

Forschungsbericht 112

Bundesanstalt für
Materialprüfung (BAM)
Berlin

Zeitstandverhalten und strukturelle Veränderungen von vielfach wiederverarbeiteten Polyethylenen

von Dr.-Ing. Wolfgang Lützow

Juli 1985

42 Seiten, 67 Bilder, 10 Tabellen

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1 Telex 183 261 bamb d Telefax (030) 8 112 029

Copyright © 1985 by Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Verlag und Vertrieb:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Postfach 10 11 10, 2850 Bremerhaven 1
Telefon (0471) 46093-95

Die Untersuchungen zu dieser Arbeit wurden in der Bundesanstalt für Materialprüfung — überwiegend im Laboratorium „Kunststoffzeugnisse“ mit Unterstützung durch das Laboratorium „Mikroanalyse von Oberflächen“ — durchgeführt. Allen Mitarbeitern der Bundesanstalt, die mich bei diesen Untersuchungen unterstützt haben, danke ich herzlich.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Käufer und Herrn Prof. Dr. G. Pastuska für die wissenschaftliche Betreuung während der Durchführung dieser Arbeit. Sie haben mir in vielen Diskussionen mit wertvollen Anregungen sehr geholfen.

Abstract

Die Wiederverarbeitung von Produktionsabfällen in derselben Fertigung, in der sie entstanden sind, ist eine Vorstufe des echten Recycling. Die Auswirkungen vielfach wiederholter Verarbeitungen durch Extrusion auf einige kennzeichnende Werkstoffeigenschaften wurden an zwei verschiedenen, linearen, hochmolekularen Polyethylenen untersucht.

Als Probekörper wurden Rohre 12 x 1, hergestellt auf einem Laborextruder, verwendet. An ihnen, bzw. an Teilen von ihnen, wurden Molekülmassenverteilung, Dichte, Kristallinitätsgrad, Zeitstandfestigkeit im Zeitstand-Innendruckversuch, Kurzzeitfestigkeit im Zugversuch, Schmelzindex, Bruchflächenstruktur nach dem Zeitstandversuch, Kristallitgrößenverteilung über die Wanddicke und Oberflächenstruktur untersucht.

Die Dichte, der Kristallinitätsgrad, die Festigkeitseigenschaften im Zugversuch und die Struktur der Bruchflächen nach dem Zeitstand-Innendruckversuch werden durch wiederholte Verarbeitung nicht verändert. Die Molekülmassenverteilung, die Zeitstandfestigkeit im Zeitstand-Innendruckversuch, der Schmelzindex, die Kristallitgrößenverteilung und die Oberflächenstruktur werden durch wiederholte Verarbeitung verändert. Die Änderung der Zeitstandfestigkeit im Zeitstand-Innendruckversuch an Rohren ist der Änderung eines kennzeichnenden Maßes der Oberflächenstruktur dieser Rohre proportional. Dieser Zusammenhang kann aus den Beanspruchungsverhältnissen beim Zeitstand-Innendruckversuch und der Lage der Oberflächenstruktur zur Hauptbeanspruchungsrichtung erklärt werden.

Reprocessing of production wastes in the same process they originated from is a preliminary stage of the recycling process proper. In this paper the effects of repeated reproduction by extrusion on some characteristic material properties were tested on two different, linear, high molecular polyethylenes.

Pipes with an outside diameter of 12 mm and a 1 mm wall thickness produced in a laboratory extruder were used as test samples. The effects of molecular mass distribution, density, degree of crystallinity, long-time resistance by internal compression, short-time resistance by the tensile test, melt flow index, structure of the fracture's surface after long-time test, crystallite's sizes distribution over the wall thickness, and the surface structure on these pipes or on parts of them were investigated.

Density, degree of crystallinity, properties by the tensile test and structure of the fracture's surfaces after long-time test under internal compression were not changed during the repeated production. Molecular mass distribution, long-time resistance by internal compression, melt flow index, crystallite's sizes distribution and surface structure were changed by the repeated production. The change of the long-time resistance of pipes by internal compression is proportional to the change of the pipes' surface structure. This relation can be explained by the strain in the long-time test under internal compression and by the position of the surface structure in comparison to the main strain.

Wiederverarbeitung von HDPE — Mehrfachextrusion von HDPE — Eigenschaftsänderungen von HDPE durch Wiederverarbeitung Schmelzindex — Dichte — Molekülmassenverteilung — Festigkeitseigenschaften im Zugversuch — Oberflächenstruktur von HDPE-Rohren — Zeitstandfestigkeit von HDPE-Rohren — Bruchflächen nach Zeitstand-Innendruckversuchen

Inhalt	Seite
1 Einführung	1
1.0 Recycling und das hier untersuchte Wiederverarbeitungsverfahren	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Beanspruchung von Bauteilen und ihre Gebrauchstauglichkeit	1
1.3 Grundlagen des Arbeitsprogramms	2
1.4 Kennzeichnende Werkstoffeigenschaften	3
1.4.1 Physikalische Eigenschaften	3
1.4.1.1 Relative Molekülmasse und Molekülmassenverteilung	3
1.4.1.2 Dichte	3
1.4.1.3 Kristallinität	3
1.4.1.4 Übermolekulare Strukturen	3
1.4.2 Technologische Eigenschaften	4
1.4.2.1 Schmelzviskosität	4
1.4.2.2 Kurzzeitfestigkeit	4
1.4.2.3 Zeitstandfestigkeit	4
2 Versuchsdurchführung	4
2.1 Versuchsmaterial	4
2.2 Verarbeitung	5
2.3 Bestimmung der Molekülmassenverteilung	6
2.4 Bestimmung der Dichte	6
2.5 Bestimmung des Kristallinitätsgrades	6
2.6 Zeitstand-Innendruckversuch	7
2.7 Zugversuch	8
2.8 Bestimmung des Schmelzindex	9
2.9 Strukturuntersuchung	9
2.9.1 Untersuchung mit dem Lichtmikroskop	9
2.9.2 Untersuchung mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)	9
3 Versuchsergebnisse	10
3.1 Molekülmassenverteilung	10
3.2 Dichte	10
3.3 Kristallinitätsgrad	11
3.4 Zeitstandfestigkeit	11
3.5 Festigkeitseigenschaften im Zugversuch	19
3.6 Schmelzindex	20
3.7 Strukturuntersuchung	20
3.7.1 Querschnitt der Rohrwand	20
3.7.2 Bruchflächen nach dem Zeitstand-Innendruckversuch	21
3.7.3 Innere und äußere Rohroberfläche	26
3.7.3.1 Innere Rohroberfläche vor mechanischer Beanspruchung	26
3.7.3.2 Innere Rohroberfläche nach Innendruckbeanspruchung	27
3.7.3.3 Innere Rohroberfläche bei Biegebeanspruchung	28
3.7.3.4 Äußere Rohroberfläche vor mechanischer Beanspruchung	29
4 Diskussion der Versuchsergebnisse	31
4.1 Kurzzeitfestigkeit	31
4.2 Zeitstandfestigkeit	31
4.3 Mittlere Molekülmasse und Molekülmassenverteilung	31
4.4 Kristallinität	31
4.5 Bruchflächenstruktur	32
4.6 Oberflächenstruktur	32
4.7 Zeitstandfestigkeit und strukturelle Veränderungen	32
5 Folgerungen und Ausblick	35
5.1 Vergleich der untersuchten Polyethylene	35
5.2 Vergleich der untersuchten Eigenschaften	36
5.3 Übertragbarkeit der Untersuchungsergebnisse	36
5.4 Folgerungen für die Praxis	37
5.5 Ausblick	38
6 Zusammenfassung	39
Literatur	41

Abkürzungen

D	- Durchmesser von Schnecke bzw. Zylinder eines Extruders
d	- Durchmesser (Rohr)
H	- Enthalpie
m	- Steigung (Kurve)
M_w	- Gewichtsmittelwert der Molekülmasse
MFI	- Schmelzindex
PE	- Polyethylen
HDPE	- Polyethylen hoher Dichte
q	- Arrheniussche Aktivierungsenergie
R	- allgemeine Gaskonstante
s	- Wanddicke (Rohr)
t	- Zeit, Standzeit beim Zeitstand-Innendruckversuch
T	- Temperatur
v	- spez. Volumen
α	- Kristallinitätsgrad
ϵ	- Dehnung
ρ	- Dichte
σ	- Spannung (mechan.)
Δ	- Differenz

1 Einführung

1.0 Recycling und das hier untersuchte Wiederverarbeitungsverfahren

Seit einigen Jahren ist der Begriff des Recycling sehr in den Vordergrund gerückt worden. Diese Entwicklung kennzeichnet die zunehmende Bereitschaft von Verbrauchern und Industrie, Werkstoffe aus einmal unbrauchbar gewordenen Produkten einer erneuten Verwendung zuzuführen, statt sie als Müll zu deponieren [1-5]. Diese Entwicklung trägt auf vielen Gebieten zum sparsameren Umgang mit unseren natürlichen Ressourcen bei, auch wenn in Einzelfällen Fehlentwicklungen nicht vermeidbar sind. Das Recycling von Kunststoffabfällen wird bisher nur an wenigen Orten, vorzugsweise mit überschaubaren Abfallgruppen, durchgeführt. Wesentliche Gründe dafür sind

- die Vielfalt der Polymer-Werkstoffe, sowohl hinsichtlich ihres Grundwerkstoffes als auch ihrer Zuschläge, wie Verarbeitungshilfsmittel, Farbstoffe und Füllstoffe;
- der unterschiedliche Grad ihrer Schädigung nach dem Gebrauch;
- ihr ungleichmäßiger Anfall, der die Herstellung von Sekundärwerkstoffen mit gleichbleibenden Eigenschaften erschwert.

Vor diesem sehr schwierigen Weg der Wiederverarbeitung von Polymer-Werkstoffen ist bereits ein anderer Weg beschritten worden: die Wiederverarbeitung von Produktionsabfällen, möglichst in demselben Produktionsbetrieb oder Produktionszweig, in dem sie entstanden sind. Im Unterschied zum Recycling liegen hier vor Beginn der Wiederverarbeitung sortenreine, nicht verunreinigte und nicht durch Praxisbeanspruchung geschädigte Abfälle vor, die im folgenden unter dem Begriff Reststoff verstanden werden sollen. Probleme im Zusammenhang mit der Wiederverarbeitung dieser Produktionsabfälle werden in der vorliegenden Arbeit untersucht.

1.1 Problemstellung

Bei der spanlosen Verarbeitung von Thermoplasten fällt - wie bei der Verarbeitung jeden anderen Werkstoffes - auch ein zumeist wiederverwertbarer Reststoff an, wie der Anguß beim Spritzgießen oder der Butzen beim Blasformen. Der Mengenanteil dieses Reststoffes hängt von dem Verarbeitungsverfahren und der Güte der Verfahrensführung ab. Der Reststoffanteil, bezogen auf das Fertigteilgewicht, kann von wenigen Prozenten, z. B. bei der Extrusion von Rohren und Profilen, bis zu 30 %, z. B. beim Blasformen, in Ausnahmefällen sogar mehr als 100 % betragen. Dieser Reststoff kann ohne Schwierigkeiten wieder verwendet werden,

wenn er während der Verarbeitung sofort erfaßt, von den Abfällen anderer Art getrennt und sauber gesammelt wird. Seine direkte Wiederverarbeitung bedeutet gegenüber dem Einsatz von Neumaterial eine Werkstoff- und Energieersparnis und kann damit wesentlich für die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit eines Betriebes sein; gleichzeitig trägt sie zur Verringerung der Umweltbelastungen bei und wird aus diesen beiden Gründen allgemein praktiziert.

Die meisten Verarbeitungsverfahren, besonders aber thermische Ur- und Umformverfahren, stellen eine Werkstoffbeanspruchung dar, die zu einer Veränderung der Werkstoffeigenschaften führen kann [6-12]. Es ist zu erwarten, daß solche Veränderungen um so größer sein werden, je höher die Beanspruchung bei der Verarbeitung ist und/oder je häufiger die Verarbeitung mit demselben thermoplastischen Werkstoff wiederholt wird. Für die Höhe der Beanspruchung sind Parameter wie Werkstofftemperatur, Verweildauer bei dieser Temperatur, Schergeschwindigkeit und Umgebungsatmosphäre ausschlaggebend.

Eine mögliche Veränderung der Werkstoffeigenschaften kann sich schon bei der Verarbeitung der Reststoffe infolge veränderter Verarbeitungseigenschaften, aber auch beim Einsatz der bei der Wiederverarbeitung produzierten Teile infolge veränderter Gebrauchseigenschaften auswirken. Für beide Bereiche ist es deshalb auch wichtig, über Art und Umfang eingetretener Eigenschaftsänderungen ausreichende Kenntnisse zu haben. Besonders wichtig sind die Werkstoffeigenschaften, die die Gebrauchstauglichkeit des Erzeugnisses bestimmen; denn die Wiederverarbeitung muß ihre Grenzen dort haben, wo sie nicht mehr zu Teilen mit ausreichender Gebrauchstauglichkeit führt. Deshalb soll untersucht werden, welche Änderungen ausgewählte Werkstoffeigenschaften durch mehrfache Wiederverarbeitung erfahren.

1.2 Beanspruchung von Bauteilen und ihre Gebrauchstauglichkeit

Bauteile technischer Erzeugnisse sind zumeist langdauernder mechanischer Beanspruchung unterworfen. Diese Beanspruchung kann sowohl statisch als auch dynamisch sein; in vielen Anwendungsfällen wird sie ergänzt durch chemische oder physikalisch-chemische Beanspruchungen, die gleichzeitig mit der mechanischen Beanspruchung wirksam sind [13-15].

Bei der Konstruktion eines Bauteiles müssen die bei seinem Einsatz zu erwartenden Beanspruchungen bereits bekannt sein oder ermittelt werden, um

einen geeigneten Werkstoff auswählen und das Bauteil ausreichend dimensionieren zu können. Ziel dieser konstruktiven Arbeit ist ein Produkt, das den Beanspruchungen im praktischen Einsatz ohne Verlust seiner Funktionstüchtigkeit über ausreichend lange und vorausgeschätzte Mindestzeit widersteht. In diesem Sinne ist die Gebrauchstauglichkeit eines Bauteiles zu verstehen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine zeitlich unbegrenzte Gebrauchstauglichkeit praktisch bei keinem organischen Werkstoff zu erwarten ist.

Die Vorausschätzung der zu erwartenden Gebrauchsdauer oder Lebensdauer wird aufgrund der Ergebnisse von Zeitstand-Versuchen an Probekörpern durchgeführt. Diese Art der Werkstoffuntersuchung berücksichtigt, daß die Festigkeitseigenschaften der Kunststoffe zeitabhängig sind [16-22].

1.3 Grundlagen des Arbeitsprogramms

Rohre sind hinsichtlich ihrer Form einfache Bauteile. Aus PE hergestellte Rohre werden in großer Zahl für Trinkwasser-, Gas- und Chemierohrleitungen eingesetzt. Ihr Festigkeitsverhalten bei Langzeitbeanspruchung, ihre Zeitstandfestigkeit, ist sehr eingehend untersucht worden [12, 19, 22 - 24], und die beanspruchungsgerechte Dimensionierung dieser Rohre ist seit Jahren Stand der Technik. Da die Rohre in einem kontinuierlichen Produktionsverfahren (Extrusion) gefertigt werden, kann auch ein gleichbleibendes Qualitätsniveau sicher gehalten werden.

Aufgrund dieser Tatsachen werden im Rahmen dieser Arbeit Rohre als Probekörper eingesetzt und an ihnen schwerpunktmäßig die Zeitstandfestigkeit im Zeitstand-Innendruckversuch und die möglichen Einflüsse anderer Eigenschaften auf die Zeitstandfestigkeit untersucht. Dazu werden aus zwei unterschiedlichen Polyethylenen durch Extrusion Rohre mit 12 mm Außendurchmesser und 1 mm Wanddicke hergestellt. Davon werden Proben entnommen; die übrigen Rohre werden in einer Laborschneidmühle zerkleinert, und das Mahlgut wird erneut und ohne Zusatz von Neumaterial zu Rohren extrudiert. Dieser Verarbeitungsvorgang wird mit jedem PE-Typ 15 mal durchgeführt. Im Anschluß daran wird an einigen kennzeichnenden Werkstoffeigenschaften untersucht, ob und in welchem Ausmaß sie sich infolge der wiederholten Verarbeitung ändern und welche Zusammenhänge zwischen verschiedenen Werkstoffeigenschaften festgestellt werden können.

Für diese Vorgehensweise sind folgende Gründe ausschlaggebend:
Voraussetzung für eine wirtschaftlich interes-

sante Wiederverarbeitung ist Reststoffanfall in großer Menge. Als "Reststoff" wird in dieser Arbeit der Werkstoff verstanden, der den Urformungsprozeß vom Rohstoff (Granulat, Gieß- oder Pulver) zum Halbzeug (z. B. Rohr) oder Fertigzeug durchlaufen hat, aber nicht als Erzeugnis den Betrieb verläßt; die Gründe für die Zurückhaltung dieses Werkstoffanteils können unterschiedlich sein: es kann sich um produktionsüblichen Abfall, wie Verschnitt, Anguß oder Butzen, um Ausschuß aus der Anfahraphase oder ähnliches handeln. Als ausschlaggebend für diese Einstufung gilt unbedingt, daß der Rohstoff noch keinerlei Beanspruchung durch praktischen Gebrauch von Halbzeugen oder Fertigteilen ausgesetzt war. Die Voraussetzung, derartigen Reststoff in großer Menge verfügbar zu haben, ist selbstverständlich am ehesten bei einem Massenkunststoff, wie dem PE [1, 25, 26], gegeben. Nach [25] wird PE ab etwa 1955 in Mengen produziert und verbraucht, die es als Massenkunststoff ausweisen. Seine Produktionsmenge betrug z. B. 1974 für die 5 wichtigsten westlichen Industriestaaten rund 9 Mio t [26].

PE wird in der Bundesrepublik Deutschland von mindestens sechs namhaften Herstellern in einer Reihe unterschiedlicher Typen angeboten. Die einzelnen Typen aus dem Produktionsprogramm eines Herstellers unterscheiden sich, weil sie auf verschiedene Verarbeitungsverfahren oder verschiedene Anwendungsgebiete abgestimmt sind. Für den gleichen Zweck von verschiedenen Herstellern angebotene Polyethylene können sich wiederum in wesentlichen Eigenschaften unterscheiden, wenn sie nach verschiedenen Verfahren hergestellt wurden [26]. Für diese Untersuchungen wurden zwei nach unterschiedlichen Verfahren hergestellte PE-Typen, die für dasselbe Verarbeitungsverfahren und dasselbe Anwendungsgebiet mit Erfolg eingesetzt werden, gewählt, weil nur die Anwendung eines Verarbeitungsverfahrens für beide Typen sinnvoll erschien.

Hinsichtlich des Werkstoffes ist die Wiederverarbeitung am übersichtlichsten, wenn der Reststoff als Werkstoff wieder dem Produktionsprozeß zugeführt wird, in dem er entstanden ist. Diese Verfahrungsweise wird in dieser Arbeit nachgestellt. Der jeweilige Reststoff wird dem folgenden Verarbeitungsgang ohne Zumischung von Neumaterial zugeführt; dadurch werden Effekte, die auf die wiederholte Verarbeitung zurückgehen, deutlicher als bei einer Mischung von Reststoff mit Neumaterial.

Als Verarbeitungsprozeß, dem das PE bei dieser Untersuchung unterworfen wird, wurde das Extrusionsverfahren gewählt. Es liegt in der Beanspruchung des Werkstoffes zwischen dem Pressen und dem Spritzgießen [7] und wird in der Kunststoffverarbeitung in großem Umfang angewendet. Für die

Herstellung von Rohren, die auch als Probekörper vorgesehen sind, ist das Extrudieren das übliche Verarbeitungsverfahren.

1.4 Kennzeichnende Werkstoffeigenschaften

Entsprechend den Versuchszielen dieser Arbeit wurde eine Auswahl von Werkstoffeigenschaften zur Kennzeichnung des Versuchsmaterials und zur Beschreibung seiner Veränderung infolge der wiederholten Verarbeitung untersucht. Es handelt sich hierbei um die Molekülmasse (früher allgemein als Molekulargewicht bezeichnet) und ihre Verteilung, um Dichte und Kristallinität, Struktur, Schmelzindex, Kurzzeitfestigkeit und Zeitstandfestigkeit bei Innendruckbeanspruchung von Rohren unter verschärften Bedingungen. Diese Eigenschaften wurden an dem neuen Versuchsmaterial zu seiner Kennzeichnung ermittelt. An dem mehrfach verarbeiteten Material wurden sie untersucht, um die Veränderung des Werkstoffes durch die wiederholte Verarbeitung zu beschreiben. Damit soll auch ermittelt werden, welche Eigenschaftswerte eines PE nach einem Recyclingprozeß untersucht werden müssen, um eine Aussage über die Gebrauchstauglichkeit so hergestellter Erzeugnisse zu gewinnen. Im Sinne einer besseren Werkstoff- und Energieausnutzung gewinnt dieses Versuchsziel zunehmend an Bedeutung.

1.4.1 Physikalische Eigenschaften

1.4.1.1 Relative Molekülmasse und Molekülmassenverteilung

Molekülmasse und Molekülmassenverteilung sind nach der chemischen Struktur weitere, wesentliche Kenngrößen zur Beschreibung des Aufbaus eines Polymeren. Da bei technischen Polymerisationen keine Substanzen einheitlicher Molekülmasse entstehen, ist die Molekülmassenverteilung von besonderem Interesse. Sie läßt in Grenzen Schlüsse auf mechanische Eigenschaften zu und gibt Hinweise auf das Polymerisationsverfahren. Als Wert für die Molekülmasse kann wegen ihrer molekularen Uneinheitlichkeit nur ein Mittelwert angegeben werden; hier wurde für Vergleichszwecke das Gewichtsmittel M_w gewählt, weil es mit dem häufig bestimmten viskositätsbezogenen Mittelwert am besten zu vergleichen ist.

1.4.1.2 Dichte

Die Dichte ist allgemein bei der Beschreibung eines PE als kennzeichnend für die Linearität seiner Molekülketten anzusehen und ist proportional der Kristallinität dieses teilkristallinen Materials. Je geringer die Anzahl der Verzweigungen ist, um so enger können die Moleküle gepackt werden; das

bedeutet zunehmende Kristallinität und entsprechend zunehmende Dichte bei abnehmender Zahl von Verzweigungen. Langkettenverzweigungen mindern die Dichte mehr als Kurzkettenverzweigungen. Da Art und Anzahl der Verzweigungen vom angewendeten Polymerisationsverfahren abhängen, ergibt die Dichte eines PE einen Hinweis auf das Herstellungsverfahren. Die Dichte der nach Mitteldruck- oder Niederdruckverfahren polymerisierten HDPE beträgt $0,94 - 0,96 \text{ g/cm}^3$ [26].

Aufgrund der Proportionalität von Dichte und Kristallinität kann auf vergleichsweise einfache Art aus Dichtemessungen eine Aussage über die Größe des kristallinen Anteils einer Probe gewonnen werden.

1.4.1.3 Kristallinität

PE gehört zu den teilkristallinen Kunststoffen. Seine Kristallisierbarkeit hängt sowohl von der Zahl der Verzweigungen seiner Moleküle als auch von der Art dieser Verzweigungen ab. Der in einem Bauteil aus PE tatsächlich vorliegende Kristallinitätsgrad hängt aber zusätzlich von den Herstellbedingungen für das Bauteil ab; er muß nicht mit dem maximal möglichen, von Zahl und Art der Verzweigungen abhängigen, Kristallinitätsgrad übereinstimmen. Um den Einfluß der Verarbeitung, z. B. unterschiedlicher Abkühlgeschwindigkeiten, bei Werkstoffuntersuchungen weitgehend zu eliminieren, werden Probekörper im allgemeinen einer thermischen Nachbehandlung unterworfen. Dadurch wird erreicht, daß im wesentlichen der von der Konstitution der Molekülketten abhängige Kristallinitätsgrad sich im Probekörper einstellen kann.

1.4.1.4 Übermolekulare Strukturen

Bei der Herstellung von Probekörpern, Halbzeugen oder Fertigteilen aus der PE-Schmelze ist mit der Abkühlung eine teilweise Kristallisation verbunden. Die entstehenden Ordnungszustände hängen nicht nur von der Beschaffenheit der PE-Moleküle (linear oder verzweigt, Kurz- oder Langkettenverzweigung), sondern auch von den Verarbeitungsbedingungen, wie Temperatur, Scherbeanspruchung der Schmelze, Abkühlgeschwindigkeit und Keimgehalt ab. Die entstehenden Kristallstrukturen erstarren zuerst - sie haben die höhere Schmelztemperatur - die Zwischenräume werden von der amorphen Phase ausgefüllt, welche aus den schlechter kristallisierenden Anteilen besteht, die gleichsam vor der Wachstumszone der Kristallite hergeschoben werden. Durch die amorphe Phase hindurch laufen auch Segmente der Polymerketten, die zwei oder mehr kristallinen Gebilden angehören - die sogenannten tie-Moleküle; sie tragen sehr wesentlich zur Festigkeit des teilkristallinen Körpers bei.

