dar. Auf der Bruchfläche entstehen Arrestlinien, die mit dem Auftreten von mehreren Blunting-Prozessen korreliert werden. Dieser Mechanismus wird auch „stick-slip“-Mechanismus genannt. Dieses allgemeingültige Phänomen wird nicht bei hohen Entschleunigungsraten

beobachtet [28]. Bei hoher Tie-Molekül-Anzahl ist diskontinuierliches Risswachstum vor allem als Rissmechanismus bei hohem Widerstand gegenüber Ermüdungsrisssausbreitung [29] zu beobachten.

Ein Riss-schichtmodell zur kinetischen Beschreibung des diskontinuierlichen Risswachstums in Polyethylen entwickelten Chudnovsky u.a. [30]. Dabei besteht die Riss-schicht aus dem Riss und der Prozesszone vor der Rissspitze. Bei diesem Modell findet eine Kopplung der treibenden Kraft für das Wachstum der Risszone X_{CR} und der Prozesszone X_{PZ} statt.

Mehrfachcrazing bei PE mit einem Hauptcraze und mehreren Nebencrazes an oder in der Nähe der Rissspitze beobachteten Strebel und Moet [31], Riems-lag [24] sowie Ramsteiner [32]. Das Mehrfachcrazing erhöht die Ausdehnung der plastischen Deformation, die Ausmaße des Bluntings und somit den Risswiderstand gegenüber stabilem Risswachstum [24].

Für PE-LLD fand Clutton [33] im Gegensatz dazu einen Einzelcraze, ähnlich wie bei PS und PMMA nur dicker, der sich als Einheit verformt und ab einer kritischen Größe durch instabile Rissausbreitung versagt.

3. Prüfmethode für die Spannungsrisssprüfung

Die Prüfmethode lassen sich hinsichtlich des Anlegens der Belastung in drei Gruppen gliedern, nämlich in die Prüfungen bei konstanter Dehnung und gleichzeitig abnehmender Spannung (Spannungsrelaxation), in die Prüfungen bei konstanter Spannung und gleichzeitig zunehmender Deformation (Zeitstandversuch) und in die Prüfungen bei konstanter Spannungs- oder Dehnungsrate jeweils in den gewählten Umgebungsbedingungen.

3.1. Prüfmethode bei konstanter Dehnung

Bei diesen Prüfungen wird der Probekörper verformt und diese Verformung konstant gehalten. Durch die aufgezwungene Verformung wird in dem Probekörper ein ein- oder mehrachsiger Spannungszustand erzeugt, der infolge molekularer Relaxationsprozesse im Laufe der Zeit abklingt. Diese Beanspruchungsart dient deshalb in erster Linie zur Beurteilung von Kunststoffen, die in der Praxis langdauernden, konstanten Verformungen unterworfen werden.

3.1.1. ASTM D 1693 „Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics“ [8]

Eines der ältesten Verfahren ist der sogenannte Bell-Telephone-Test, entwickelt von der Bell Telephone Co. (USA) Anfang der 50er Jahre, als man beobachtete, dass Polyethylen-Kabelmängel beim Verbiegen plötzlich Risse bekamen, wenn sie zuvor mit seifenhaltigen Schmiermitteln in Berührung gekommen waren.

Bei diesem Verfahren werden 10 streifenförmige Probekörper mit einem definierten Einschnitt versehen (Bild 4 (A)), U-förmig um 180° gebogen und so in einer wässrigen Netzmittellösung (10 Vol.-% Igepal CO-630) von 50 °C bzw. 100 °C gelagert (Bild 4 (C)). Angegeben wird bei der Routineprüfung die prozentuale Anzahl der Probekörper, die nach einer festgelegten Zeit Fehler aufweisen (als Fehler werden alle mit bloßem Auge sichtbaren Risse eingestuft). Im Anhang der Norm wird darüber hinaus ein graphisches Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe man den sogenannten 50 %-Fehlerpunkt (F_{50}), dies ist die Zeit in Stunden, innerhalb derer 50 % (5 von 10) der Probekörper Risse aufweisen, ermitteln kann.

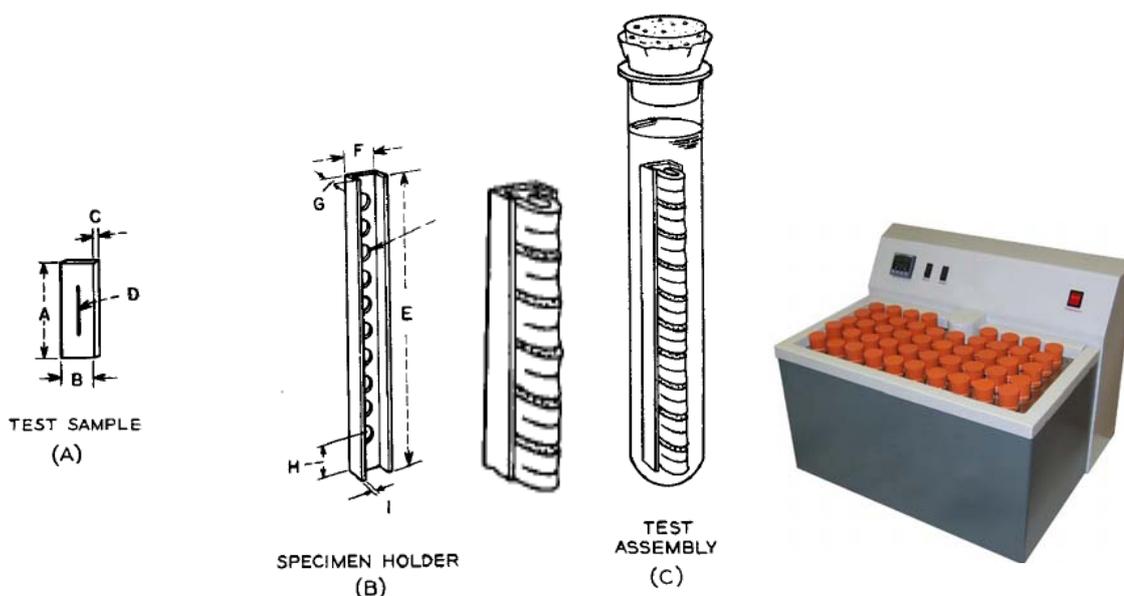


Bild 4: Biegestreifenmethode für flexible Materialien (Bell-Telephone-Test) nach ASTM D 1693

Die ASTM-Methode ist als Standardmethode weit verbreitet und ist z. B. auch in den Zulassungsgrundsätzen des DIBt [1] verankert. Das Verfahren hat jedoch u.a. den Nachteil, dass es nicht automatisiert ist. Das Auftreten der Risse oder Brüche wird nur durch visuelle Überprüfung

in festen Zeitabständen festgestellt und ist deshalb mit bestimmten Fehlern behaftet. Saeda und Suazaka [34] entwickelten eine Apparatur, die unter Verwendung der Probenhalter aus dem ASTM D 1693-Versuch, die Zeit bis zum Auftreten eines Bruchs mit Hilfe einer elektronischen Messeinrichtung automatisch erfasst:

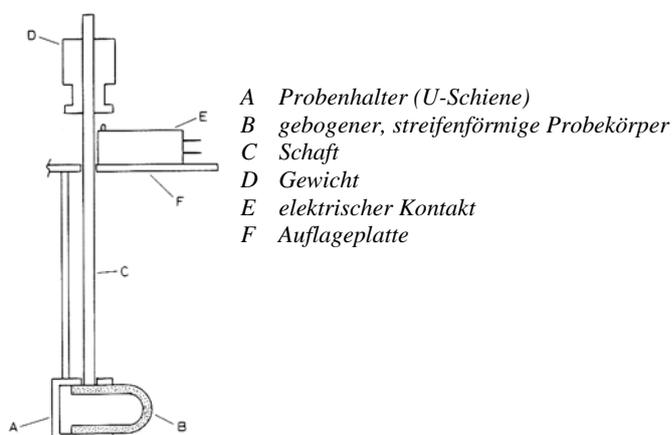


Bild 5: Automatisierte Prüfeinrichtung (ORL-Methode, benannt nach dem Oita Research Laboratory, Showa Denko, Japan [34])

3.1.2. Biegestreifenverfahren nach DIN EN ISO 22088-3 [13]

Beim Biegestreifenverfahren nach DIN EN ISO 22088-3 (frühere Ausgaben DIN EN ISO 4599 oder DIN 53499-3) wird in der ersten Stufe eine konstante Dehnung des Probekörpers eingestellt, indem dieser auf eine kreisförmige Schablone mit Radius r geklemmt wird. In dem zentralen Bereich, wo der Probekörper an der Schablone eng anliegt, ergibt sich dabei eine überall gleiche Randfaserdehnung $\varepsilon = d/(2r+d)$ (Bild 6). Die Anordnung wird für eine gewisse Zeit in das Medium getaucht oder die Probe wird mit einem getränkten Filterpapier o.ä. auf der Oberseite benetzt (Bild 6, rechte Abb.). Anschließend wird in der zweiten Stufe die Indikatoreigenschaft (z.B. Zugfestigkeit oder Bruchdehnung) an der vorgeschädigten Probe gemessen. Dies wird für eine Reihe von Dehnungen der ersten Stufe wiederholt. Die Indikatoreigenschaft wird dann als Funktion der Dehnung aus der ersten Stufe aufgetragen.

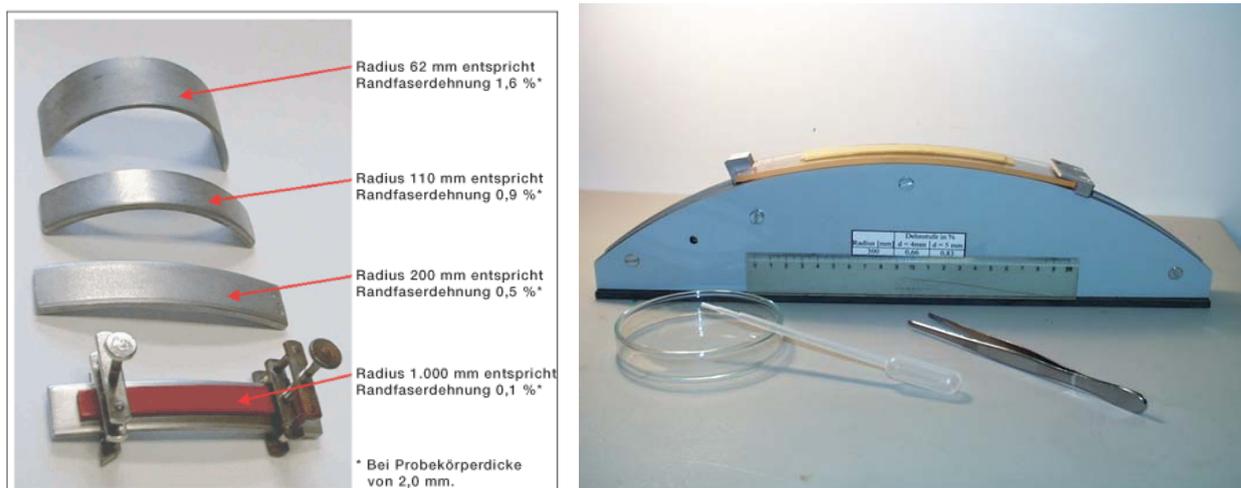


Bild 6: Biegestreifenverfahren nach DIN EN ISO 2283-3 [13], Aufspannen der Probekörper auf Schablonen, rechts mit aufgelegtem Textilstreifen für das Medium

3.1.3. Kugel- oder Stifteindruckverfahren nach DIN EN ISO 22088-4 [14]

Beim Kugel- oder Stifteindruckverfahren nach DIN EN ISO 22088-3 (frühere Ausgaben DIN EN ISO 4600 oder DIN 53499-1) werden in der ersten Stufe Kugel oder Rundstifte in ein mittig angeordnetes Loch mit einem Übermaß eingedrückt (Bild 7). Durch Variation des Übermaßes erhält man eine Reihe von Probekörpern mit konstanten Dehnungen. Diese Deformationsreihe wird für eine gewisse Zeit in das Medium getaucht. Anschließend wird in der zweiten Stufe die Indikatoreigenschaft (z.B. Zugfestigkeit bei spröden Kunststoffen oder die Bruchdehnung bei zähen Kunststoffen) an der vorgeschädigten Probe gemessen. Die Indikatoreigenschaft wird dann als Funktion der Deformationsstufe (Übermaß) aufgetragen.



