

Ermittlung des Medieneinflusses an im Gebrauch befindlichen Behältern aus Thermoplasten zur Lagerung wasser-gefährdender Flüssigkeiten

T 2367

T 2367

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

© by Fraunhofer IRB Verlag

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

30.3

Dr.-Ing. U. Thebing
Ingenieurbüro

Wagnerstraße 4
D - 5120 Herzogenrath 3
Tel. 02407/3098
Fax 02407/8285

FORSCHUNGSBERICHT

Ermittlung des Medieneinflusses
an im Gebrauch befindlichen Behältern aus Thermoplasten
zur Lagerung wassergefährdender Flüssigkeiten

Herzogenrath - Kohlscheid, im Juli 1991

Der Bericht umfaßt: 47 Seiten
13 Bilder
1 Tabelle

	Seite
0 <u>Inhaltsverzeichnis</u>	1
1 Einleitung und Problemstellung	3
1.1 Einleitung	3
1.2 Problemstellung	5
2 Behälterwerkstoff und Medium	7
2.1 Polyethylen (PE)	7
2.1.1 Struktur und Einstellungen	7
2.1.2 Eigenschaften	10
2.2 Schwefelsäure (H ₂ SO ₄)	16
2.3 Wechselwirkungen zwischen PE und H ₂ SO ₄	17
3 Prüfmethode zur Ermittlung des Medieneinflusses	18
3.1 Mechanische Prüfung	18
3.1.1 Kurzzeitversuche	18
3.1.2 Langzeitversuche	18
3.1.3 Immersionsversuche	19
3.1.4 Restfestigkeitsversuche	20

	Seite
3.2 Kalorische Prüfung	21
3.2.1 Differentialkalorimetrie (DSC)	21
3.2.2 Oxidations-Induktions-Zeit (OIT)	23
3.3 Physikalische Spurenanalyse	25
3.3.1 Volumen-Methoden	26
3.3.2 Oberflächen-Methoden	28
3.3.3 Punktanalyse-Methoden	30
4 Durchgeführte Versuche und Interpretation der Messwerte	32
4.1 Kurzzeitzugversuche	32
4.2 Langzeitzugversuche	34
4.3 OIT-Messungen	37
4.4 ESCA-Messungen	40
5 Zusammenfassung	42
6 Literaturverzeichnis	44

1 Einleitung und Problemstellung

1.1 Einleitung

Die Möglichkeiten zur Beurteilung der Medienbeständigkeit von verschiedenen Kunststoffen anhand von sogenannten Medienbeständigkeitslisten sind bisher kaum miteinander vergleichbar. Häufig werden nur qualitative Aussagen (beständig, bedingt beständig, nicht beständig) getroffen. Auch werden diese Aussagen durch höchst verschiedene Untersuchungsmethoden mit wiederum unterschiedlichen Versuchsrandbedingungen gewonnen. D.h. es werden diverse Werkstoffeigenschaften als Beurteilungskriterium herangezogen, wie z.B.:

- Zugfestigkeit
- Reißdehnung
- Kerbschlagzähigkeit
- Grenzbiegespannung
- Kugeldruckhärte
- Volumenänderungen
- Gewichtsänderungen
- optische Eigenschaften
- Oberflächenzustand
- usw.

Zudem sind die Aussagen unterschiedlich quantifiziert, d.h. es werden verschiedene Einwirkzeiten berücksichtigt oder abweichende Prädikate für das Erreichen von verschiedenen Prozentsätzen der Ausgangswerte von Neuwerkstoffen vergeben (z.B. : beständig für mehr als 75 % Restfestigkeit nach 12 Monaten, oder beständig, wenn der Festigkeitsverlust nach 6 Monaten 15 % nicht übersteigt).

Häufig werden die Aussagen nicht für gleiche Temperaturen getroffen. Falls die angegebenen Temperaturen nicht dicht genug nebeneinander liegen, kann natürlich nur mit geringer Sicherheit interpoliert werden, um Aussagen für Zwischenwerte zu erhalten.

Noch unzuverlässiger ist selbstverständlich die Extrapolation über den angegebenen Temperaturbereich hinaus, so daß sie nicht vorgenommen werden sollte.

Große Unterschiede sind auch in der Art und Weise der Versuchsanordnungen und Versuchsdurchführungen gegeben. Zumeist werden Immersionsversuche durchgeführt. Dabei werden die Probekörper bei bestimmten Temperaturen ohne zusätzliche Lastaufgabe von außen in den jeweiligen Prüfmedien eingelagert, d.h. der Medienangriff erfolgt allseitig. Nach Ablauf der vorgesehenen Versuchsdauer werden dann die Änderungen ausgewählter Eigenschaftsmerkmale (s. o.) ermittelt. Hieraus werden dann Aussagen über die chemische Beständigkeit bzw. die chemische Widerstandsfähigkeit abgeleitet.

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, die Beständigkeit von Polyethylen hoher Dichte gegen konzentrierte Schwefelsäure anhand eines realen, jahrelang gebrauchten Bauteiles zu beurteilen. Hierzu werden sowohl mechanische Untersuchungen angestellt, als auch physikalische Analysen des gebrauchten Materials durchgeführt, um die Wechselwirkungen zwischen dem Werkstoff Polyethylen und dem Medium Schwefelsäure zu untersuchen.

1.2 Problemstellung

Die Untersuchungen wurden an Proben aus einem Flachbodenbehälter aus Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) durchgeführt. Bei dem verarbeiteten Material handelt es sich um den Werkstoff Hostalen GM 5010 T2 der Firma Hoechst AG. Der Zylindermantel bestand aus im Extrusionsverfahren hergestelltem Wickelrohr. Der Boden und das Dach waren aus Tafeln gefertigt. Der Behälter (Skizze siehe Bild 1) hatte die folgenden Hauptabmessungen:

- 3.000 l Inhalt
- 1.500 mm Innendurchmesser
- 1.700 mm Mantelhöhe
- 1.900 mm Gesamthöhe (ca.)

Der Behälter wurde seit seiner Auslieferung ausschließlich mit konzentrierter Schwefelsäure (H_2SO_4 , 96%ig) betrieben. Er befand sich sieben Jahre lang im ununterbrochenen Einsatz. Der genaue Umschlag in dem Behälter war allerdings nicht genau feststellbar, da parallel zu ihm noch ein weiterer Behälter der gleichen Größenordnung eingesetzt war. Nach den Angaben des Verwenders kann jedoch davon ausgegangen werden, daß der Behälter ungefähr alle acht Wochen durch ein Tankfahrzeug befüllt wurde.

Von diesem Behälter wurde aus verschiedenen Bereichen (Deckel, Mantel - oben, mittig und unten - sowie Boden) umfangreiches Probenmaterial entnommen, das als Grundlage für die durchgeführten praktischen Messungen dient.

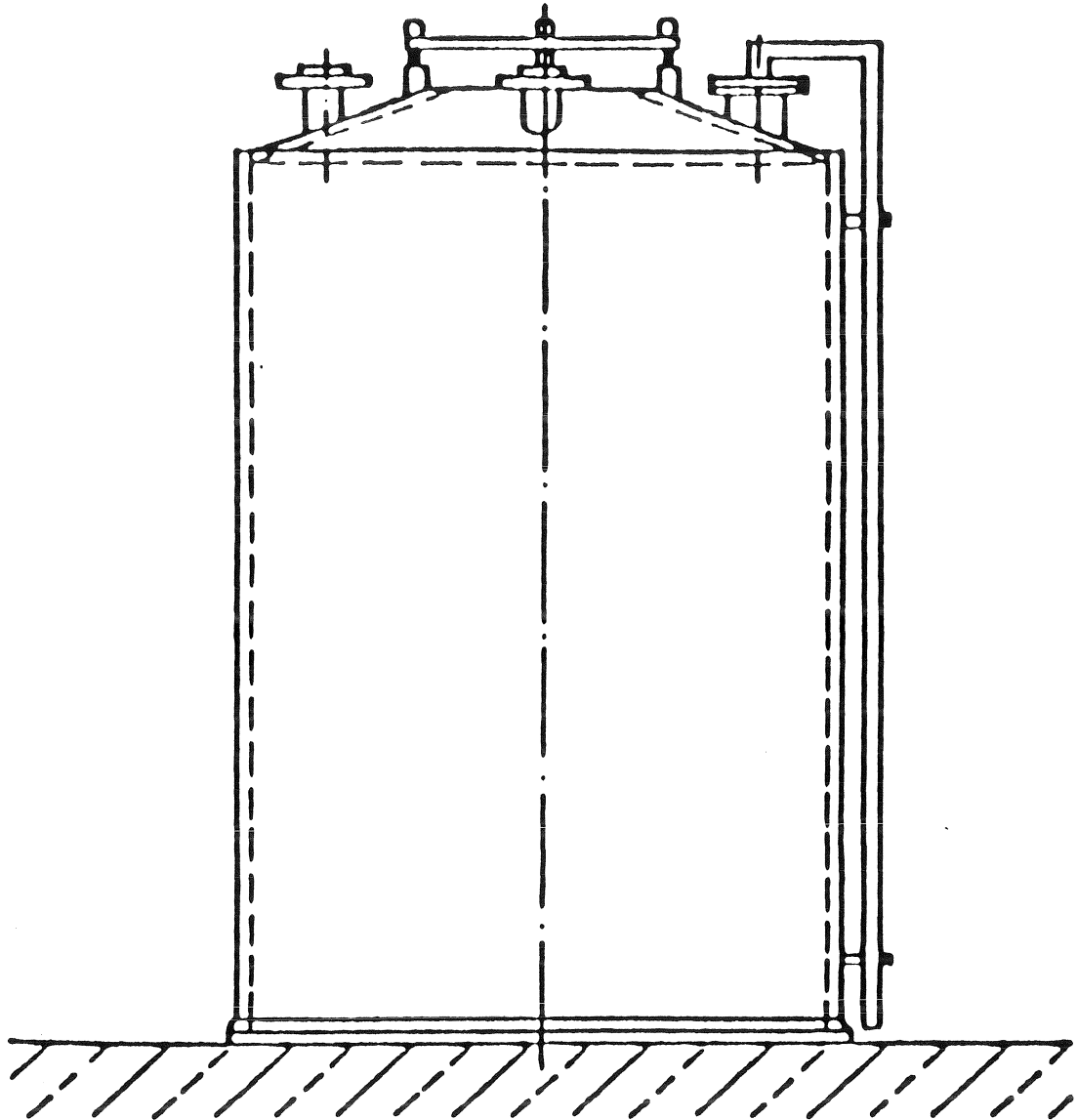


Bild 1: Behälterskizze

2 Behälterwerkstoff und Medium

Im folgenden wird eine kurze Charakterisierung des zum Einsatz gekommenen Behälterwerkstoffes (Polyethylen) und des Mediums (konzentrierte Schwefelsäure) gegeben.

2.1 Polyethylen (PE)

Die detaillierteren Angaben über Polyethylen beziehen sich ausschließlich auf den Werkstoff Hostalen GM 5010 T2 der Fa. Hoechst AG /1/. Andere Polyethylen-Werkstoffe können abweichende Eigenschaften aufweisen.

2.1.1 Struktur und Einstellungen

Der Werkstoff Polyethylen hat sich seit seiner Entwicklung in den 30er Jahren dieses Jahrhunderts zu einem weit verbreiteten Massenkunststoff der Polyolefingruppe entwickelt. Nach /2/ deckt diese Sparte wertmäßig 35 % der deutschen Kunststoffproduktion des Jahres 1988 ab. Aufgrund seiner vorteilhaften Eigenschaften hat der Werkstoff Polyethylen Verwendung in einer sehr großen Produktpalette gefunden.

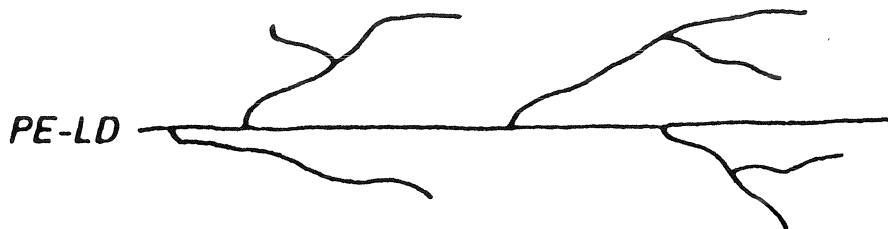
Polyethylen wird durch die Polymerisation von Ethylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (auch als Ethen bezeichnet) zu $(\text{CH}_2)_n$ gewonnen. Im wesentlichen werden die folgenden Syntheseverfahren unterschieden /3/:

- Hochdruckverfahren (ICI 1939): Ethylen-Gas wird bei Drücken von 1000 - 3000 bar und Temperaturen zwischen 150 und 300 °C mit Sauerstoff oder Peroxid als Initiator polymerisiert. Dabei entsteht Polyethylen geringer Dichte (0,91 bis 0,935 g/cm³). Dieses PE-LD besitzt mittlere Kettenlängen mit langen Verzweigungen.
- Mitteldruckverfahren (Phillips 1953): Beruht auf einer Lösungsmittelpolymerisation bei ca. 150 - 180 °C und mehr als 35 bar Überdruck unter Verwendung eines Cr-Al-Silikat-Katalysators.
- Niederdruckverfahren (1953/55): Bei Drücken von 1 - 50 bar in metallorganische (Ziegler-) Katalysatoren eingeleitetes Ethylen polymerisiert bei Temperaturen von 20 - 150 °C. Hierbei entsteht ein sehr gering verzweigtes, lineares Polyethylen mit höherer Dichte (PE-HD: 0,94 bis 0,97 g/cm³).
- eine Vielzahl spezieller Verfahren, z.B. zur Gewinnung von PE-LLD (lineares PE-LD) und weiterer Spezialeinstellungen.