1.4.2 Technologische Werkstoffeigenschaften

Bei der Werkstoffauswahl im Rahmen der ingenieurmäßigen Auslegung eines Kunststoffteils stehen die Festigkeitseigenschaften und Verarbeitungseigenschaften im allgemeinen im Vordergrund, weil sie für die konstruktive Gestaltung eines Bauteiles entscheidend sind. Die Festigkeitseigenschaften sind maßgebend für die Dimensionierung und Gestaltung mechanisch belasteter Teile, die Verarbeitungseigenschaften dafür, ob die Teile in der wünschenswerten Form wirtschaftlich hergestellt werden können.

1.4.2.1 Schmelzviskosität

Die Verarbeitbarkeit eines PE wird sehr wesentlich bestimmt durch die Viskosität seiner Schmelze. Aus diesem Grunde wird als einfache zu ermittelnde Maßzahl für vergleichende Betrachtungen der Schmelzindex ermittelt. Die bei seiner Bestimmung angewendete Schergeschwindigkeit liegt erheblich unter der beim Extrudieren vorliegenden Schergeschwindigkeit, weshalb seine Übertragbarkeit auf Verarbeitungsbedingungen begrenzt ist. Als Vergleichsgröße ist der Schmelzindex trotzdem in der Praxis weit verbreitet und im Rahmen dieser Untersuchungen, bei denen die relativen Änderungen der Eigenschaftswerte im Vordergrund des Interesses stehen, durchaus zweckmäßig.

1.4.2.2 Kurzzeitfestigkeit

Als charakteristische Eigenschaftskennwerte für das Festigkeitsverhalten der Polyethylene bei kurzzeitiger Beanspruchung werden in Zugversuchen Streckspannung und Dehnung bei Streckspannung sowie Reißspannung und Reißdehnung ermittelt. Im Interesse einer einheitlichen Probenherstellung werden abweichend von den Bestimmungen der DIN 53 455 in dieser Arbeit Rohre 12 x 1 als Probekörper verwendet; da im Rahmen dieser Untersuchungen keine absoluten Werte für die Kurzzeitfestigkeit, sondern ihre relativen Änderungen in Abhängigkeit von der Verarbeitungshäufigkeit wesentlich sind, ist diese Verfahrensweise vertretbar.

1.4.2.3 Zeitstandfestigkeit

Diese Arbeit soll Aufschluß über die Festigkeitseigenschaften bei langdauernder Beanspruchung eines Werkstoffes geben, der mehrmals wiederverarbeitet wurde. Als kennzeichnend hierfür wurde die Zeitstandfestigkeit rohrförmiger Probekörper bei Beanspruchung durch Innendruck gewählt. Diese Beanspruchungsart ergibt einen mehrachsigen Spannungszustand im Probekörper, der dem tatsächlichen Spannungszustand vieler Anwendungsfälle viel näher kommt, als z. B. der einachsige Spannungszustand im Zugversuch an einem Schulterstab.

2 Versuchsdurchführung

2.1 Versuchsmaterial

Die für diese Untersuchungen ausgewählten beiden Polyethylene sind lineare, hochmolekulare Typen, die von den Herstellern nur in Pulverform geliefert werden. Beide sind in großem Umfang zur Herstellung großer Transport- und Lagerbehälter eingesetzt worden; sie sind - besonders Versuchsmaterial "B" - mit ihrer hohen Schmelzviskosität auf die Erfordernisse des Blasformverfahrens zur Herstellung großer Hohlkörper besonders gut abgestimmt. Das bedeutet, daß sie im Vergleich zu "Rohrtypen" schlechter zu extrudieren sind. Das Extrusionsverfahren ist keinesfalls das optimale Verarbeitungsverfahren für diese beiden PE-Typen; es ist aber für diese Untersuchungen ohne weitere Einschränkungen anwendbar, da die Ausstoßleistung der Extrusionsstrecke nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Bei dem im folgenden als Versuchsmaterial "A" bezeichneten PE handelt es sich um das "Hostalen GM7745P" der Hoechst AG, bei dem als Versuchsmaterial "B" bezeichneten um das "Lupolen 4261 AX", jetzt unter der Typenbezeichnung "Lupolen 4261 A" im Handel, der BASF AG. Die Hersteller geben für ihre Werkstoffe u. a. folgende Eigenschaftswerte an:

Tabelle 1
Eigenschaften der Versuchsmaterialien nach Herstellerangaben

Eigenschaft	Einheit	"A"	"B"
Dichte	g/cm ³	0,946	0,943 - 0,946
Schmelzindex	g/10 min	0,51 ¹⁾	5,4 - 6,8 ²⁾
Streckspannung (20 °C)	N/mm ²	24	24
Dehnung bei Streckspannung	%	14	-
Schubmodul (20 °C)	N/mm ²	-	600
E-Modul (20 °C)	N/mm ²	-	1200

1) MFI 190/5

2) MFI 190/21,6

In eigenen Versuchen wurden folgende Eigenschaftswerte festgestellt:

Tabelle 2
Eigenschaften der Versuchsmaterialien nach eigenen Messungen

Eigenschaft	Einheit	"A"	"B"
Molekül- masse M_w	g/mol	148.000	133.000
Dichte	g/cm ³	0,949	0,944
Schmelz- index MFI 190/10	g/10 min	1,75	1,14
Krist.-Grad ¹⁾	%	66	63

2.2 Verarbeitung

Das Versuchsmaterial wurde auf einem Laborextruder, Typ "Extrusimeter" der Fa. Göttert GmbH mit 30 mm Schneckendurchmesser und 600 mm (20 D) Schneckenlänge verarbeitet. Zylinder und Rohrspritzkopf wurden in jeweils 3 Zonen geheizt bzw. gekühlt. Die Einzugszone von 5 D wurde mit Wasser gekühlt.

Die günstigsten Verarbeitungsbedingungen für beide Versuchsmaterialien wurden in Vorversuchen ermittelt. Dementsprechend wurden für Versuchsmaterial "A" folgende Verarbeitungsbedingungen angewendet:

reine Förderschnecke mit 30 mm Steigung und 6 mm Gangtiefe; glatte, kreiszylindrische Einzugsbuchse 5 D, mit Wasser von 12 °C gekühlt.

Für Versuchsmaterial "B" wurden folgende Verarbeitungsbedingungen angewendet:

Kurzkompressionsschnecke mit 30 mm Steigung, 6 mm Gangtiefe und einem Gangtiefenverhältnis 1 : 4; glatte, kreiszylindrische Einzugsbuchse 5 D, mit Wasser von 12 °C gekühlt.

Die Verarbeitungstemperaturen sind in Tabelle 3 beispielhaft für 3 Verarbeitungsstufen zusammengestellt.

Die Rohre wurden in einem Vakuumtank bei 0,4 bis 0,5 bar Unterdruck gegenüber Atmosphäre kalibriert. Zur Kühlung wurde Wasser mit einer Temperatur zwischen 20 °C und 30 °C verwendet. Die Abzugsgeschwindigkeit betrug stets 1,3 m/min.

Für die erste Verarbeitungsstufe, die unmittelbar vom Pulver ausging, wurden 200 kg von jedem PE-Typ eingesetzt. Während des Extrudierens wurden bereits Rohre für die geplanten Versuche in der erforderlichen Menge entnommen. Das übrige Versuchsmaterial wurde vom Abzug unmittelbar einer Laborschneidmühle zum Zerkleinern zugeführt. Das Mahlgut wurde 24 Stunden in einem Frischluft-Trockenschrank bei 40 °C getrocknet und dann für die nächste Verarbeitungsstufe eingesetzt. Ein Rückstellmuster von etwa 1 kg wurde bei jeder Verarbeitungsstufe entnommen.

Alle zu Prüfzwecken entnommenen Rohre wurden auf eine Länge von etwa 40 cm zugeschnitten, auf Glasstäbe von 10 mm Außendurchmesser aufgeschoben und so in einem Umlufttrockenschrank getempert. Für alle Probekörper wurde das gleiche Temperprogramm unverändert angewendet; die Probekörper wurden jeweils 1 Stunde lang nacheinander bei folgenden Temperaturen in einem Trockenschrank gelagert: 120 °C, 110 °C, 100 °C, 90 °C. Anschließend wurden die Probekörper im geöffneten Trockenschrank belassen, bis sie auf Raumtemperatur abgekühlt waren. Diese thermische Nachbehandlung diente dem Zweck, bei allen Probekörpern einen möglichst gleichen Eigenspannungszustand zu erreichen, der aufgrund der unterschiedlichen Verarbeitungsbedingungen nicht als gegeben vorausgesetzt werden konnte. Der Erfolg dieser Nachbehandlung wurde aber nicht durch Versuche überprüft. Dieses Verfahren wurde seit 1970 in Gemeinschaftsuntersuchungen von 13 Laboratorien unter Federführung der DECHEMA mit Erfolg angewendet und für die hier beschriebenen Untersuchungen unverändert übernommen [27].

Ver- suchs- mate- rial	Verarbei- tungs- stufe	Zylindertemperaturen in °C				Werkzeugtemperaturen in °C		
		Einzugs- zone	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 1	Zone 2	Zone 3
"A"	1	12	170	215	230	230	220	210
	3	12	170	215	230	230	220	210
	7	12	210	240	260	260	240	230
"B"	1	12	200	220	210	200	200	220
	3	12	200	200	220	200	220	210
	7	12	210	230	240	210	220	210

Tabelle 3
Verarbeitungstemperaturen bei der Extrusion des Versuchsmaterials

2.3 Bestimmung der Molekülmassenverteilung

Die Molekülmassenverteilung wurde nach dem Verfahren der Gel-Permeations-Chromatographie mit einem Versuchsaufbau aus folgenden Geräten bestimmt:

Hochdruckpumpe, Typ 6000 A, von Waters; Ofen, Injektionsventil und Differential-Refraktometer von Knauer.

Die Ermittlung der Molekülmasse nach dem GPC-Verfahren beruht darauf, daß beim Durchgang einer Polymerlösung durch ein Gel mit Mikroporen die Polymermoleküle eine ihrer Größe proportionale Geschwindigkeit erreichen. Dadurch wird eine Fraktionierung erzielt, die über die Konzentration der jeweiligen Fraktion in der Lösung die Bestimmung ihres Massenanteils ermöglicht.

Die Messungen wurden an beiden Ausgangsmaterialien und jeweils weiteren 8 Verarbeitungsstufen durchgeführt. Dabei wurden folgende, immer gleich bleibende Versuchsbedingungen eingehalten:

Fließmittel: 1,2,4 - Trichlorbenzol (mit 0,1 % 2,6-Di-tert.-butyl-p-kresol als Oxidationsschutzmittel).

Säulen: 1 x 25 cm Stahlsäule Vertex, Fa. Knauer, 4 mm lichter Durchmesser; LiChrospher Li 60, 10 µm Korngröße; 3 x 25 cm Knauer-Stahlsäulen, 4,6 mm lichter Durchmesser, LiChrospher Si 300, Si 1000, Si 4000; 10 µm Korngröße.

Ofentemperatur:

150 °C

Detektor: Differentialrefraktometer bei 150 °C

Volumenstrom: 0,6 ml/min

Injektions-

menge: 250 µl 0,2 %ige Lösung \approx 0,5 mg Substanz

Lösetemperatur: 195 °C

Lösedauer: bis etwa 1 h.

Die Proben wurden vor der Injektion durch ein 5 µm -Teflon-Filter bei 150 °C filtriert.

2.4 Bestimmung der Dichte

Die Dichte des Versuchsmaterials wurde nach dem Dichtegradientenverfahren bei 23 °C ermittelt. Dazu wurde das Gradientenrohr mit einer Ethanol-Wasser-Mischung gefüllt. Zum Eichen der Säule wurden Glasschwimmer mit spezifischen Gewichten zwischen 0,88 g/cm³ und 0,98 g/cm³ eingesetzt. Das Meßverfahren ist in DIN 53 479 (Verfahren D) [28] genormt.

Als Probekörper wurden Abschnitte von Strängen verwendet, wie sie bei der Bestimmung des Schmelz-

indexes anfallen. Bei der Herstellung der Stränge betrug die Schmelztemperatur 190 °C und die Stempelkraft 98,1 N. Die Stränge wurden 1 Stunde lang in siedendem Wasser getempert. Für jede Messung wurden fünf Probekörper verwendet.

Durch die Wahl der Probekörper und durch ihre Vorbehandlung sollte sichergestellt werden, daß für die Dichte die Werte gemessen werden, die dem durchschnittlichen Zustand der PE-Ketten entsprechen; Einflüsse unterschiedlicher Verarbeitungsbedingungen beim Extrudieren der Rohre, z. B. unterschiedliche Abkühlbedingungen, die die Dichte in der Rohrwand hätten beeinflussen können, sollten möglichst eliminiert werden. Das gewählte Verfahren der Probekörperherstellung hatte sich zuvor bereits in einem Vergleichsversuch mehrerer Industrie- und Institutslaboratorien bewährt und wurde deshalb unverändert übernommen.

2.5 Bestimmung des Kristallinitätsgrades

Amorphe und kristalline Phase eines PE unterscheiden sich u. a. in ihrer Dichte und in ihren thermischen Eigenschaften. Darauf beruhen zwei einfache, gebräuchliche Verfahren zur Bestimmung der Größe des kristallinen und amorphen Anteils.

Die Kristallinität des Polyethylens ist seiner Dichte praktisch proportional. Es war deshalb naheliegend, unter Verwendung der Ergebnisse der Dichtemessung die Kristallinität des Versuchsmaterials zu berechnen.

Dafür gilt

$$\frac{1}{\rho} = \alpha v_C + (1 - \alpha) v_A \quad (1)$$

mit ρ - Dichte der Probe

α - kristalliner Anteil

v_C - spez. Volumen des kristallinen Anteils

v_A - spez. Volumen des amorphen Anteils

Für v_C und v_A kann nach Fischer und Hinrichsen [29] mit $v_C = 1,001 \text{ cm}^3/\text{g}$ und $v_A = 1,168 \text{ cm}^3/\text{g}$ gerechnet werden.

Zu Vergleichszwecken wurde zusätzlich die Kristallinität aus der Schmelzwärme bestimmt. Für diese Messungen wurde eine Differential-Thermo-Analysenanlage vom Typ "Mettler, TA 2000" eingesetzt. Die Proben wurden unbeanspruchten Rohren entnommen und von Hand zerkleinert. Die Einwaage betrug 3 bis 4 mg. Die Proben wurden für den Versuch in Aluminium-Tiegeln eingeschweißt.

Die Proben wurden bei dem Versuch von 50 °C mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5 K/min auf 150 °C aufgeheizt. In einem Diagramm wurde die von der Probe aufgenommene Wärmemenge über der Probentemperatur aufgezeichnet. Für die Auswer-

tung wurde die zwischen 90 °C und 145 °C gelegene Peakfläche berücksichtigt.

Der Kristallinitätsgrad wurde berechnet aus

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_{\infty}} \cdot 100 \% \quad (2)$$

mit ΔH = Schmelzenthalpie der Probe

ΔH_{∞} = Schmelzenthalpie einer völlig kristallinen Probe.

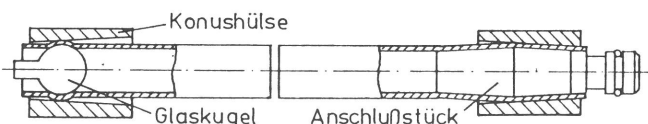
Der Wert für die Schmelzenthalpie eines völlig kristallinen PE wurde zu 70 mcal/mg ($\approx 0,293$ J/mg) aus [29] entnommen.

2.6 Zeitstand-Innendruckversuch

Dieser Versuch wurde an 1, 3, 5, 8, 12 und 16 mal verarbeitetem Versuchsmaterial "A" und an 1, 3, 5, 8, 12 und 15 mal verarbeitetem Versuchsmaterial "B" bei einer Prüftemperatur von 80 °C durchgeführt. Aus jeder Verarbeitungsstufe wurden Rohre mit mindestens 3 Belastungsstufen (Vergleichsspannungen) beaufschlagt; bei einigen Versuchsreihen wurde zur Absicherung der Versuchsergebnisse eine vierte bzw. vierte und fünfte Belastungsstufe angewendet. Bei jeder Belastungsstufe wurden gleichzeitig 5 Probekörper aus jeder Verarbeitungsstufe eingesetzt, so daß für jede Zeitstandkurve mindestens 15 und höchstens 25 Probekörper geprüft wurden.

Nach Abschluß dieser umfassenden Zeitstandversuche bei 80 °C Prüftemperatur wurden ergänzende Versuche bei 60 °C und 100 °C Prüftemperatur durchgeführt. Der Umfang des noch verfügbaren Versuchsmaterials war ausschlaggebend dafür, diese Ergänzungsversuche an Rohren aus der 12. und 16. Verarbeitungsstufe von Versuchsmaterial "A" und an Rohren aus der 8. und 12. Verarbeitungsstufe von Versuchsmaterial "B" durchzuführen. Für diese Versuchsreihen wurden mindestens 5 Belastungsstufen angewendet, bei denen, wie zuvor, jeweils 5 Probekörper eingesetzt wurden.

Für den Versuch wurden die Rohre an einem Ende mit einer Glaskugel und am anderen Ende mit einem doppelt konischen Anschlußstück aus Edelstahl verschlossen. Zur Fixierung der Verschlüsse wurde über jedes Ende der Proben eine konische Hülse aus Edelstahl gepreßt.



Üblicherweise werden Zeitstand-Innendruckversuche an Rohren in einem Wasserbad, das zur gleichmäßigen Temperierung aller Proben dient, durchgeführt; die Rohre sind dann ebenfalls mit Wasser

gefüllt. Die im Rahmen der Normung für Kunststoffrohre in sehr großer Zahl durchgeführten Zeitstandversuche wurden weit überwiegend unter diesen Umgebungsbedingungen durchgeführt.

Bei der Darstellung der Ergebnisse aus Versuchen unter diesen Bedingungen, die im folgenden stets als übliche Versuchsbedingungen bezeichnet werden, im Zeitstanddiagramm $\lg v = f(\lg t)$ erhält man charakteristische, abgeknickte Zeitstandkurven, d. h. Kurvenzüge aus 2 Geraden unterschiedlicher Steigung. Für den Bereich hoher Beanspruchung und dementsprechend kurzer Standzeit haben die Zeitstandkurven einen flachen Verlauf, für den Bereich kleiner Beanspruchung und entsprechend langer Standzeit einen steilen Verlauf. Der Übergang zwischen beiden Kurvenästen ist fließend; zu vergleichenden Betrachtungen oder Berechnungen kann durch Verlängern der beiden zusammengehörigen Kurvenäste bis zum Schnitt natürlich ein Knickpunkt der Zeitstandkurve konstruiert werden. Dieser Knickpunkt ist exakt kein Punkt der Zeitstandkurve, sondern ein Extrapolationsergebnis.

Den unter üblichen Versuchsbedingungen ermittelten Kurvenästen entsprechen erfahrungsgemäß unterschiedliche Bruchformen. Versuche im Bereich des flachen Astes führen zu Verformungsbrüchen, Versuche im Bereich des steilen Astes zu spröden Brüchen. Die Bilder 1 und 2 zeigen zwei typische Beispiele dieser Bruchformen.

Um die Versuchszeiten abzukürzen, ohne Prüfdruck und Prüftemperatur zu erhöhen, wurden die Zeitstand-Innendruckversuche im Rahmen dieser Arbeit unter anderen als den zuvor beschriebenen Umgebungsbedingungen durchgeführt. Die Rohre wurden mit 5 %iger wässriger Netzmittellösung (Nekamil W extra¹⁾) gefüllt und einzeln in jeweils einen mit gleicher Netzmittellösung gefüllten Metallbecher eingesetzt. Vorversuche ergaben, daß unter diesen Bedingungen etwa um den Faktor 10 kürzere Standzeiten erreicht werden als bei Versuchen mit reinem Wasser innerhalb und außerhalb der Rohre.

Zur Temperierung auf Prüftemperatur wurden die Metallbecher mit den Rohrproben in Bohrungen eines beheizbaren Graphitblockes eingesetzt. Die Rohre tauchten mit 23 cm ihrer Länge in die Metallbecher ein; nur dieser Teil ihrer Länge wurde also auf Prüftemperatur gehalten. Nur Brüche, die in diesem Abschnitt auftraten, wurden gewertet.

Über ihr Anschlußstück wurden die Rohre mit einer Druckluftleitung verbunden; sie wurden gruppenweise entsprechend der vorgesehenen Belastungs-

1) Handelsname der BASF, Ludwigshafen

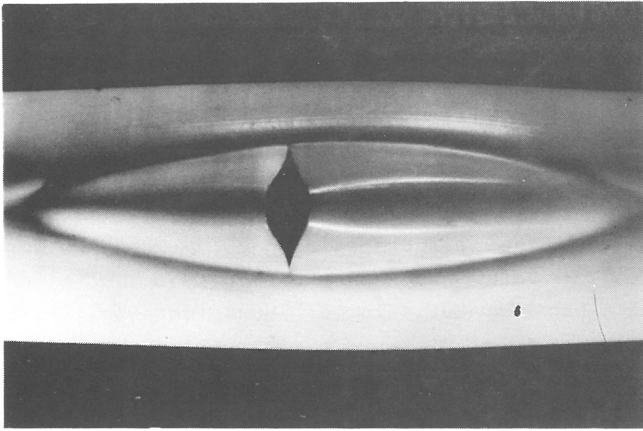


Bild 1
Ansicht eines Verformungsbruches (flacher Kurvenast)

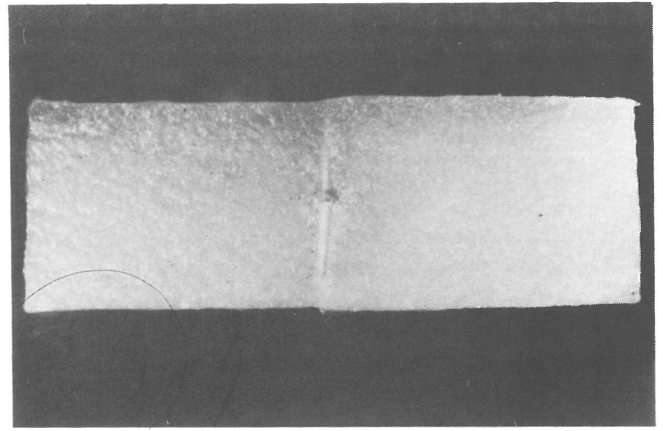


Bild 2
Ansicht eines verformungslosen Bruches (steiler Kurvenast)

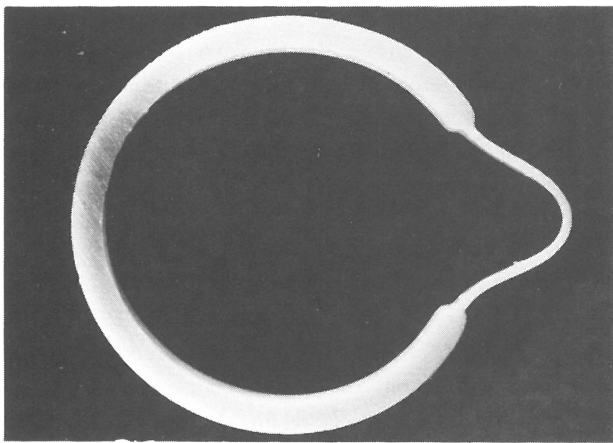


Bild 1 a
Querschnitt durch ein Rohr mit einem Verformungsbruch

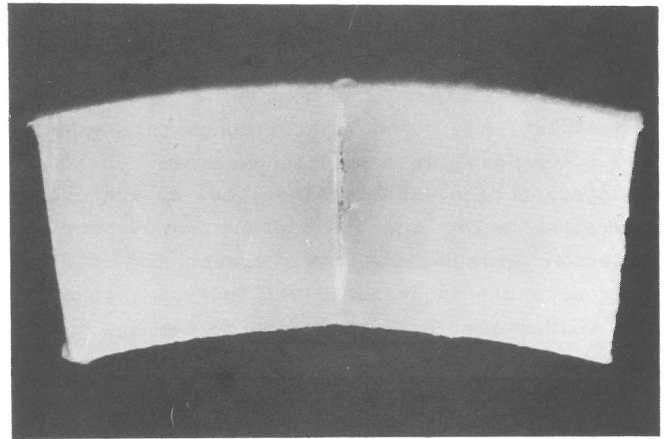


Bild 2 a
Querschnitt durch eine Rohrwand mit einem verformungslosen Bruch

stufe mit gleichem innerem Überdruck beaufschlagt. Dabei wurde der Druck so eingestellt, daß die durch ihn in der Rohrwand wirksame Vergleichsspannung zwischen 1 und 5 N/mm² lag. Die vom Beginn der Belastung bis zum Bruch jeder Probe vergangene Belastungsdauer wurde festgestellt.