Bild 7: Probekörper mit eingedrücktem Stift nach Medienlagerung

3.2. Prüfmethoden bei konstanter Spannung

Die Prüfung mit konstant gehaltener Spannung erfolgt im Zeitstandversuch, der je nach Beanspruchung als Zug-, Biege- oder Innendruckzeitstandversuch bezeichnet wird. Bei diesen Prüfungen wird der Probekörper belastet und diese Belastung konstant gehalten. Durch die konstante Spannung wird in dem Probekörper ein Kriechprozess induziert, der zu einer zunehmenden Dehnung (Verformung) führt. Diese Beanspruchungsart dient deshalb in erster Linie zur Beurteilung von Kunststoffen, die in der Praxis langdauernden, konstanten Belastungen unterworfen werden.

3.2.1. Zeitstandzugversuch im Medium nach DIN EN ISO 22082-2 [12]

Beim Zeitstandzugversuch nach DIN EN ISO 22088-2 (frühere Ausgaben DIN EN ISO 6252 oder DIN 53499-2) geschieht die Belastung durch Gewichte und ggf. Hebelmechanismen als konstante Zugspannung eines ungekerbten Probekörpers. Die Rissbildung kann im Prinzip überall in der Parallelstrecke gleichzeitig einsetzen, weil die Spannung überall in der Parallelstrecke des nicht gebogenen Probekörpers gleich ist. Dieser ist komplett in das Medium eingetaucht (Bild 8). Gemessen wird die Zeit bis zur Rissbildung und bis zum Bruch. Bei kleinen Spannungen fallen mitunter Rissbildung und Bruch zusammen, wenn wenige große Risse entstehen, die schnell die kritische Größe erreichen.

Für jede Prüfspannung wird das arithmetische Mittel der Rissbildungs- und/oder Bruchzeiten berechnet und doppeltlogarithmisch als Funktion der Prüfspannung aufgezeichnet.

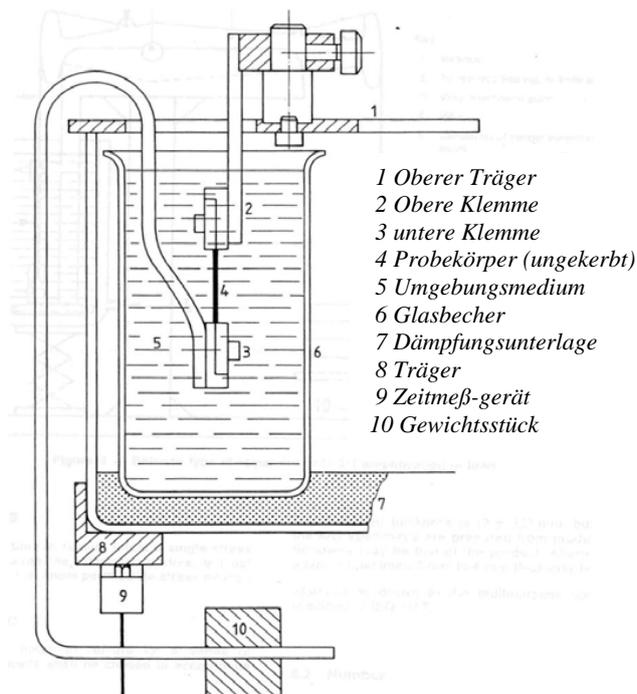


Bild 8: Beispiel für eine Prüfstation nach DIN EN ISO 2283-2 [12]

3.2.2. Full Notch Creep-T (FNCT) nach ISO 16770 [5]

Das Verfahren wurde von M. Fleißner 1987 als Labormethode veröffentlicht [35], um die Spannungsrisssbeständigkeit von Rohrwerkstoffen zu bewerten. Die mit diesem Verfahren ermittelten Zeitstandkurven weisen die gleiche Abhängigkeit von der Spannung wie die Rohrrinnendruckprüfung auf. Beim FNCT nach ISO 16770 [5] (auch geregelt in DIN EN 12814-3 [7] und in DVS 2203-4 BB 2 [4]) wird der Widerstand gegen langsames Risswachstum an Probekörpern mit quadratischem Querschnitt von 10 mm x 10 mm und einer mittig umlaufenden Kerbe (Tiefe der Kerbe 17 % der Probekörperdicke) ermittelt (Bild 9). Das Prüfprocedere entspricht dem im Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Zeitstandzugversuch.

Für jede Prüfspannung wird das arithmetische Mittel der Bruchzeiten berechnet und doppeltlogarithmisch als Funktion der Prüfspannung aufgezeichnet.

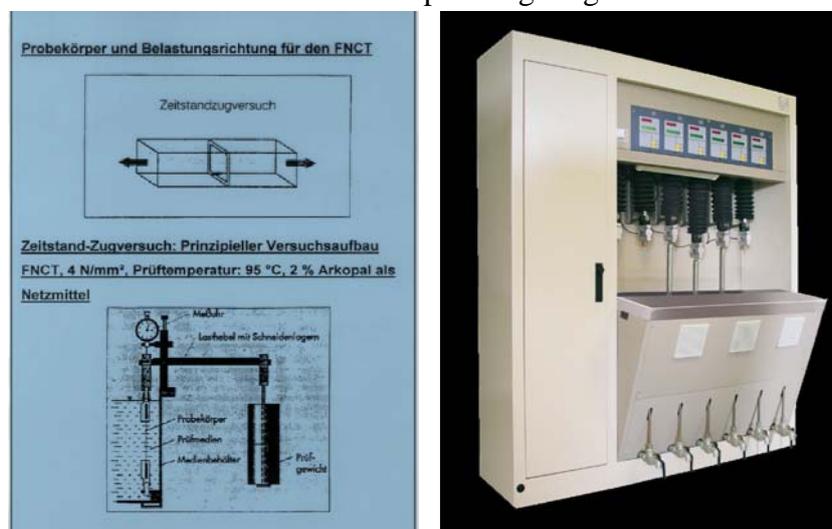


Bild 9: Probekörper und prinzipieller Versuchsaufbau für den FNCT, rechts Beispiel für eine Prüfstation mit 6 Stationen nach ISO 16770 [5]

3.2.3. Zeitstandzugversuch an gekerbten Probekörpern nach DIN EN 14576[10]

Das Verfahren wurde Anfang der 90er Jahr von Körner am Geosynthetic Research Institute (GRI) entwickelt und später als ASTM D 5397 als sogenannter NCTL-Test (Notched Constant Tensile Load Test, [9]) sowie in Europa als DIN EN 14576 [10] genormt.

Der NCTL-Test wird an Probekörpern durchgeführt, die einseitig und mittig mit einer Rasierklinge gekerbt werden (Bild 10). Als Prüfspannung wird 30 % der Streckspannung des Materials bei Raumtemperatur gewählt. Es wird die Zeit ermittelt, die bis zum Erreichen der Grenzdehnung oder bis zum Bruch vergeht. Die Prüfung wird in einer wässrigen Netzmittellösung (10 % Igepal CO-630) bei 50 °C durchgeführt.

Für jede Prüfspannung wird das arithmetische Mittel der Bruchzeiten berechnet und doppeltlogarithmisch als Funktion der Prüfspannung aufgezeichnet.

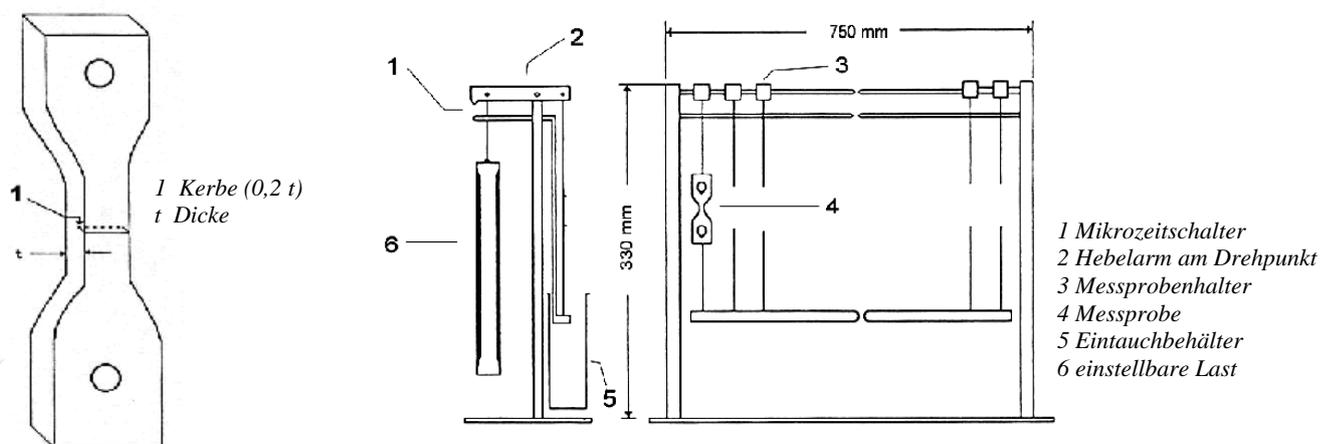


Bild 10: Probekörper und Versuchseinrichtung für den NCTL-Test nach DIN EN ISO 14576 [10]

3.3. Prüfmethode bei konstanter Spannungs- oder Dehnungsrate

Bei diesen Prüfmethode werden die Spannung bzw. Dehnung proportional zur Versuchsdauer erhöht. Es handelt sich um neuere Verfahren, von denen man sich insbesondere eine Verringerung der Versuchsdauer verspricht.

Die Methode mit konstanter Spannungsrate entspricht dem Vorgehen im Zugversuch. Hierbei nimmt die angelegte Spannung pro Zeiteinheit um einen konstanten Betrag zu. Damit soll das Problem des klassischen Zeitstandzugversuches begegnet werden, dass bei einer unbekanntem Medium-Werkstoff-Kombination nicht bekannt ist, welche Spannung in realisierbaren Versuchszeiten zum Versagen des Probekörpers führt. Das Spannungs-Dehnungsverhalten der Probekörper im Medium wird mit dem Spannungs-Dehnungsverhalten von Probekörpern in Luft verglichen. Am sogenannten Abweichungspunkt weicht das Verhalten der Medienkurven aufgrund der einsetzenden Schädigung von denen in Luft ab. Durch eine weitere Steigerung der Spannung nimmt die Dehnung stärker zu als in Luft. Je weiter der Abweichungspunkt zu hohen Spannungen und Dehnungen verschoben ist, desto geringer ist die Anfälligkeit gegen Spannungsrisssbildung.

Ein ähnliches Prinzip liegt der DIN EN ISO 22088-6 [16] zugrunde, wobei jedoch eine konstante Dehnungsrate eingestellt wird. Bei dem Verfahren handelt es sich im Wesentlichen um eine

Rangordnungsprüfung, und es ist nicht zur Lieferung von Daten für konstruktive Zwecke vorgesehen. Der Hauptvorteil der Prüfung im Vergleich zu den in Teil 2 bis 5 von DIN EN ISO 22088 beschriebenen Prüfverfahren besteht in der Schnelligkeit, mit der die Empfindlichkeit für ESC einer bestimmten Kombination von Polymer und Umgebung bewertet werden kann.

4. Ergebnisse zur Spannungsrisssprüfung

Nachfolgend werden Ergebnisse zur Spannungsrisssbeständigkeit von unterschiedlichen Polyethylentypen und dargestellt. Das Hauptaugenmerk wurde auf die beiden Verfahren Bell-Test nach ASTM D 1693 [8] und Zeitstandzugversuche (FNCT und NCTL-Test) gelegt.

4.1. Spannungsrisssbeständigkeit von LDPE/EVA Blends [37]

Die Mischungen für die Untersuchung der Spannungsrisssbeständigkeit wurden aus einem kommerziell erhältlichen Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD) mit einer Massefließrate MFR von 0,28 g/10 min und einer Dichte von 0,920 g/cm³ und einem Ethylen-Vinylacetat (EVA)-Copolymerisat mit einem Vinylacetatgehalt von 28 Gew.-% hergestellt.

Die Mischungen wurden mit unterschiedlichen EVA-Gehalten in einem Extruder homogenisiert und anschließend zu Pressplatten weiterverarbeitet. Aus diesen Platten wurden die Probekörper (Bild 11) entnommen und die Kerbe eingebracht.