Eine grafische Veranschaulichung des Molekülaufbaus der verschiedenen Polyethylen-Typen zeigt Bild 2 (nach /2/).



lineare Moleküle
ca. 4 bis 10 kurze Seitenketten
pro 1000 C-Atome



Langkettenverzweigungen



lineare Moleküle
ca. 10 bis 35 kurze Seitenketten
pro 1000 C-Atome

Bild 2: Molekülaufbau verschiedener Polyethylentypen

2.1.2 Eigenschaften

Polyethylen ist an Luft entflammbar und brennt mit schwach leuchtender Flamme weiter. Als Verbrennungsprodukte entstehen nur Kohlenmonoxid, -dioxid und Wasser, also keine korrosiven Gase und Rückstände. Gegen den oxidativen Kettenabbau unter Wärmeeinwirkung muß Polyethylen durch Zugabe von Antioxidantien geschützt werden. Gegen die Zersetzung aufgrund des hochenergetischen Anteils des Tageslichtes (kurzwellige UV-Strahlung) kann Polyethylen durch die Zugabe von Ruß oder spezieller UV-Inhibitoren geschützt werden. Polyethylen ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln (bei niedrigen Temperaturen), so daß bestimmte Handels-Sorten für die Herstellung von Kraftfahrzeug-Treibstofftanks und Heizölbehältern zugelassen sind. Polyethylen wird auch häufig in Verbindung mit Lebensmitteln eingesetzt (z.B. als Joghurtbecher, Gefriergutbehälter, Verpackungs- und Frischhaltefolien u.s.w.), da es physiologisch unbedenklich sowie geruch- und geschmacklos ist. Die meisten im Handel befindlichen Sorten (Hostalen GM 5010 T2 eingeschlossen) erfüllen hierzu die einschlägigen lebensmittelrechtlichen Vorschriften. Polyethylen ist von geringerer Dichte als Wasser, also relativ leicht.

Hostalen GM 5010 T2 der Firma Hoechst AG ist eine PE-HD Formmasse, die u. a. für die Fertigung von Rohren angeboten wird. Gegenüber dem seit 1957 angebotenen Vorgängertyp GM 5010 sind nach Herstellerangaben vor allem die Eigenschaften Zeitstandverhalten, Zähigkeit und die Verschweißbarkeit mittels Heizelement-Muffenschweißung verbessert worden. Rohre aus diesem Material erfüllen die Anforderungen der Typen 1 und 2 nach DIN 8075 /4/. So ist Hostalen GM 5010 T2 "in sämtlichen anorganischen und organischen Lösemitteln bei 20 °C unlöslich. Es wird erst bei Temperaturen über 90 °C in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und deren Halogenisierungsprodukten in geringer Konzentration löslich." Auch ist Hostalen GM 5010 T2 beständig gegen Wasser, Salzlösungen, Laugen und Säuren; lediglich starke Oxidationsmittel greifen den Werkstoff an.

Wie alle Kunststoffe ist auch PE-HD ein visko-elastischer Werkstoff /5/. Kunststoffe besitzen keinen konstanten Elastizitätsmodul, sondern der E-Modul sinkt mit zunehmender Beanspruchungszeit und auferlegter Spannung. Daher sind auf den nachfolgenden Bildern 3 bis 6 für den PE-HD-Werkstoff Hostalen GM 5010 T2 die Zeit-Dehnungskurven bei 20 °C, die Kriechmodule bei 20 °C, die Biege-Kriechmodule bei einer Biegespannung von 3 N/mm² sowie die Zeitstandfestigkeit von GM 5010 T2 im Vergleich zu den nach DIN 8075 und DVS 2205 geforderten Festigkeiten dargestellt (nach /1,4 u. 6/).