Bei innendruckbeanspruchten dünnwandigen Rohren wird die Spannung als konstant über dem Wandquerschnitt des Rohres angesehen; als Grenze dieser vereinfachten Betrachtungsweise gilt das Durchmesser Verhältnis $\frac{d_a}{d_i} = 1,2$.

Unter der Voraussetzung, daß dieser Grenzwert nicht überschritten wird, gilt für die mittleren Spannungen im Rohrquerschnitt:

$$\text{Tangentialspannung } \sigma_t = \frac{p \cdot d_i}{2s} \quad (3)$$

$$\text{Axialspannung } \sigma_a = \frac{p \cdot d_i}{4s} \quad (4)$$

$$\left(\text{exakt } \sigma_a = \frac{p \cdot d_i^2}{4s d_m} = \frac{p \cdot d_i^2}{4s (d_i + s)} \right)$$

$$\text{Radialspannung } \sigma_r = -\frac{p}{2} \quad (5)$$

Bei der Auswertung von Zeitstand-Innendruckversuchen wird einheitlich im deutschen Regelwerk [30-33] die Vergleichsspannung σ_v , wie sie sich aus der Anwendung der Schubspannungshypothese für dünne Rohre ergibt, zugrunde gelegt.

$$\sigma_v = \sigma_{\max} - \sigma_{\min} = \sigma_t - \sigma_r \quad (6)$$

$$\sigma_v = \frac{p \cdot d_i}{2 \cdot s} + \frac{p}{2} = \frac{p}{2} \left(\frac{d_i}{s} + 1 \right) = \frac{p}{2} \frac{(d_i + s)}{s}$$

$$\sigma_v = \frac{p \cdot d_m}{2 \cdot s} = \frac{p \cdot (d_a - s)}{2 \cdot s} \quad (7)$$

In der deutschen Normung wird diese Formel allgemein angewendet, auch dann, wenn das Durchmesser Verhältnis $\frac{d_a}{d_i}$ den Wert 1,2 überschreitet.

2.7 Zugversuch

Der Zugversuch wird in Anlehnung an DIN 53 455 [34], jedoch mit Rohren 12 x 1 als Probekörper, im Normalklima 23/50 DIN 50 014 auf einer Instron-Universal-Prüfmaschine Modell TT-CM

durchgeführt. Für den Versuch wurden Spannvorrichtungen aus V2A angefertigt. Ein Dorn von \varnothing 10 mm und 55 mm Länge, mit zwei gegenläufigen Einstichen unter 2,5 mm Steigung, diente zur Aufnahme der Probekörper. Mit zwei Spannbacken von 55 mm Länge wurden die Probekörper radial gegen den Dorn gepreßt. Die Einspannlänge betrug 100 mm, die Abzugsgeschwindigkeit 100 mm/min. Die Dehnung wurde aus der Änderung des Klemmenabstandes bestimmt. Aus jeder zweiten Verarbeitungsstufe der beiden Polyethylene wurden jeweils 6 Probekörper geprüft.

Aufgrund der Abweichung von den genormten Versuchsbedingungen in Bezug auf die Probekörperform können die Versuchsergebnisse nicht ohne weiteres mit Ergebnissen anderer Zugversuche außerhalb dieser Untersuchungen verglichen werden. Diese Einschränkung ist aber von untergeordneter Bedeutung, da hier der Vergleich der Ergebnisse innerhalb dieser Untersuchung und die einheitliche Probekörperherstellung im Vordergrund stehen.

2.8 Bestimmung des Schmelzindex

Der Schmelzindex wurde nach DIN 53 735 [35] bei einer Schmelztemperatur von 190 °C und einer Stempelkraft von 98,1 N (10 kp) als MFI 190/10 bestimmt. Als Versuchsmaterial wurden von Hand zerkleinerte Rohrabschnitte mit nicht mehr als 5 mm Kantenlänge verwendet. Die Abschnitte wurden unbeanspruchten Rohren entnommen. Als Prüfgerät diente ein "Kapillar-Plastometer Zwick, Typ 4104", an dem die austretenden Schmelzestränge automatisch abgestochen wurden.

2.9 Strukturuntersuchung

2.9.1 Untersuchung mit dem Lichtmikroskop

Die Untersuchungen wurden an einem "Zeiss-Photomikroskop" mit polarisiertem Licht im Durchlichtverfahren durchgeführt. Die erforderlichen Dünnschnitte wurden mit einem "Leitz-Grundschlittenmikrotom Typ 1300" angefertigt.

Aus etwa 15 mm langen Abschnitten unbeanspruchter Rohre 12 x 1 wurden durch Schnitte parallel zur Rohrachse etwa 5 mm breite Streifen entnommen und in Epofix-Gießharz eingebettet. Von diesen Probekörpern wurden Schnitte senkrecht zur Rohrachse mit einer Dicke von 5 bis 20 μ m angefertigt. Die Dünnschnitte wurden mit Tesafilm abgenommen und auf Objektträger aufgebracht.

2.9.2 Untersuchung mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)

Für die Untersuchungen stand ein "Stereoscan 180" der Fa. Cambridge Instruments zur Verfügung. Alle Proben wurden vor der Untersuchung mit Gold besputtert; die Schichtdicke betrug etwa 50 nm. Die Probentemperatur wurde während des Besputterns auf Werte unterhalb von 40 °C begrenzt.

Den unterschiedlichen Versuchszielen entsprechend wurden Proben sowohl aus unbeanspruchten Rohren als auch aus Rohren nach dem Zeitstand-Innendruckversuch entnommen. Zur Untersuchung von Bruchflächen nach dem Zeitstand-Innendruckversuch wurde gebrochenen Rohren ein Wandausschnitt entnommen, der den Riß vollständig enthielt. Der Wandausschnitt wurde durch Zugbeanspruchung in der Ebene des Zeitstandbruches vollständig getrennt, so daß die Bruchflächen des Zeitstandbruches der Betrachtung zugänglich wurden (Bild 3). Beide Teile eines jeden Wandausschnittes wurden nebeneinander auf einen Probenträger geklebt.

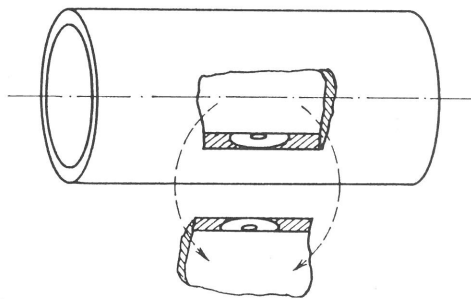


Bild 3
Bruchflächen eines Zeitstandbruches in einem Rohr

Zur Untersuchung der Struktur auf den Rohroberflächen wurden Proben sowohl aus unbeanspruchten als auch aus durch Innendruck beanspruchten Rohren entnommen. Ein Teil der Proben wurde ohne weitere Vorbehandlung mit der Rohrrinnen- oder Rohraußenseite auf Probenträger geklebt; Parallelproben wurden in n-Heptan von 70 °C geätzt und dann auf Probenträger geklebt.

Zu Vergleichszwecken mit den lichtmikroskopischen Untersuchungen wurden Proben, wie unter 2.9.1 beschrieben, unbeanspruchten Rohren entnommen und in Gießharz eingebettet. Der überstehende Proben teil wurde im Grundschlittenmikrotom durch Schnitte senkrecht zur Rohrachse geglättet. Anschließend wurden die Proben in n-Heptan bei 70 °C geätzt und dann auf Probenträger geklebt.

3 Versuchsergebnisse

3.1 Molekülmassenverteilung

Die Ergebnisse der GPC-Messungen sind in den Bildern 4 und 5 und in Tabelle 4 wiedergegeben. In den Bildern ist nur eine Auswahl von 3 bzw. 4 Verteilungskurven dargestellt, da die Unterschiede zwischen einzelnen Verarbeitungsstufen nur klein sind und demzufolge durch eine größere Zahl von Verteilungskurven keine zusätzlichen Informa-

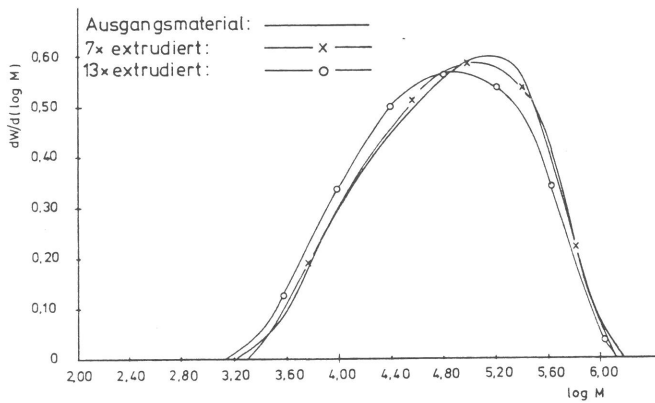


Bild 4 Molekülmassen-Verteilung in Versuchsmaterial "A"

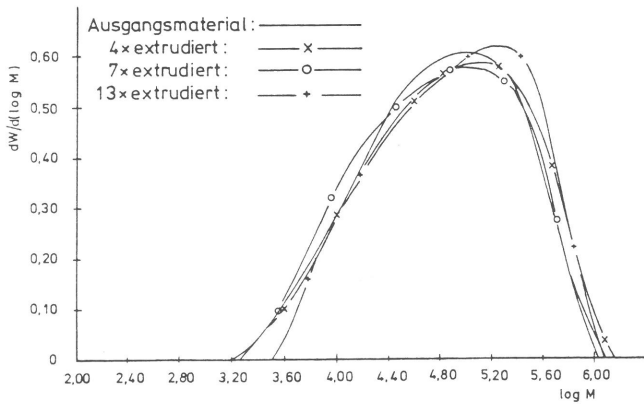


Bild 5 Molekülmassen-Verteilung in Versuchsmaterial "B"

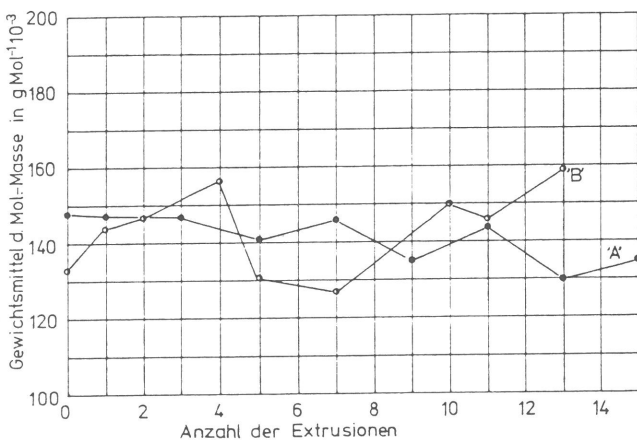


Bild 6 Gewichtsmittel der Molekülmasse in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

Tabelle 4

Gewichtsmittel der Molekülmasse in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

Anzahl der Extrusionen	Gewichtsmittel der Molekülmasse $M_w \cdot 10^{-3}$ in g/Mol	
	Versuchsmaterial "A"	Versuchsmaterial "B"
0	148	133
1	147	144
2	-	147
3	147	-
4	-	157
5	141	131
7	146	127
9	135	-
10	-	150
11	144	146
13	130	159
15	135	-

tionen gewonnen werden können. Die Molekülmassenverteilung beider Versuchsmaterialien ist ähnlich; mit steigender Zahl von Wiederverarbeitungen ist keine gravierende Änderung der Molekülmassenverteilung verbunden. Es zeigt sich aber auch ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Versuchsmaterialien: mehrfache Verarbeitung führt zu einer Verschiebung des Verteilungsmaximums zu kleineren Molekülmassen beim Versuchsmaterial "A" und zu größeren Molekülmassen beim Versuchsmaterial "B". Entsprechend nimmt das Gewichtsmittel der Molekülmasse, berechnet nach Yau und Fleming [36], (Tabelle 4 und Bild 6) bei Versuchsmaterial "A" mit der Zahl der Wiederverarbeitungen ab und beim Versuchsmaterial "B" zu.

3.2 Dichte

In Bild 7 sind die Ergebnisse der Dichtemessung als Mittelwerte mit zugehöriger Spannweite zu je-

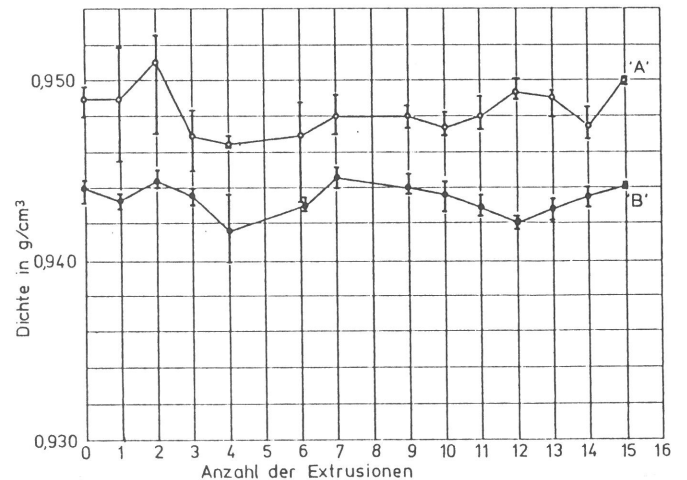


Bild 7 Dichte der Polyethylene in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

der Verarbeitungsstufe dargestellt. Die Mittelwerte wurden in der Regel aus jeweils 5 Meßwerten berechnet; Einzelwerte, die erkennbar fehlerhaft waren, - z. B. infolge von Lufteinschlüssen in der Probe - wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Aus der Darstellung in Bild 7 wird deutlich, daß die Dichte des Versuchsmaterials praktisch unabhängig von der Anzahl der Extrusionen ist. Die Schwankungen der Versuchsergebnisse dürften hauptsächlich auf die Probenherstellung zurückgehen.

3.3 Kristallinitätsgrad

Die aus der Dichte und aus stichprobenweisen Schmelzwärmemessungen errechneten Werte des kristallinen Anteils α sind in Tabelle 5 wiedergegeben und in den Bildern 8 und 9 dargestellt. Für

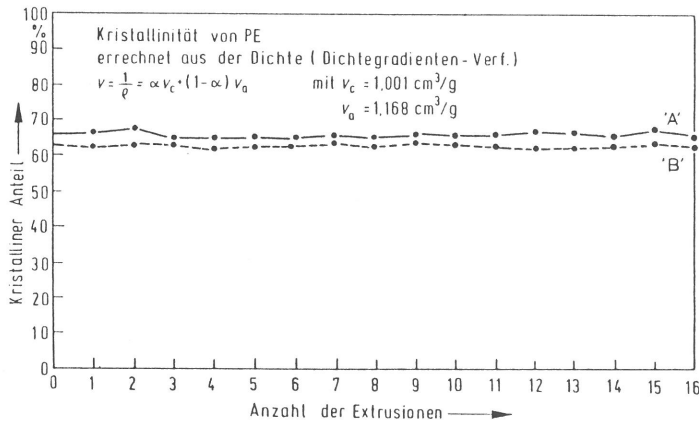


Bild 8
Kristallinität in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

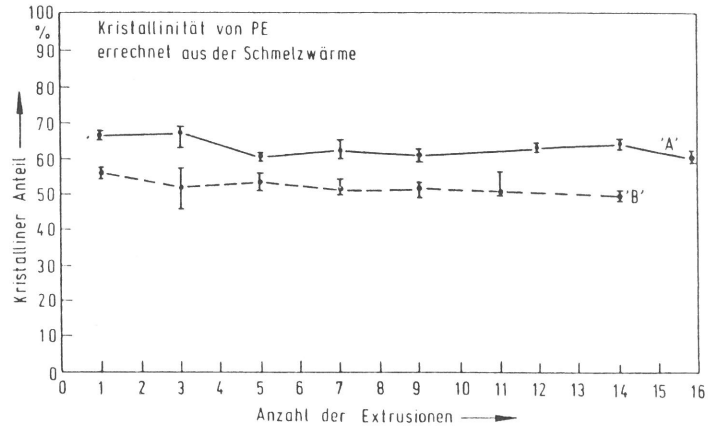


Bild 9
Kristallinität in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

die Berechnung von α aus der Schmelzwärme wurden jeweils die Ergebnisse von 3 Einzelmessungen verwendet.

Beim Versuchsmaterial "A" ist die Übereinstimmung der nach beiden Verfahren ermittelten Werte des Kristallinitätsgrades sehr gut, beim Versuchsmaterial "B" differieren beide Wertereihen um 9 bis 14 %. Aus beiden Versuchsreihen ergibt sich dieselbe Tendenz: der Kristallinitätsgrad ist praktisch unabhängig von der Zahl der Extrusionen.

3.4 Zeitstandfestigkeit

Die Ergebnisse der Zeitstand-Innendruckversuche sind in den Tabellen 6 und 7 getrennt für Versuchsmaterial "A" und "B" wiedergegeben. Die unterschiedlichen Werte der Vergleichsspannung σ_V bei gleichem Innendruck gehen auf Schwankungen der Rohrabmessungen (d, s) zurück.

Anzahl der Extrusionen	Kristalliner Anteil α in %			
	Versuchsmaterial "A"		Versuchsmaterial "B"	
	aus der Dichte	aus der Schmelzwärme	aus der Dichte	aus der Schmelzwärme
0	68,2	-	64,9	-
1	68,7	66,4	64,7	55,7
2	69,6	-	65,3	-
3	67,2	66,4	64,9	52,2
4	66,8	-	63,5	-
5	67,4	60,8	64,4	54,2
6	57,0	-	64,5	-
7	67,7	62,6	65,5	52,2
8	67,2	-	64,2	-
9	67,8	61,2	65,1	52,1
10	67,4	-	64,8	-
11	67,8	-	64,3	53,1
12	68,6	63,6	63,7	-
13	68,3	-	64,3	-
14	67,4	64,5	64,8	50,6
15	69,0	-	65,1	-
16	67,4	60,9	64,4	-

Tabelle 5
Kristalliner Anteil α in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

Tabelle 6

Zeitstand-Innendruckversuche an Röhren 12 x 1, Versuchsmaterial "A",
 Prüftemperatur 80 °C. Vergleichsspannung σ_v und Standzeit t

1 mal extrudiert		3 mal extrudiert		5 mal extrudiert	
σ_v	t	σ_v	t	σ_v	t
N/mm ²	h	N/mm ²	h	N/mm ²	h
1,66	8.277	1,7	6.360	1,48	3.696
1,77	7.980	1,66	6.219	1,48	3.885
1,93	6.464	1,7	6.043	1,47	4.146
1,7	7.644	1,66	5.907	1,53	2.949
1,64	4.059	1,64	5.554	1,48	3.740
2,7	2.163	2,69	1.080	2,44	2.195
2,64	1.218	2,72	917	2,38	2.053
2,8	1.204	4,21	41,2	2,43	958
2,6	1.501	4,11	36,9	2,43	912
4,06	44,4	4,06	140	2,36	2.070
4,01	77	4,11	141	3,63	120
4,01	77	4,16	58,9	3,63	72
4,06	100	3,52	356	3,63	124
4,06	100	3,56	356	3,63	79,8
5,03	6,5	3,52	394	3,63	77,6
5,02	11,9	3,48	432	2,94	203
4,99	5,4	3,48	520	2,94	655
4,98	7,4			2,97	607
				2,94	153
				2,97	334
8 mal extrudiert		12 mal extrudiert		16 mal extrudiert	
σ_v	t	σ_v	t	σ_v	t
N/mm ²	h	N/mm ²	h	N/mm ²	h
1,53	3.128	1,44	1.117	1,41	638
1,55	3.017	1,44	1.650	1,41	629
1,52	3.117	1,42	2.232	1,38	795
2,44	751	2,31	291	1,5	868
2,6	383	2,31	335	2,38	198
2,49	498	2,28	477	2,28	218
3,67	31,7	2,28	529	2,28	245
3,71	53,3	3,52	22,1	2,24	338
3,78	110	3,52	86,4	2,21	358
3,67	67	3,49	66,8	3,59	27,8
3,63	77,7	3,49	110	3,72	28
2,97	236	3,49	71,8	3,6	9,1
3,01	626	3,92	19,8	3,45	28,2
3,01	625	3,92	28,4	3,76	27,6
3,04	428	3,96	48,6	2,76	116
3,04	272	3,92	42,6	2,91	110
		3,92	19,2	3,12	118

Die graphische Auswertung der Versuchsergebnisse wurde ebenfalls getrennt für beide Versuchsmaterialien durchgeführt; ihre Ergebnisse sind in der üblichen Form des Zeitstanddiagramms

$$\lg \sigma_v = f(\lg t)$$

in den Bildern 10 und 11 wiedergegeben. Es liegt derselbe charakteristische Kurvenverlauf vor, wie er aus Versuchen mit Wasser als Füllgut und Umgebungsmedium bekannt ist.