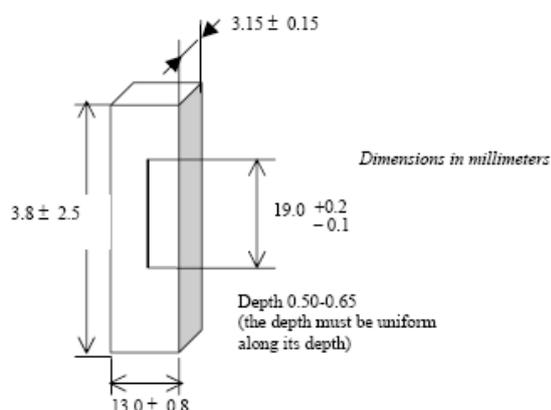


Bild 11: Probekörper für den Bell-Test nach ASTM D 1693 [37]

Die Prüfung wurde in einer 10 Vol.-%igen Igepal CO-630-Lösung bei Temperaturen von 30, 50, 60 und 70 °C durchgeführt. Als Standzeit t_f wird die Zeit definiert, nach der der erste von fünf Probekörpern mit bloßem Auge sichtbare Risse aufwies. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 zusammengefasst:

EVA-Gehalt [Gew.-%]	t_f bei 30 °C [h]	t_f bei 50 °C [h]	t_f bei 60 °C [h]	t_f bei 70 °C [h]
0,0	3	1	6	5
1,8	6	2	10	8
3,6	9	3	23	> 1.000
5,4	23	5	46	> 1.000
7,1	23	7	> 1.000	> 1.000
8,9	> 1.000	> 1.000	> 1.000	> 1.000

Tabelle 2: Standzeit t_f von LDPE/EVA-Blends in Igepal bei unterschiedlichen Temperaturen im Bell-Test (> 1.000 bedeutet keine Risse nach 1.000 Stunden)

Der prozentuale Anteil der Standzeiten der einzelnen Probekörper in Abhängigkeit der Prüfdauer ist im Bild 12 dargestellt:

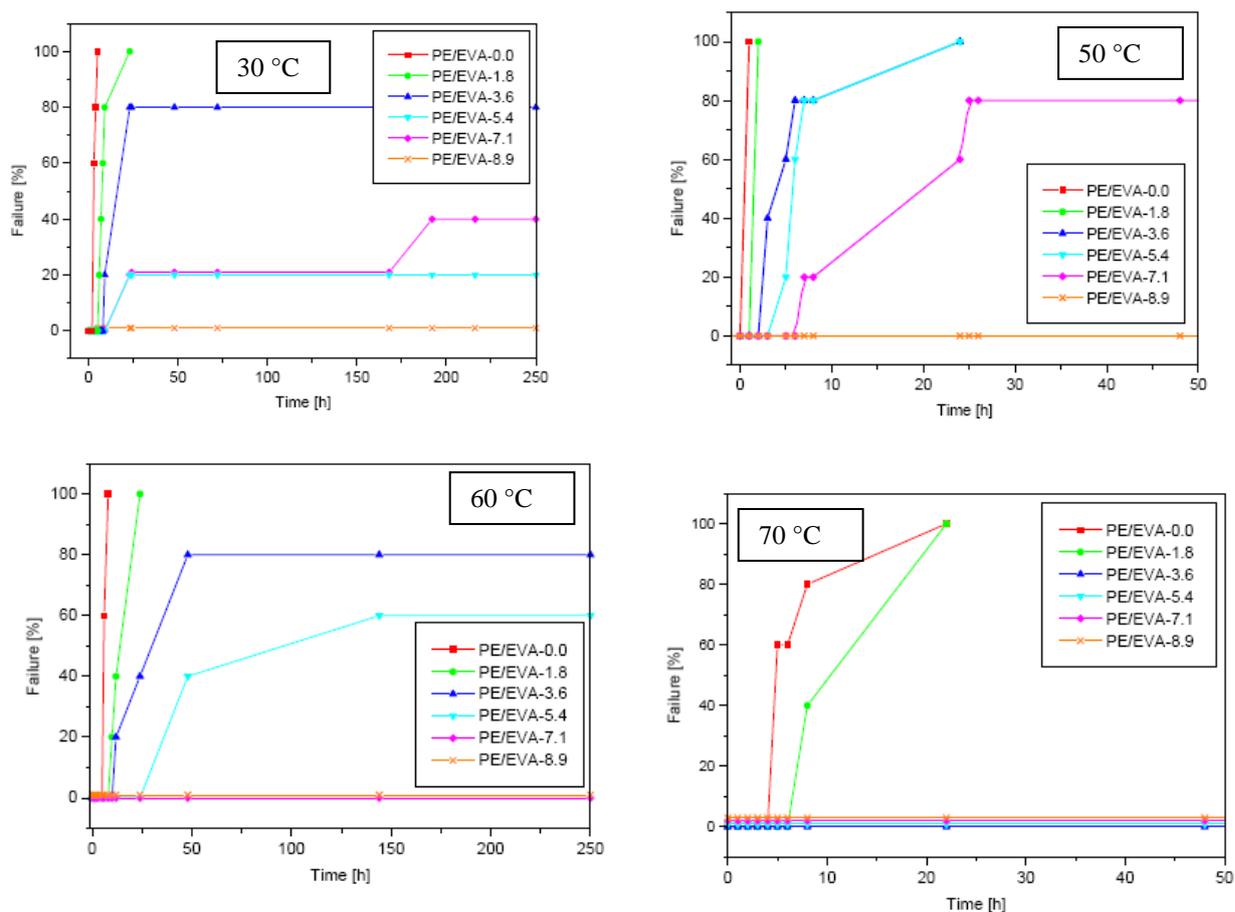


Bild 12: Standzeiten in Abhängigkeit der Prüfdauer im Bell-Test nach ASTM D 1693 bei unterschiedlichen Temperaturen [37]

Die Ergebnisse belegen, dass auch die Spannungsrisssbeständigkeit von flexiblen Polyethylenen im Bell-Test untersucht werden kann. Die Abhängigkeit der Spannungsrisssbeständigkeit vom EVA-Gehalt und von der Prüftemperatur kommt klar zum Ausdruck. Zu erkennen ist auch, dass aufgrund der Spannungsrelaxation die Risse innerhalb einer bestimmten Zeit (in diesem Fall etwa 200 h), oder überhaupt nicht mehr auftreten.

Üblicherweise sinkt mit steigender Temperatur die Zeit bis zum Auftreten von Sprödbrüchen. Bei den untersuchten Materialien trifft dies bei den Prüftemperaturen von 30 und 50 °C zu, bei höheren Temperaturen ist dies jedoch nur für die Variante ohne bzw. mit dem niedrigsten EVA-Anteil der Fall, was auf den niedrigen Schmelzpunkt der EVA-Komponente von 50 °C zurückzuführen sein dürfte. Wahrscheinlich verhindert die aufgeschmolzene EVA-Phase die Rissinitiierung und das Risswachstum. Bei Polymermischungen muss deshalb stets der Schmelzpunkt der Einzelkomponenten bei der Wahl der Prüftemperatur berücksichtigt werden.

4.2. Vergleich der Spannungsrisssbeständigkeit von LDPE und HDPE im Bell-Test und im Zeitstandzugversuch (Constant Load Test) [38], [39]

Bereits 1986 veröffentlichte Lustiger eine Gegenüberstellung der Prüfergebnisse der Prüfung bei konstanter Verformung (Bell-Test nach ASTM D 1693, Igepal-Lösung, 50 °C) und im Zeitstandzugversuch bei konstanter Belastung (Netzmittellösung, zweiseitig gekerbte Probekörper). Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 zusammengefasst:

Polyethylentyp	Standzeit im Bell-Test [h]	Standzeit im Zeitstandzugversuch [h]	
		Prüfspannung 3,5 MPa	Prüfspannung 9,0 MPa
PE-HD	< 1	4,7	0,6
PE-LD	20	1,9	verstreckt

Tabelle 3: Prüfung bei konstanter Dehnung gegenüber Prüfung bei konstanter Belastung

Es ist naheliegend, dass PE-HD schneller als PE-LD im Bell-Test bei konstanter Dehnung versagt. Auf der anderen Seite zeigen die gleichen Materialien die gegenteiligen Effekte im Zeitstandzugversuch unter konstanter Spannung. Der Grund für diesen scheinbaren Widerspruch wird ersichtlich, wenn man sich den Verlauf der mechanischen Eigenschaften (Spannungs-Dehnungs-Kurve) vergegenwärtigt (Bild 13).

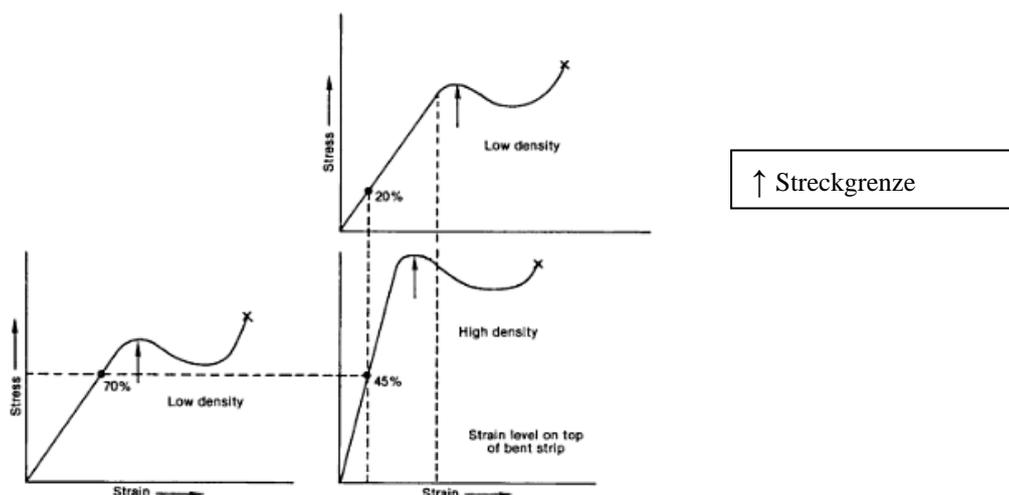


Bild 13: Prüfung der Spannungsrisssbeständigkeit von Polyethylen in Abhängigkeit der Streckgrenze von PE-LD und PE-HD [38]

Wegen der relativ hohen Steifigkeit wird PE-HD im Bell-Test in der Nähe oder oberhalb der Streckgrenze beansprucht, und der Riss tritt in dem Bereich des gekrümmten Probekörpers auf, in dem das Material direkt unterhalb der Streckgrenze beansprucht wird. Im Gegensatz dazu, ist PE-LD mehr bruchempfindlich als PE-HD bei konstanter Belastung, da bei gleicher Belastung die Streckgrenze beim PE-LD wesentlich näher liegt als beim PE-HD. Unter den gleichen Prüfbedingungen wird die Streckgrenze beim steiferen PE-HD bei weitem nicht erreicht.

Ähnliche Ergebnisse wie Lustiger [38] wurden bereits 1967 von Mark veröffentlicht [39]. Es wird der Einfluss der Dichte von Polyethylen auf die Spannungsrisssbeständigkeit, ermittelt im Bell-Test nach ASTM D 1693 und im Zeitstandzugversuch dargestellt. Als Prüfmedium diente Netzmittel, die Prüftemperatur betrug 50 °C. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengefasst:

Bell-Test nach ASTM D 1693		
MFR [g/10 min]	Dichte [g/cm ³]	Standzeit [h]
0,6	0,922	>1.000
0,7	0,940	>1.000
0,6	0,950	130
0,5	0,950	200
0,7	0,960	72
0,7	0,960	12
Zeitstandzugversuch		
MFR [g/10 min]	Dichte [g/cm ³]	Standzeit [h] bei 4,2 MPa
1,8	0,914	0,2
1,6	0,918	0,7
1,4	0,927	120
1,0	0,960	250

Tabelle 4: Spannungsrisssbildung in Polyethylen bei konstanter Dehnung gegenüber Prüfung bei konstanter Belastung in einem Netzmittel bei 50 °C [39]

Im Biegetest ist das Spannungsrisssverhalten von der Steifigkeit des Kunststoffes abhängig, da eine Anfangsdehnung vorgegeben wird. Die zur Einstellung der Anfangsdehnung erforderliche Kraft steigt mit zunehmender Steifigkeit an, woraus höhere Spannungen an der Zugseite des Prüfkörpers resultieren. Bei Lagerung unterschiedlicher PE-Typen in Netzmittel bei erhöhter Temperatur führt eine zunehmende Dichte, d.h. Kristallinität und damit E-Modul, zu einer Abnahme der Standzeit. Die Schmelze-Massefließrate (MFR) als Maß für die Molmasse ist bei den hier untersuchten PE-Werkstoffen nahezu konstant um den Einfluss der Molmasse vernachlässigen zu können.