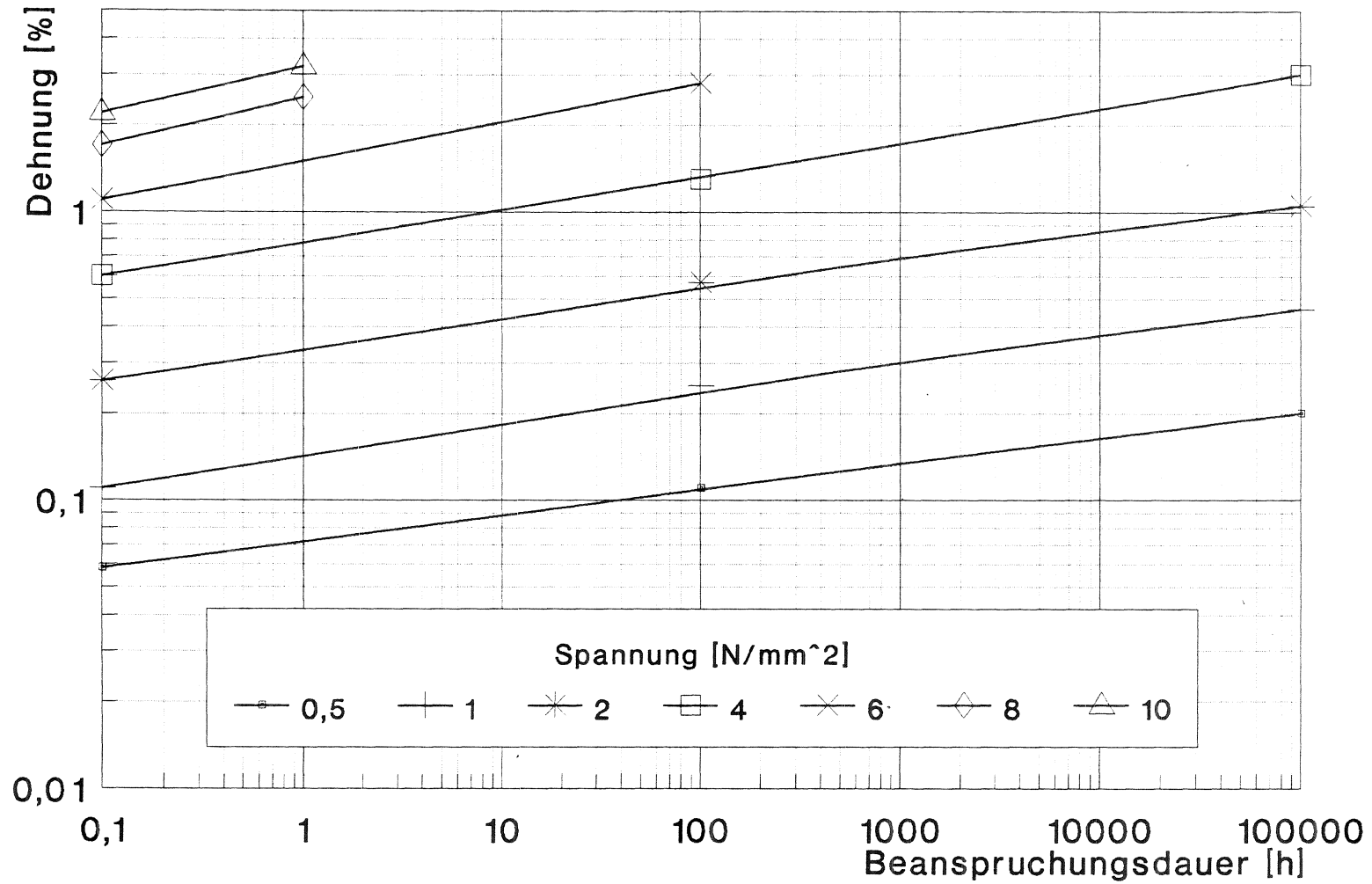


Bild 3: Zeit/Dehnungs-Kurven bei 20 °C

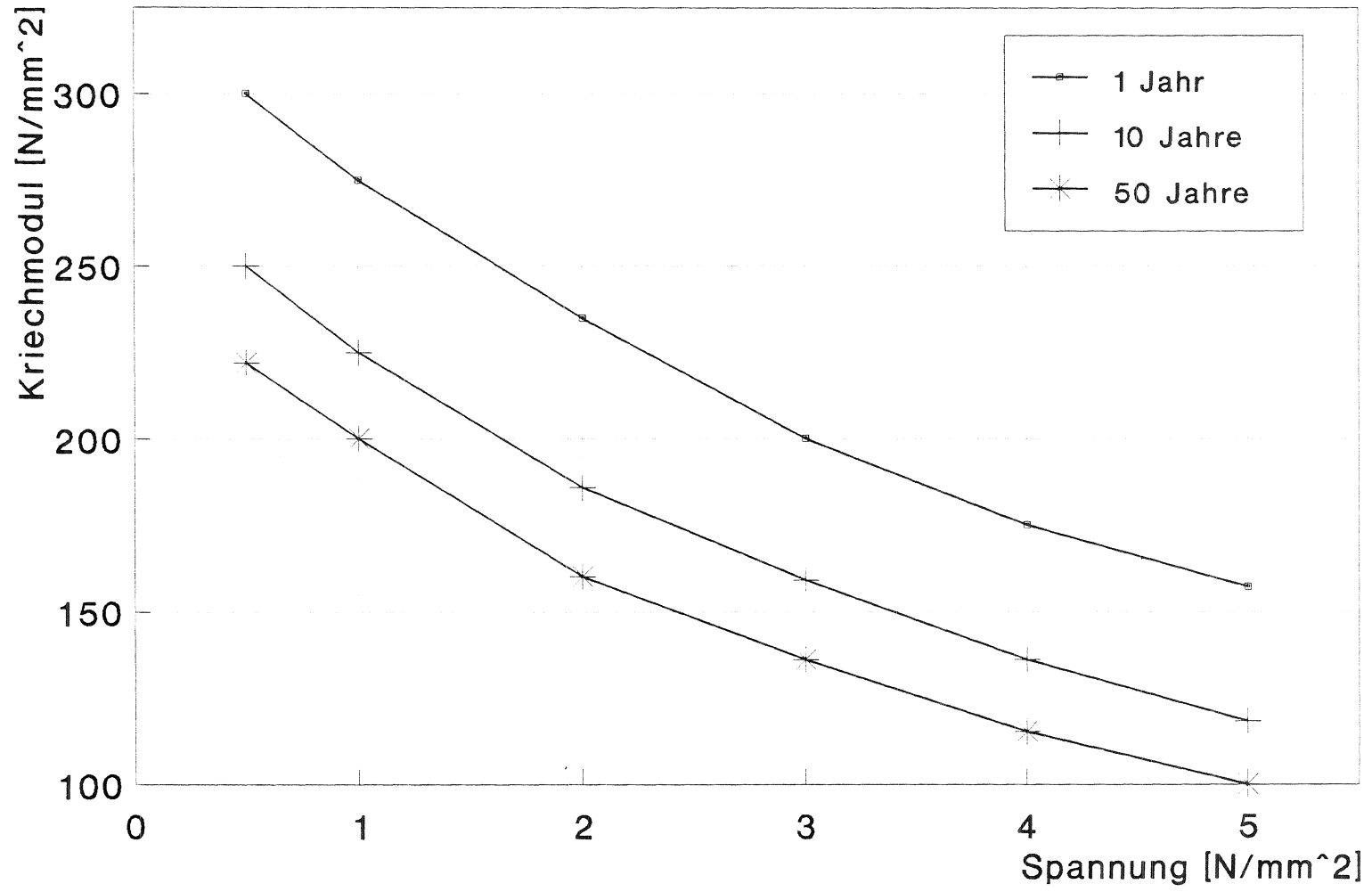


Bild 4: Kriechmodul bei 20 °C

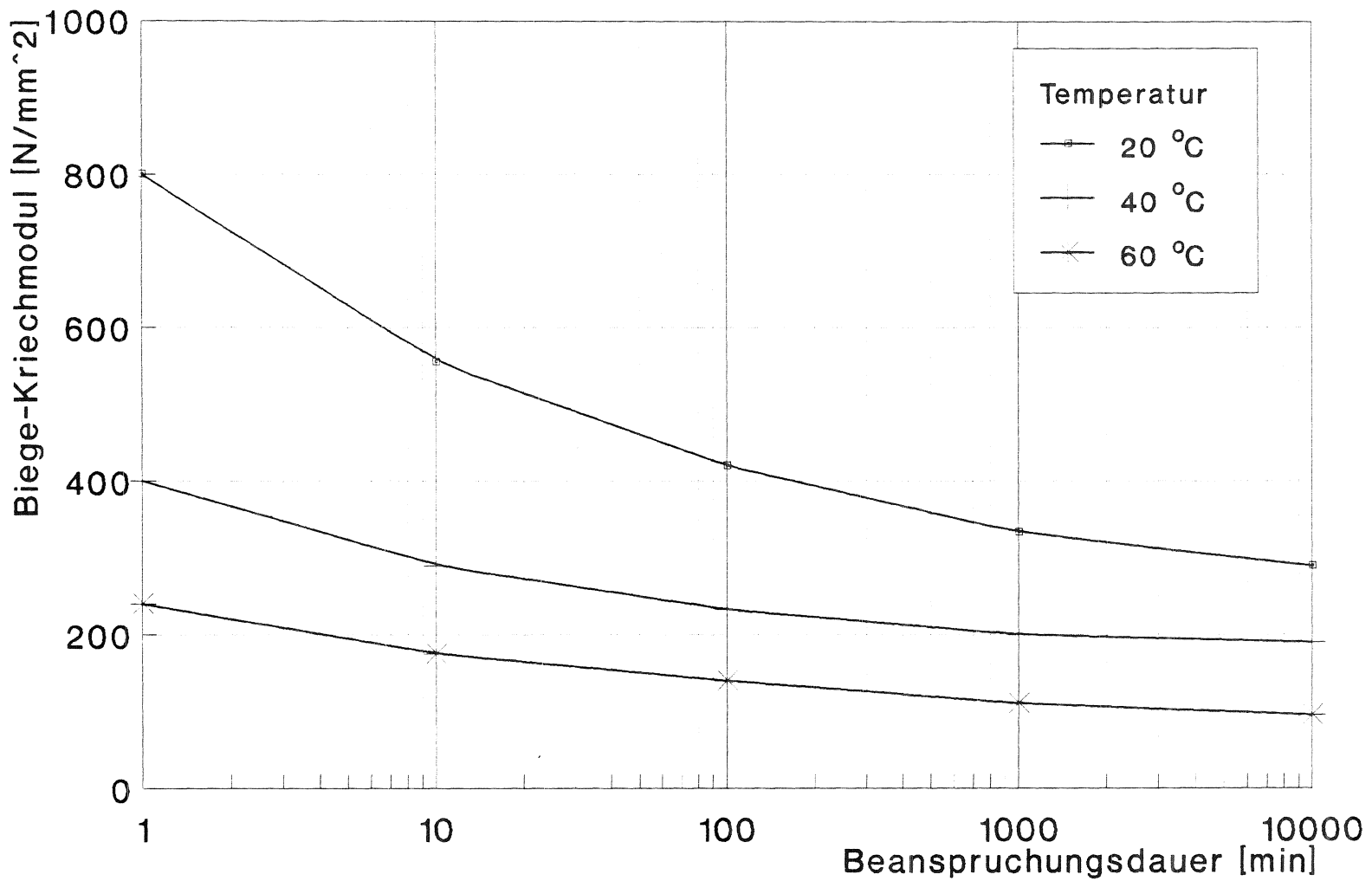


Bild 5: Biege-Kriechmodul bei 3 N/mm²

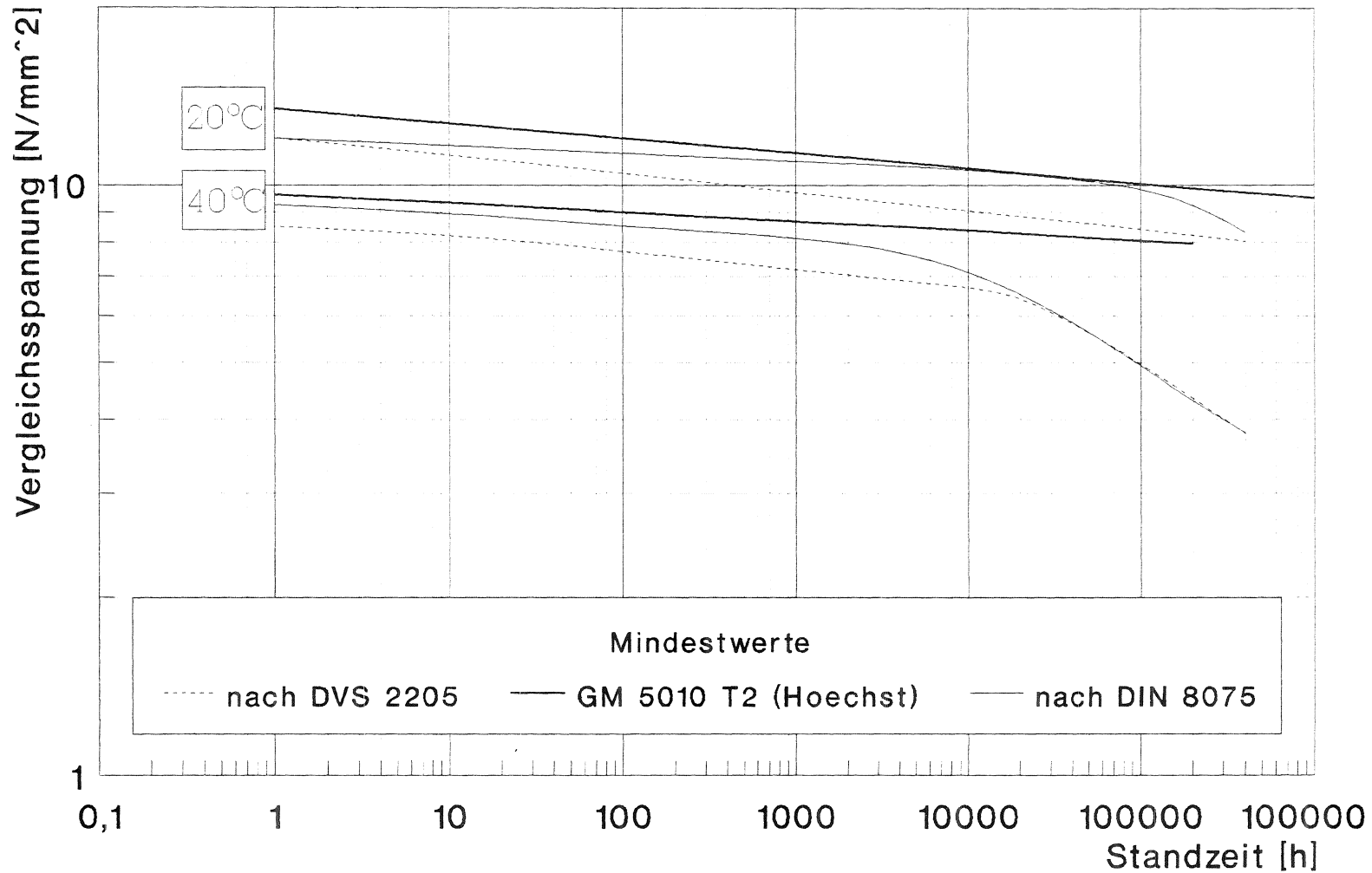


Bild 6: Zeitstandfestigkeit

2.2 Schwefelsäure (H₂SO₄)

Konzentrierte Schwefelsäure /7 u. 8/ (meist 93-98%ig) ist im Gegensatz zu anderen Säuren schwerflüchtig, sie wird auch als ölig bezeichnet und siedet als 98,3%ige Säure bei 338 °C. Sie hat bei 98%iger Konzentration eine Dichte von 1,84 g/cm³. Man unterscheidet Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure oder Oleum (eine Lösung von SO₃ in H₂SO₄).

Konzentrierte Schwefelsäure ist an Luft hygroskopisch und ist so stark wasseranziehend, daß sie als Trockenmittel verwendet werden kann. Organischen Verbindungen entzieht sie sogar chemisch gebundenes Wasser. So wird z.B. durch H₂SO₄ im Holz die Cellulose zersetzt.

Konzentrierte Schwefelsäure besitzt besonders bei erhöhten Temperaturen oxidierende Eigenschaften. Als Säure entwickelt sie bei der Einwirkung auf alle in der Spannungsreihe über dem Wasserstoff stehenden Metallen Wasserstoff. Unterhalb des Wasserstoffs stehende Metalle lösen sich in Schwefelsäure. Hierbei entwickelt sich jedoch Schwefeldioxid (SO₂).

Reine Schwefelsäure besitzt eine meßbare elektrische Leitfähigkeit, die beim Verdünnen zunächst zunimmt und bei einer Konzentration von 30 % aufgrund der fast vollständigen Ionisierung in H₃O⁺- und HSO₄⁻-Ionen ihr Maximum erreicht. Deshalb findet Schwefelsäure in diesem Verdünnungsbereich auch Verwendung als Akkumulatorensäure. Bei Konzentrationen von unter 30 % verringert sich die Leitfähigkeit wieder, was durch die geringer werdende molare Ionenkonzentration begründet ist.

2.3 Wechselwirkungen zwischen PE und H₂SO₄

In der Literatur werden verschiedene Angaben zu den Wechselwirkungen zwischen Polyethylen und Schwefelsäure gemacht. So findet sich in /9/ der Hinweis, daß konzentrierte Schwefelsäure aufgrund ihres hohen Molekülvolumens "praktisch nicht" in Polyethylen eindiffundiert. Weiter wird ausgeführt, daß konzentrierte Schwefelsäure als oxidierendes Medium mit Polyethylen vorzugsweise an der Oberfläche reagiert. Hierbei kommt es zur Oxidation und zur Dehydration von dabei entstehenden Abbauprodukten. Bei nicht eingefärbtem Polyethylen verfärbt sich die Oberfläche des Kunststoffes dabei bräunlich, bis sie nach längerer Einwirkung unter Rißbildung schwärzlich verkohlt abblättert. Dieser Vorgang wird für konzentrierte Säure bei 20 °C nach ca. zwei Monaten beobachtet. Allerdings wird auch festgestellt, daß nach einjähriger Einwirkung von 30%iger Schwefelsäure diese im Material mit radiographischen Methoden nicht nachzuweisen war.

In /10/ wird über umfangreiche Untersuchungen zum Medieneinfluß auf die Zeitstandfestigkeit von PE-HD berichtet. Es wurden Zeit- und Spannungsfaktoren ermittelt, die aus dem Verhältnis der entsprechenden Werte unter Medieneinfluß und denjenigen unter Wassereinfluß gebildet wurden. Die Werte wurden durch Zeitstand-Innendruckversuche an Rohren der Dimension 32 * 2,9 mm ermittelt. In Abhängigkeit von der Schwefelsäurekonzentration und Versuchstemperatur ergeben sich im Verhältnis zu Wasser sowohl kürzere als auch längere Standzeiten. Die Untersuchungen wurden allerdings an einem Vorgängertyp von Hostalen GM 5010 T2 und nur bei Temperaturen von 40 °C und höher durchgeführt.

3 Prüfmethode zur Ermittlung des Medieneinflusses

Zur Beschreibung der Schädigung von Kunststoffwerkstoffen durch Medieneinfluß werden verschiedene Prüfmethode angewendet. Eine Auswahl der möglichen Prüfverfahren soll kurz beschrieben werden. Die in Frage kommenden Methoden unterscheiden sich sehr stark bezüglich ihres Durchführungsaufwandes und ihrer Aussagekraft.

3.1 Mechanische Prüfung

3.1.1 Kurzzeitversuche

Als Kurzzeitversuche werden diejenigen Prüfmethode bezeichnet, deren Belastungsdauer oder Belastungsgrenze nach ca. einer Minute erreicht wird. Dies sind im wesentlichen der Zugversuch (nach DIN 53 455), der Druckversuch (nach DIN 53 454) und der Biegeversuch (nach DIN 53 452) /11,12 u. 13/.

3.1.2 Langzeitversuche

Kunststoffe sind viskoelastische Körper /5/, d.h. daß sie unter (hinreichend großer) Last fließen, sich also irreversibel verformen. Dieses Fließverhalten läßt sich in Kurzzeitversuchen nicht ermitteln. Deshalb wird das Verhalten der Probekörper über längere

Zeiträume (bis zu einigen Jahrzehnten) untersucht. Hierbei unterscheidet man zwei verschiedene Versuchsmethoden:

- Ermittlung der Spannungsrelaxation: Der Probekörper wird einer konstanten Dehnung ausgesetzt, und man beobachtet nun den Verlauf der sich einstellenden Spannung.
- Ermittlung der Dehnungsretardation: Der Probekörper wird einer konstanten Spannung ausgesetzt, man und beobachtet den Verlauf der Dehnung.