Bei der Auswertung der vorliegenden Versuchsergebnisse wurde jeweils aus den einem Kurvenast

zugehörigen Wertepaaren σ_v und t die Regressionsgerade berechnet; sie stellt also eine Mittelwertkurve dar, während z. B. in der Normung mit Mindestkurven gearbeitet wird. Die Anwendung der Mittelwertkurven ist wegen der relativ kleinen Zahl von Meßwerten für den einzelnen Kurvenzug zweckmäßig. Für das angestrebte Ziel, die Änderung der Zeitstandfestigkeit aufgrund wiederholter Verarbeitung zu erfassen, sind die Mittelwertkurven den Mindestkurven gleichwertig. Eine Erhöhung der Zahl der Meßwerte war zudem nicht

Tabelle 7

Zeitstand-Innendruckversuche an Röhren 12 x 1, Versuchsmaterial "B",
 Prüftemperatur 80 °C. Vergleichsspannung σ_v und Standzeit t

1 mal extrudiert		3 mal extrudiert		5 mal extrudiert	
σ_v	t	σ_v	t	σ_v	t
N/mm ²	h	N/mm ²	h	N/mm ²	h
1,48	4.868	1,66	508	1,74	249
1,5	6.050	1,66	532	1,72	284
1,45	4.078	1,64	792	1,7	317
2,46	765	1,61	973	1,64	317
2,44	8,43	1,55	1.640	1,43	356
2,46	531	2,75	274	2,82	46,1
2,44	406	2,74	299	2,75	69,9
3,66	33,2	2,78	437	2,68	82,1
3,71	25	2,56	387	2,78	78,3
3,66	62,2	2,68	338	2,85	71,8
3,74	47,4	4,6	9,4	4,07	4,8
3,78	57,5	4,06	11,6	4,21	6,0
2,99	152	3,83	31,4	4,17	3,2
2,99	337	3,88	33,9	4,07	5
2,96	93	3,83	31,4	4,16	4,3
2,99	607				
2,93	215				
5,56	3,5				
5,47	5,4				
5,5	4,5				
5,5	2,4				
5,44	3,4				
8 mal extrudiert		12 mal extrudiert		165mal extrudiert	
σ_v	t	σ_v	t	σ_v	t
N/mm ²	h	N/mm ²	h	N/mm ²	h
1,39	467	1,06	504	1,41	655
		1,05	675		
1,53	225	1,09	241	1,52	626
		1,04	582		
1,5	284	1,07	1.251	1,55	556
		1,64	201		
1,57	252	1,52	320	1,7	518
		1,93	119		
1,47	216	1,68	153	1,86	493
		1,57	234		
2,59	166	1,52	236	2,36	97
		1,52	264		
3,09	93,6	2,14	141	2,67	41,4
		2,22	285		
2,53	299	2,03	163	2,26	271
		1,98	210		
2,41	146	2,0	223	2,73	50,3
		2,46	52,8		
2,44	172	2,35	75,5	2,26	113
		2,69	27,5		
3,59	28,2	2,52	23,4	2,28	70
		2,61	91		
3,75	13,9	2,54	35,4	4,56	9,3
		2,52	38,5		
4,37	8,4	2,46	152	3,88	6,6
		2,8	141		
3,88	30,3	4,07	8,6	4,27	10,6
		4,02	2,8		
3,67	27,4	3,99	7,2	4,22	7,5
		4,38	9,9		
5,21	1,5	3,38	36,9	4,12	11,1
		3,18	55		
5,32	1,8	3,22	55		
		3,6	31,1		
5,38	1,9				
6,56	1,9				
5,32	1,7				

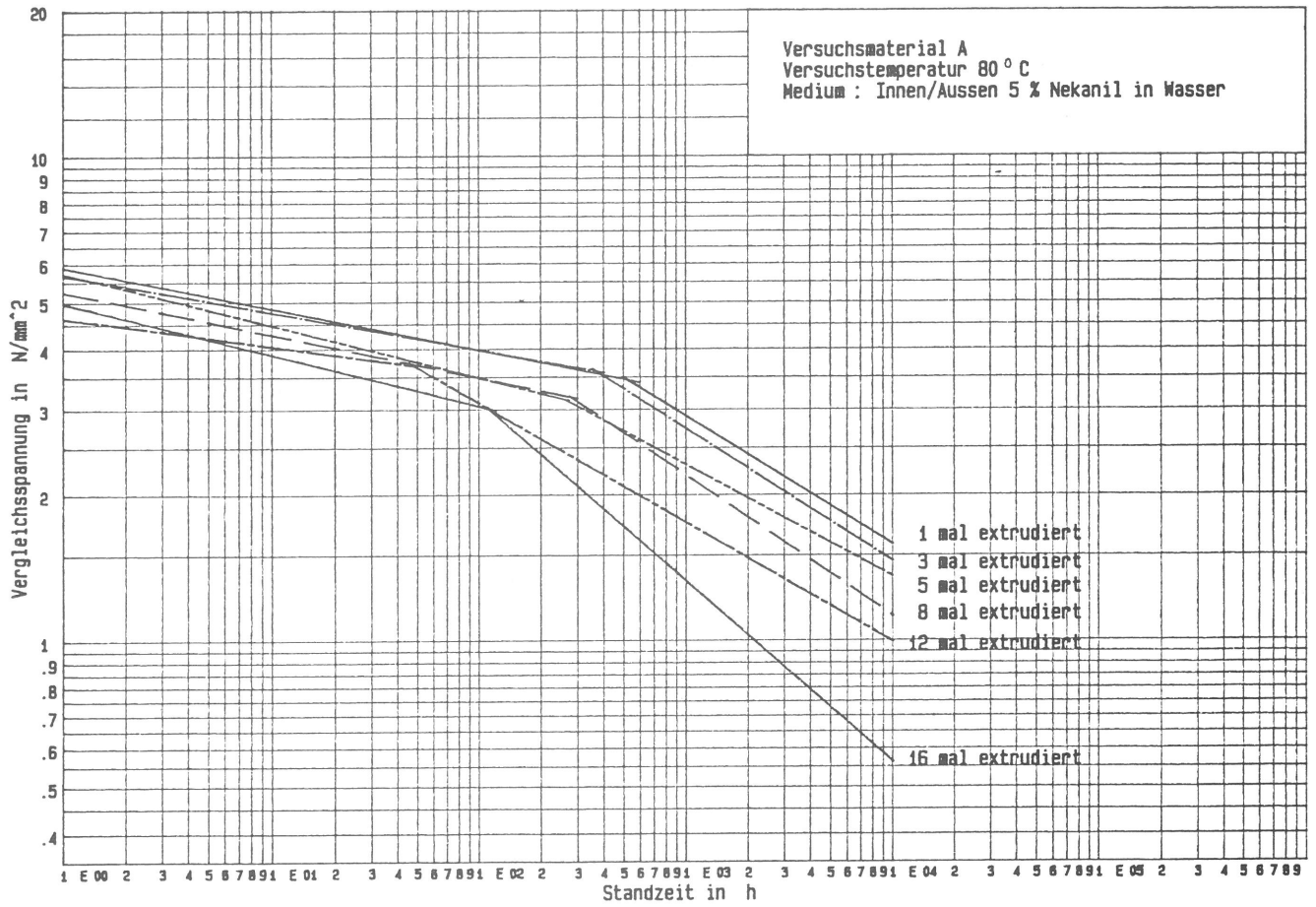


Bild 10
 Zeitstand-Innendruckversuche an Röhren 12 x 1

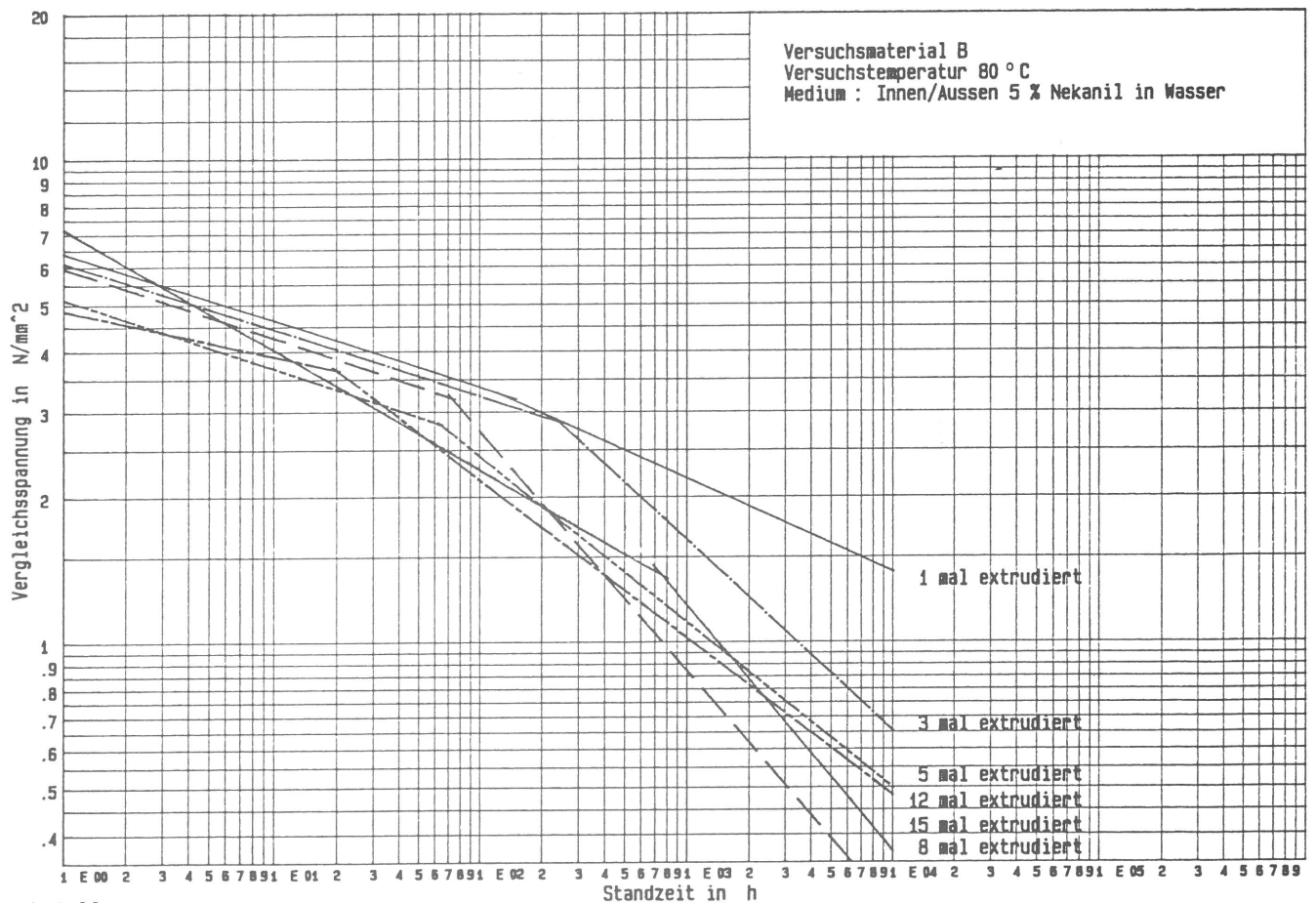


Bild 11
 Zeitstand-Innendruckversuche an Röhren 12 x 1

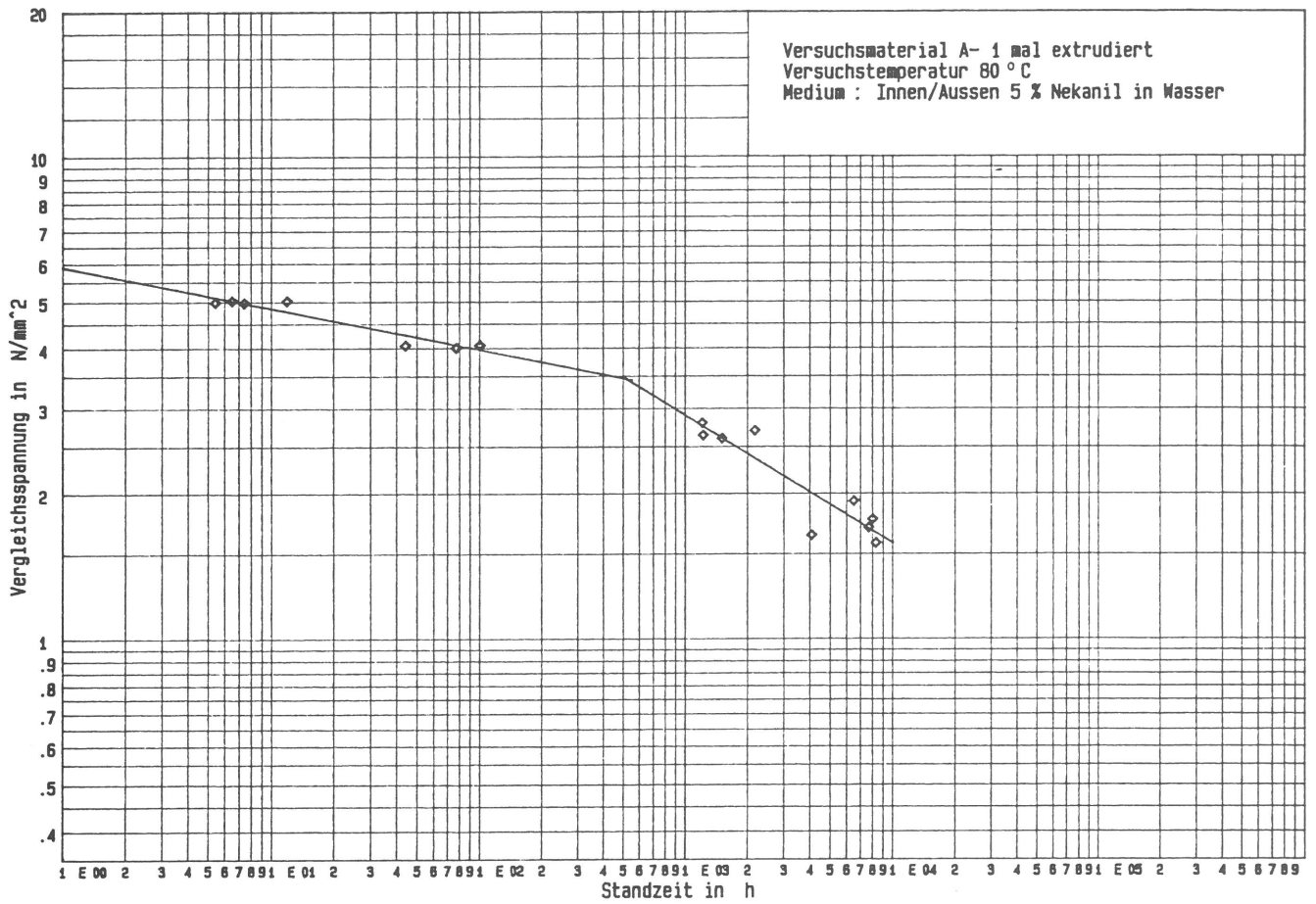


Bild 12
 Zeitstand-Innendruckversuche an Rohren 12 x 1

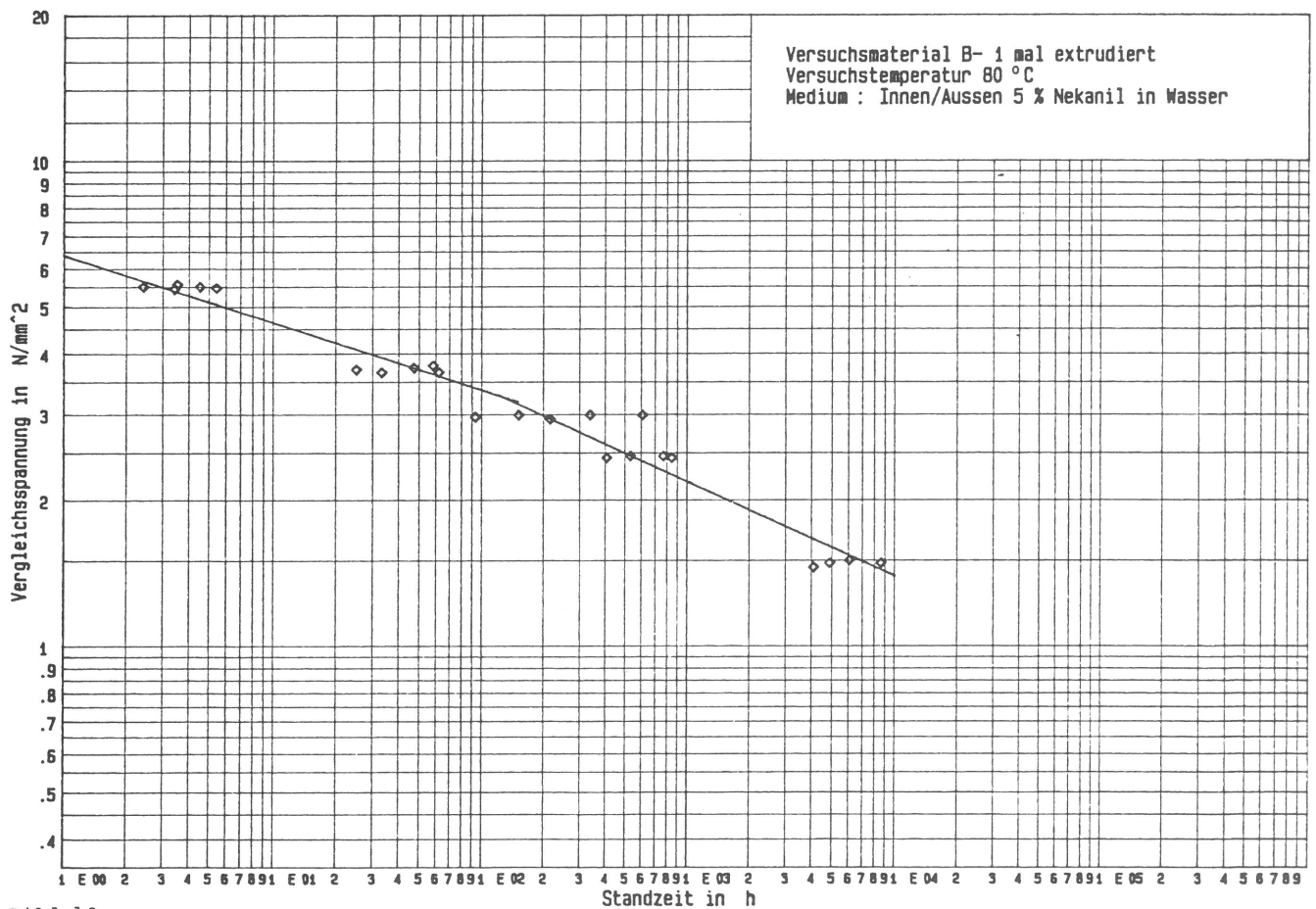


Bild 13
 Zeitstand-Innendruckversuche an Rohren 12 x 1

vertretbar, da für alle Zeitstandkurven zusammen schon ca. 450 Einzelversuche erforderlich waren und dabei längste Versuchszeiten von 2×10^4 Stunden erreicht wurden. In den Bildern 10 und 11 sind nur die Regressionsgeraden als Kurvenäste der Zeitstandkurven für das unterschiedlich oft verarbeitete Versuchsmaterial dargestellt, weil die Wiedergabe der Einzelwerte die Darstellung zu unübersichtlich gemacht hätte. Als Beispiel sind lediglich für das einmal verarbeitete Versuchsmaterial "A" und "B" alle Einzelwerte zusammen mit den Regressionsgeraden in den Bildern 12 und 13 dargestellt.

Die Bilder 10 und 11 zeigen deutlich, daß bei gleicher mechanischer Beanspruchung die Standzeit der Rohre mit steigender Anzahl der Extrusionen erheblich abnimmt. Bei einer Vergleichsspannung $\sigma_v = 2,0 \text{ N/mm}^2$ nimmt beim Versuchsmaterial "A" (Bild 10) die Standzeit von ca. 4000 h nach der ersten Extrusion auf ca. 350 h nach der 16. Extrusion ab (Bild 14). Im Prinzip liegt dieselbe Tendenz beim Versuchsmaterial "B" vor, auch wenn im Bild 11 die Zeitstandkurven für 8 mal und 15 mal extrudiertes Material sich nicht der Reihenfolge der Verarbeitungsstufen nach richtig einordnen lassen.

In den Bildern 15 bis 18 sind die Ergebnisse der ergänzenden Zeitstandversuche bei 60°C und

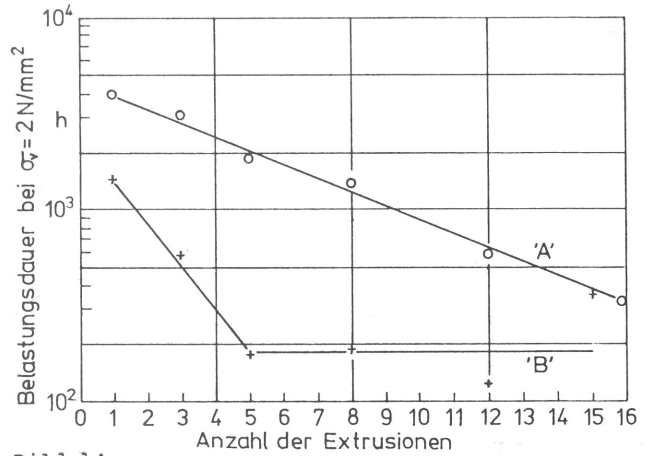


Bild 14

Belastungsdauer bei $\sigma_v = 2 \text{ N/mm}^2$ in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

100°C den Ergebnissen der Versuche bei 80°C an gleich oft verarbeitetem Versuchsmaterial gegenübergestellt. Dabei fällt auf, daß der steile Ast der für 80°C ermittelten Zeitstandkurven stärker geneigt ist als die steilen Äste der für 60°C und 100°C ermittelten Zeitstandkurven. Da die Versuchsbedingungen sonst unverändert geblieben sind, muß die Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß sich das Versuchsmaterial zwischen den Zeitstandversuchen verändert hat. Da zwischen den Versuchsreihen mit 80°C und denen mit 60°C