Im Gegensatz zum Biegetest wird im Zeitstandzugversuch eine konstante Spannung vorgegeben, die eine Dehnung des Prüfkörpers bewirkt. Mit zunehmender Dichte, d.h. Steifigkeit, werden diese Dehnungen geringer, was zu einer Verlängerung der Standzeiten führt. Die im vorliegenden Beispiel (Tabelle 4) für die PE-Werkstoffe angegebene Zunahme der MFR-Werte kann nicht als alleinige Ursache für die deutliche Abnahme der Standzeiten angesehen werden. Vielmehr scheint eine relative Unabhängigkeit der kritischen Dehnung vom Medium vorzuliegen und der Einfluss der Dichte zu dominieren. Folglich werden für PE-Werkstoffe mit höherer Steifigkeit bei konstanter Spannung längere Standzeiten ermittelt. Dabei bleibt natürlich zu berücksichtigen, dass auch andere Einflussgrößen, insbesondere strukturelle Parameter, die Spannungsrisssbeständigkeit beeinflussen. Die dargestellten Beispiele zeigen, dass die Beanspruchungsarten Biegung und Zug entgegengesetzte Auswirkungen auf die Standzeiten bei der Lagerung in einem aktiven Medium haben. Deshalb ist bei der Simulation des Einsatzgebietes eines Kunststoffes mit standardisierten Prüfverfahren der Einfluss der Beanspruchungsart je nach Zustand im Fertigteil unter Betriebsbedingungen zu berücksichtigen.

Bei Materialien mit unterschiedlichen Streckgrenzen liefern deshalb weder Spannungsrisssversuche bei konstanter Dehnung noch bei konstanter Belastung zuverlässige Bewertungskriterien für die Beurteilung der Spannungsrissempfindlichkeit. Eine Verbesserung wäre durch die Festlegung einer Belastung prozentual zur Streckspannung (z.B. 30 %) zu erzielen, wie dies in der späteren Festlegung in der ASTM D 5397 im NCTL-Test [9] auch praktiziert wurde.

4.3. NCTL Test an Dichtungsbahnen aus PE-HD [40], [41]

Hsuan veröffentlichte 1992 Versuchsergebnisse, die an fünf handelsüblichen Dichtungsbahnen aus PE-HD ermittelt wurden (Bild 14).

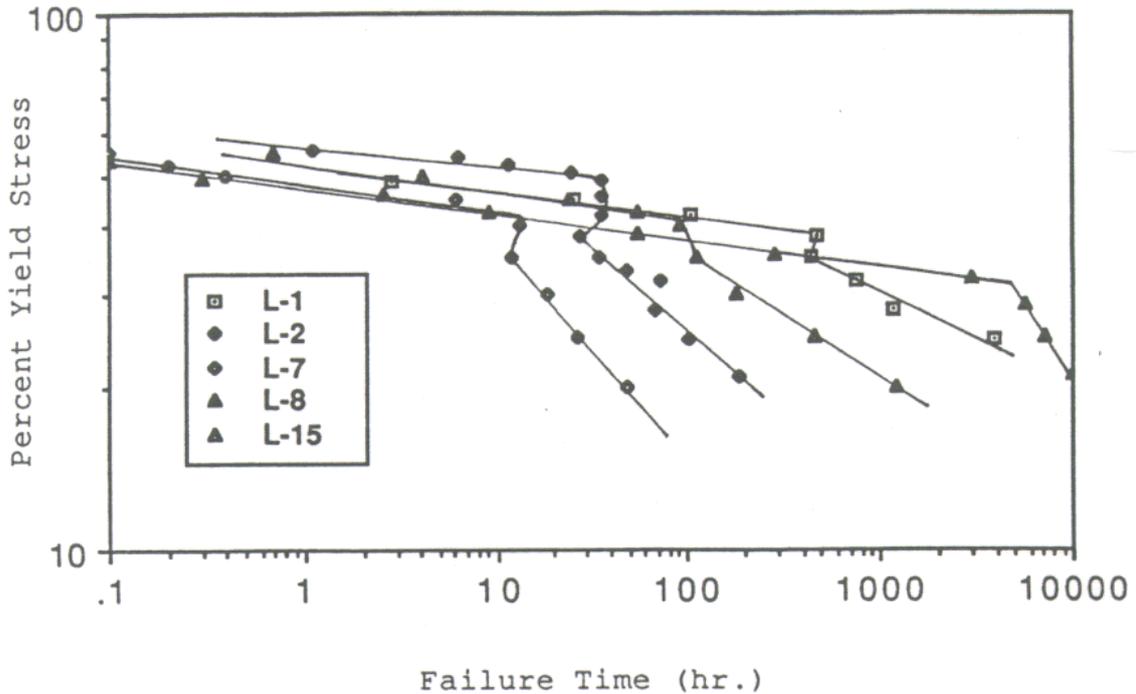


Bild 14: Zeitstandkurven von fünf unterschiedlichen Dichtungsbahnen im NCTL Test bei 50 °C in wässriger 10%iger Igepal CO-630-Lösung [40]

Aufgetragen ist die relative Spannung, also die Prüfspannung σ_P bezogen auf die Streckspannung σ_Y (= Percent Yield Stress) über der Standzeit (Mittelwert). Im Übergang von duktilen zum spröden Ast der Zeitstandkurve können sich unterschiedliche Verläufe ausbilden, siehe Bild 15 [41]:

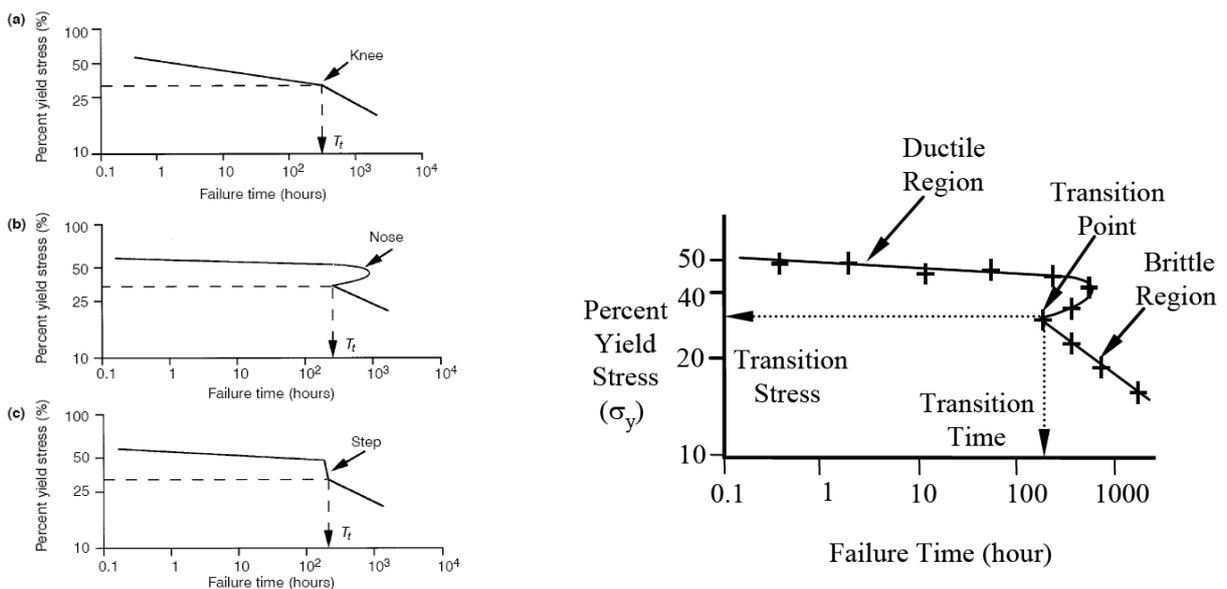


Bild 15: Unterschiedliche Verläufe der Zeitstandkurven im NCTL Test bei 50 °C in wässriger 10%iger Igepal CO-630-Lösung [41][40]

Die ausschlaggebende Information, die man aus den Kurven gewinnt, ist der Beginn des spröden Versagens, nämlich der Zeitpunkt T_t (Transition Time). Ein Material mit einem höheren T_t -Wert hat eine höhere Spannungsrisssbeständigkeit als ein Material mit einem niedrigerem T_t -Wert. Basierend auf einer von der U.S. EPA finanzierten Forschungsarbeit wurde 1993 ein Anforderungswert von 100 Stunden festgelegt (zwischenzeitlich auf 200 h bzw. 300 h angehoben).

Prinzipiell ist es möglich, durch Anhebung der Prüftemperatur, die Zeit bei spannungsrisssbeständigen Materialien verkürzen (Bild 16, linkes Diagramm) oder bei weniger spannungsrisssbeständigen Materialien durch Erniedrigung der Temperatur die Prüfzeit zu verlängern, um statistisch abgesichertere Werte zu erhalten (Bild 16, rechtes Diagramm).

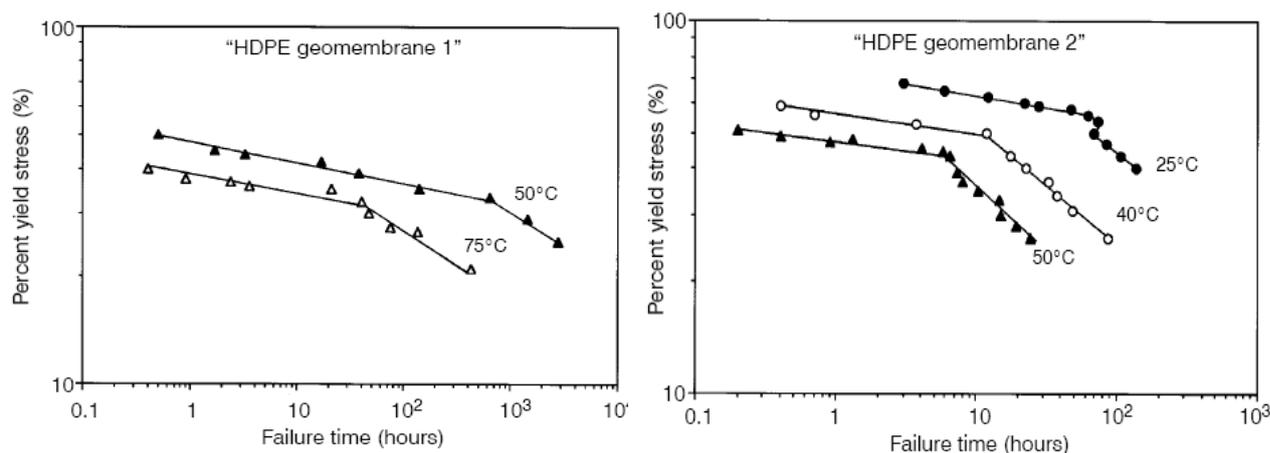


Bild 16: Einfluss der Prüftemperatur auf die Verläufe der Zeitstandkurven im NCTL Test in wässriger 10%iger Igepal CO-630-Lösung [41][40]

Generell ist beim NCTL-Test, wie bei allen Zeitstandversuchen mit einer großen Streubreite der Ergebnisse zu rechnen. Ebenso ist bei den Versuchen zu beachten, dass für Vergleichsuntersuchungen stets nur Proben mit gleicher Vorgeschichte miteinander verglichen werden dürfen. Hsuan hat den Einfluss der Vorgeschichte bei zwei PE-HD-Materialien untersucht [41], siehe Tabelle 5:

Material	Standzeit im Zeitstandzugversuch		
	[h]		
	Dichtungsbahn	Pressplatte aus Granulat	Pressplatte aus zerkleinerter Dichtungsbahn
PE-HD 1	245 ± 5 %	59 ± 5 %	64 ± 9 %
PE-HD 2	490 ± 10 %	297 ± 15 %	342 ± 4 %

Tabelle 5: Einfluss der Probenherstellung auf die Standzeit im NCTL Test in wässriger 10%iger Igepal CO-630-Lösung [41]

Die Ergebnisse belegen, dass Materialien mit der gleichen thermischen Vorgeschichte (Pressplatten aus Granulat bzw. aus der zerkleinerten Dichtungsbahn) ziemlich ähnliche Standzeiten aufweisen. Im Gegensatz hierzu weisen die Dichtungsbahnen mit einer abweichenden thermischen Vorgeschichte doch deutlich höhere Standzeiten auf. Die Pressplatten wurden mit einer langen Abkühlzeit hergestellt, um eine möglichst hohe Kristallinität zu erzielen. Demzufolge sind auch die Standzeiten der Pressplatten niedriger. Auffallend ist auch, dass das Verhältnis der Standzeiten der Pressplatten zu den Dichtungsbahnen bei den beiden Polyethylenmaterialien unterschiedlich ist, was auf das Polymer selbst oder auf die Herstellbedingungen der Dichtungsbahnen zurückzuführen sein dürfte.