Bei der Spannungsrelaxation sinkt die Spannung von ihrem Ausgangswert asymptotisch gegen einen niedrigeren Endwert ab. Bei der Bestimmung der Dehnungsretardation stellt man fest, daß die Dehnung asymptotisch gegen einen höheren Endwert strebt.

Aus einer Vielzahl solcher Versuche (z.B. bei verschiedenen Temperaturen und/oder Medieneinfluß als Parameter) lassen sich nun Zeitstandschaubilder erstellen, mit denen eine Dimensionierung von Bauteilen vorgenommen werden kann.

Die Durchführung z.B. des Zeitstand-Zugversuchs ist in der DIN 53 444 geregelt /14/.

3.1.3 Immersionsversuche

Immersionsversuche sind Tauchversuche, bei denen die Werkstoffeigenschaften vor und nach einem Tauchbad der Proben in einem Prüfmedium miteinander verglichen werden. Anhand dieser Ergebnisse werden dann Aussagen über die Verwendungstauglichkeit oder der Widerstandsfähigkeit des Werkstoffs gegen den Angriff eines Mediums getroffen.

Eine Bewertungsmethode für Rohre aus Polyolefinen anhand von Immersionsversuchen wird z.B. in der DIN 16.888 /15/ vorgeschlagen. Hier werden die Reißdehnung, die Streckdehnung und die relative Massenänderung vor und nach einem Tauchversuch im zu untersuchenden Prüfmedium geprüft und beurteilt. Als Ergebnis wird das Material mit den Prädikaten "widerstandsfähig", "bedingt widerstandsfähig" und "nicht widerstandsfähig" bewertet.

Diese Art der Versuchsdurchführung zur Beurteilung der Widerstandsfähigkeit hat verschiedene Nachteile. So werden die Probekörper frei in das Prüfmedium eingetaucht, d.h. sie werden ohne die Aufbringung einer äußeren Last geprüft. Auch sind die Prüfkörper allseitig mit dem Prüfmedium in Berührung. Diese beiden Prüfbedingungen entsprechen aber in den meisten Fällen nicht den realen Einsatzbedingungen. Daher sind die auf solche Art erhaltenen Bewertungsprädikate nur bedingt für die Beurteilung von realen Bauteilen geeignet.

3.1.4 Restfestigkeitversuche

Die Restfestigkeitsversuche sind Untersuchungen, in denen die verbliebene Festigkeit der Proben nach einer bestimmten (sich meist schädigend auswirkenden) Konditionierung mittels Zugversuchen bestimmt wird. Als Konditionierungsparameter seien hier z.B. genannt: Temperatur, Medien, Lasten, Strahlung e.t.c.

Restfestigkeitsversuche bilden z.B. zusammen mit Immersionsversuchen eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung von Abminderungsfaktoren.

3.2 Kalorische Prüfung

3.2.1 Differentialkalorimetrie (DSC)

Bei der DSC-Analyse (Differential-Scanning-Calorimetrie) werden die Probe und eine Vergleichsprobe unter Inertgasatmosphäre (meist N₂) in einem Ofen linear aufgeheizt. Hierbei wird die sich einstellende Temperaturdifferenz zwischen der zu untersuchenden Probe und einer Vergleichsprobe (mit bekanntem Verhalten) bestimmt. An dieser Temperaturdifferenz läßt sich erkennen, bei welchen Temperaturen endotherme oder exotherme Prozesse in dem zu untersuchenden Probenmaterial stattfinden.

Liegt ein endothermer, also Wärme verbrauchender Ablauf vor, so ist das Temperaturniveau im Proben Tiegel niedriger als im mit der Vergleichsprobe befüllten Tiegel. Bei einem exothermen, Wärme freisetzenden, Prozeß in der Probe erwärmt diese sich zusätzlich (zur Aufheizung durch den Ofen) und besitzt somit eine höhere Temperatur als die Vergleichsprobe.

Als Vergleichssubstanz verwendet man Stoffe, deren Verhalten in dem zu untersuchenden Temperaturbereich bekannt ist. Zweckmäßigerweise sollten sie also im Meßbereich keine Umwandlungen besitzen. Verwendung als Vergleichsmaterial finden z.B. Glaspulver oder Luft (d.h. der Vergleichstiegel bleibt einfach leer).

Für die Bestimmung der Temperaturdifferenz zwischen den Probeniegeln sind an ihnen jeweils Thermoelemente angebracht, die untereinander entgegengesetzt geschaltet sind, so daß bei gleicher Temperatur der Probeniegel keine Thermospannung auftritt. Je Nach Ausführung des Ofens steht ein großer Temperatur- und Druckbereich zur Verfügung (Messungen im Temperaturbereich von -180 °C bis +600 °C sind relativ einfach durchzuführen) /2/.

Es ist meist ein Vorteil der DSC-Methode, daß nur verhältnismäßig wenig Probenmaterial benötigt wird, es reichen meist schon vergleichsweise geringe Probekörpermengen im Bereich einiger Milligramm.

Beim DSC-Meßschieb wird über der (Ofen-) Temperatur der jeweilige Wärmestrom aufgetragen, so daß bei endothermen und exothermen Vorgängen in der Probe sich auf dem Meßschieb jeweils Abweichungen nach unten oder oben von einer (linearen) Basislinie ergeben.

Den schematischen Aufbau einer DSC-Meßeinrichtung und einen typischen DSC-Meßschieb zeigt Bild 7 /2/.

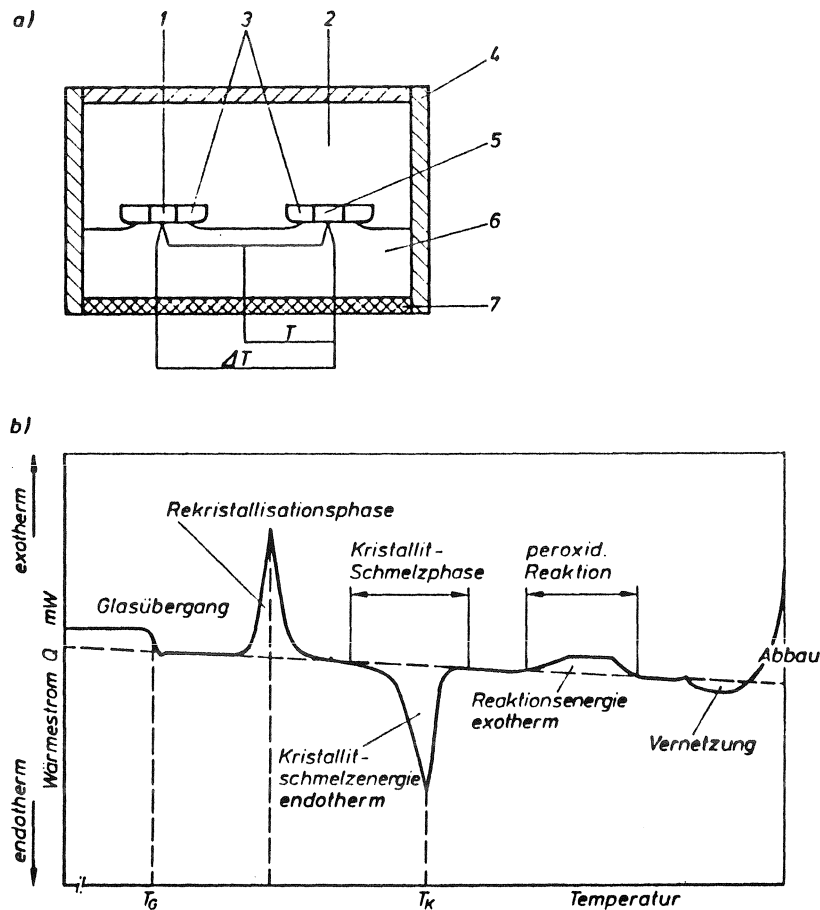


Bild 7: DSC-Meßeinrichtung (a) (Prinzipbild nach Du Pont) und typischer Meßschieb (b) 1 Probe, 2 Inertgasatmosphäre, 3 Pflöckchen, 4 Druckkammer, 5 Vergleichsprobe, 6 Konstantanblock, 7 Heizung

3.2.2 Oxidations-Induktions-Zeit (OIT)

Grundsätzlich werden Polyolefine zum Schutz vor oxidativem Abbau mit Stabilisatoren versetzt. Dabei kommt dem Stabilisator eine ganz wesentliche Funktion für den Verarbeitungsprozeß zu. Schon bei Verarbeitungstemperatur würde ohne Zugabe eines geeigneten Stabilisators der Oxidationsprozeß am Werkstoff unmittelbar einsetzen. Dies hätte eine Reduzierung des Molekulargewichts zur Folge, was wiederum zu einer Abnahme der Zähigkeit des Werkstoffes führt.

Dem Stabilisator kommt die Aufgabe zu, entstandene Radikale abzusättigen, um eine Reaktion dieser Radikale mit der Polyolefinkette zu unterbinden. So verhindert der Stabilisator für eine bestimmte Zeit einen Kettenabbau. Ist der verwendete Stabilisatorvorrat nach einer gewissen Zeit aufgebraucht, setzt dann jedoch die Alterungsreaktion ein. Dieser Verbrauch des Stabilisators geht um so schneller von statten, je höher die Reaktionstemperatur ist. Die Induktionszeit und die dazugehörige Reaktionstemperatur gehorchen dem Arrhenius-Gesetz /2/.

Die Wirksamkeit des Stabilisators, d.h. die Verhinderung oder Verzögerung von unerwünschten Oxidationsreaktionen, läßt sich mittels der Thermoanalyse in relativ kurzer Zeit messen.

Die DSC-Messung eignet sich hierfür besonders gut, da die hierbei zu beobachtenden Oxidationsreaktionen stark exotherm sind.

Bei dieser Art der Durchführung (ASTM D 3895) wird die Probe mit einer konstanten Aufheizrate in einer Stickstoff-Atmosphäre auf die gewünschte Versuchstemperatur gebracht. Ist sie erreicht, wird die Probe einer Sauerstoffspülung ausgesetzt. Nun wird die Zeit gemessen, bis das DSC-Signal den Beginn der exothermen Zersetzungsreaktion anzeigt. Hierzu wird der Schnittpunkt der extrapolierten Basislinie mit der Tangente an die exotherme Oxidationskurve gebildet /16/.

Werden nun die gemessenen Induktionszeiten im logarithmischen Maßstab jeweils über der reziproken Versuchstemperatur aufgetragen (Arrhenius-Diagramm), so sollen sich lineare Verläufe ergeben. Abweichungen von einem linearen Verlauf der Versuchsergebnisse lassen Schlüsse auf die Signifikanz der gewählten Versuchsbedingungen zu. So ergeben sich wesentliche Abweichungen, wenn

- die Induktionszeit so klein wird, daß zwischen dem Erreichen der Gleichgewichtstemperatur beim Aufheizen und dem Reaktionsbeginn kein genügend langer Zeitabstand besteht,
- der Stabilisator ungleichmäßig im Werkstoff eingemischt ist, so daß in den kleinen Probemengen eine große Schwankung des Stabilisator-Gehaltes auftritt.

Auch wenn die Wirksamkeit des Stabilisators im Schmelztemperaturbereich gemessen wird, so besteht grundsätzlich die Auffassung, daß man hiermit auch eine Aussage zum Schutz des Polymers im Feststoffbereich gegen oxidative Korrosion treffen kann. Von /17/ wurde nachgewiesen, daß für das Beispiel geschweißter PE-HD-Proben erst dann ein Rückgang des Molekulargewichts auftritt (gemessen durch die Schmelzviskosität), wenn die Induktionszeit bereits auf null abgesunken ist.

3.3 Physikalische Spurenanalyse

Unter physikalischer Spurenanalyse versteht man den quantitativen Nachweis sowohl von Element- als auch Verbindungsmengen bis hinab zu Konzentrationen im ppm-Bereich.