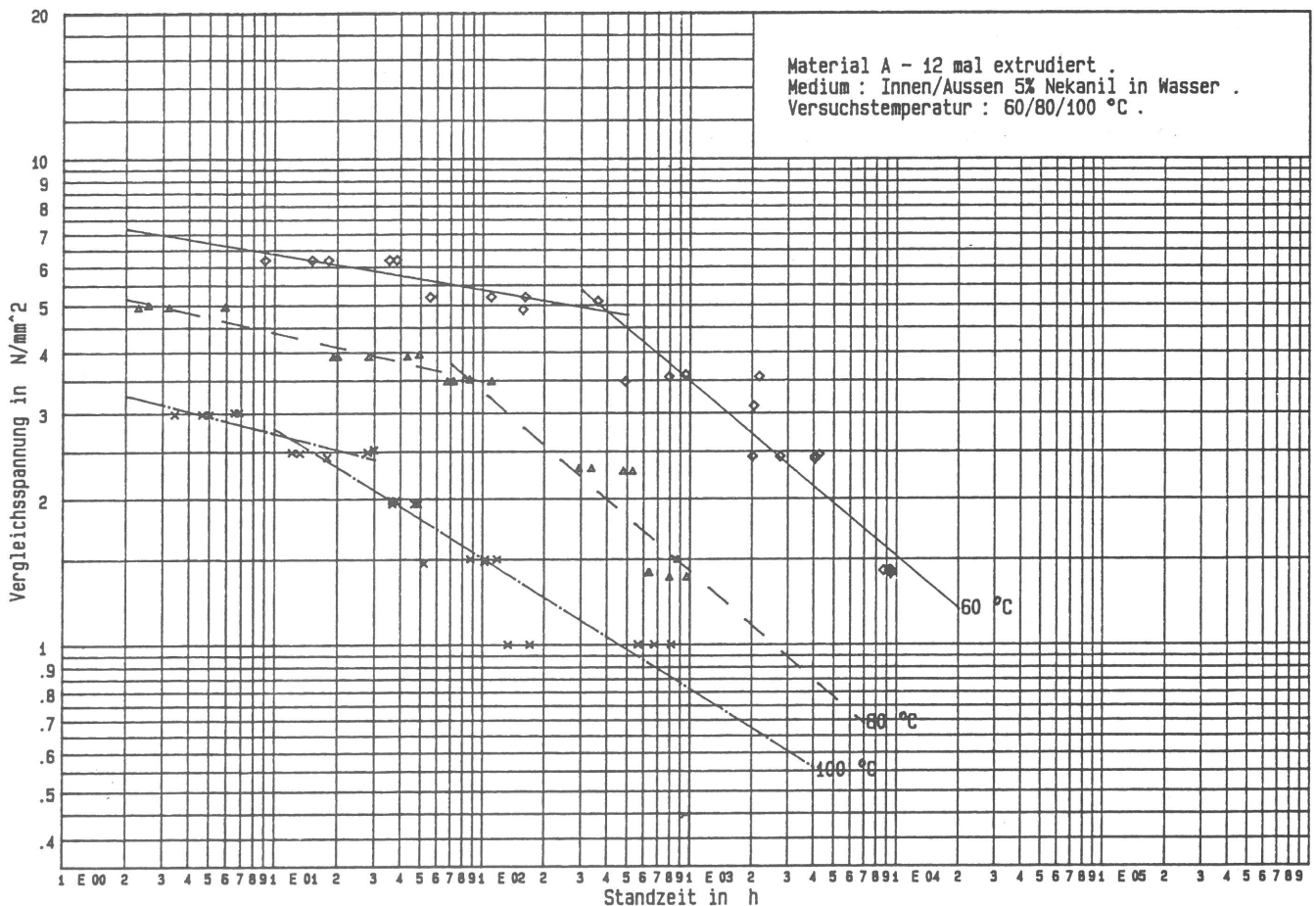


Bild 15

Zeitstand-Innendruckversuche an Rohren 12×1

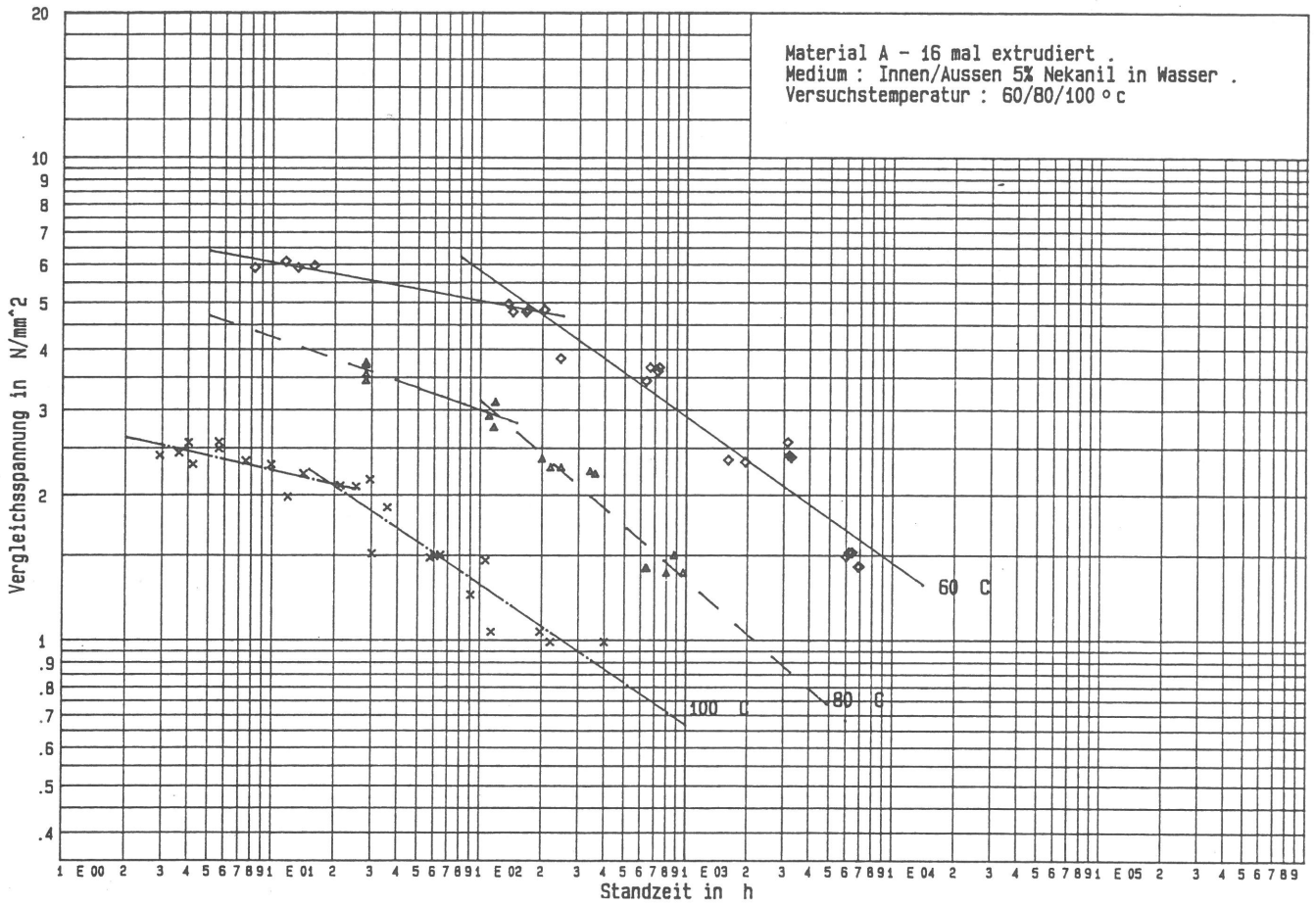


Bild 16
 Zeitstand-Innendruckversuche an Röhren 12 x 1

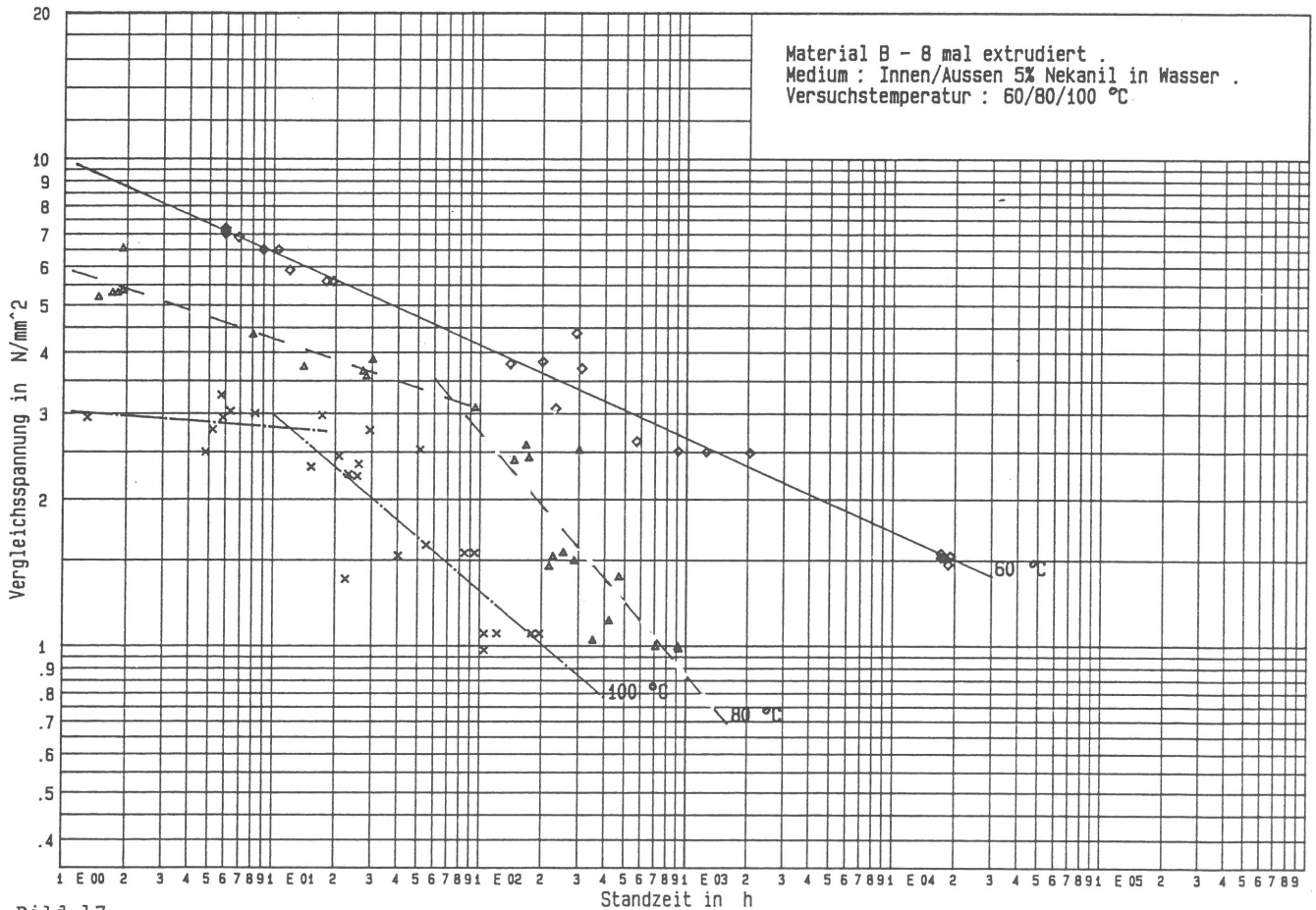


Bild 17
 Zeitstand-Innendruckversuche an Röhren 12 x 1

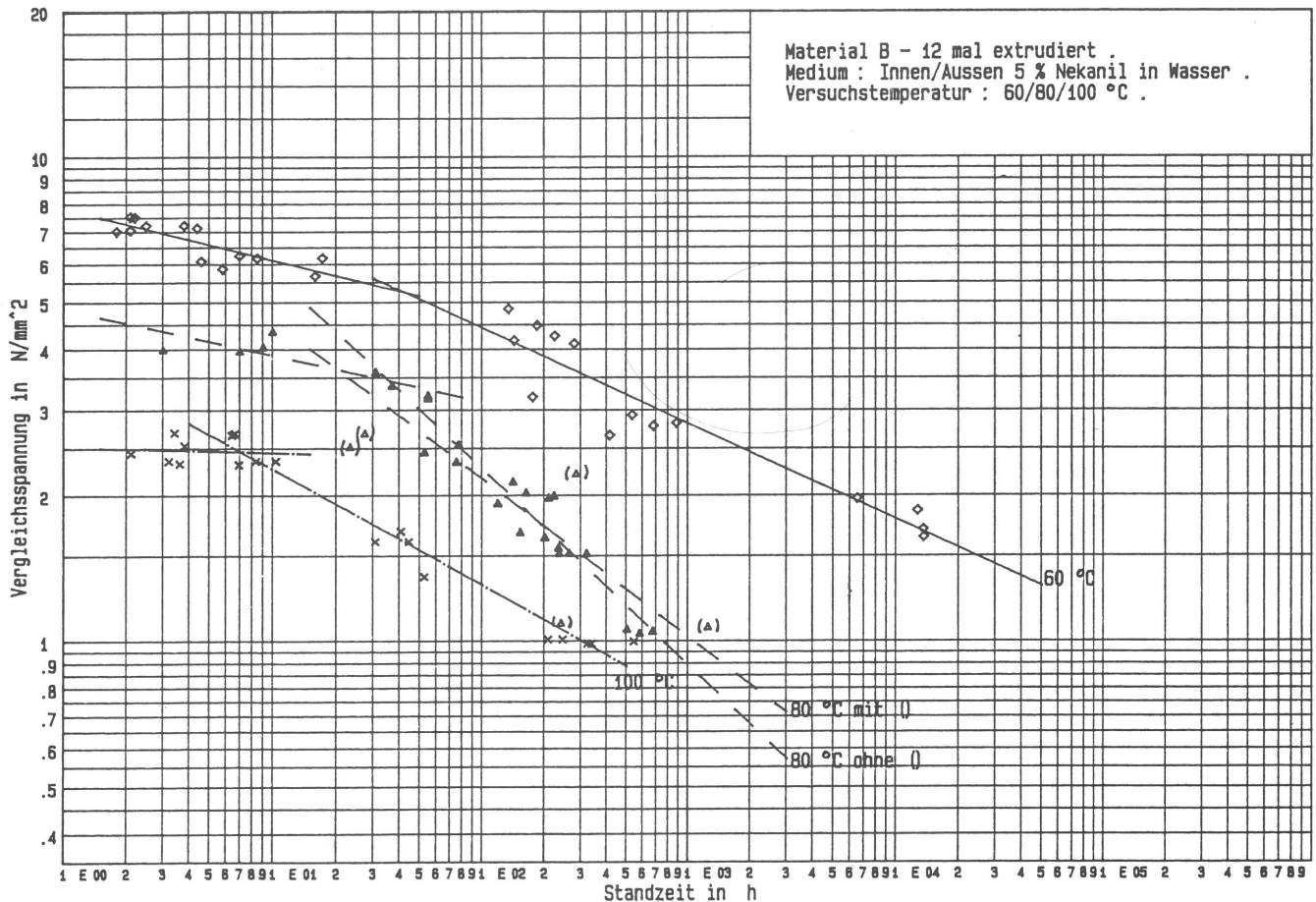


Bild 18
 Zeitstand-Innendruckversuche an Rohren 12 x 1

bzw. 100 °C ein Zeitraum von 6 Jahren liegt, in dem das zu derselben Zeit hergestellte Versuchsmaterial lichtgeschützt bei Raumtemperatur gelagert wurde, kann die Möglichkeit als wahrscheinlich angesehen werden, daß Veränderungen im Versuchsmaterial erfolgt sind, die zu einer Erhöhung der Zeitstandfestigkeit im Bereich geringer Vergleichsspannung geführt haben.

Die Lage des hier besonders interessierenden Übergangsbereiches vom flachen zum steilen Kurvenast ist aber offenbar unverändert geblieben; die Knickpunkte der Zeitstandkurven für 60 °C, 80 °C und 100 °C einer jeden Verarbeitungsstufe, jeweils als Schnittpunkt der Verlängerung von flachem und steilem Ast einer Zeitstandkurve konstruiert, liegen in guter Näherung auf einer Geraden. Bei den höheren Verarbeitungsstufen verläuft diese Verbindungslinie durch die Knickpunkte steiler als bei den niedrigeren Verarbeitungsstufen. Beim Versuchsmaterial "B" fällt außerdem auf, daß die Zeitstandkurve für 60 °C bei der 8. Verarbeitungsstufe (Bild 17) ohne Knick verläuft, bei der 12. Verarbeitungsstufe (Bild 18) aber einen Knick aufweist.

Berücksichtigt man die Analogie zwischen der Temperaturabhängigkeit der Standzeit in Zeitstand-Innendruckversuchen und der Temperaturabhängigkeit der Reaktionszeit chemischer Reaktionen,

dann können nach Franck [37] Arrheniussche Aktivierungsenergien [38] für ausgezeichnete Punkte - wie z. B. die Knickpunkte - im Zeitstanddiagramm berechnet werden. Dazu kann eine abgewandelte Form der Arrheniusgleichung, in der an Stelle der Reaktionsgeschwindigkeiten die Reaktionszeiten eingesetzt sind, angewendet werden:

$$g_t = m_t \cdot e^{\frac{q}{RT}} \quad (8)$$

Darin ist

g_t - Gleichwertzeit bis zum Erreichen eines vorbestimmten Umsatzes

m_t - Grenzzeit, eine praktisch temperaturunabhängige Reaktionszeit unter der Voraussetzung, daß alle Moleküle bis zur Reaktionsfähigkeit aktiviert sind [39]

q - Arrheniussche Aktivierungsenergie

R - allgemeine Gaskonstante

T - Versuchstemperatur in Kelvin

Als Gleichwertzeit in Zeitstanddiagrammen der vorliegenden Art (Bilder 15 bis 18) kann sinnvoll die Standzeit am Knickpunkt definiert werden, weil hier der Umschlagspunkt für eine Änderung des Bruchverhaltens aller Probekörper unter üblichen Versuchsbedingungen liegt.

Unter Beachtung der Temperaturunabhängigkeit von m_t kann aus (8) für zwei Versuchstemperaturen

eine Bestimmungsgleichung für q hergeleitet werden:

$$q = \ln \left(\frac{g_{t_1}}{g_{t_2}} \right) \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \quad (9)$$

Die Bestimmung von q ist genauso aus der sogenannten "Arrheniusauftragung"

$$\lg(gt) = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

möglich; aus der Steigung m in der erhaltenen Kurve - im Idealfall eine Gerade - ergibt sich

$$q = m \cdot 2,3 \cdot R \quad (10)$$

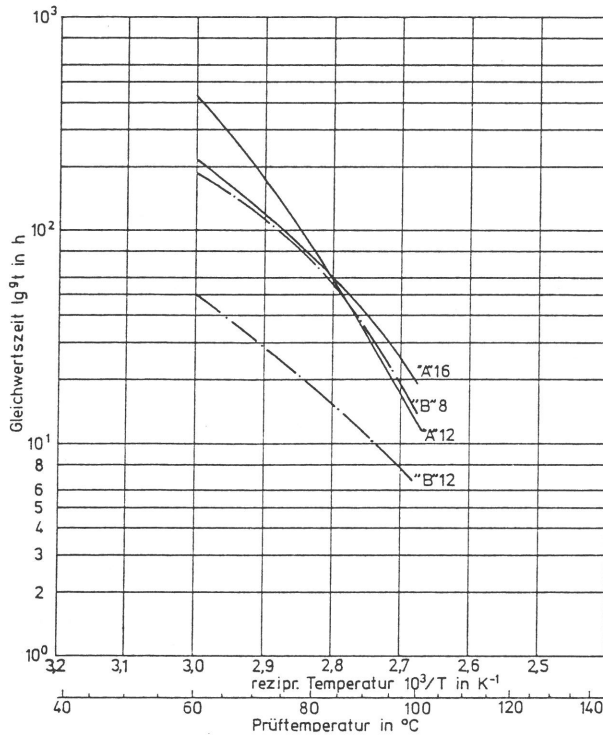


Bild 19 Gleichwertzeit in Abhängigkeit von der Prüftemperatur

In Bild 19 sind die aus den Bildern 15 bis 18 ermittelten Gleichwertzeiten für die Knickpunkte der Zeitstandkurven als Funktion der Prüftemperatur dargestellt. Die Tabelle 8 enthält die zugehörigen Werte der Aktivierungsenergie.

Tabelle 8 "Arrheniusche Aktivierungsenergie" q für mehrmals verarbeitetes PE

Temperatur stufen °C	"Arrheniusche Aktivierungsenergie" q in kJ/mol			
	Versuchsmaterial "A"		Versuchsmaterial "B"	
	12 mal extrudiert	16 mal extrudiert	8 mal extrudiert	12 mal extrudiert
60/80	79,8	51,6	(46,1)	46,6
80/100	101,6	72,2	88	59,8

Nach dem Abschluß aller Zeitstand- Innendruckversuche wurden stichprobenweise geprüfte Probekörper auf Anrisse untersucht. Dabei wurden an einer Reihe von Rohren außer dem durchgehenden Riß, der das Undichtwerden dieser Rohre bewirkt

hatte, Anrisse entdeckt; diese Anrisse hatten nur einen Teil der Wanddicke getrennt, so daß die Rohre an diesen Stellen noch dicht waren. In Proben von der 3. Verarbeitungsstufe an aufwärts wurden 1 bis 2 Anrisse in jeweils 10 bis 50 % der untersuchten Probekörper festgestellt. Eine Abhängigkeit der Anzahl dieser Anrisse von der Verarbeitungshäufigkeit besteht offenbar nicht. Derartige Anrisse wurden jedoch bei keinem Rohr aus der ersten Verarbeitungsstufe gefunden.

3.5 Festigkeitseigenschaften im Zugversuch

Die Mittelwerte für Streckspannung und Reißspannung mit den zugehörigen Dehnungen sind in den Bildern 20 und 21 in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen wiedergegeben. Die Bilder zeigen deutlich, daß offenbar keine signifikante Abhän-

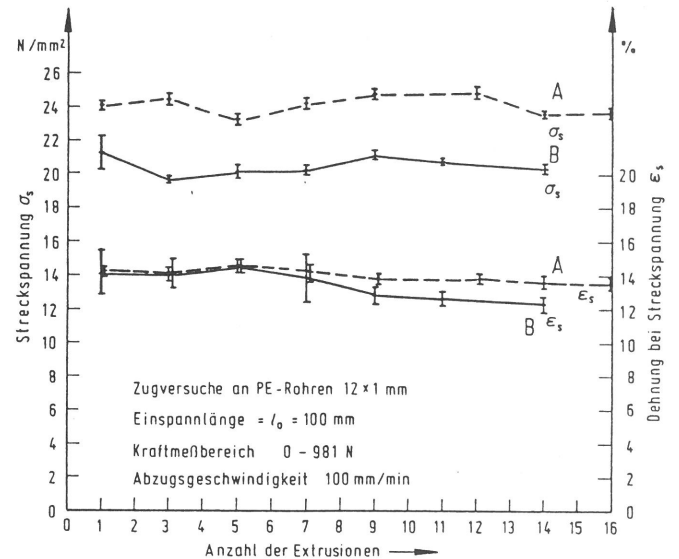


Bild 20 Streckspannung und Dehnung bei Streckspannung in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

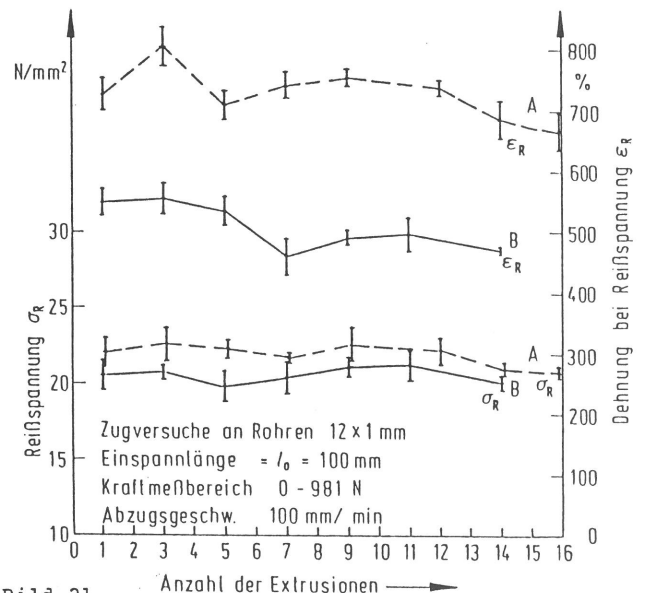


Bild 21 Reißspannung und Dehnung bei Reißspannung in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

gigkeit der Festigkeitseigenschaften bei kurzzeitiger Zugbeanspruchung von der Häufigkeit der Wiederverarbeitung besteht.

3.6 Schmelzindex

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 9 und in Bild 22 wiedergegeben. Die Darstellung zeigt deutlich, daß beide Polyethylene sich hinsichtlich ihres Schmelzindex nur bis zur 4. Extrusion annähernd gleich verhalten. Nach der 4. Extrusion steigt der Schmelzindex von Versuchsmaterial "A" an, während der Schmelzindex von Versuchsmaterial "B" annähernd gleich bleibt.

Tabelle 9

Schmelzindex MFI 190/10

Anzahl der Extrusionen	Schmelzindex MFI 190/10 in g/10 min	
	Versuchsmaterial A	Versuchsmaterial B
0	1,75	1,14
1	1,15	0,76
2	0,93	0,64
3	1,02	0,67
4	0,96	0,68
5	1,03	0,43
6	1,01	0,48
7	1,08	0,51
8	1,23	0,60
9	1,30	0,69
10	1,40	0,70
11	1,55	0,68
12	1,61	0,69
13	1,70	-
14	1,75	0,62
15	1,84	0,60
16	1,90	-

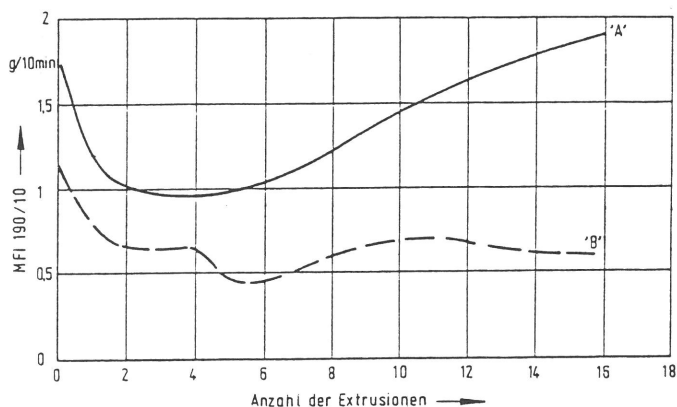


Bild 22

Schmelzindex in Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen

3.7 Strukturuntersuchung

3.7.1 Querschnitt der Rohrwand

Die Beurteilung der Kristallitverteilung und der Kristallitgröße, betrachtet über die Wanddicke, wurde an Dünnschnitten von 5 bis 20 µm Dicke, die

durch Schnitte senkrecht zur Rohrachse entnommen wurden, mit dem Lichtmikroskop durchgeführt.

Beim Versuchsmaterial "A" wurden nach der ersten Extrusion (Bilder 23 und 24) Sphärolithe von etwa 4,7 bis 5,8 µm Durchmesser gefunden. Beim 5 mal verarbeiteten Versuchsmaterial (Bild 25) liegt der Sphärolithdurchmesser nur noch zwischen etwa 1,6 und 2,5 µm; diese Maßangabe ist allerdings schon unsicher, da in den Schnitten keine vollständigen Sphärolithe mehr gefunden wurden. Aus Schnitten von 15 mal extrudiertem Versuchsmaterial "A" konnten die Sphärolithabmessungen nicht mehr ermittelt werden. Bei keiner Verarbeitungsstufe war ein Unterschied in der Sphärolithgröße zwischen Rohrinne- und Rohraußenseite feststellbar.