4.4. NCTL Test an Dichtungsbahnen aus PE-HD [42]

In den Jahren 1999 bis 2001 wurden am Süddeutschen Kunststoff-Zentrum (SKZ Würzburg) eine Reihe von Untersuchungen an Dichtungsbahnen aus PE-HD durchgeführt [42]. In Tabelle 6 sind exemplarisch Standzeiten von drei Dichtungsbahnen aus unterschiedlichen PE-HD-Typen in zwei unterschiedlichen Netzmittellösungen gegenübergestellt. Angegeben sind jeweils die arithmetischen Mittelwerte der Standzeiten von in der Regel fünf Probekörpern.

Material	Streckspannung [MPa]	Belastung (prozentuale Streckspannung) [%]	Standzeit [h]	
			Arkopal N 150 (2 %-ig)	Igepal CO-630 (10 %-ig)
PE-HD 1	17,4	60	0,1	
		55	41	17
		50	687	
		45	1236	
PE-HD 2	16,6	60	1,9	
		55	54	3,4
		52		41
		50	774	144
		48		222
		45	802	
PE-HD 3	19,5	45	26	
		40	338	

Tabelle 6: Standzeiten von Dichtungsbahnen aus unterschiedlichen PE-HD-Typen im NCTL Test in wässrigen Netzmittellösungen aus Arkopal N 150 bzw. Igepal CO-630 [42]

Die Standzeiten sind in Igepal CO-630 generell niedriger als in Arkopal N 150, eine Korrelation ist jedoch nicht gegeben.

Die erhebliche Streubreite der Ergebnisse und das unterschiedliche Verformungsverhalten der einzelnen Probekörper sind in Bild 17 exemplarisch dargestellt. Nach der spontan aufgebrachten Belastung entsprechend der 55 %igen Streckspannung am Material PE-HD 1 stellen sich unterschiedliche Verformungsniveaus ein. Im weiteren Verlauf nimmt die Dehnung nur noch langsam zu, bis der Riss fortschreitet und es schließlich zum Bruch kommt, was an der abknickenden Verformungskurve deutlich zu erkennen ist. Die Standzeiten von acht Probekörpern schwanken zwischen 20 h und 85 h, der Mittelwert liegt bei 41 h, die Standardabweichung bei 21 h (ca. 50 %!).

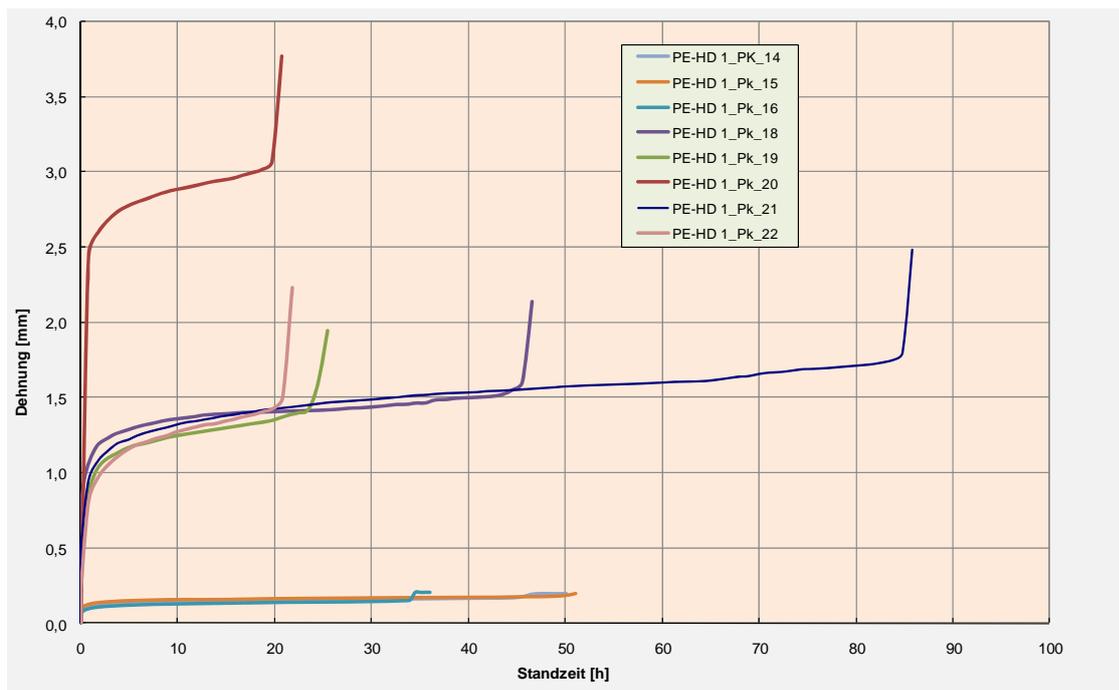


Bild 17: Verformungsverhalten und Standzeiten im NCTL Test, Material PE-HD 1 bei einer Belastung von 55 % der Streckgrenze in wässriger 2%iger Arkopal N 150-Lösung [42]

Trägt man die Ergebnisse in das doppeltlogarithmische Diagramm gemäß ASTM D 5397 [9] ein (Bild 18), so ist gut zu erkennen, dass die in der Norm idealisierten Kurvenverläufe nur mit hohem Prüfaufwand zu ermitteln sind. Dies gilt insbesondere für die Bestimmung des Knickpunktes (Übergang vom duktilen zum spröden Versagen) als auch für die Bestimmung des Kurvenverlaufs im Bereich des spröden Versagens, der einen extrem hohen Zeitaufwand erfordern würde.

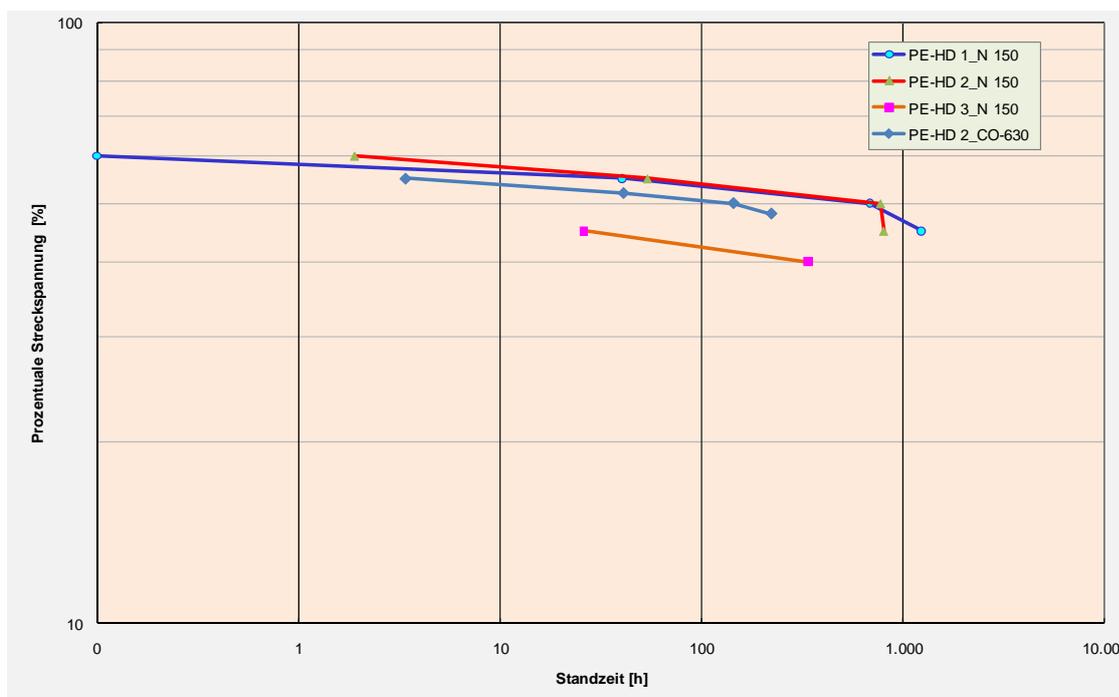


Bild 18: Standzeiten im NCTL Test, Materialien PE-HD 1 bis 3 in wässriger 2%-iger Arkopal N 150- bzw. 10%-iger Igepal CO-630-Lösung [42]

4.5. Spannungsrisssbeständigkeit von Dichtungsbahnen aus flexiblem Polypropylen [43]

Nach den von Stevens veröffentlichten Untersuchungen, sind Dichtungsbahnen auf Basis flexibler Polypropylene (FPO/TPO) unempfindlich gegenüber Spannungsrisssbildung, obwohl sie wie die Polyethylene hoher Dichte zur gleichen Polymerfamilie der Polyolefine gehören. Polypropylen weist gegenüber PE-HD einen deutlich höheren Schmelzpunkt und einen wesentlich breiteren Schmelzbereich auf (Bild 19).

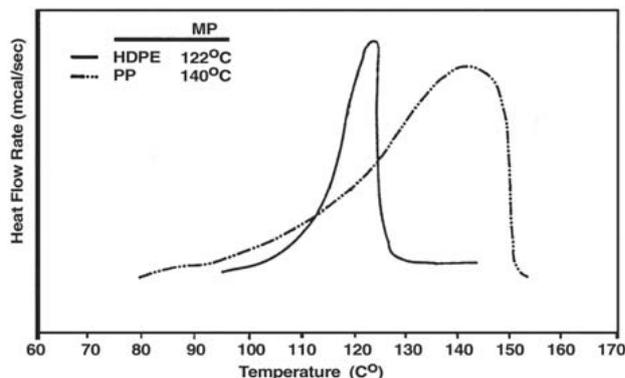


Bild 19: Typische Schmelzkurven für Polypropylen und PE-HD ermittelt mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) [43]

Im Bell-Test nach ASTM D 1693 traten in 10 %- und 100 %-igem Igepal weder bei 23 °C, noch bei 50 °C oder bei 95 °C bis 1.500 h Risse auf [43].

Im NCTL-Test in einer 5 %-igen Seifenlösung bei 50 °C traten an den Dichtungsbahnen aus flexiblem Polypropylen bei Belastungen im Bereich von 5 % bis 55 % der Streckspannung ausnahmslos duktile Brüche und keine Sprödbrüche auf. Bild 20 zeigt den typischen Verlauf der aufgetragenen Belastung gegenüber den Standzeiten, es ist kein Übergang vom duktilen zum Sprödversagen erkennbar. Demgegenüber zeigten PE-HD-Probekörper im gleichen Medium ein frühzeitiges Versagen (Bild 20):

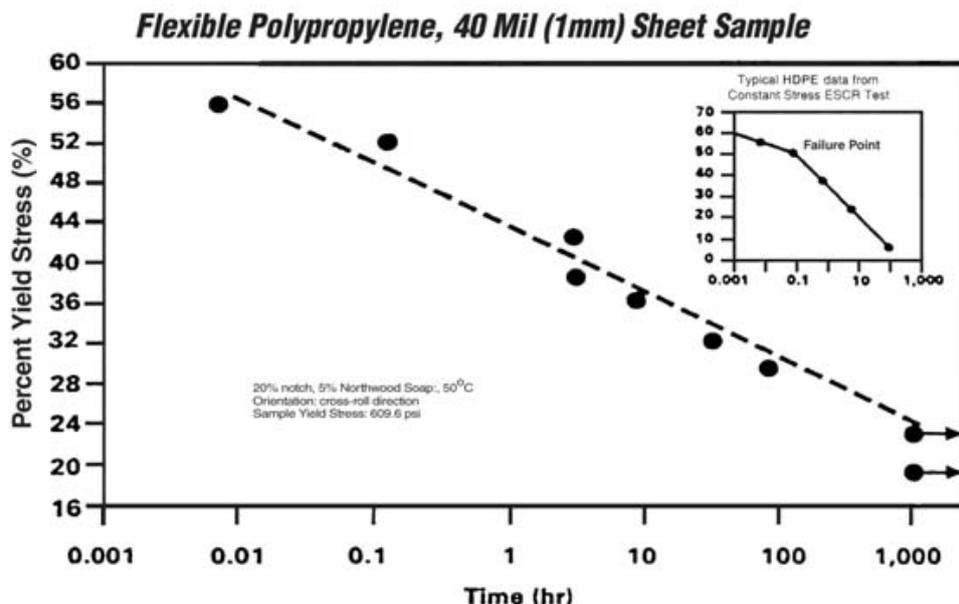


Bild 20: Typische Darstellung der aufgetragenen Belastung gegenüber den Standzeiten zur Bestimmung des duktilen/spröden Übergangs nach ASTM D 5397 [43]

4.6. Full Notch Creep Tests (FNCT) an PE-HD [44]

Im Rahmen einer Diplomarbeit im Jahre 2005 wurde am Süddeutschen Kunststoff-Zentrum (SKZ Würzburg) auch der Einfluss des Alters des Netzmittels Arkopal N 100 auf die Standzeit im FNCT an zwei PE-HD-Materialien überprüft [44], siehe Tabelle 7.