Hierzu steht eine Anzahl von Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die z.B. nach ihrem räumlichen Auflösungsvermögen gegliedert werden können. So unterscheidet man zwischen Volumen-, Oberflächen- und Punktanalyse-Methoden. Bei den Volumen-Methoden wird nur eine Aussage über die Gesamtheit der untersuchten Probe getroffen, es kann also insbesondere keine Unterscheidung zwischen der Oberfläche und tiefer gelegenen Schichten der Probe vorgenommen werden. Bei den Oberflächen-Analysemethoden verhält es sich umgekehrt, d.h. die Probenzusammensetzung kann nicht in ihrer Tiefe erfaßt werden. Die Oberfläche versteht sich hierbei nicht im streng mathematischen Sinn, sondern sie umfaßt den Bereich bis zu einer Tiefe von einigen Nanometern. Das entspricht, je nach der Eindringtiefe der verwendeten Methode, einigen Atomlagen. Der Übergang von den Oberflächen- zu den Punktanalysemethoden ist fließend. Wird die abgetastete Fläche hinreichend klein ("Punkt"-durchmesser kleiner $1 \mu\text{m}$), so kann von Punktanalysemethoden gesprochen werden. Führt man nun mit einer Punktanalyse eine gerasterte Untersuchung der gesamten Probenoberfläche durch und bereitet die Ergebnisse geeignet auf, so erhält man wieder eine Flächenanalyse.

Nachfolgend wird eine Auswahl physikalischer Spurenanalyse-Methoden, unter besonderer Berücksichtigung der angewendeten ESCA-Methode, kurz vorgestellt werden. Weitergehende Erläuterungen, besonders zur Grundlagentheorie, sind z.B. in /18/ und in /19/ zu finden.

3.3.1 Volumen-Methoden

Emissions-Spektral-Analyse (ESA)

Die Probe wird im Lichtbogen oder in einer Plasmaentladung verdampft und dadurch spektral angeregt. Das ausgesandte Spektrum wird zerlegt (entweder durch Prismen oder durch Gitter) und mittels einer Fotoplatte oder eines elektronischen Ionen-Multipliers aufgenommen. Die so erhaltenen Spektrallinien lassen sich nun charakteristischerweise einzelnen Elementen zuordnen.

Atom-Absorbtions-Spektrometrie (AAS)

Die zu untersuchende Probe wird in gelöster Form in eine Gasbrennerflamme geleitet und verbrannt. Gleichzeitig wird die Flamme vom Spektrum des zu bestimmenden Elementes durchleuchtet (erzeugt in einer Hohlkathodenlampe). Enthält die Probe dieses Element, so wird von der Probe in der Flamme ein Teil der Strahlung absorbiert, was durch den Vergleich des Probenstrahls mit einem Referenzstrahl nachgewiesen wird. Dieses in seinem apparativem Aufbau einfache Verfahren ist zwar sehr empfindlich und wird kaum von anderen Elementen gestört, dafür ist jedoch während einer jeden Messung nur ein Element nachweisbar. Gesucht werden kann jeweils nur das Element, mit dessen Spektrum die Flamme durchleuchtet wird.

Neutronen-Aktivierungs-Analyse (NAA)

Hierbei wird die Probe mit Neutronen bestrahlt. Nach dem Zerfall der sich dabei bildenden instabilen Isotopen werden die dabei ausgesandten Teilchen und ihre Energien

bestimmt. Den Vorteilen der zerstörungsfreien, quantitativen und extrem empfindlichen Analyse steht allerdings ein großer apparativer Aufwand (Neutronenquelle ausreichender Leistungsfähigkeit, d.h. ein Kernreaktor) gegenüber.

Festkörper-Massen-Spektrometrie (FMS)

Bei diesem Verfahren wird die Probe verdampft und ihre Atome ionisiert. Die Ionen werden nun in einem Ionentrennsystem im elektischen Feld nach ihrer Energie und im magnetischen Feld nach ihrem Impuls getrennt. Dadurch lassen sich alle Ionen mit gleichem Verhältnis von Masse/Ladung auf die gleiche Detektorstelle fokussieren. Den Vorteilen des geringen Probenbedarfs und der hohen Empfindlichkeit steht auch hier der Nachteil des hohen apparativen Aufwandes gegenüber.

Röntgen-Fluoreszenz-Analyse (RFA)

Die Strahlung einer Hochleistungs-Röntgenröhre wird auf die Probe gelenkt und dadurch werden Elektronen der Probenatome von tieferen auf höhere Schalen gehoben oder ganz aus dem Atom herausgeschlagen. Die jetzt auftretenden Freistellen auf den inneren Schalen der Probenatome werden nun durch Elektronen der äußeren Schalen des selben Atoms wieder aufgefüllt. Dabei emittieren sie charakteristische Röntgenspektren, was auch mit Fluoreszenz bezeichnet wird. Die Hauptvorteile des Verfahrens sind die Möglichkeit zur zerstörungsfreie Prüfung und die hohe Genauig- und Empfindlichkeit beim Nachweis von Elementen hoher Ordnungszahlen (z.B. Metallen). Der Nachteil der RFA liegt hauptsächlich darin, daß die Elemente Magnesium, Natrium, Neon, Fluor, Sauerstoff und Stickstoff aufgrund ihrer geringen Masse nur schlecht, und die noch leichteren Elemente vom Kohlenstoff bis hinab zum Wasserstoff nicht nachweisbar sind.

3.3.2 Oberflächen-Methoden

Sekundär-Ionen-Massen-Spektroskopie (SIMS)

Die Festkörperprobenoberfläche wird mit positiv geladenen Edelgasionen beschossen. Beim Eindringen in die Probe geben sie ihre Energie (in keV-Bereich) durch Stoßvorgänge an die oberen Atomlagen ab. Diese Energie wird nun wiederum durch Stoßprozesse zum Teil an die Probenoberfläche geleitet. Dieser Vorgang führt zur Freisetzung von Oberflächenteilchen (sowohl Atome, Atomverbände als auch Ionen). Diese sogenannten Sekundärionen können positiv oder auch negativ geladen sein. Sie werden nun in einem nachgeschalteten Massenspektrometer analysiert.

Photoelektronen-Spektrometrie (ESCA)

(Elektronen-Spektrometrie für Chemische Analyse)

Die zu untersuchende Probenoberfläche wird mit Photonen einer bekannten Energie h (z.B. monochromatische Röntgenquelle) beaufschlagt. Dabei können die einfallenden Photonen Elektronen von Atomen der Probenoberfläche freisetzen. Um diese Photoelektronen ihrem Atom zu lösen, muß ihnen ihre (Elektronen-) Bindungsenergie E_B zugeführt werden. Diese Bindungsenergie besitzt für jedes Atom und dessen verschiedene Schalen-Niveaus charakteristische Werte. Bildet man nun die Differenz zwischen der bekannten Energie der eingestrahlteten Photonen und der charakteristischen Bindungsenergie der emittierten Photoelektronen, so erhält man die kinetische Energie $E_{kin} = h - E_B$ des ausgesandten Photoelektrons. Wird nun die kinetische Energie eines Photoelektrons E_{kin} gemessen und von der Energie h der einstrahlenden Photonen abgezogen, so erhält man die Elektronen-Bindungsenergie E_B . Mit diesem Wert ist eine eindeutige Bestimmung des Atoms möglich, das das Photoelektron ausgesandt hat. Der Elementnachweis anhand

eines ESCA-Spektrums ist relativ einfach und auch sicher, da die Elemente gleichzeitig verschiedene Linien zeigen, die von den unterschiedlichen Schalen-Niveaus ausgehen.

Da die ausgesandten Elektronen mit ihrer spezifischen Energie nur aus den oberflächennahen Schichten (bis ca. 10 nm) ungestört austreten können, handelt es sich bei ESCA eindeutig um ein Oberflächenverfahren. Tiefeninformationen können nur gewonnen werden, wenn während der Untersuchung die Oberflächenlagen, z.B. durch energiereiche Strahlen, abgetragen werden. Die ESCA-Methode besitzt den Vorteil, daß mit ihr auch noch Aussagen über die Wertigkeiten und Bindungsverhältnisse gemacht werden können. ESCA ist auch deshalb gut für die Analyse von Polymerwerkstoffen geeignet, da auch bei diesen meist isolierend wirkenden Proben keine Aufladungserscheinungen beobachtet werden, weil die Oberfläche mit Röntgenquanten angeregt wird. Eine Prinzipskizze einer ESCA-Anlage zeigt Bild 8 (nach /19/).

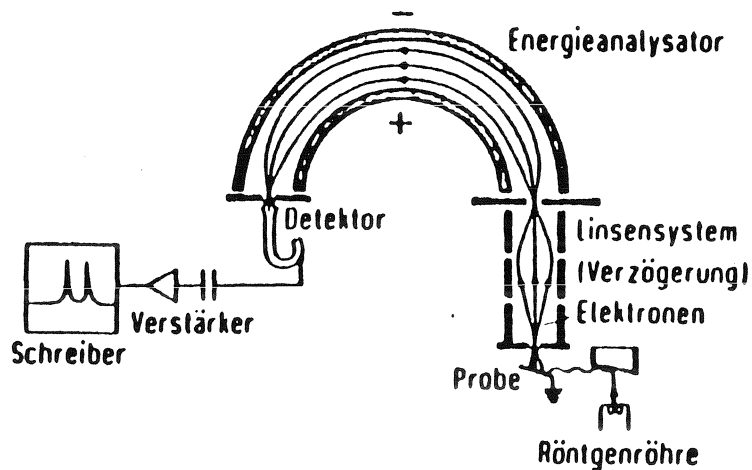


Bild 8: Prinzip eines elektrostatischen Elektronenspektrometers mit Halbkugelanalysator (KRATOS, Karlsruhe)

3.3.3 Punktanalyse-Methoden

Sobald man die Auflösung der zu untersuchenden Oberfläche hinreichend groß gestalten (Meßpunktdurchmesser kleiner als $1\ \mu\text{m}$) kann, spricht man von Punktanalyse-Methoden. Daher sind hierfür besonders diejenigen Oberflächen-Methoden gut geeignet, deren Oberflächenabtastungsmechanismus sich hinreichend klein fokussieren läßt. Dies sind vor allem diejenigen Verfahren, die zur Abtastung der Probenoberfläche Elektronen oder Ionen einsetzen. Da diese Teilchen elektrische Ladungen tragen, lassen sie sich mittels elektrischer Felder auf Meßflecken mit Durchmessern von weniger als $1\ \mu\text{m}$ fokussieren. Bei rasterförmiger Abtastung der Oberfläche und geeigneter Signal-Aufbereitung lassen sich also mit den Punktanalyse-Verfahren auch Flächenanalysen durchführen. Dabei ist es möglich, daß die einzelnen gerasterten Punktinformationen zu einem Bild der Oberfläche zusammengesetzt werden.

Elektronenstrahl-Mikro-Analyse (EMA)

Der von einer Glühkathode emittierte Elektronenstrahl wird durch elektromagnetische Linsen auf die Abtastebene fokussiert und dann punkt-, linien oder rasterförmig über die Probenoberfläche geführt. Die dabei von den am Abtastpunkt der Probe enthaltenen Elementen ausgesandte charakteristische Röntgenstrahlung wird nun mittels eines Röntgenspektrometers gemessen.

Ionen-Mikro-Analyse (IMA)

Das Prinzip ist demjenigen der EMA (s. o.) vergleichbar, nur daß zur Abtastung der Probenoberfläche ein fokussierter Ionenstrahl verwendet wird und die dabei von der

Probenoberfläche emittierten Sekundärelektronen in einem Massenspektrometer nachgewiesen werden.

Laser-Mikrosonden-Massenanalysator (LAMMA)

Bei dieser Analysemethode wird die Probenoberfläche mittels eines gepulsten und durch ein Lichtmikroskop gebündelten Laserstrahls verdampft. Die dabei entstehenden Ionen und Molekülbruchstück-Ionen können nun in einem nachgeschalteten Flugzeitmassenspektrometer bestimmt werden. Die Methode besitzt als Vorteile eine sehr hohe Elementspezifität und Nachweisempfindlichkeit, d.h. die Wahrscheinlichkeit einer Fehlinterpretation ist im Vergleich zu anderen Analysemethoden geringer. Auch läßt sich eine gute laterale Auflösung erzielen.