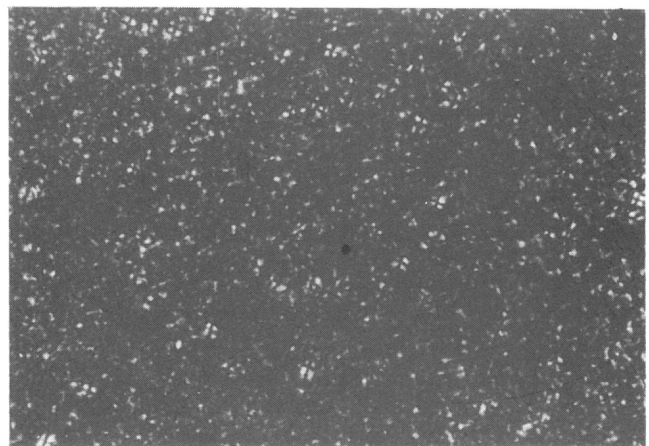


Bild 23

Kristallitverteilung nahe der Rohrinne- nach der 1. Extrusion; Versuchsmaterial "A", Schnittdicke 20 µm, Vergrößerung 640 : 1

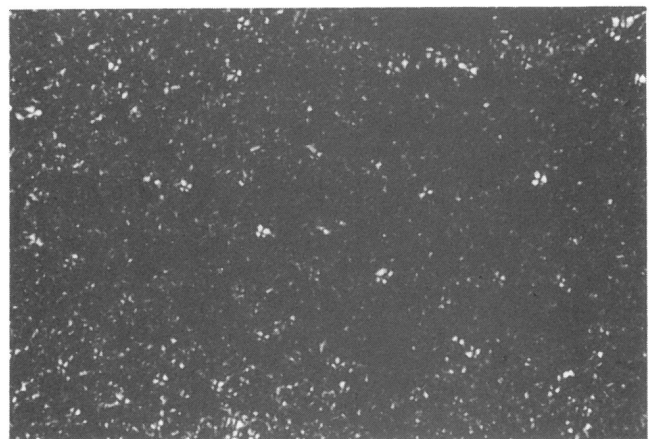


Bild 24

Kristallitverteilung nahe der Rohraußenseite nach der 1. Extrusion; Versuchsmaterial "A", Schnittdicke 20 µm, Vergrößerung 640 : 1

In Dünnschnitten von Versuchsmaterial "B" (Bilder 26 und 27) ist die kristalline Überstruktur bereits nach der ersten Extrusion so schwer zu erkennen wie beim Versuchsmaterial "A" nach der

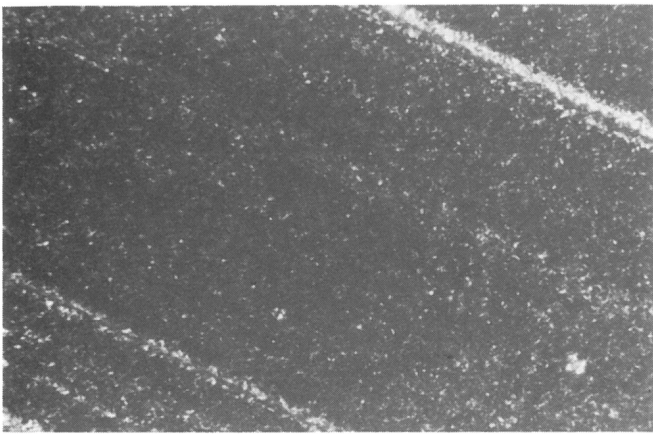


Bild 25
Kristallitverteilung in der Rohrwand nach der 5. Extrusion; Versuchsmaterial "A", Schnitt-
dicke 5 μm , Vergrößerung 640 : 1

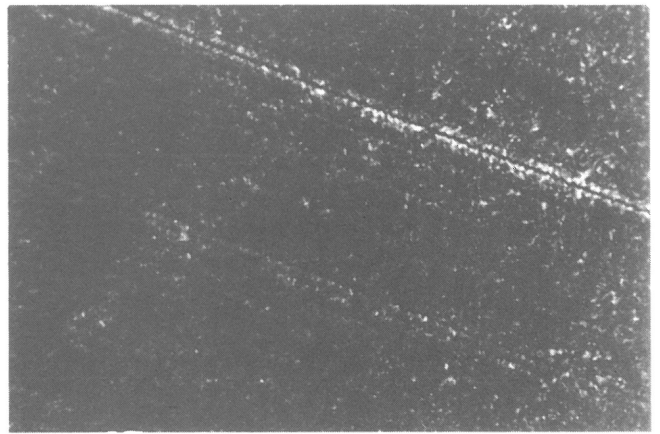


Bild 28
Kristallitverteilung in der Rohrwand nach der 5. Extrusion; Versuchsmaterial "B", Schnitt-
dicke 5 μm , Vergrößerung 640 : 1

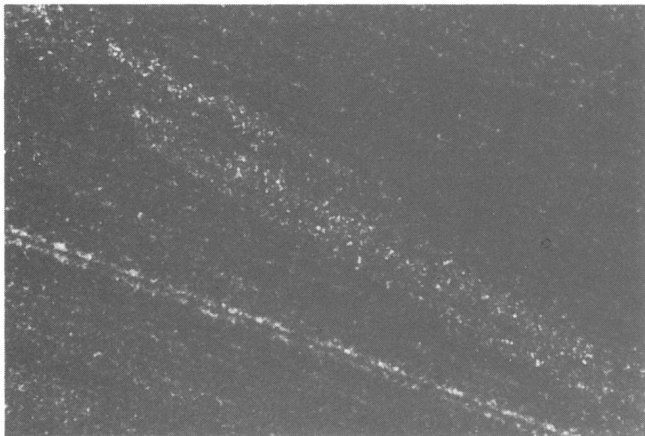


Bild 26
Kristallitverteilung nahe der Rohrinne-
seite nach der 1. Extrusion; Versuchsmaterial "B",
Schnittdicke 20 μm , Vergrößerung 640 : 1

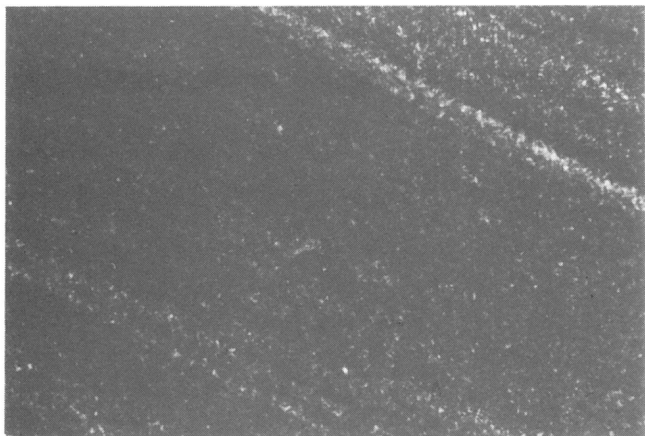


Bild 27
Kristallitverteilung nahe der Rohrau-
ßenseite nach der 1. Extrusion; Versuchsmaterial "B",
Schnittdicke 12 μm , Vergrößerung 640 : 1

fünften Extrusion. Die größten Sphärolithe haben auch hier Durchmesser von etwa 1,6 bis 2,5 μm .

Bei Schnitten von 5 mal (Bild 28) und 15 mal extrudiertem Versuchsmaterial "B" konnten die Sphä-

rolithabmessungen nicht mehr festgestellt werden. Insgesamt war auch beim Versuchsmaterial "B" kein Unterschied in der Sphärolithverteilung und Sphärolithgröße - soweit erkennbar - zwischen verschiedenen Bereichen der Rohrwand festzustellen.

3.7.2 Bruchflächen nach dem Zeitstand- Innendruckversuch

Die Bruchflächenuntersuchungen mit einem REM mußten bei der großen Zahl von Rohren, die im Zeitstand-Innendruckversuch bis zum Bruch geprüft wurden, natürlich auf eine willkürliche Auswahl von Proben begrenzt werden. Von dieser Auswahl sind im folgenden typische Beispiele wiedergegeben. Dabei werden folgende, allen Bruchflächen gemeinsame, Merkmale deutlich:

- a) Der Bruch beginnt fast immer in der Nähe der inneren Rohroberfläche, aber selten direkt an dieser Oberfläche, obwohl in einem vollkommen homogenen Werkstoff an der inneren Rohroberfläche die größte Umfangsspannung aus der Innendruckbelastung vorliegt. Der Bruch beginnt auch nur selten in der Mitte der Rohrwand oder gar in der Nähe der Rohraußenwand. Die Bilder 29, 30 und 31 zeigen Bruchflächen mit diesen unterschiedlichen Lagen des Bruchbeginns. Der Bruchbeginn ist zur Verdeutlichung umrandet.
- b) Der Bruchbeginn liegt immer im Bereich einer Inhomogenität. Dabei konnten folgende Arten von Inhomogenitäten unterschieden werden:

- I) Eng begrenzte Hohlräume, die sich von der Bruchfläche deutlich unterscheiden; die Oberfläche im Innern dieser Hohlräume ist so glatt, daß anzunehmen ist, daß sie bereits vor Beginn der mechanischen Beanspruchung, z. B. als Gasblase, vorgelegen haben. Die Bilder 30/31 und 32/33 zeigen der-

artige Hohlräume jeweils auf den sich gegenüberliegenden Bruchflächen.

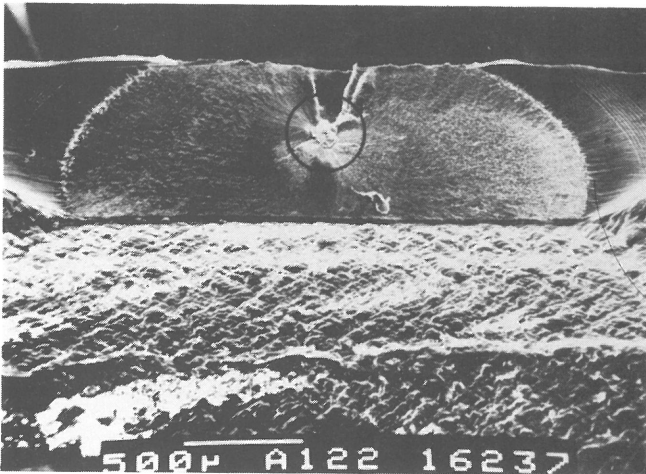


Bild 29
Bruchfläche mit Bruchanfang etwa in Wandmitte. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 12 mal extrudiert; Füllgut und Umgebungsmedium: 5 % Nekanil in Wasser, Prüftemperatur: 80 °C; Vergrößerung 40 : 1

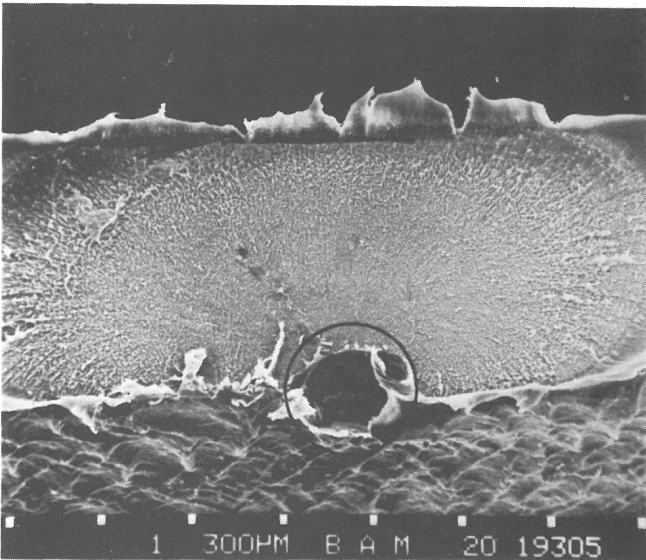


Bild 30
Bruchfläche mit Bruchanfang an der inneren Rohroberfläche. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 14 mal extrudiert; Füllgut und Umgebungsmedium: Wasser, Prüftemperatur: 80 °C; Vergrößerung: 50 : 1

II) Eng begrenzte Hohlräume, die sich von der Bruchfläche nur wenig unterscheiden; die Oberfläche im Innern dieser Hohlräume ist bedeckt mit fibrillenartigem Material, so als habe sich dieser Hohlraum erst unter der Einwirkung der mechanischen Beanspruchung, z. B. über einen Craze, entwickelt. Auf jeden Fall muß an dieser Stelle eine geringere Werkstofffestigkeit vorgelegen haben als in der Umgebung.

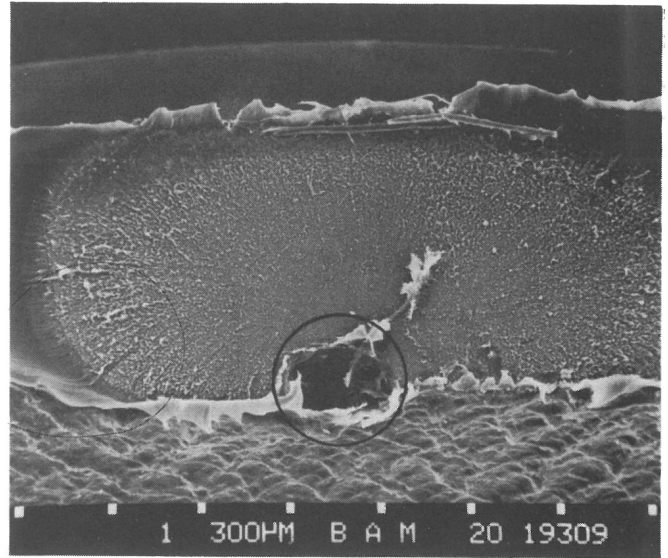


Bild 31
Gegenfläche zu Bild 30. Vergrößerung: 50 : 1

Die Bilder 34/36 und 38/39 zeigen Hohlräume dieser Art jeweils auf den sich gegenüberliegenden Bruchflächen. Die Bilder 35 und 37 zeigen Ausschnittvergrößerungen aus den Bildern 34 und 36.

III) Eng begrenzte Ausbrüche, die sich von der Bruchfläche deutlich unterscheiden; diese Ausbrüche lassen jeweils nur auf einer der beiden Bruchflächen erkennen, daß hier ein Einschluß vorliegt. Bei dem Einschluß kann es sich sowohl um einen Fremdkörper als auch um einen PE-Partikel handeln, der nicht homogen aufgeschmolzen war.

Die Bilder 40 bis 43 und die Bilder 44 bis 47 zeigen jeweils die Bruchflächen eines Bruches mit einem Einschluß.

c) Der Riß breitet sich gleichzeitig in axialer und in radialer Richtung - bezogen auf das Rohr - in der Rohrwand aus. Aus den Abmessungen der Bruchflächen in beiden Richtungen kann man abschätzen, daß die Bruchfortpflanzungsgeschwindigkeit in axialer und in radialer Richtung annähernd gleich groß sein muß. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß ein Großteil der Brüche noch in axialer Richtung weiterwächst, wenn der Bruch radial schon die Wanddicke vollständig durchtrennt hat; das liegt daran, daß der Innendruck auch nach dem Undichtwerden des Probekörpers zunächst noch aufrecht erhalten wird.

Die wiedergegebenen Bilder zeigen sowohl Bruchflächen aus Versuchen mit Netzmittellösung als auch Bruchflächen aus Versuchen mit Wasser. Sie machen deutlich, daß phänomenologisch kein Unterschied in den Bruchflächen aufgrund der verschiedenen Füll- und Umgebungsmedien gegeben ist.

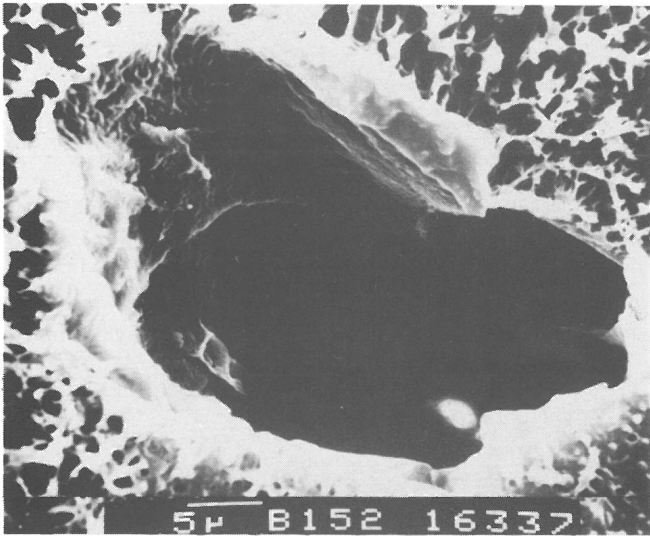


Bild 32
Hohlraum im Bruchanfang in der Nähe der inneren Rohroberfläche. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "B", 15 mal extrudiert; Füllgut und Umgebungsmedium: 5 % Nekanil in Wasser, Prüftemperatur: 80 °C; Vergrößerung: ca. 2600 : 1

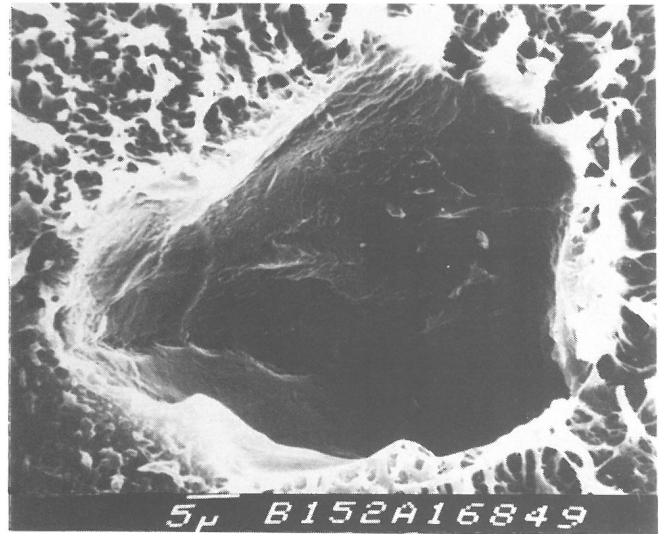


Bild 33
Gegenfläche zu Bild 32. Vergrößerung: ca. 1900 : 1

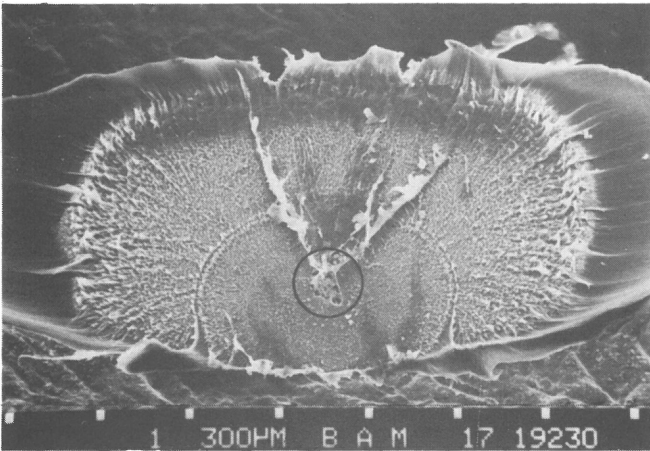


Bild 34
Bruchanfang an einem Hohlraum in der Nähe der inneren Rohroberfläche. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 14 mal extrudiert; Füllgut und Umgebungsmedium: Wasser, Prüftemperatur: 80 °C; Vergrößerung 50 : 1

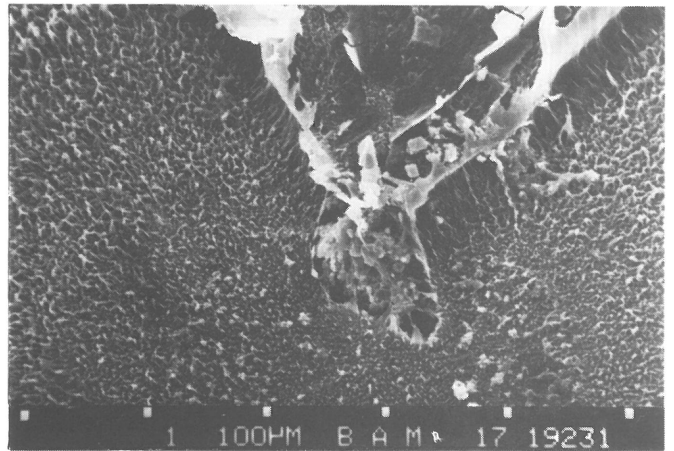


Bild 35
Ausschnittvergrößerung von Bild 34 mit dem Hohlraum im Bruchanfang. Vergrößerung: 200 : 1

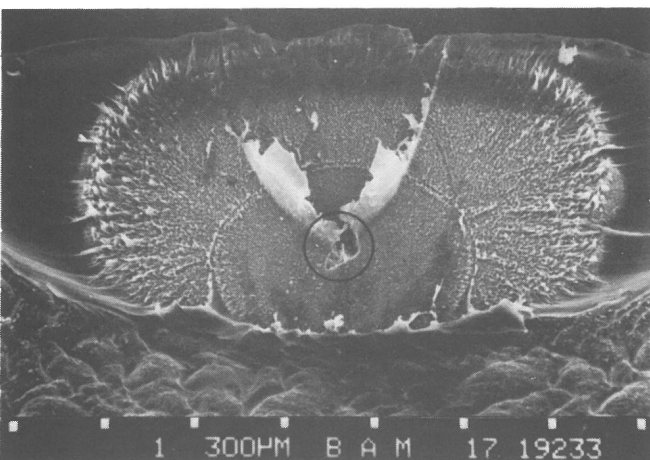


Bild 36
Gegenfläche zu Bild 34. Vergrößerung: 50 : 1

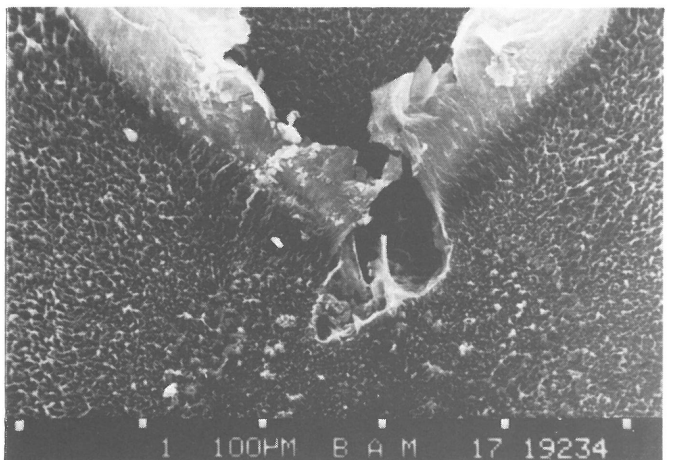


Bild 37
Ausschnittvergrößerung von Bild 36 mit dem Hohlraum im Bruchanfang. Vergrößerung: 200 : 1

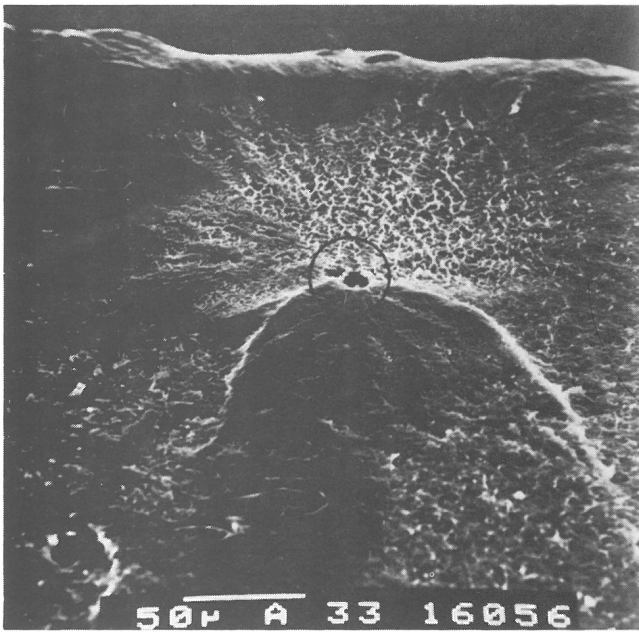


Bild 38
 Bruchanfang an einem Hohlraum etwa in Wandmitte.
 Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 16 mal ex-
 trudiert; Füllgut und Umgebungsmedium: 5 % Nekanil
 in Wasser, Prüftemperatur: 80 °C; Vergrößerung:
 ca. 440 : 1

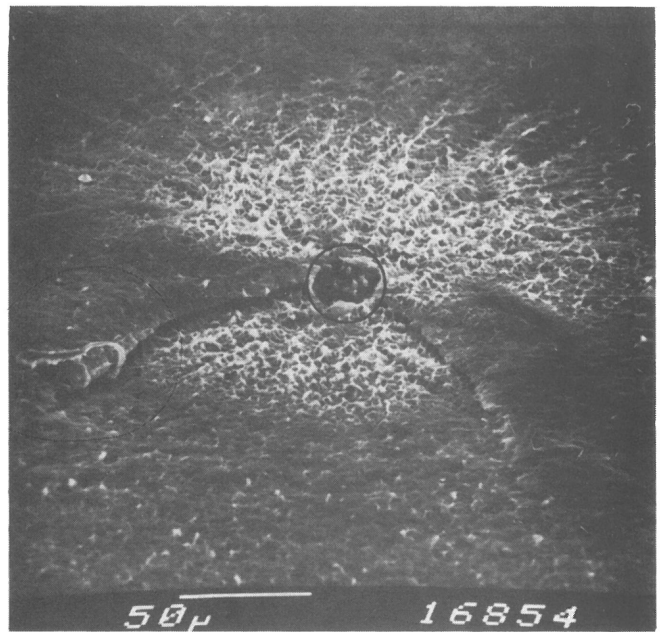


Bild 39
 Gegenfläche zu Bild 38. Vergrößerung: ca. 440 : 1.