Material	Netzmittelalter [h]	Standzeit [h]
		Arkopal N 100 (2 %-ig)
PE-HD A Dichte 0,958 g/cm ³	171	261,2 ± 28,5
	460	243,0 ± 26,4
PE-HD B Dichte 0,950 g/cm ³	171	36,4 ± 3,1
	291	131,6 ± 3,3
	603	132,6 ± 2,8

Tabelle 7: Standzeiten von zwei PE-HD-Typen im FNCT bei 80 °C in Abhängigkeit des Alters des Netzmittels Arkopal N 100 [44],

Ergebnisangabe: geom. Mittelwert ± Standardabweichung

Die Abhängigkeit der Standzeiten vom Alter des Netzmittels wird u.a. auf die Veränderung des p_H -Wertes in Verbindung mit dem Anstieg der Leitfähigkeit innerhalb der ersten 200 h in Verbindung gebracht. Damit einher geht auch eine Verringerung der Konzentration an aktivem Netzmittel in der Prüflösung. Dies hat zur Folge, dass je älter die Netzmittellösung ist, desto höhere Standzeiten erwartet werden können.

Kratochvilla [45] bestätigt den Einfluss des Alters des Netzmittels Arkopal N 100 auf die Standzeiten im FNCT (Bild 19) und schlägt die Messung der Oberflächenspannung als leicht zu bestimmende Messgröße vor, um das Alter, die Homogenität und auch die Konzentration der Tensidlösung direkt zu beurteilen. Für Arkopal N 100-Konzentrationen größer 0,5 % ist kein Unterschied in der Oberflächenspannung mehr zu erkennen, die Lösung befindet sich somit im Sättigungsbereich.

In ISO 16770 [5] wird empfohlen, eine 14-tägige Konditionierungsphase bei Prüftemperatur einzuhalten und nach einer Gebrauchsdauer von 2.500 h die Wirksamkeit mit Referenzproben zu überprüfen. Davor ist das Netzmittel geringfügig wirksamer. In Bild 21 ist ersichtlich, dass nach 2.500 h die Beschleunigungswirkung des Netzmittels sich reproduzierbar je nach verwendetem Gerät anders verhält. Im Gerät 1 nimmt die Beschleunigungswirkung mit anfänglichen Versagenszeiten von etwa 45 h (auf danach 33 h) zu. Im Gerät 2 zeigt sich dagegen der zu erwartende Anstieg der Standzeiten auf etwa 85 h. Anhand von p_H -Wert- und Oberflächenspannungsmessungen zeigte sich, dass das Netzmittel derselben Charge in beiden Geräten einem unterschiedlichen Alterungsverhalten unterlag und deshalb auch unterschiedliche Prüfergebnisse lieferte.

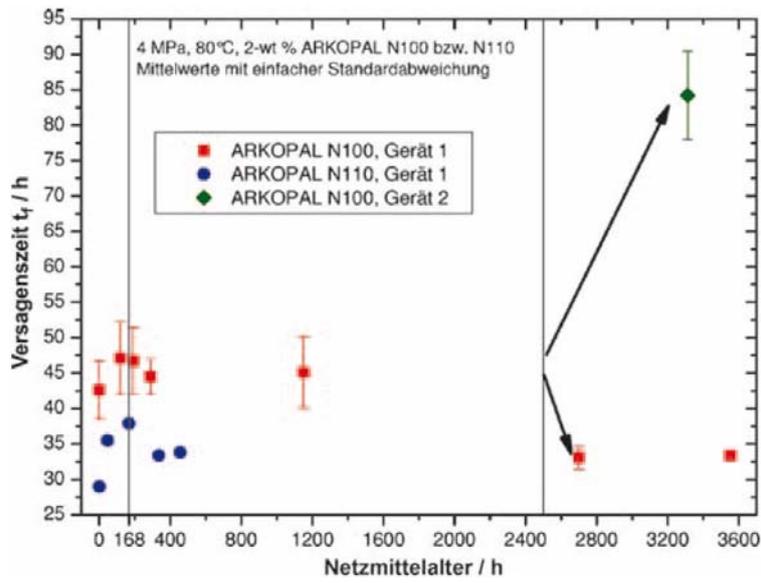


Bild 21: Standzeiten im FNCT von zwei PE-HD-Materialien (PE 80) in zwei Netzmitteln (Arkopal N 100 und N 110) in zwei Geräten [45]

4.7. Neuere Entwicklungen bei der Bestimmung der Spannungsrisssbeständigkeit von Polyethylen

Kurelec et al führten in einer Veröffentlichung 2005 den Nachweis, dass der Widerstand gegen langsames Risswachstum in Polyethylen an Hand eines einfachen Zugversuches bei 80 °C vorhergesagt werden kann [46]. Es wurde gezeigt, dass für verschiedene Homo- und Copolymerarten die Neigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve im sog. Verfestigungsbereich (Bereich 6 in Bild 22) nach dem stationären plastischen Fließen (Bereich 5) mit der gemessenen Spannungsrisssbeständigkeit korreliert.

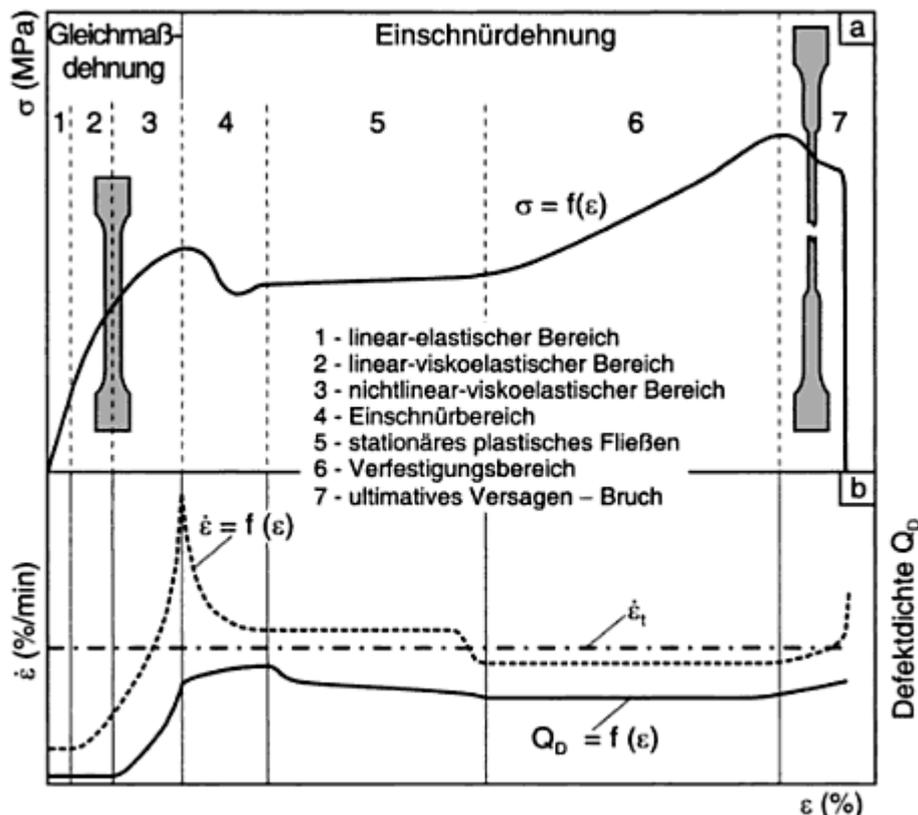


Bild 22: Ereignisbezogene Interpretation der Deformationsphasen im Zugversuch [47]

Eine Grundvoraussetzung für das Fortschreiten eines Risses ist natürlich die Anwesenheit einer ausreichend großen Triebkraft, d.h. einer Zugspannung senkrecht zum Riss. Der Mechanismus des langsamen Risswachstums (engl.: slow crack growth, SCG) beinhaltet dann mehrere Schritte ([48], [23]):

- nach der Rissinitiierung (Kerben, Kratzer oder andere Oberflächendefekte) bilden sich Mikroporen an der Rissspitze (Bild 23 a und 23 b)
- anschließend beobachtet man eine Zunahme der Porengröße, bedingt durch das langsame Zusammenwachsen der Mikroporen (Bild 23 c und 23 d)
- das Material zwischen den Poren wird stark gestreckt und bildet Fibrillen, bestehend aus hoch-orientiertem Material (Bild 23 e). Dieser Prozess wird auch als Crazing bezeichnet
- die Geschwindigkeit des Risswachstums wird jetzt von der Stärke der Fibrillen bzw. ihrem Widerstand gegen eine weitere Dehnung bestimmt – bevor es zum endgültigen Bruch kommt (Bild 23 f)

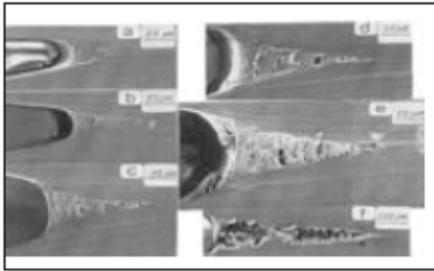


Bild 23: Mechanismus des langsamen Risswachstums am Beispiel des gering verzweigten Polyethylens [23]

McCarthy hat diesen Mechanismus in Bezug gebracht zum Verformungsverhalten im uniaxialen Zugversuch, siehe Bild 24 [48].

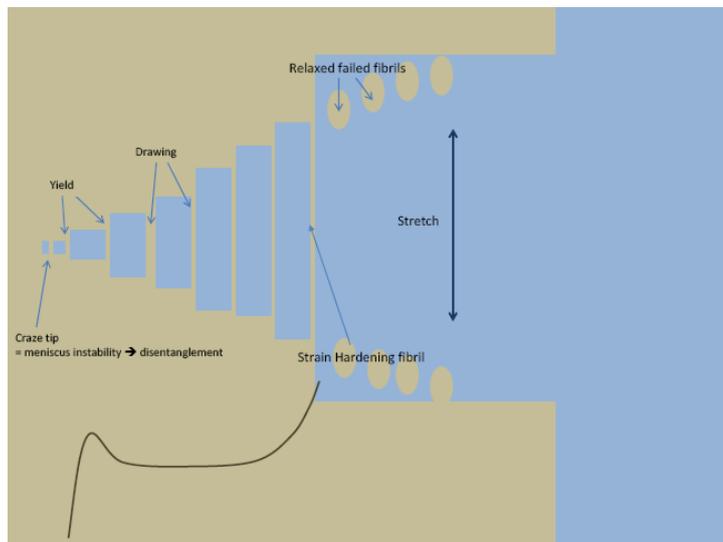


Bild 24: Schematische Darstellung der Verfestigung der Fibrillen durch Kaltverformung in einem Riss und der Bezug zur Verformung im uniaxialen Zugversuch [48]

Die von Kurelec vorgestellten Ergebnisse bestätigen, dass das langsame Risswachstum (slow crack growth, SCG) in Polyethylen bestimmt wird durch den Bruch der aus hoch-orientiertem Material bestehenden Fibrillen innerhalb des Risses, was wiederum bestimmt werden kann durch die Verfestigung durch Kaltverformung in einer Zugversuchskurve. Ein Material mit einer starken Kaltverformung wird die Dehngeschwindigkeit erniedrigen und dementsprechend wird die Zeit bis zum Bruch deutlich erhöht. Wenn man sich die Tatsache vor Augen führt, dass der Widerstand gegen langsames Risswachstum von Polyethylen gewöhnlich durch langwierige und aufwendige Prüfungen an gekerbten Probekörpern in Kontakt mit bestimmten Flüssigkeiten untersucht wird, bietet der Ansatz von Kurelec [46] eine Möglichkeit, die Informationen über das langsame Risswachstum in wesentlich vereinfachter und schnellerer Form zu erhalten.