4 Durchgeführte Versuche

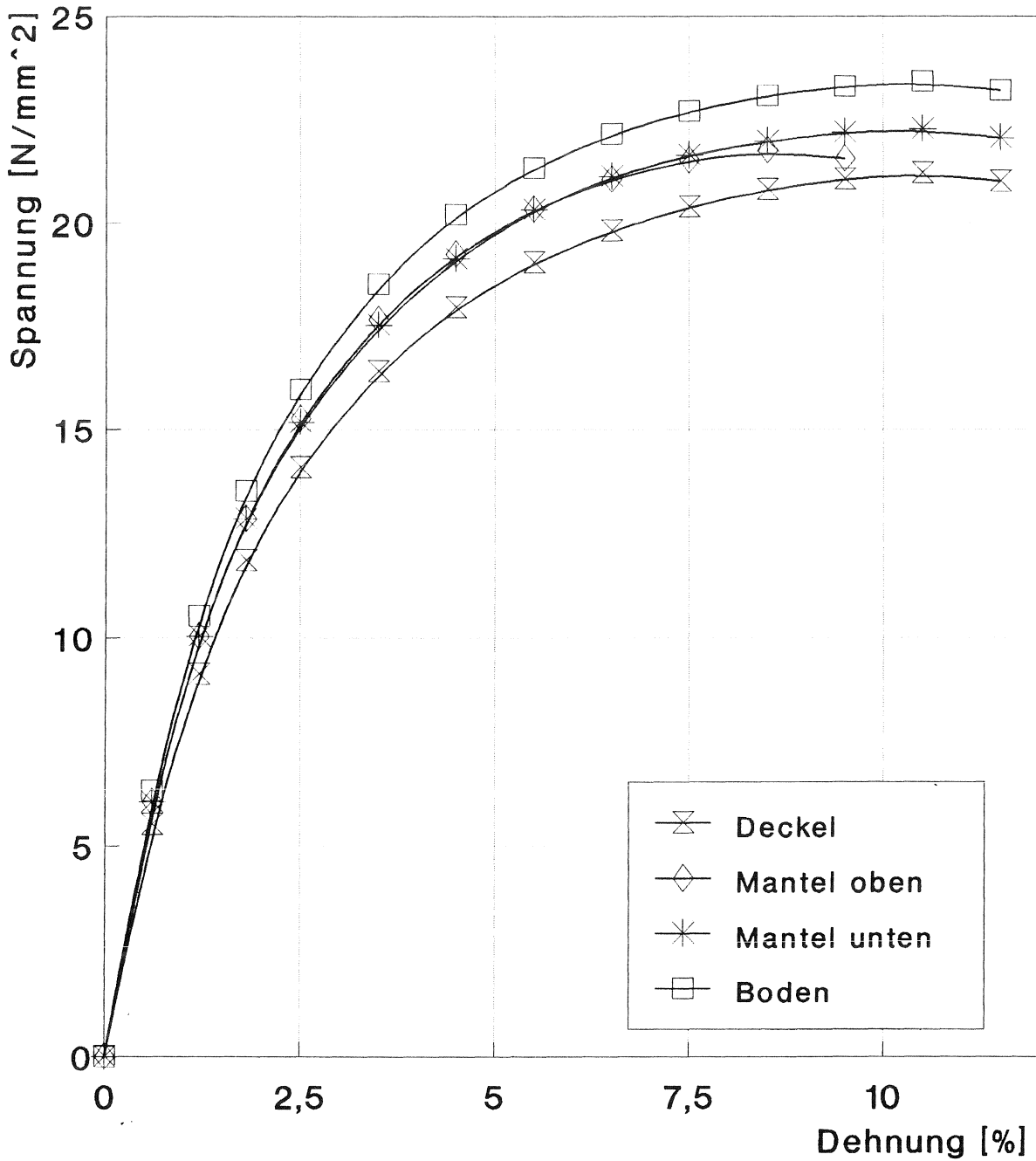
4.1 Kurzzeitzugversuche

Um den Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure auf die Festigkeit von PE-HD zu ermitteln, wurde dem Flachbodenbehälter Probenmaterial aus verschiedenen Bereichen entnommen und damit Kurzzeitzugversuche durchgeführt. Das Behältermaterial wurde aus der Formmasse Hostalen GM 5010 T2 der Fa. Hoechst AG hergestellt.

Die Streckspannung σ_m wurde gemäß der DIN 53.455 ermittelt /11/. Das Probenmaterial wurde unmittelbar nach seiner Entnahme aus dem Behälter geprüft. Zur Durchführung der Prüfung wurde die Prüfkörperform Nr. 3 gewählt, wobei die Prüfkörperdicke mit 14,5 mm von der empfohlenen Standardstärke abweicht, da die zur Prüfung gelangten Probekörper direkt aus dem bis dahin im Gerauch befindlichen Formteil gewonnen wurden. Auf eine Abarbeitung der Prüflinge auf die Standard-Prüfgröße wurde deshalb bewußt verzichtet.

Das Ergebnis der durchgeführten Kurzeit-Zugversuche ist in Bild 9 dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die Werte der ermittelten Streckspannungen des Materials nach Gebrauch im Bereich von 21 N/mm² bis 23,5 N/mm² liegen. Dabei nimmt die Streckspannung mit zunehmender Dauer der Schwefelsäureberührung zu. Der Unterschied ist aber mit nicht ganz 12 % als relativ gering zu bezeichnen. Allen Entnahmeorten gemein ist, daß die Streckspannung schon bei einer Dehnung von ca. 11 % erreicht wurde. Dies bedeutet gegenüber Neumaterial /1/, das seine Streckspannung von 25 N/mm² bei 15 % Dehnung erreicht, eine gewisse Versprödung. Der Elastizitätsmodul hat sich ebenfalls von ca. 800 N/mm² (bei Neumaterial) auf ca. 920 N/mm² am Deckel bis ca. 1050 N/mm² an den Bodenproben erhöht, was ebenfalls auf eine Versprödung hinweist.



Kurzzeit-Zugversuche

Bild 9

4.2 Langzeitversuche

Um den Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure auf das Langzeitverhalten von PE-HD zu untersuchen, wurden an Behälterproben aus dem Wandbereich Zeitstand-Zugversuche nach DIN 53 444 /14/ durchgeführt.

Die Materialproben wurden über einen Zeitraum von eintausend Stunden mit einer Prüfspannung von 2 N/mm² belastet. Die Prüftemperatur betrug 20 °C.

Die ermittelten Versuchsergebnisse sind in Bild 10 dargestellt. Zum Vergleich ist im selben Bild zusätzlich die Zeit-Dehnungskurve von Hostalen GM 5010 T2 Neumaterial (nach /1/), bei gleicher Prüfspannung und -temperatur, dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die für die Behälterproben ermittelten Dehnungen nur relativ geringfügig über denen des Neumaterials liegen. Daraus ist zu folgern, daß der langjährige Kontakt des Behältermaterials mit Schwefelsäure keinen signifikanten Einfluß auf das Zeit-Dehnungs-Verhalten hat.

Ähnliche Ergebnisse erbrachten Versuche an Lupolen 4261 A, die bei der BASF durchgeführt wurden /20/. Die in Bild 11 dargestellten Versuchsergebnisse wurden bei einer Prüfspannung von 3,6 N/mm² und einer Prüftemperatur von 30 °C ermittelt, nachdem die Prüfkörper zuvor für 88 Tage (bis zum Erreichen der Gewichtskonstanz) in 96-98%iger Schwefelsäure bei 30 °C konditioniert worden waren.