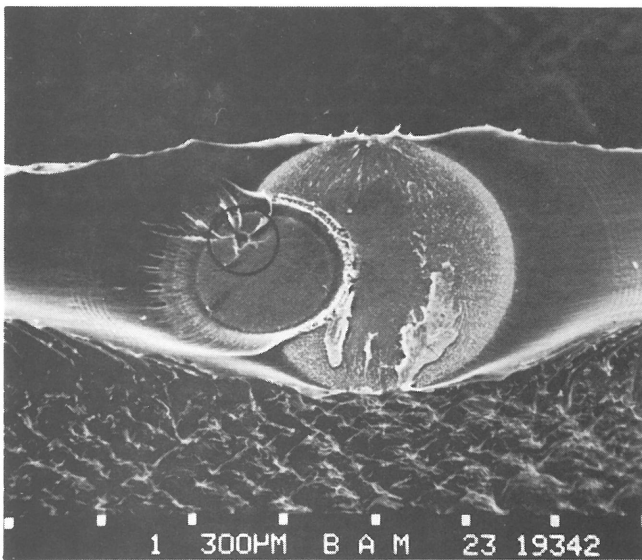


Bild 40
 Bruchanfang an einem Ausbruch etwa in Wandmitte.
 Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 14 mal ex-
 trudiert; Füllgut und Umgebungsmedium: Wasser,
 Prüftemperatur: 80 °C; Vergrößerung: 50 : 1

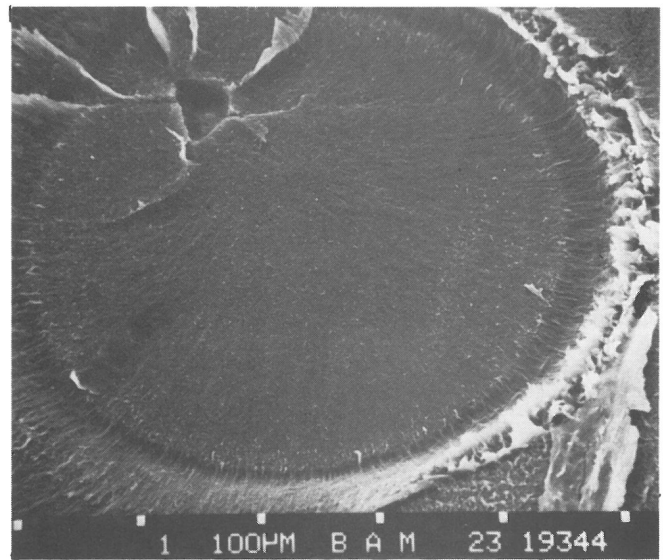


Bild 41
 Ausschnittvergrößerung von Bild 40 mit dem Ausbruch
 im Bruchanfang. Vergrößerung: 200 : 1

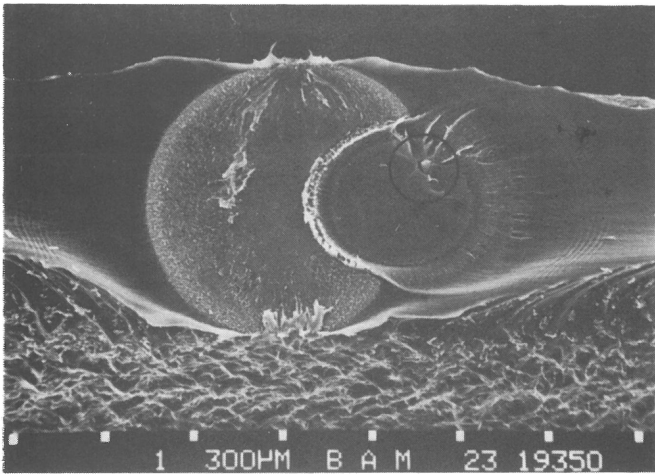


Bild 42
Gegenfläche zu Bild 40 mit einem Fremdkörper im Bruchanfang. Vergrößerung: 50 : 1

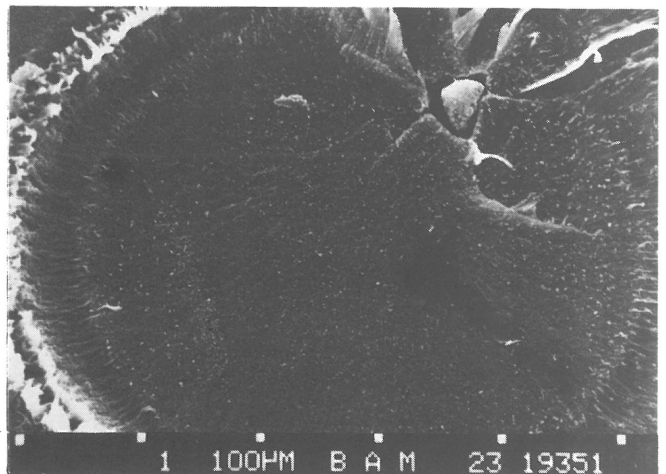


Bild 43
Ausschnittvergrößerung von Bild 42 mit dem Fremdkörper im Bruchanfang. Vergrößerung: 200 : 1

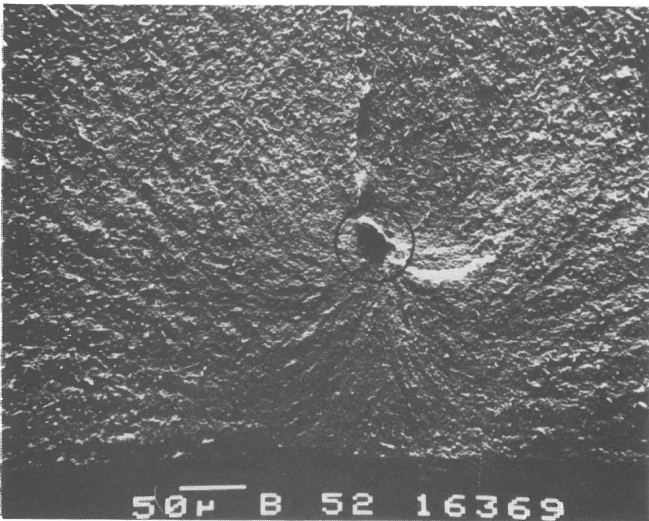


Bild 44
Bruchanfang an einem Fremdkörper nahe der inneren Rohroberfläche. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "B", 5 mal extrudiert; Füllgut und Umgebungsmedium: 5 % Nekanil in Wasser, Prüftemperatur: 80 °C; Vergrößerung: 200 : 1

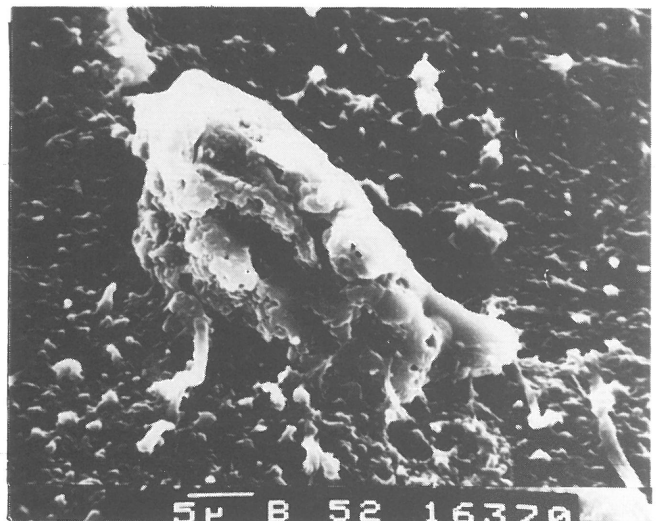


Bild 45
Ausschnittvergrößerung von Bild 44 mit dem Fremdkörper im Bruchanfang. Vergrößerung: 2200 : 1

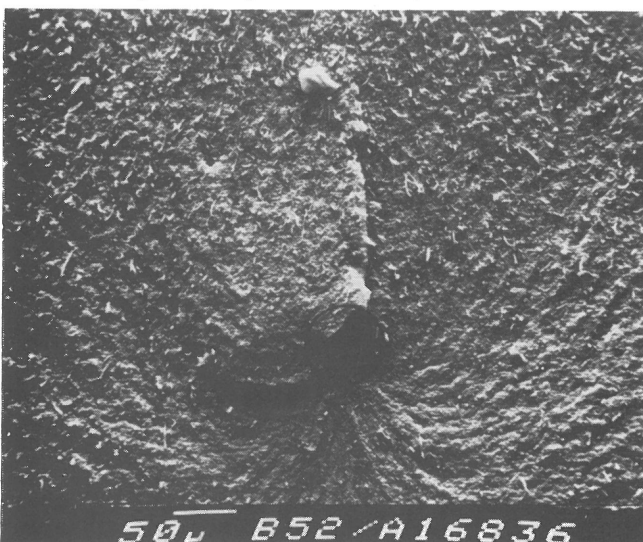


Bild 46
Gegenfläche zu Bild 44 mit einem Ausbruch am Bruchanfang. Vergrößerung: 220 : 1



Bild 47
Ausschnittvergrößerung von Bild 46 mit dem Ausbruch im Bruchanfang. Vergrößerung: 2200 : 1

3.7.3 Innere und Äußere Rohroberfläche

3.7.3.1 Innere Rohroberfläche vor mechanischer Beanspruchung

Bei etwa 3000facher Vergrößerung wird im REM auf der inneren Rohroberfläche eine in Extrusionsrichtung verlaufende Bänderstruktur erkennbar (Bild 48). Diese Bänder werden offenbar gebildet

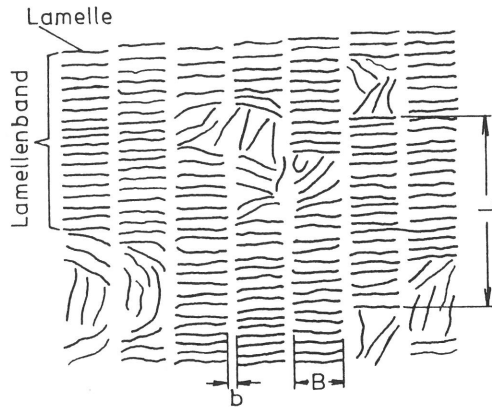


Bild 48

Schematische Darstellung der Struktur auf der inneren Rohroberfläche. Länge L und Breite B der Lamellenbänder, Breite b der Grenzgebiete zwischen benachbarten Lamellenbändern.

von Kristalllamellen, die unter 90° zur Extrusionsrichtung orientiert sind. Diese Struktur entspricht an der Oberfläche demnach Schaschlik-Strukturen, wie sie in [26] Seite 338 ff. für unter Scherbeanspruchung kristallisierende Polymer-schmelzen beschrieben werden. In diese Bänderstruktur sind Bereiche eingelagert, in denen die Lamellen regellos liegen.

Diese Struktur ist besonders deutlich bei dem 1 mal extrudierten Versuchsmaterial "A" zu erkennen (Bild 49 und Bild 50). Aus Bild 50 läßt sich ein kleinster Abstand benachbarter Lamellen von etwa $0,03 \mu\text{m}$ ermitteln; dieser Abstand stimmt mit dem an einer Stichprobe durch Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmten Wert [40] von $0,033 \mu\text{m}$ für die Langperiode sehr gut überein. Die Länge der Lamellen beträgt etwa 1 bis $1,3 \mu\text{m}$.

Aufnahmen von der inneren Oberfläche von Rohren aus der 5. und 15. Extrusion zeigen, daß die Bänderstruktur mit steigender Zahl der Extrusionen zunehmend aufgelöst wird (Bild 51 und Bild 52). Die Lamellen sind zwar weiterhin erkennbar, aber ihre Ordnung wird immer geringer und ihre Länge beträgt beim 15 mal extrudierten Versuchsmaterial nur noch etwa $0,6 \mu\text{m}$.

Beim Versuchsmaterial "B" ist eine gleichartige Struktur auf der inneren Rohroberfläche vorhanden (Bild 53 und Bild 54). Sie ist jedoch wesentlich

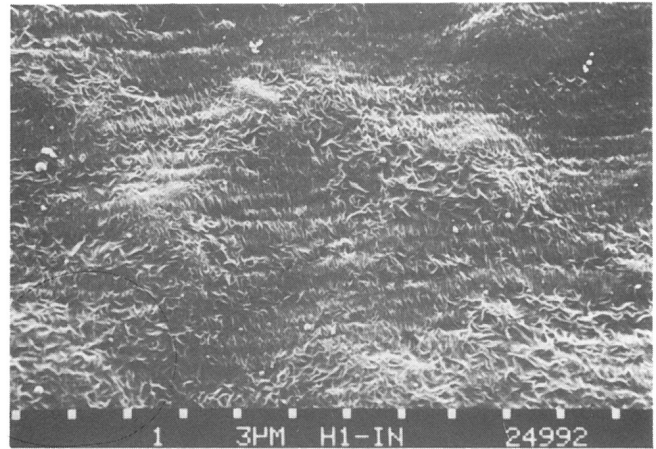


Bild 49

Lamellenbänder auf der inneren Rohroberfläche. Rohr 12×1 aus Versuchsmaterial "A", 1 mal extrudiert; Vergrößerung: $3300 : 1$, Extrusionsrichtung \longleftrightarrow

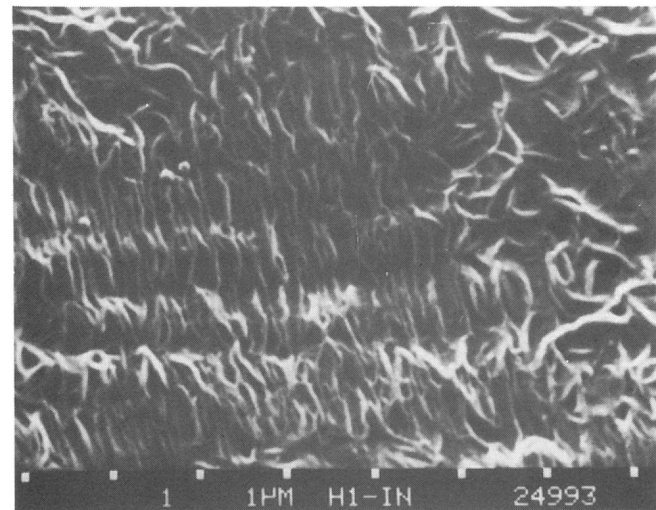


Bild 50

Ausschnittvergrößerung von Bild 49. Vergrößerung: $15000 : 1$

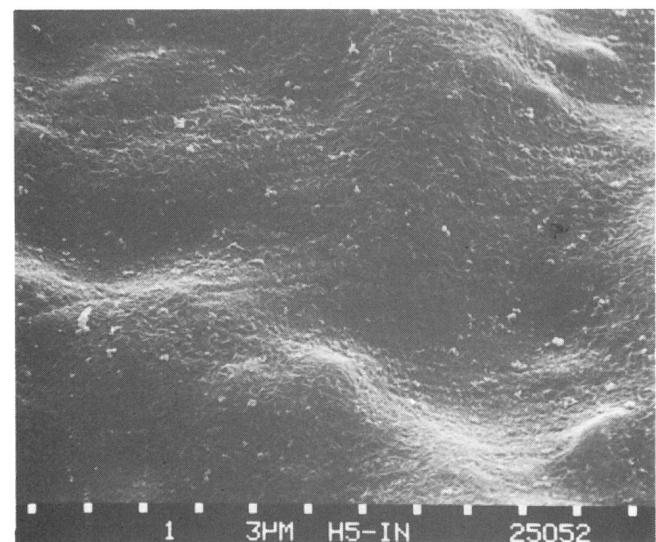


Bild 51

Lamellenbänder auf der inneren Rohroberfläche. Rohr 12×1 aus Versuchsmaterial "A", 5 mal extrudiert; Vergrößerung $3300 : 1$, Extrusionsrichtung \longleftrightarrow

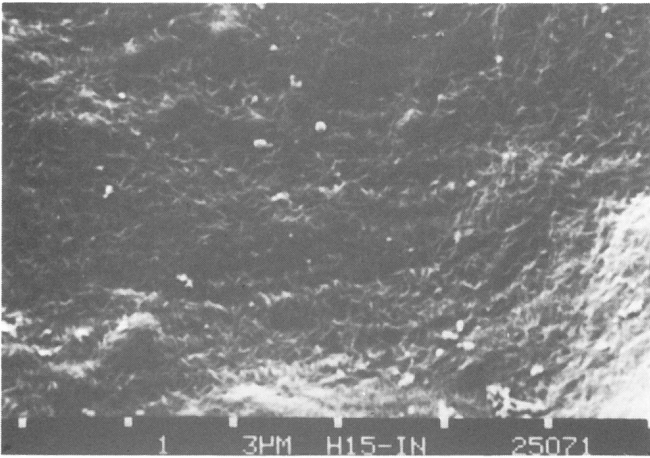


Bild 52
Lamellenbänder auf der inneren Rohroberfläche.
Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 15 mal extrudiert; Vergrößerung: 6000 : 1, Extrusionsrichtung ← →

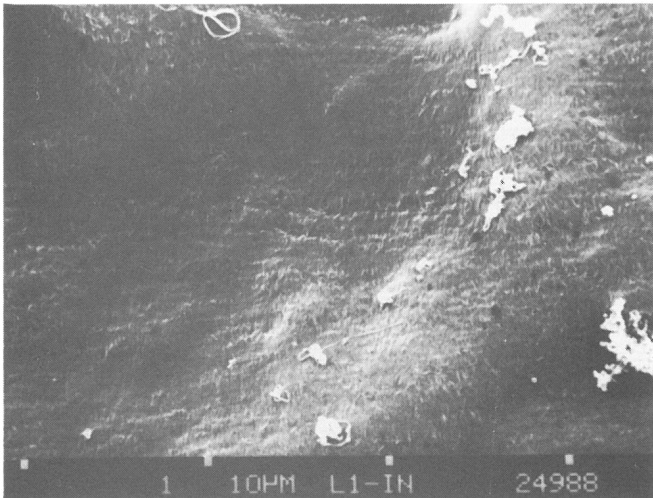


Bild 53
Lamellenbänder auf der inneren Rohroberfläche.
Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "B", 1 mal extrudiert; Vergrößerung: 3100 : 1, Extrusionsrichtung ← →

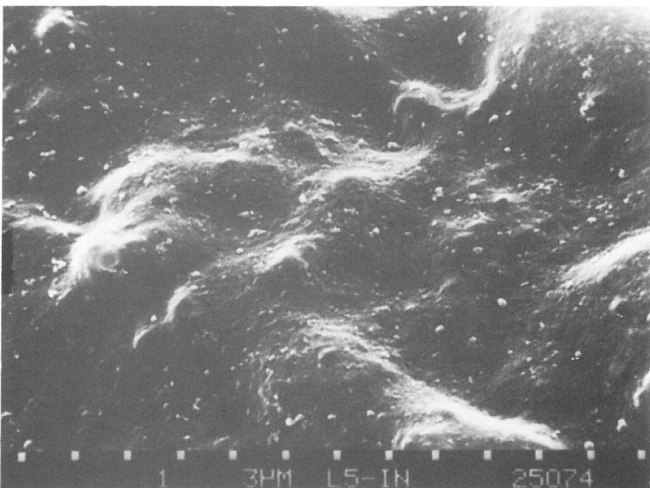


Bild 54
Lamellenbänder auf der inneren Rohroberfläche.
Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "B", 5 mal extrudiert; Vergrößerung: 3000 : 1, Extrusionsrichtung ← →

weniger deutlich ausgebildet als beim Versuchsmaterial "A" und deshalb nur bei stärkerer Vergrößerung auch in Einzelheiten zu erkennen. Auch beim Versuchsmaterial "B" wird die Bänderstruktur mit steigender Zahl von Extrusionen zunehmend aufgelöst.

3.7.3.2 Innere Rohroberfläche nach Innendruckbeanspruchung

Die hier und in dem folgenden Abschnitt 3.7.3.3 beschriebenen Untersuchungen wurden an Proben aus Versuchsmaterial "A" durchgeführt, weil die interessierende Struktur bei Rohren aus diesem Versuchsmaterial besonders gut ausgeprägt war.

An Rohren aus einmal extrudiertem Versuchsmaterial "A" wurde bei Raumtemperatur ($\approx 23^\circ\text{C}$) ein kurzzeitiger Innendruckversuch in Luft durchgeführt, bei dem die Rohre durch Druckluft von 19 bar beansprucht wurden; dieser Druck entsprach etwa 50 % des Berstdruckes der Rohre unter sonst gleichen Bedingungen. Die Innendruckbeanspruchung wurde nach 1 Minute abgebrochen, ohne daß die Rohre undicht geworden wären oder mit bloßem Auge wahrnehmbare Veränderungen gezeigt hätten.

Nach diesem Belastungsversuch wurde an Proben, die etwa aus der Mitte der Rohre entnommen worden waren, im REM die innere Rohroberfläche untersucht. Dabei zeigten sich stellenweise entlang der Grenzen der Lamellenbänder Verformungen senkrecht zu diesen Bändern (Bild 55), die auf eine Vergrößerung des Abstandes zwischen benachbarten Bändern hinausliefen. Die Verformungen scheinen

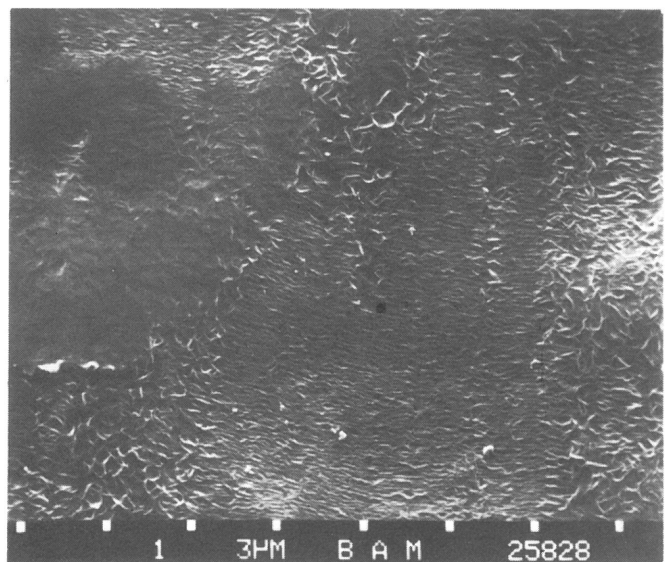


Bild 55
Lamellenbänder auf der inneren Rohroberfläche nach Innendruckbeanspruchung ohne Bruch. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 1 mal extrudiert; Vergrößerung: 5000 : 1, Rohrachse ↑ ↓

nur auf die Grenzbereiche der Lamellenbänder beschränkt zu sein; innerhalb der Lamellenbänder konnten keine Verformungen festgestellt werden.

Aufgrund dieser Beobachtungen wurden Proben aus Rohren der ersten Extrusion, an denen Berstdruckversuche durchgeführt worden waren, ebenfalls im REM untersucht. Dazu wurden Rohrabschnitte unmittelbar neben den Bruchbereichen entnommen. Auf der inneren Rohroberfläche wurden sowohl auf der Seite, auf der der Bruch erfolgt war, als auch

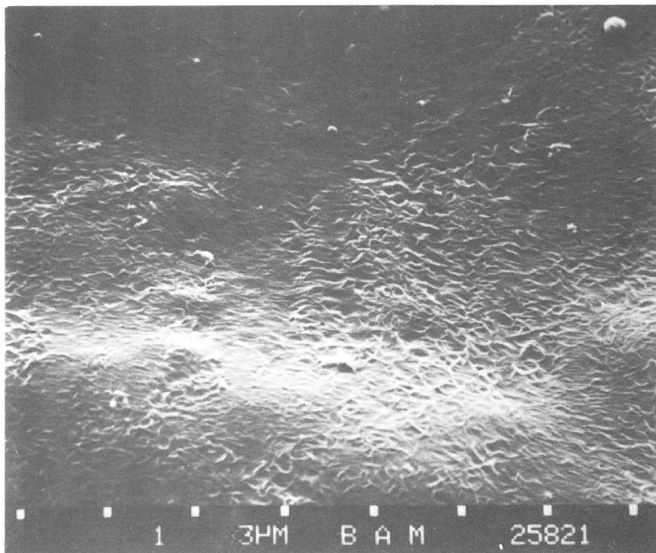


Bild 56
Lamellenbänder auf der inneren Rohroberfläche nach einem Berstdruckversuch. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 1 mal extrudiert; Vergrößerung: 5000 : 1, in der Bildmitte: Mantellinie durch den Bruch, Rohrachse

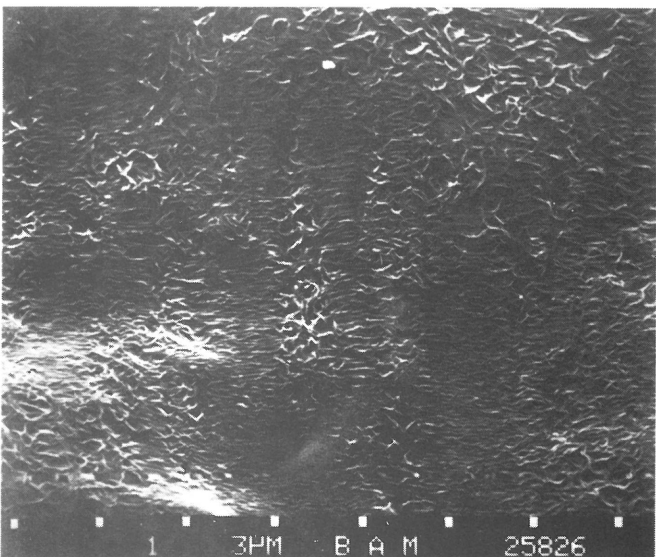
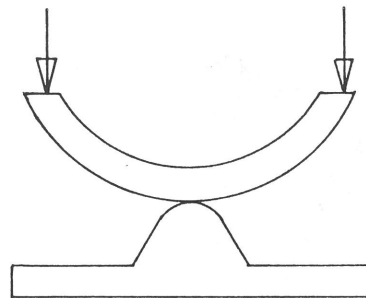


Bild 57
Lamellenbänder auf der inneren Rohroberfläche nach einem Berstdruckversuch. Probekörper von Bild 55; Vergrößerung: 5000 : 1, in der Bildmitte: Mantellinie gegenüber dem Bruch, Rohrachse

auf der gegenüberliegenden Seite, Bereiche deutlich erkennbarer Verformung in den Grenzonen zwischen den Lamellenbändern gefunden (Bild 56 und Bild 57).