Die Untersuchungen von Kurelec et al wurden an gestanzten Probekörpern (Typ 3 nach ISO 37) aus Pressplatten bei 80 °C und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min bis zu einer Gesamtdehnung von 1.200 % vorgenommen. Bild 23 stellt die Ergebnisse der Zugversuche den Ergebnissen der Spannungsrisssbeständigkeitsprüfung (Zeitstandzugversuch bei 75 °C, 3 MPa, in einer wässrigen Netzmittellösung aus Rhodacal DS50 an gekerbten Probekörpern) gegenüber. Als Kenngröße für das Verhalten im Zugversuch wird der „Verfestigungsmodul“ G_p (in MPa) herangezogen.

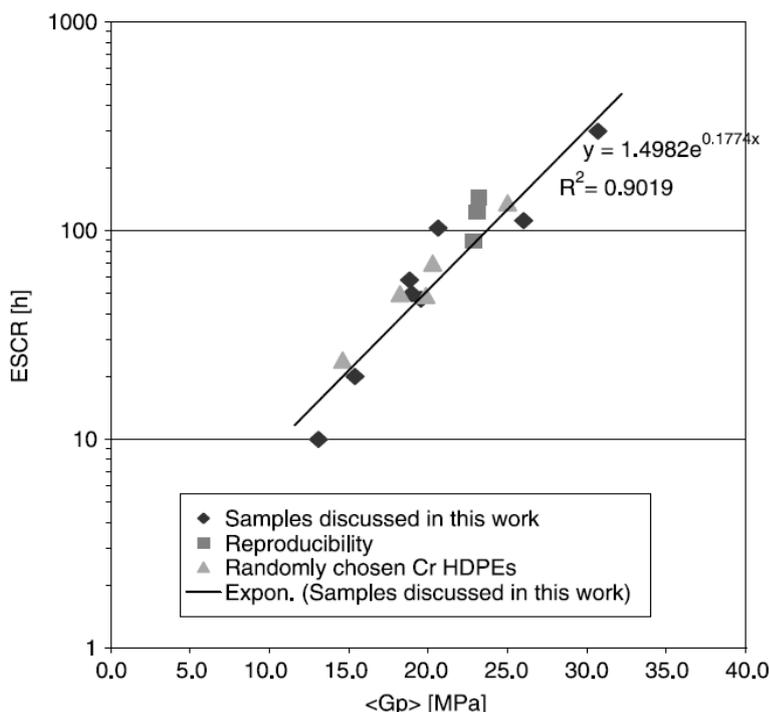


Bild 25: Abhängigkeit der Spannungs-Dehnungs-Kurven von acht Cr- und zwei bimodalen PE-HD-Typen und der Zeitdauer im Zeitstandzugversuch, ausgedrückt als wahre Spannung-wahre Dehnung, ermittelt bei 80 °C und 10 mm/min [46]

Die Korrelation des Verfestigungsmoduls G_p bei 80 °C mit den Ergebnissen der traditionellen Spannungsrisssbeständigkeitsprüfungen wurden in einer späteren Arbeit von McCarthy et al an vier unterschiedlichen PE-HD-Materialien nochmals bestätigt [48].

Eine weitere Vereinfachung des Zugversuches stellt der Ansatz von Cheng dar, der den Zugversuch bei Raumtemperatur mit einer Standard-Zugprüfmaschine und der Ermittlung der Kraft-Weg-Kurve beschreibt [49], ebenfalls auf der Theorie basierend, dass der Kettenentknäuelungseffekt und der Riss der hochorientierten Fibrillen bei der Entstehung der Spannungsrisse und bei der Verfestigung im Zugversuch korreliert, siehe Bild 26.

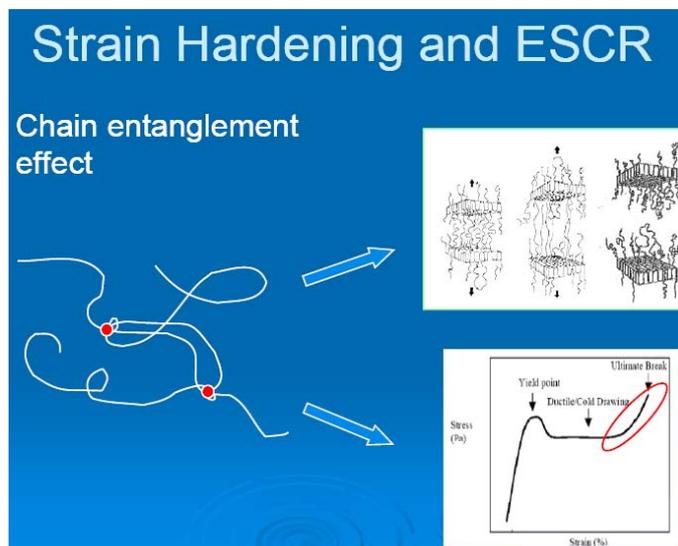


Bild 26: Korrelation der Versagensmechanismen bei der Spannungsrisssbildung und bei Zugbeanspruchung im uniaxialen Zugversuch [49]

Die Versuche wurden an schulterförmigen Probekörpern bei niedrigen Dehngeschwindigkeiten von 0,5 mm/min und 7 mm/min mit einer konstanten Dehngeschwindigkeit bis zum Bruch nach ASTM D 638 durchgeführt. Neben dem Verfestigungsmodul G_p wurde eine weitere Kenngröße, nämlich die Dehnungsfähigkeit des polymeren Netzwerkes bei Zugverformung, ausgedrückt als „natural draw ratio“ (NDR) ermittelt:

$$NDR = \frac{\text{Probekörperlänge zu Beginn der Verfestigung}}{\text{ursprüngliche Länge des Probekörpers}}$$

Niedrige NDR-Werte korrelieren direkt mit einer hohen Standzeit im Spannungsrissversuch NCTL, siehe Bild 27.

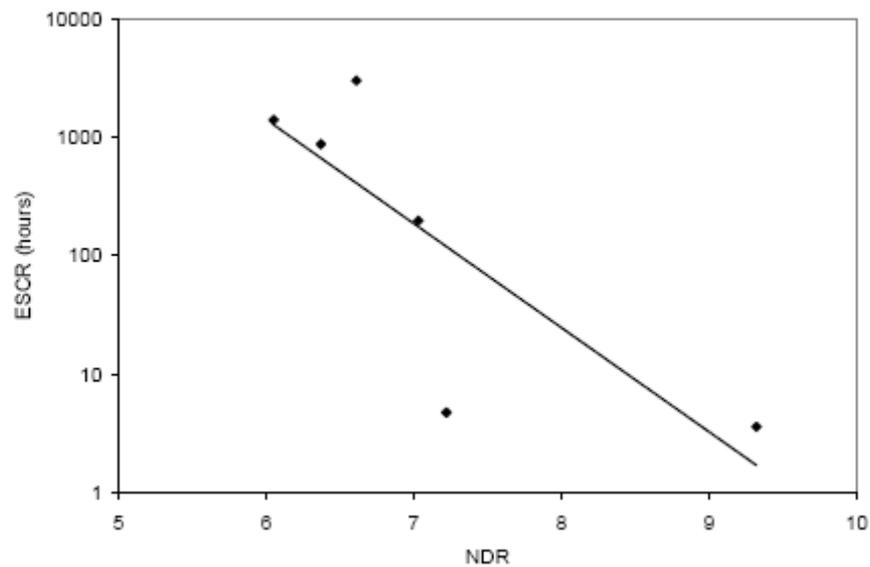


Bild 27: Korrelation der Standzeit im Spannungsrissversuch NCTL mit dem NDR bei verschiedenen PE-HD-Typen bei Raumtemperatur und einer Dehngeschwindigkeit von 0,5 mm/min [49]

5 Zusammenfassung, Ausblick

Das Phänomen des langsamen Risswachstums (slow crack growth SCG) von Polyethylen ist aus wissenschaftlicher und aus praktischer Sicht von großem Interesse. Eine kaum noch zu überschauende Vielzahl an Untersuchungen wurde inzwischen durchgeführt, um das Verhalten qualitativ und quantitativ zu beschreiben. Bei all diesen Versuchen steht im Vordergrund die Reduzierung der Prüfzeiten, um innerhalb kürzerer Zeiträume zuverlässige Vorhersagen zur Empfindlichkeit gegenüber umgebungsbedingter Spannungsrisssbildung (ESC) treffen zu können. Hierzu bedient man sich des Einsatzes von Netzmitteln.

Inzwischen sind in der Literatur vermehrt Zweifel aufgekommen, dass die Prüfung an gekerbten Probekörpern in wässrigen Netzmittellösungen ausschließlich das Phänomen des langsamen Risswachstums widerspiegeln ([50], [51], [52]). Die Versagenszeit in den Spannungsrisssversuchen wird vom Netzmittel in entscheidender Weise beeinflusst, hängt aber auch vom Polyethylentyp, den Prüfparametern wie Spannung und Temperatur ab. Die Wirksamkeit des Netzmittels hängt von der Spannung, die die Risswachstumsgeschwindigkeit beeinflusst, der Temperatur, vom PE-Typ und von der chemischen Struktur des Netzmittels ab. Es ist somit generell nicht möglich, die Verkürzung der Versagenszeit bei Verwendung von Netzmitteln im Vergleich zu Luft oder Wasser eindeutig anzugeben. Eine Korrelation zwischen verschiedenen Netzmitteln (Igepal CO-630, Arkopal N-100, N-110 und N-150 sind Nonylphenolethoxylate (NPE) bestehend aus einem aromatischen Phenol-Teil in der Mitte mit einer hydrophoben Nonylgruppe auf der einen Seite und einer hydrophilen, polaren Ethoxylatkette mit 9, 10, 11 oder 15 Ethylenoxid-Einheiten in der anderen Seite, was unterschiedliche Beschleunigungsfaktoren zur Folge hat) ist ebenso generell nicht möglich.

Die bisher vorliegenden Erfahrungen mit Prüfmethoden zur umgebungsbedingten Spannungsrisssbildung von Polyethylen lassen sich somit wie folgt zusammenfassen:

- im großen "ESC-Methodenzoo" gibt es eine Vielzahl an Prüfmethoden, mit jeweils einer Vielzahl an unterschiedlichen Prüfparametern und Prüfbedingungen
- allen Prüfmethoden ist eine große Streubreite der Ergebnisse gemeinsam sowohl was die Vergleichbarkeit als auch die Reproduzierbarkeit angeht
- eine Korrelation der Prüfmethoden untereinander ist nicht gegeben, allenfalls führen unterschiedliche Prüfmethoden zu gleichen Rangordnungen, was jedoch für jeden Einzelfall aufwendig nachgewiesen werden muss
- der sogenannte Bell-Test nach ASTM D 1693 ist eine Standardmethode, die seit Anfang der 50er Jahre insbesondere in der Kabelindustrie verwendet wird. Dem Nachteil der langen Prüfzeiten und der geringer Differenzierung stehen der Vorteil der praxisnäheren Beanspruchung (konstante Verformung) und die Vielzahl an vorliegenden Ergebnissen gegenüber. Dichtungsbahnen aus Polyethylen können nur dauerhaft ihre Dichtfunktion erfüllen, wenn ihre Verformung beschränkt wird, eine dauernd einwirkende Last führt früher oder später zum Versagen.
- für Dichtungsbahnen aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) wurde Anfang der 90er Jahre insbesondere in den USA (ASTM D 5397) in neuerer Zeit auch in Europa (EN 14576) der NCTL Test eingeführt. Die Ermittlung des gesamten duktilen und spröden Bruchverlaufs in Abhängigkeit der aufgebrachten Belastung ist mit erheblichem Aufwand und mit erheblichen Streuungen verbunden. Ob Einzelpunktfestlegungen (z.B. Standzeit >200 h bei 30 % der Streckspannung) ein Qualitätskriterium darstellen ist mit einem großen Fragezeichen zu versehen, wenn man sich die tatsächlichen Kurvenverläufe im Gegensatz zu den idealisierten Normkurvenverläufen vor Augen hält (Bild 18). Um in den Bereich der Sprödbrüche zu gelangen, müssten niedrige Belastungen angesetzt werden, die zu noch weit längeren Prüf-

zeiten führen würden.