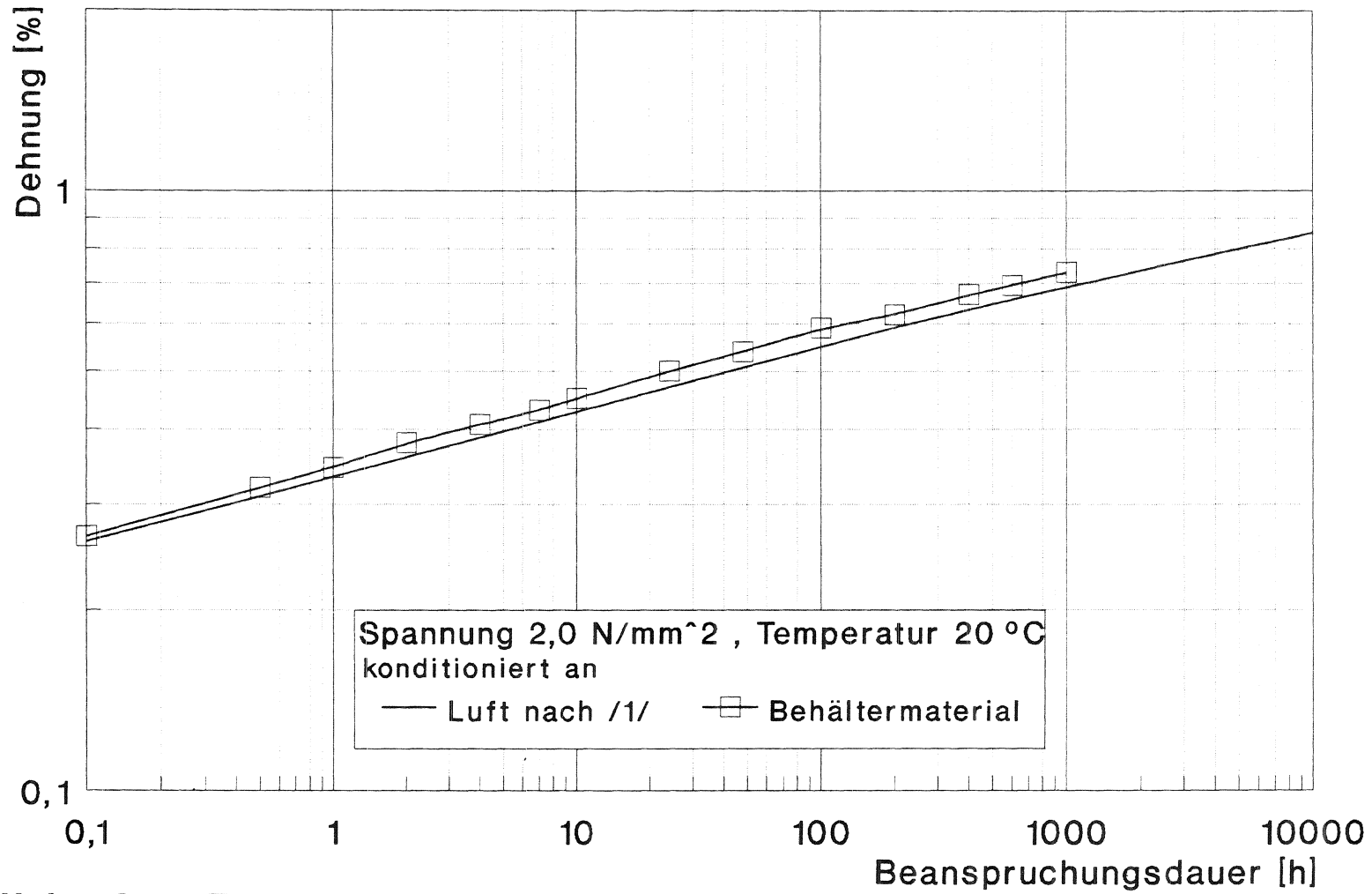


Bild 10: Zeitstand-Zugversuch

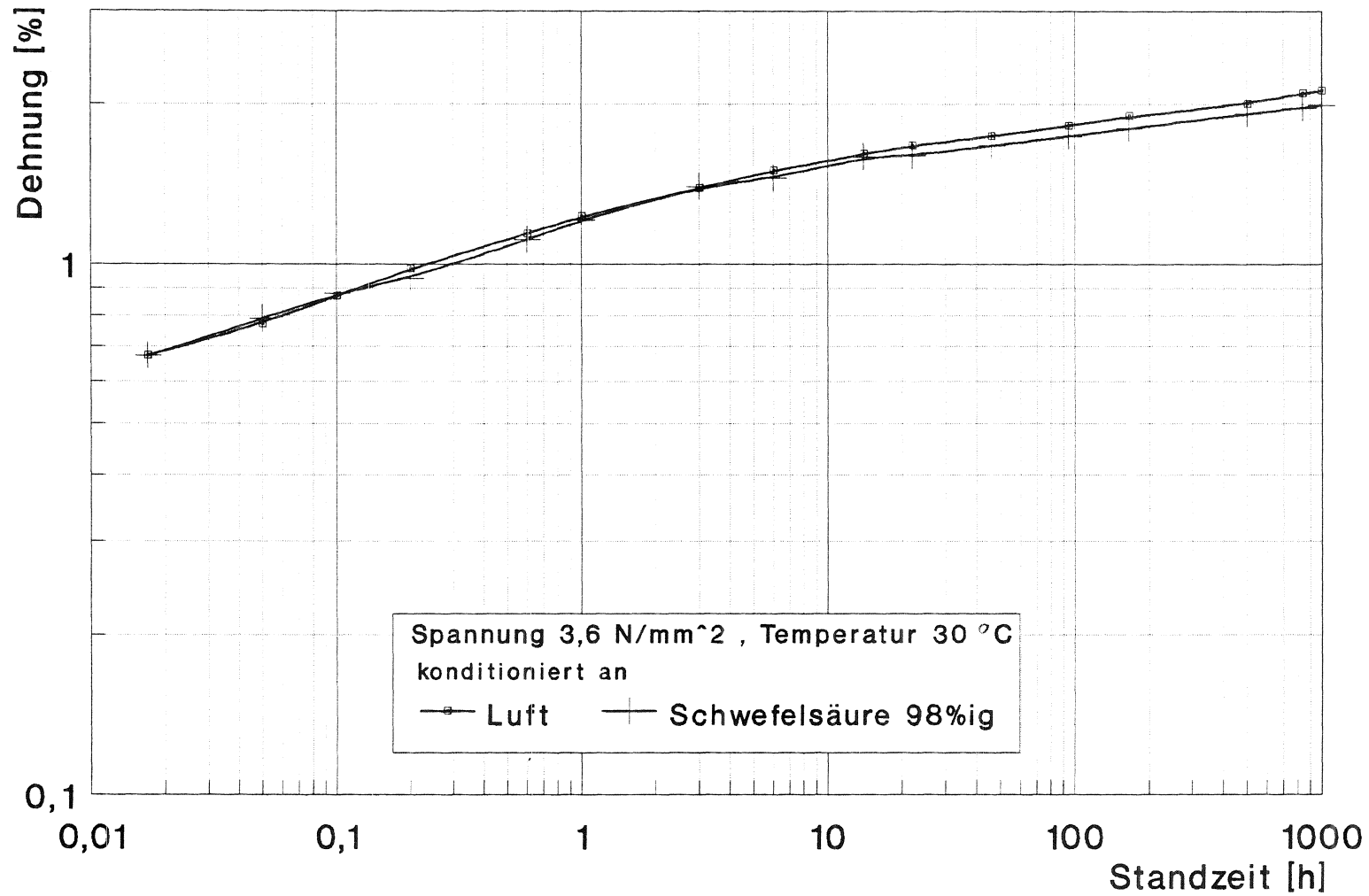


Bild 11: Zeitstand-Zugversuch nach /20/

4.3 Oxidations-Induktions-Zeit-Messungen

Im Rahmen der Untersuchungen an dem gebrauchten Behälter aus PE-HD wurde eine Messung der Oxidations-Induktions-Zeit (OIT) vorgenommen. Dazu wurden mit Hilfe eines Mikrotoms aus der Behälterwand sowohl an der Behälterinnenseite als auch an der Behälteraußenseite Probenmaterial mit einer Schichtdicke von etwa 1 mm entnommen.

Zur Messung der Oxidations-Induktions-Zeit kam ein Mettler-DSC-System zur Anwendung. Zunächst wurde die Probenkammer (gefüllt mit Stickstoff) bei einer konstanten Aufheizrate von 10 °C/min bis zur jeweiligen Versuchstemperatur geheizt. Nach dem Erreichen der gewünschten Versuchstemperatur setzte die Spülung der Probenkammer mit Sauerstoff bei Atmosphärendruck ein. Bestimmt wurde die Zeitspanne zwischen dem Erreichen der Versuchstemperatur und dem Beginn der Oxidationsreaktion.

Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der durchgeführten OIT-Bestimmungen, die zusätzlich in Bild 12 im Arrhenius-Diagramm dargestellt sind.

	Einzelwerte [min]	Mittelwert [min]	Standard- abweichung
Außen 200 °C	30,3 ; 34,4 ; 34,0	32,9	1,8
210 °C	15,6 ; 15,2 ; -	15,4	0,2
220 °C	7,2 ; 5,1 ; 7,0	6,4	0,9
Innen 200 °C	27,3 ; 25,8 ; 32,1	28,4	2,7
210 °C	12,8 ; 11,8 ; -	12,3	0,5
220 °C	4,9 ; 5,4 ; -	5,2	0,3

Tabelle 1: OIT-Meßergebnisse

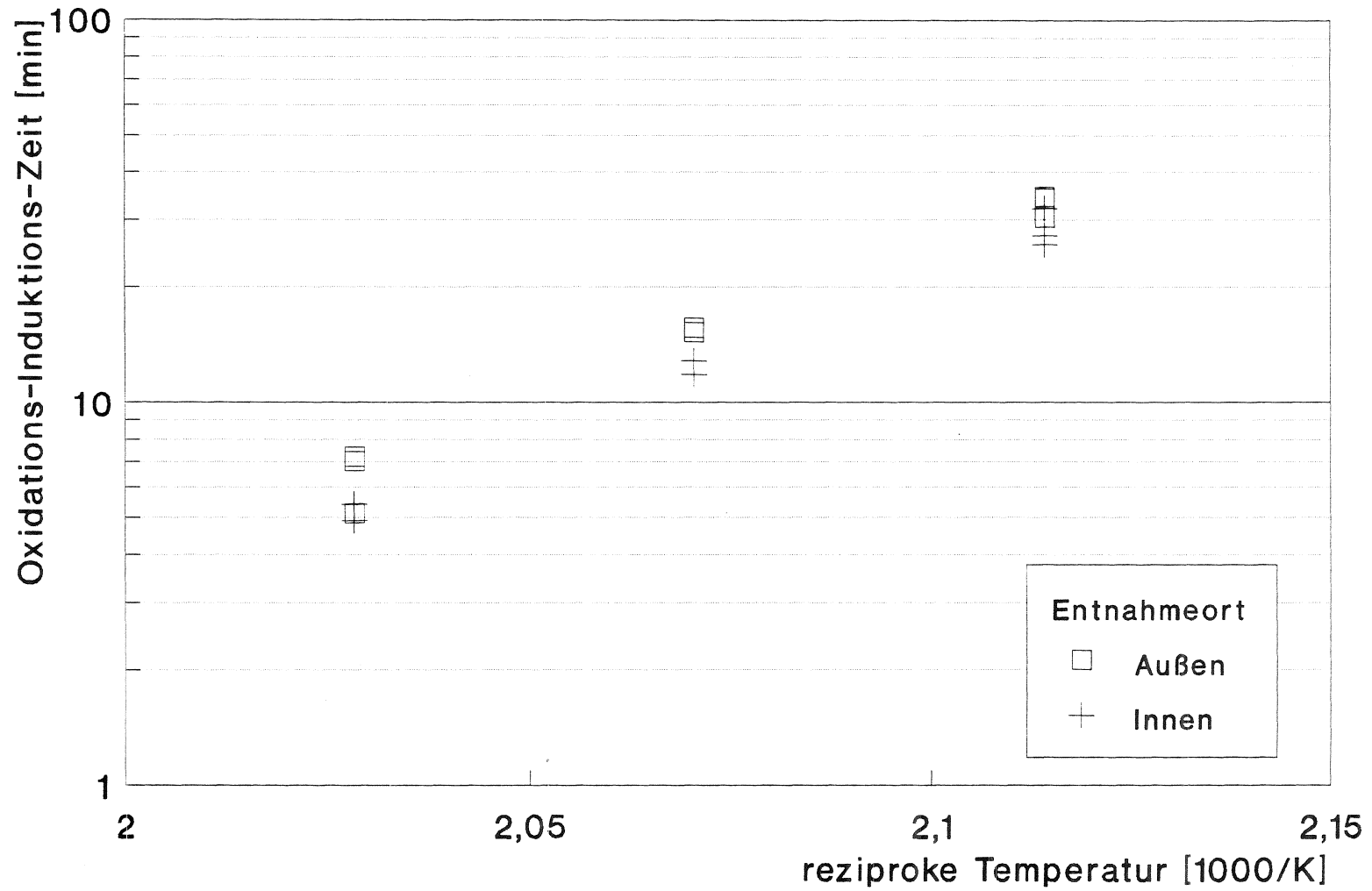


Bild 12: OIT - Arrhenius-Diagramm

Sowohl für die aus der Innenwand, wie auch für die aus der Außenwand entnommenen Proben ergibt sich bei der Auftragung im Arrhenius-Diagramm ein in etwa linearer Verlauf. Die aufgetretenen Meßwertstreuungen können als für diesen Versuch gering bezeichnet werden.

Insgesamt ergeben sich ausreichend große OIT-Werte, weshalb geschlossen werden kann, daß das Stabilisierungssystem insgesamt intakt ist. Ein unmittelbarer Vergleich mit Neuware war nicht möglich, da keine Rückstellmuster vorhanden waren. Jedoch liegen die hier bestimmten Werte für die Oxidations-Induktions-Zeit durchaus im Bereich der üblichen Werte für Neumaterialien.

Die Behälterinnenwand zeigt geringfügig abgeminderte OIT-Werte, was auf den Einfluß des Lagermediums hinweist. Mögliche Ursache hierfür könnte entweder ein geringfügiger Verbrauch des Stabilisators durch Oxidationsvorgänge oder ein Auswaschen des Stabilisators durch das Lagermedium sein. Insgesamt kann die schädigende Wirkung jedoch als gering bezeichnet werden, weshalb sich die Streubereiche der ermittelten Meßwerte auch überlappen.

Als Ergebnis der durchgeführten OIT-Messungen kann festgestellt werden, daß sich eine Schädigung des Stabilisatorsystems durch die Lagerflüssigkeit (konzentrierte Schwefelsäure) nicht im nennenswerten Umfang nachweisen läßt. Der untersuchte Polyethylen-Werkstoff (Hostalen GM 5010 T2) zeigt auch auf der dem Lagermedium zugewandten Seite eine hohe Resistenz gegen oxidative Alterung. Dieses Ergebnis impliziert, daß kein oxidativer Abbau im meßbaren Umfang stattgefunden hat. Ein längerfristiger Einsatz über die hier stattgefundene Einsatzdauer erscheint daher für diesen Verwendungszweck als durchaus möglich.

4.4 ESCA-Messungen

Um die Eindringtiefe der Schwefelsäure in die Behälterwand zu ermitteln, wurden ESCA-Messungen durchgeführt. Dazu sind aus dem gebrauchten Behälter an verschiedenen Stellen Proben genommen worden. Die Entnahmeorte wurden so gewählt, daß die Proben jeweils verschiedene Zeiträume mit der konzentrierten Schwefelsäure in Kontakt gewesen waren. Als Bereiche wurden der Behälterboden, die Behälterwand (unterer Bereich), die Behälterwand (oberer Bereich) und der Deckel gewählt. Durch die Benutzungsgeschichte (siehe hierzu auch Kapitel 1.2) ist sichergestellt, daß sie in abnehmender Reihenfolge mit der Schwefelsäure in zeitlichem Kontakt gestanden haben. Um die Eindringtiefe der Schwefelsäure in den Behälterwerkstoff Hostalen GM 5010 T2 nachzuweisen, wurde das relative Konzentrationsprofil des Elementes Schwefel mittels der ESCA-Messungen bestimmt. Hierzu wurden die Probenoberflächen nach ihrer Untersuchung mittels eines Mikrotoms um jeweils 5 μm abgearbeitet und erneut untersucht, bis die Schwefelkonzentration auf ihre Nachweisgrenze abgefallen war.

Die bei den durchgeführten Messungen ermittelten relativen Konzentrationsprofile des Elementes Schwefel sind in Bild 13 dargestellt.

Es ist zu erkennen, daß die gemessenen Schwefelkonzentrationen sehr rasch abfallen, so daß im Verhältnis zur Behälterwanddicke von ca. 15 mm nicht von einer signifikanten Eindringtiefe der Schwefelsäure gesprochen werden kann. Die zu erkennenden Endwerte entsprechen keiner Schwefelkonzentration mehr, sondern sie werden durch ein methodisch bedingtes Signalrauschen verursacht.

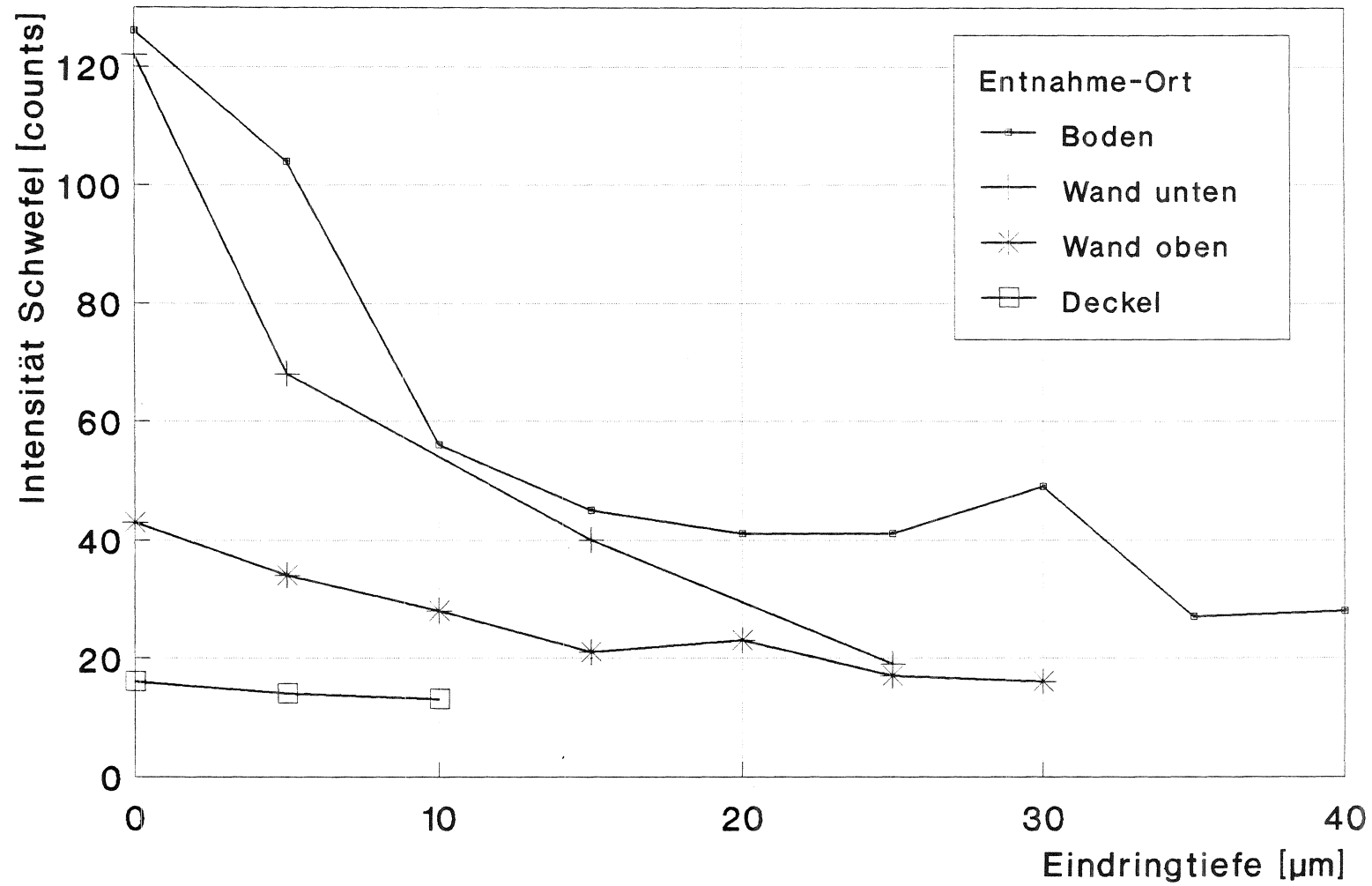


Bild 13: Schwefeleindringtiefe

5 Zusammenfassung

Anhand der Bau und Prüfgrundsätze /21/ (BPG) werden für konzentrierte, d.h. 98%ige Schwefelsäure (H_2SO_4) in Verbindung mit Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) verschiedene Abminderungsfaktoren vorgeschrieben. Für den Festigkeits-Abminderungsbeiwert A_{2B} wird der Wert 2,7 angesetzt. Für den Kriech-Abminderungsbeiwert wird der Faktor $A_{21} = 1,7$ angenommen. Es wird somit für konzentrierte Schwefelsäure eine relativ stark schädigende Wirkung auf PE-HD vorausgesetzt.

Dies konnte anhand der für dieses Forschungsvorhaben durchgeführten Versuche nicht bestätigt werden.

Aus den durchgeführten Kurzzeitversuchen wurde kein signifikanter Festigkeitsverlust ermittelt. Allenfalls wird die Streckdehnung um einen Faktor 1,4 bis 1,5 reduziert.

Aus den durchgeführten Langzeitversuchen ist kein nennenswerter Einfluß auf das Kriechverhalten des PE-HD-Materials zu erkennen. Die ermittelten Werte liegen im Streubereich zu der Vergleichskurve von Neumaterial.

Aus den ermittelten Oxidations-Induktions-Zeiten ist ebenfalls kaum ein deutlicher Einfluß der Schwefelsäureeinwirkung erkennbar. Es läßt sich aus den OIT-Zeiten ggf. nur auf eine geringe Versprödung schließen, analog den Erkenntnissen aus den Kurzzeitzugversuchen.

Aus den ESCA-Ergebnissen ist eine Zunahme der Eindringtiefe der Schwefelatome in das Behältermaterial in Korrelation zur steigenden Berührungsdauer mit der konzentrierten Schwefelsäure zu erkennen. Eine sinnvolle Quantifizierung der Ergebnisse erscheint jedoch derzeit nicht sinnvoll, da es sich um eine 1-Punkt-Messung (ein Behälter, 7 Jahre alt) handelt. Aufgrund der geringen Eindringtiefe des Schwefels in die Behälterwandungen erscheint es als möglich, ggf. einen "Rost"-Zuschlag, analog der Vorgehensweise im Stahlbau, zu definieren. Allerdings ist es aufgrund der durchgeführ-

ten Untersuchungen fraglich, ob ein solcher Faktor mit einer Größenordnung von ca. 1,3 mit genügender Sicherheit angegeben werden kann, bzw. ob ein Faktor in solcher Größenordnung durch vergleichende bzw. ergänzende Untersuchungen bestätigt werden kann.

Daher sind zusätzliche Reihenuntersuchungen, mit den zuvor erwähnten physikalisch/-analytischen Methoden, an unterschiedlich alten Behältern (verschieden langer Einfluß der Schwefelsäure) von gleicher Statik (gleiche Belastungsgeschicht der Materialproben) erforderlich, um sicher quantifizierbare Aussagen treffen zu können.

- / 6/ N. N. Taschenbuch
DVS-Merkblätter und -Richtlinien
Kunststoffe, Schweißen und Kleben
DVS-Verlag, Düsseldorf, 1987
- / 7/ Jander, Blasius Lehrbuch der analytischen und präparativen Chemie
12. Auflage
S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1983
- / 8/ E. Ehlers Chemie I
2. Auflage
Verlag Jungjohann, Neckarsulm, 1985
- / 9/ B. Dolezel Die Beständigkeit von Kunststoffen und Gummi
hrsg. von C. - M. von Meysenbug
Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1978
- /10/ Diedrich, Kempe, Zeitstandfestigkeit von Rohren aus Polyethylen hart (HDPE)
Graf und Polypropylen (PP) unter Chemikalieneinwirkung
Sonderdruck 6224 der Fa. Hoechst AG
aus: Kunststoffe 69 (1979) 8
- /11/ N. N. DIN 53 455 (Entwurf), Prüfung von Kunststoffen
Zugversuch
Beuth Verlag, Berlin, Juni 1988

- /12/ N. N. DIN 53 454 (Entwurf), Prüfung von Kunststoffen
Druckversuch
Beuth Verlag, Berlin,
- /13/ N. N. DIN 53 452 (Entwurf), Prüfung von Kunststoffen
Biegeversuch
Beuth Verlag, Berlin, Juni 1988
- /14/ N. N. DIN 53 444, Prüfung von Kunststoffen (Zeitstand-
Zugversuch)
Beuth Verlag, Berlin, Januar 1990
- /15/ N. N. DIN 16 888 Teil 1, Bewertung der chemischen
Widerstandsfähigkeit von Rohren aus Thermoplasten
Beuth Verlag, Berlin, Juni 1989
- /16/ G. Widman Thermoanalyse, Anwendungen, Begriffe, Methoden
Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg, 1984
- /17/ Gaube, Gebler,
Gondro, Müller Zeitstandfestigkeit und Alterung von Rohren aus HDPE;
Erfahrungen aus 30 Jahren Rohrprüfung
Sonderdruck 6299 der Fa. Hoechst AG
aus: Kunststoffe 75 (1985) 7

- /18/ G. Kämpf Charakterisierung von Kunststoffen mit
physikalischen Methoden
Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1982
- /19/ N. N. Ullmanns Encyklopädie der technische Chemie,
Band 5, 4. Auflage
Verlag Chemie, Weinheim, 1980
- /20/ N. N. unveröffentlichter Prüfungsbericht
KTE/WMW - F 206 vom 19.04.84 der
Anwendungstechnischen Abteilung KT
BASF AG, Ludwigshafen
- /21/ N. N. Bau- und Prüfgrundsätze für den
Gewässerschutz, Teil 3
Hrsg.: Institut für Bautechnik (IfBt)
Berlin, Jan 1985

T BGR

Research report: Determination of the media influence at thermoplastic tanks in use for the storage of water-endangering liquids

Summary

According to the "Bau- und Prüfgrundsätzen (BPG)" (rules for construction and assessment), the design of plastic tanks shall take account of the influence of time, media and temperature. Whereas it is easy to determine the influence of time and temperature by means of tests, the determination of the media influence requires much more time and labour, since now the stresses in the material must not be neglected. With unknown material/media combinations, creep-depending-on-time tests under internal compression (for 15 % of the short-term resistance) have to be carried out on pipes of the used material and of the same structure as the tank material under the influence of media at different temperatures. The relation between this method and reality is unknown; however, it may be assumed that the results obtained are on the safe side.

The research project has the objective to determine - on tanks used for many years - the media influence of water-endangering liquids, in order to establish a basis for the comparison between the method according to BPG and the knowledge gained from practical tests by quantifying these experiences.

The base material used for the tests was a PE-HD tank which was in use for seven years for the storage of concentrated sulfuric acid (96 per cent).

Short-term tensile tests were carried out, which did not reveal any significant loss of strength. Merely the elongation was reduced by a factor of 1.4 to 1.5 as compared to corresponding new material, i.e. the material was subject to embrittlement.

The long-term tests carried out did not reveal any remarkable influence on the creep behaviour of the PE-HD material, since the results are in the scatter range of new material.

Comparative determinations of the oxidation-induction-time of tank samples taken from the internal tank wall surface and from the external tank wall surface indicated only to a minor embrittlement, analogously to the results gained from the short-term tests.

The penetration depth of the sulfuric atoms into the tank wall was determined by using the ESCA method. It showed, that even in the zone having the longest contact (tank bottom) with the sulfuric acid the penetration depth of approx. 50 um can be considered as relatively small.

Dr.-Ing. Thebing, Wagnerstr. 4, 5120 Herzogenrath 3

Compte rendu de recherche: Détermination de l'influence de milieux différents sur les récipients en matière thermoplastique utilisés pour le stockage de liquides pouvant contaminer l'eau

Résumé

Lors de la conception de récipients en matière plastique, il y a lieu de tenir compte de l'influence du temps, des milieux et de la température conformément aux principes de construction et d'essai (Bau- und Prüfgrundsätze - BPG). Tandis que l'influence du temps et de la température peut être déterminée simplement à l'aide des essais, il est beaucoup plus onéreux de déterminer l'influence des milieux selon les BPG dû au fait que les contraintes dans le matériau ne peuvent plus rester sans considération particulière. Dans le cas de combinaisons inconnues de matériaux/milieux, il y a lieu de procéder à des essais de fluage sous compression interne (15 % de la résistance à court terme) sur des tubes composés du matériau en question et présentant la même structure que le matériau constitutif du récipient tout en les soumettant aux milieux correspondants à des températures différentes. La relation de cette procédure avec la réalité n'est pas connue; on peut, cependant, partir du fait qu'elle fournit des résultats d'essai qui sont au côté sûr.

Le projet de recherche avait pour but de déterminer l'influence de milieux pouvant contaminer l'eau sur des récipients utilisés depuis bien des années déjà en vue d'être à même de comparer la procédure selon BPG avec les résultats obtenus des essais de pratique tout en quantifiant les expériences gagnées.

Lors des essais, on a utilisé comme matériau de départ un récipient en polyéthylène de haute densité ayant été utilisé pendant sept années pour stocker de l'acide sulfurique concentré à 96 %.

On a effectué des essais de courte durée lors desquels une perte significative de résistance n'a pas pu être constatée. Seulement l'élasticité du matériau comparée à celle du matériau nouveau était réduite d'un facteur de 1,4 à 1,5, c'est-à-dire qu'il y avait une certaine fragilisation du matériau.

Les essais de longue durée n'ont pas montré d'influence notable sur le comportement au fluage du matériau en polyéthylène de haute densité puisque les résultats obtenus étaient dans le domaine de dispersion de ceux obtenus avec le matériau nouveau.

Des essais réalisés pour déterminer la période d'oxydation et d'induction lors desquels on a comparé des échantillons de la face interne du récipient avec ceux de la face externe, ont montré qu'il y a une fragilisation peu importante correspondant aux résultats obtenus dans les essais de courte durée.

C'est à l'aide de la méthode ESCA qu'on a déterminé la profondeur de pénétration des atomes de soufre dans la paroi du récipient. Il s'est montré que la profondeur de pénétration constatée de 50 um environ même à l'endroit de la plus longue durée de contact avec l'acide sulfurique (au fond du récipient) peut être considérée comme relativement peu importante.

Par conséquent, les facteurs de réduction proposés ci-dessus semblent être assez élevés. Pour être à même de faire des propositions nouvelles de valeurs sûres, il y a donc lieu de procéder à des essais systématiques supplémentaires sur récipients de même nature soumis, cependant, à des temps de contamination différents.