- der aktuell aussichtsreichste Weg für die Weiterentwicklung der Prüfungen zur Spannungsrisssbeständigkeit von teilkristallinen Polyethylenmaterialien wird in der Überprüfung der Anwendbarkeit der im Abschnitt 4.7 beschriebenen neuen Testmethoden gesehen, die auf das Verhalten im standardisierten Zugversuch an standardisierten Probekörpern aufbauen und den riesigen Vorteil der kurzen Prüfzeiten, der einfachen Testmethodik und der sehr niedrigen Streuung haben. Viele nachteilige Einflussfaktoren der bisher üblichen Prüfmethoden (Probekörperherstellung, Einbringen der Kerbe, Anordnung und Ausbildung der Kerbe, Höhe der Belastung, Wahl der Umgebungsbedingungen wie Prüfmedium, Temperatur etc., Stabilität der Prüfmedien) spielen bei den standardisierten Zugversuchen keine Rolle mehr.

Die Prüfmethode dürfte zudem sowohl für die Materialentwicklung als auch für die Einstufung der Spannungsrissempfindlichkeit (zumindest für die relative ESC-Empfindlichkeit) von Formmassen und Dichtungsbahnen aus Polyethylen anwendbar sein. Gegenüber den im Vergleich zu den in den Teilen 2 bis 5 von DIN EN ISO 22088 beschriebenen Prüfverfahren liegen die Hauptvorteile der Prüfung in der Schnelligkeit, mit der die Empfindlichkeit für ESC bewertet aber auch dass die Prüfung in jedem für die mechanische Prüfung von Kunststoffen mit einer Zugprüfmaschine ausgestattetem Prüflabor durchgeführt werden kann.

- Der neue Ansatz, die Spannungsrissempfindlichkeit im Zugversuch zu ermitteln, wurde von Kurelac bei 80 °C und einer Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min entwickelt und von Cheng auf die Prüfung bei Raumtemperatur bei einer Prüfgeschwindigkeit von 0,5 mm/min vereinfacht - in beiden Fällen ohne Netzmittel und an ungekerbten schulterförmigen Probekörpern. Als Kriterien wurden von Kurelac und später von McCarthy der „Verfestigungsmodul G_p “ bzw. von Cheng das sog. NDR (natural draw ratio) herangezogen.

Es wird abschließend empfohlen, die Anwendbarkeit dieser Zugversuche auf die üblichen Dichtungsbahnen aus Polyethylen anhand von Vergleichsversuchen mit den gebräuchlichen SCR-Versuchen (ASTM D 1693, ASTM D 5397/DIN EN 14576) zu überprüfen bzw. nachzuweisen.

6 Literatur

- [1] DIBt „Zulassungsgrundsätze Dichtungsbahnen in LAU-Anlagen“, Fassung Juni 2008
- [2] DIBt „Zulassungsgrundsätze für Formmassen für Abdichtungsmittel aus Polyethylen (PE) zur Herstellung von Formstoffen zur Abdichtung von Auffangsystemen in LAU-Anlagen – ZG Formmassen für Abdichtungsmittel aus PE -“, Stand August 2001
- [3] Richtlinie DVS 2203-4:1997-07 “Prüfen von Schweißverbindungen an Tafeln und Rohren aus thermoplastischen Kunststoffen - Zeitstand-Zugversuch -“
- [4] Richtlinie DVS 2203-4 BB 2:2001-12 “Prüfen von Schweißverbindungen an Tafeln und Rohren aus thermoplastischen Kunststoffen - Zeitstand-Zugversuch -; Prüfen des Widerstandes gegen langsames Rißwachstum im Full Notch Creep test (FNCT)“
- [5] ISO 16770:2004-02 „Kunststoffe - Bestimmung der Spannungsrisssbeständigkeit von Polyethylen unter Medieneinfluss (ESC) - Kriechversuch an Probekörpern mit umlaufender Kerbe (FNCT)“
- [6] Richtlinie DVS 2226-4:2000-11 „Prüfen von Fügeverbindungen an Dichtungsbahnen aus polymeren Werkstoffen - Zeitstand-Zugversuch an Polyethylen -“
- [7] DIN EN 12814-3: 2005-10 „Prüfen von Schweißverbindungen aus thermoplastischen Kunststoffen - Teil 3: Zeitstand-Zugversuch“
- [8] ASTM D 1693:2008 „Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics“
- [9] ASTM D 5397:2007 „Standard Test Method for Evaluation of Stress Crack Resistance of Polyolefin Geomembranes Using Notched Constant Tensile Load Test“
- [10] DIN EN 14576:2005-07 „Geokunststoffe - Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit von geosynthetischen Kunststoffdichtungsbahnen gegen umweltbedingte Spannungsrisssbildung“
- [11] DIN EN ISO 22088-1:2006-11 “Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung (ESC) - Teil 1: Allgemeine Anleitung“
- [12] DIN EN ISO 22088-2:2006-11 „Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung (ESC) - Teil 2: Zeitstandzugversuch“
- [13] DIN EN ISO 22088-3:2006-11 „Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung (ESC) - Teil 3: Biegestreifenverfahren“
- [14] DIN EN ISO 22088-4:2006-11 „Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung (ESC) - Teil 4: Kugel- oder Stifteindruckverfahren“
- [15] E DIN EN ISO 22088-5:2009-02 „Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung (ESC) - Teil 5: Verfahren mit konstanter Zugverformung“
- [16] E DIN EN ISO 22088-6:2009-02 „Kunststoffe - Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrisssbildung (ESC) - Teil 6: Verfahren mit langsamer Dehnrate“
- [17] Brown, N.; Lu, X.; Huang, Y.-L.; Qian, R.: Slow Crack Growth in Polyethylene - A Review, Makromolekulare Chemie: Macromolecular Symposia 41 (1991), 55-67
- [18] Peterlin, A.: Molecular Model of Drawing Polyethylene and Polypropylene, Journal of Materials Science 6 (1971), 490-508

- [19] Juska, T.; Harrison, I.R.: A Criterion for Craze Formation, *Polymer and Engineering Science* 22 (1982), 766-776
- [20] Liu, T.M.; Harrison, I.R.: Deformation and Yield of Crystalline Polymers, *Polymer Materials Science and Engineering* 59 (1988), 430-435
- [21] Friedrich, K.: Crazes and Shear Bands in Semi-Crystalline Thermoplastics, *Advances in Polymer Science* 52/53 (1983), 226-274
- [22] Lu, X., Qian, R.; Brown, N. "The Effect of Crystallinity on Fracture and Yielding of Polyethylenes", *Polymer* 36 (1995), 4239-4244
- [23] Lu, X.; Brown, N. "The Transition from Ductile to Slow Crack Growth Failure in a Copolymer of Polyethylene", *Journal of Materials Science* 25 (1990), 411-416
- [24] Riemsdag, A.C.: Crack Growth in Polyethylene, Thesis, Delft University of Technology, Delft University Press, 1997
- [25] Strebel, J.J.; Moet, A.: The Effects of Annealing on Fatigue Crack Propagation in Polyethylene, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* 33 (1995), 1969-1984
- [26] Dekker, J.C.; Bakker, A.: Dynamic Fracture Testing of Polyethylene, In: Schwalbe, K.H.; Berger, C. (Eds.) *Proceedings of the 10th Biennial European Conference on Fracture*. Volume I. Berlin. september 20-23. 1994. 571-580
- [27] Barry, D.B.; Delatycki, O.: The Effect of Molecular Structure and Polymer Morphology on the Fracture Resistance of High-Density Polyethylene, *Polymer* 33 (1992), 1261-1265
- [28] Lu, X.; Qian, R.; Brown, N.: Discontinuous Crack Growth in Polyethylene under a Constant Load, *Journal of Materials Science* 26 (1991), 917-924
- [29] Friedrich, K.: Crazes and Shear Bands in Semi-Crystalline Thermoplastics, *Advances in Polymer Science* 52/53 (1983), 226-274
- [30] Chudnovsky, A.; Shulkin, Y.; Baron, D.; Lin, K.P.: New Method of Lifetime Prediction for Brittle Fracture of Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science* 56 (1995), 1465-1478
- [31] Strebel, J.J.; Moet, A.: Accelerated Fatigue Fracture Mechanism of Medium Density Polyethylene Pipe Material, *Journal of Materials Science* 26 (1991), 5671-5680
- [32] Ramsteiner, F.; Schuster, W.; Forster, S. „Bruchmechanische Messmethoden für Polymere“, in Grellmann, W.; Seidler, S. (Hrsg.) *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1998. 35-54
- [33] Clutton, E.Q., Channell, A.D., "Energy Partitioning in Impact Fracture Toughness Measurements", *Proceedings of ESIS European Symposium on Impact and Dynamic Fracture of Polymers and Composites*, Porto Cervo/Sardinia, Italy, September 20-22, 1993, 215-224
- [34] Shigeru Saeda, Yukinori Suzaka "The environmental stress cracking of linear ethylene copolymers", *Polymers for Advanced Technologies*, Volume 6, Issue 9, p. 593 - 601, Copyright © 1995 John Wiley & Sons, Ltd
- [35] M. Fleißner "Langsames Rißwachstum und Zeitstandfestigkeit von Rohen aus Polyethylen", *Kunststoffe* 77 (1987) 1, S. 45 - 50
- [36] J. Cazenave, B. Sixou, R. Seguela "Structural Approaches of Polyethylene Environmental Stress-Crack Resistance", *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 61 (2006), No. 6, pp. 735-742

- [37] Bistra Andersen "Investigations on Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE/EVA Blends", Dissertation an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2004, <http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Aagbv%3A3-000006970>
- [38] Lustiger, A. "Environmental Stress Cracking: The Phenomenon and Its Utility" in "Failure of Plastics" W. Brostow, R. Corneliussen, Hanser-Verlag 1986, S. 305-329
- [39] Mark, H.F. (Ed.) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers. Vol. 7: Fire Retardancy to Isotopic Labeling", Interscience Publ., New York u.a. (1967)
- [40] Hsuan, Y.G., Koerner, R.M., Lord, A.E. "The Notched Constant Tensile Load (NCTL) Test to Evaluate Stress Cracking Resistance." Proceedings of the 6th GRI Conference. GRI.Philadelphia, PA., 1992, pp. 244-256.
- [41] Hsuan, Y.G., Koerner, R.M., "The Single Point-notched Constant Tension Load Test: A Quality Control Test for Assessing Stress Crack Resistance", GEOSYNTHETICS INTERNATIONAL 1995, VOL. 2, NO. 5 pp. 831-843
- [42] unveröffentlichte Ergebnisse vom SKZ (Süddeutsches Kunststoff-Zentrum Würzburg), 1999/2002
- [43] „Stevens Polypropylene“, Environmental Stress Crack Resistance (ESCR) and Thermal Behavior, Stevens Geomembranes/JPS Elastomerics, 2003
- [44] Zirk; Jochen „Entwicklung und Bau einer Apparatur zurr normgerechten Einbringen von Kerben zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Full Notch Creep Tests (FNCT)“, Diplomarbeit am Süddeutschen Kunststoff-Zentrum (SKZ), 2005
- [45] Kratochvilla, Thomas R., Dragaun, Heinz und Muschik, Heinz „Quantifizierung des Alterungsverhaltens von Netzmitteln für Medien-Zeitstandversuche“, 3R international (45) Heft 9/2006 SS.486-90
- [46] L. Kurelec, M. Teeuwen, H. Schoffeleers, R. Deblieck, "Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene", Polymer 46 (2005) 6369-6379
- [47] Wolfgang Grellmann, Sabine Seidler "Kunststoffprüfung", Hanser Verlag 2005, S. 129
- [48] M. McCarthy, R. Deblieck, P. Mindermann, R. Kloth, L. Kurelec, H. Martens „NEW ACCELERATED METHOD TO DETERMINE SLOW CRACK GROWTH BEHAVIOUR OF POLYETHYLENE PIPE MATERIALS“, Polymer Pipes XIV, 2008-09-22
- [49] Joy J. Cheng "Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics", Doctor thesis University of Waterloo, 2008
- [50] Reinhold Grosse-Boes, Rainer Kloth „Das langsame Risswachstum von Polyethylen – Mythos und Wirklichkeit“, 3R international 843) Heft 4-5/2004 SS. 233-236
- [51] Hélène Dreze and André Scheelen "ACCELERATED TEST METHODS FOR STRESS CRACK RESISTANCE EVALUATION OF POLYETHYLENE PIPE GRADES", Solvay Polyolefins Europe, RD & T Polyethylene
- [52] Haager Markus, Pinter Gerald, Lang Reinhold W. „Applicability and limitations of the FNCT-methodology to predict the long term failure behavior of polyethylene-pipe materials“, ANTEC conference proceedings 2004, vol. 3, pp. 4023-4027