3.7.3.3 Innere Rohroberfläche bei Biegebeanspruchung

In einem REM "Stereoscan MkIIA" der Fa. Cambridge Instruments wurde ein Rohrwandausschnitt in einer Biegevorrichtung derart belastet, daß auf der Rohrinneinnenseite eine Zugspannung senkrecht zur Längsrichtung der



Bänderstruktur wirkte. Bei dieser Beanspruchung wurde auf der Rohroberfläche eine Vielzahl heller Streifen sichtbar (Bild 58).

Bei Entlastung der Probe blieben die Streifen erhalten. Da mit diesem REM die Probe nicht bei stärkerer Vergrößerung untersucht werden konnte, wurden die Untersuchungen im "Stereoscan 180"

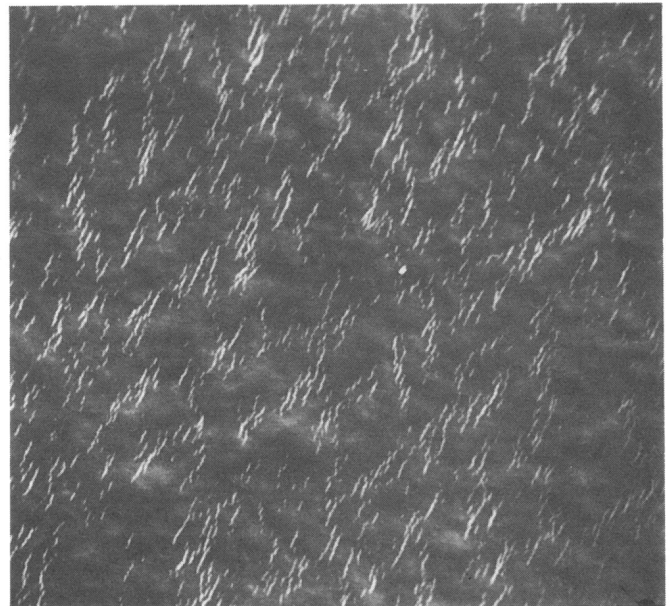


Bild 58
Innere Rohroberfläche nach einem Biegeversuch an einem Rohrausschnitt. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 1 mal extrudiert; Vergrößerung 200 : 1

weitergeführt. In diesem Gerät waren bei einer Vergrößerung von 1000 : 1 dieselben Streifen auf der Probenoberfläche zu erkennen (Bild 59). Bei stärkerer Vergrößerung (Bild 60 bis Bild 62) wurde erkennbar, daß alle "hellen Streifen" auf den Grenzen benachbarter Lamellenbänder lagen. Es handelt sich ganz offensichtlich um Bereiche, auf die sich die beanspruchungsbedingte Verformung konzen-

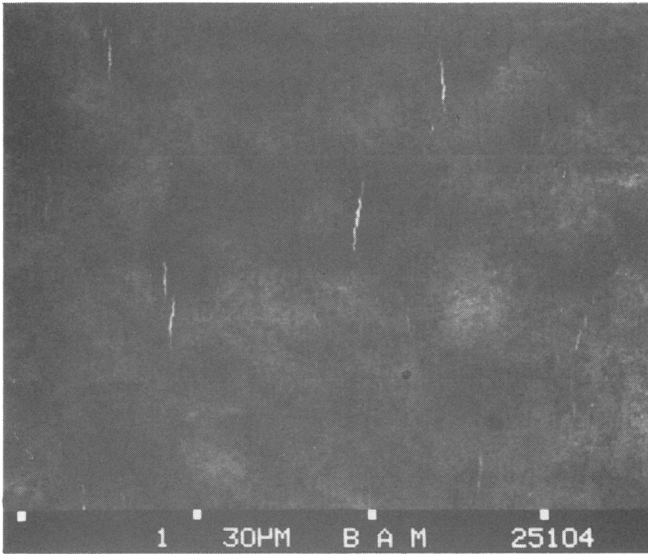


Bild 59
Ausschnittvergrößerung von Bild 58. Vergrößerung:
1000 : 1, Zugspannung an der inneren Rohroberflä-
che infolge Biegung \longleftrightarrow , Rohrachse \updownarrow

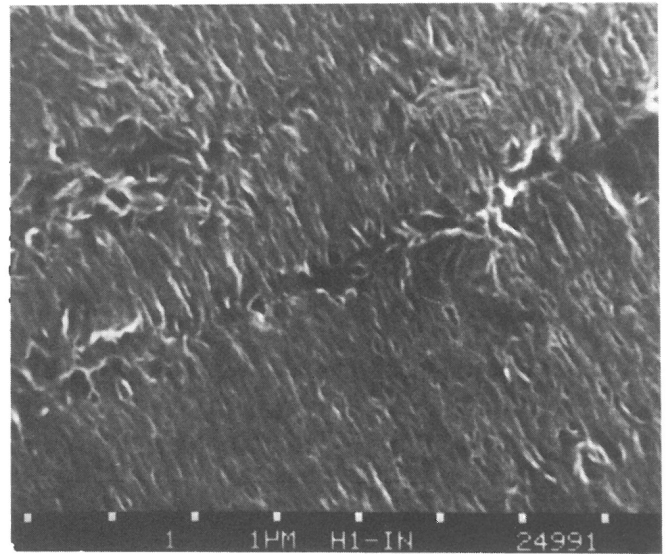


Bild 62
Ausschnitt wie im Bild 60, jedoch um ca. 75°
gedreht. Vergrößerung: 14200 : 1

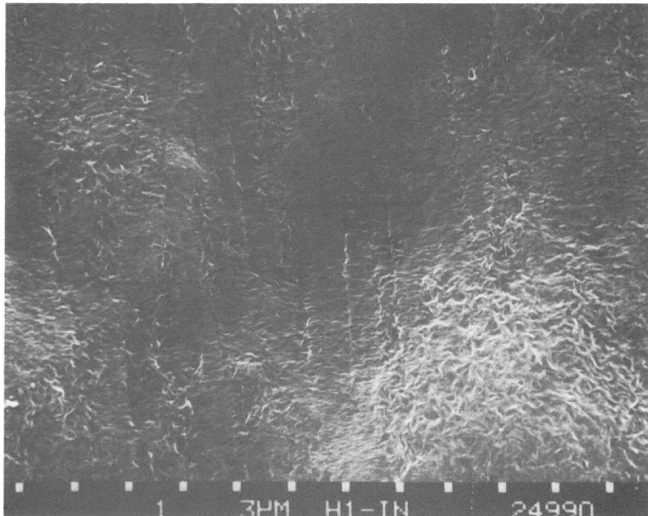


Bild 60
Ausschnittvergrößerung von Bild 59. Vergrößerung:
3300 : 1, Rohrachse \updownarrow

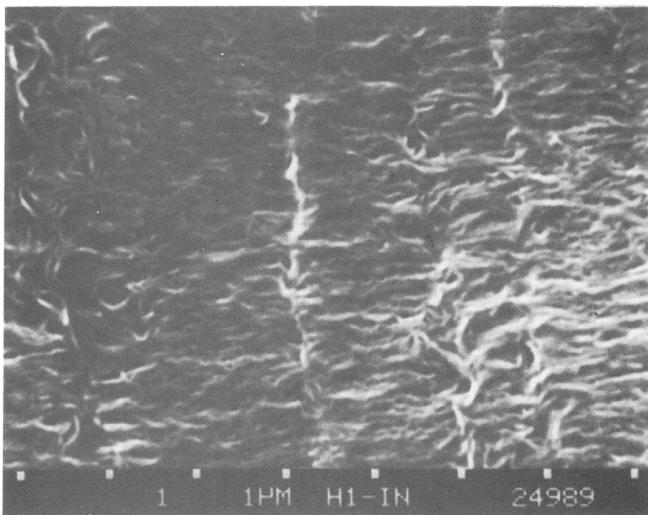


Bild 61
Ausschnittvergrößerung von Bild 60. Vergrößerung:
15000 : 1

triert. Dafür dürften zwei Gründe ausschlaggebend sein:

1. der Grenzbereich verläuft senkrecht zur Hauptspannungsrichtung;
2. der Grenzbereich ist für Verformungen prädestiniert, da in ihm amorphe Anteile und kristallitübergreifende tie-Moleküle konzentriert sind.

Die "hellen Streifen" blieben zwar auch nach Entlastung des Probekörpers unverändert erhalten, wurden aber bei intensiver Einwirkung des Elektronenstrahles im REM ausgelöscht. Es kann deshalb als sicher angesehen werden, daß an diesen Stellen noch kein echter Riß vorgelegen hat, sondern höchstens ein Craze, der durch die Energiezufuhr ausheilte.

3.7.3.4 Äußere Rohroberfläche vor mechanischer Beanspruchung

Auch auf der äußeren Rohroberfläche wird ab etwa 3000facher Vergrößerung eine Bänderstruktur sichtbar. Diese Struktur ist offenbar durch die mechanische Beanspruchung der äußeren Rohroberfläche während des Kalibrier- und Kühlvorganges gestört worden. Die Bilder 63 und 65 lassen die Auswirkungen dieser mechanischen Beanspruchung erkennen. Die Bilder 64 und 66 zeigen die auf der Rohraußenseite entstandene Bänderstruktur; sie ist beim Versuchsmaterial "B" schon bei 3000facher Vergrößerung gut, beim Versuchsmaterial "A" erst bei 20.000facher Vergrößerung ausreichend zu erkennen. Es wurde nicht untersucht, aus welchem Grunde auf der Rohraußenseite die Lamellenbänder von Versuchsmaterial "B" größer und deshalb schon bei geringerer Vergrößerung erkennbar sind als die Lamellenbänder von Versuchsmaterial "A".

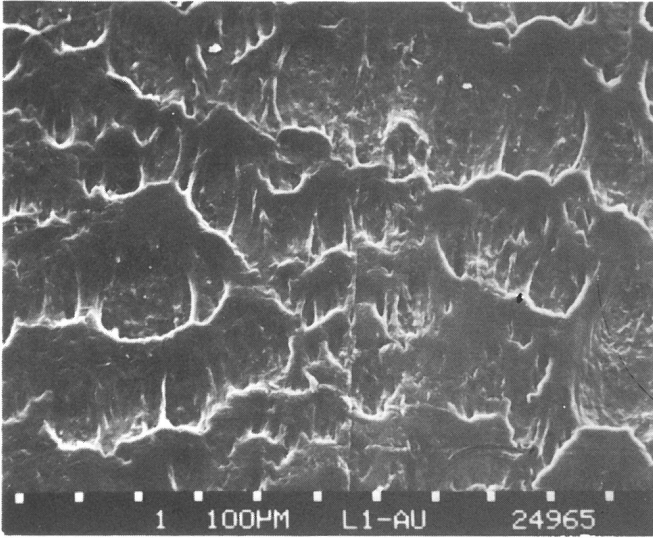


Bild 63
Deformationen auf der äußeren Rohroberfläche. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "B", 1 mal extrudiert, Extrusionsrichtung: \updownarrow ; Vergrößerung: 100 : 1

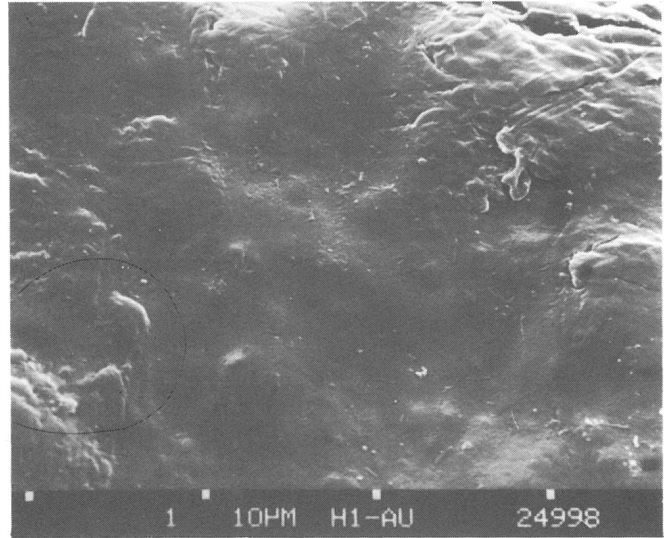


Bild 65
Deformationen auf der äußeren Rohroberfläche. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 1 mal extrudiert, Extrusionsrichtung: \updownarrow ; Vergrößerung: 3100 : 1

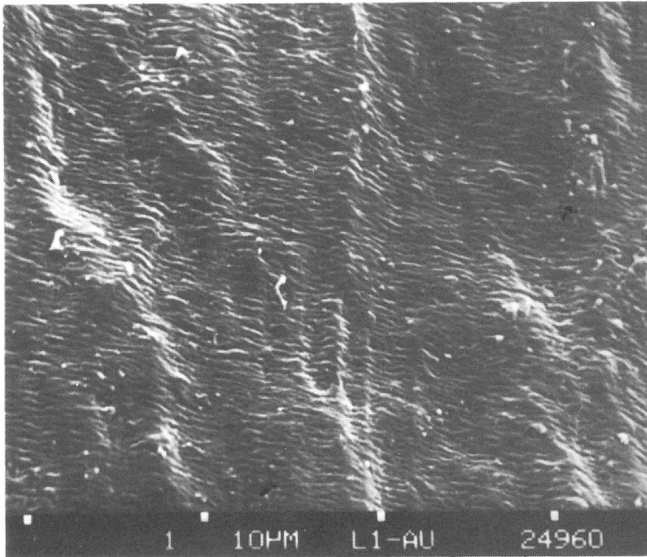


Bild 64
Lamellenbänder auf der äußeren Rohroberfläche. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "B", 1 mal extrudiert, Extrusionsrichtung: \updownarrow ; Vergrößerung: ca. 3100 : 1

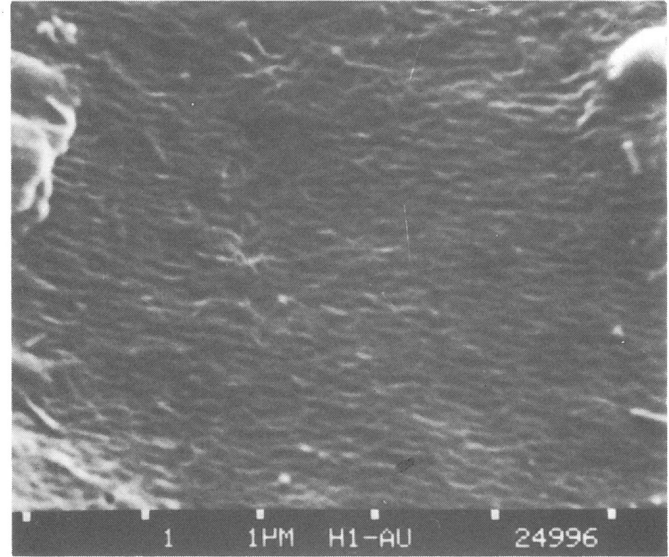


Bild 66
Lamellen auf der äußeren Rohroberfläche. Rohr 12 x 1 aus Versuchsmaterial "A", 1 mal extrudiert, Extrusionsrichtung: \updownarrow ; Vergrößerung: 20000 : 1

4 Diskussion der Versuchsergebnisse

4.1 Kurzzeitfestigkeit

Die im Kurzzeitzugversuch ermittelten Festigkeitskennwerte Streckspannung σ_S und Reißspannung σ_R mit den zugeordneten Dehnungen ϵ_S und ϵ_R lassen keine signifikante Abhängigkeit von der Anzahl der Wiederverarbeitungen erkennen. Dieses Ergebnis kann im Grunde nicht überraschen, wenn man bedenkt, daß durch die wiederholte Verarbeitung keine gravierenden Veränderungen der Werkstoffe hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihres Aufbaus hervorgerufen worden sind. Die chemische Struktur ist nicht verändert worden. Die Änderungen der mittleren Molekülmasse und der Molekülmassenverteilung sind gering; es ist deshalb nicht zu erwarten, daß sie in einem Zugversuch, bei dem in kurzer Zeit die Belastungssteigerung zur Zerstörung des Werkstoffverbundes führt, die Zugfestigkeit und die Dehnung beeinflussen. Auch die Veränderung der Oberflächenstruktur, die in 3.7.3 beschrieben wurde, läßt keinen Einfluß auf die Festigkeitseigenschaften im Kurzzeitzugversuch erwarten, weil diese Struktur auf eine Oberflächenschicht geringer Dicke beschränkt ist und die diskutierten Grenzbereiche parallel zur Beanspruchungsrichtung im Zugversuch verlaufen.

4.2 Zeitstandfestigkeit

Die Ergebnisse der Zeitstand-Innendruckversuche zeigen, daß die Zeitstandfestigkeit beider Versuchsmaterialien sehr von der Anzahl der Wiederverarbeitungen abhängt. Beim Zeitstand-Innendruckversuch liegt die Vergleichsspannung σ_V zwischen etwa 5 % und 20 % der im Kurzzeitzugversuch ermittelten Streckspannung σ_S . Dementsprechend sind lange Belastungszeiten bis zum Bruch eintritt erforderlich. In diesen langen Belastungszeiten ist ein wesentlicher Grund dafür zu sehen, daß auch kleinere Werkstoffveränderungen infolge der wiederholten Verarbeitung und die in allen Bruchflächen gefundenen Inhomogenitäten die Standzeit beeinflussen. In diesem Versuch konnte sich auch die auf eine dünne Oberflächenschicht beschränkte Struktur auf der inneren Rohroberfläche auswirken, weil hier - im Gegensatz zum Kurzzeitzugversuch - die Hauptbeanspruchungsrichtung senkrecht zur Ausrichtung der Grenzbereiche zwischen den Lamellenbändern verlief; hinzu kommt, daß beim Innendruckversuch die Umfangsspannung an der inneren Rohroberfläche ihren Höchstwert hat.

Zeitstandversuche sind natürlich mit dem Nachteil langer Prüfzeiten verbunden; der Abkürzung der Versuchszeiten durch besondere versuchstechnische Maßnahmen sind enge Grenzen gesetzt. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Möglichkeiten umfaß-

ten die übliche Anwendung hoher Prüftemperaturen und die ständige Benetzung der inneren und äußeren Rohroberfläche mit wässriger Netzmittellösung. Die zuletzt genannte Maßnahme ist kein allgemein angewendetes Verfahren, aber in Form einseitiger Benetzung (auf der Rohrinneenseite) schon in größerem Rahmen [20] eingesetzt und bewährt. Durch die ständige allseitige Benetzung mit der wässrigen Netzmittellösung wurde eine Versuchszeitverkürzung auf etwa 10 % der bei allseitiger Benetzung mit Wasser erforderlichen Versuchszeit erreicht. Darüber hinaus wurden durch die allseitige Benetzung mit der Netzmittellösung offenbar keine Veränderungen des Bruchverhaltens der PE-Rohre bewirkt; das kann aufgrund der Untersuchungsergebnisse mit Sicherheit für die Bruchentstehung und für die Abhängigkeit der Belastungszeit bis zum Bruch von der Höhe der Belastung gesagt werden.

4.3 Mittlere Molekülmasse und Molekülmassenverteilung

Die mittlere Molekülmasse M_w und die Molekülmassenverteilung beider Polyethylene haben bei der mehrfachen Verarbeitung nur geringe Veränderungen erfahren. Sie lassen trotzdem einen sehr wesentlichen Unterschied im Verhalten der beiden Versuchsmaterialien deutlich erkennen. Beim Versuchsmaterial "A" nimmt M_w mit steigender Anzahl von Wiederverarbeitungen ab; in der Molekülmassenverteilung ergibt sich eine Verschiebung des Verteilungsmaximums zu kleineren Werten der Molekülmasse bei mehrfacher Verarbeitung. Beim Versuchsmaterial "B" dagegen nimmt M_w mit der Anzahl der Wiederverarbeitungen zu, und das Verteilungsmaximum der Molekülmassenverteilung wird zu größeren Werten der Molekülmasse verschoben. Aus diesen Ergebnissen muß geschlossen werden, daß als Folge der mehrfachen Verarbeitung beim Versuchsmaterial "A" Abbauvorgänge überwiegen, während beim Versuchsmaterial "B" Aufbauvorgänge überwiegen. Die Beurteilung des Versuchsmaterials "B" ist wegen der größeren Meßwertschwankungen bei der Bestimmung von M_w weniger sicher als die Beurteilung von Versuchsmaterial "A".

4.4 Kristallinität

Der kristalline Anteil hat sich als unabhängig von der Anzahl der Extrusionen erwiesen. Andererseits haben mikroskopische Untersuchungen der inneren Rohroberfläche und mikroskopische Untersuchungen von Dünnschnitten, die aus der Rohrwand durch Schnitte senkrecht zur Rohrachse entnommen wurden, gezeigt, daß die Größe der Einzelkristallite mit zunehmender Zahl von Extrusionen abnimmt. Beide Feststellungen sind nur miteinander vereinbar, wenn die Gesamtzahl der Kristallite

zunimmt. Da die Abnahme der Abmessungen nicht auf eine Ebene begrenzt ist, sondern räumlich erfolgt, muß die Zunahme der Zahl der Kristallite näherungsweise der 3. Potenz ihrer linearen Abmessungsänderung proportional sein.

Ein wesentlicher Grund für die Zunahme der Zahl der Kristallite dürfte darin liegen, daß von dem Mahlgut, das von der zweiten Extrusion an verarbeitet wird, Staubanteile als athermische Kristallisationskeime in der Schmelze erhalten bleiben [41]. Dieser Effekt der Größenabnahme der Einzelkristallite zur Bildung eines feinkörnigen Gefüges ist im allgemeinen erwünscht; er ist in dem hier sehr eingehend untersuchten Fall der Zeitstand-Innendruckfestigkeit von Rohren allerdings verbunden mit einer für diesen Belastungsfall nachteiligen Abnahme der Breite der Lamellenbänder und ihrer Grenzbereiche.

4.5 Bruchflächenstruktur

Die Struktur auf den Bruchflächen der Zeitstandbrüche nach den Zeitstand-Innendruckversuchen zeigt keine signifikanten Unterschiede bei den Rohren aus unterschiedlich oft verarbeitetem Versuchsmaterial. Da sich in der Bruchfläche der Ablauf des Bruches von seiner Entstehung, d. h. dem Erreichen der kritischen Größe, von der ab er sich zwangsläufig weiterentwickelt, bis zur vollständigen Durchtrennung der Rohrwand widerspiegelt, kann aus der Bruchflächenstruktur geschlossen werden, daß der Bruchvorgang unabhängig von der Zahl der Wiederverarbeitungen ist. Über die Bruchentstehung gibt die Bruchfläche insofern Auskunft, als in ihr die verschiedenen Formen von Inhomogenitäten im Bruchanfang sichtbar werden. Über den Zustand dieser Inhomogenitäten vor Beginn des Bruches bzw. vor Beginn der Beanspruchung kann aus den Bruchflächen nicht immer eine sichere Information gewonnen werden; das ist immer dann der Fall, wenn nicht Inhomogenitäten in Form von Fremdkörpereinschlüssen sondern Inhomogenitäten in Form von Hohlräumen vorliegen. Es ist nicht möglich, derartige Hohlräume vor Versuchsbeginn zerstörungsfrei zu lokalisieren. Es bleibt deshalb nur die - bisher unbewiesene - Annahme, daß die Inhomogenitäten vor Belastungsbeginn bereits in der Form und Größe in der Rohrwand bestanden, in der sie nach Versuchsende in der Bruchfläche gefunden wurden.

4.6 Oberflächenstruktur

Nur die Oberflächenstruktur an der inneren Rohroberfläche wurde eingehend untersucht, weil nur dort die Gefügebildung während der Abkühlung der Schmelze ungestört erfolgen konnte. An der

äußeren Rohroberfläche hat sich zwar eine ähnliche Struktur entwickelt, doch wurde sie durch die Reibung der äußeren Rohroberfläche in der Kalibrierdüse erheblich gestört. Da die innere Rohroberfläche nach Austritt der Schmelze aus dem Rohrkopf nicht mehr von Werkzeugflächen berührt wurde, wurde die entstehende Oberflächenstruktur auch nicht mechanisch beschädigt.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß bei beiden Versuchsmaterialien Größe und Ordnung der Kristalllamellen mit steigender Anzahl der Extrusionen abnehmen. Beide Werkstoffe zeigen also auch in dieser Hinsicht prinzipiell gleichartiges Verhalten, obwohl sie sich im Ausgangszustand auch hier deutlich unterscheiden.

Auch bei der Änderung der Oberflächenstruktur mit der Anzahl der Extrusionen hat mit Sicherheit der Staubanteil im Mahlgut eine wesentliche Rolle gespielt (s. a. Abschnitt 4.4). Er dürfte dazu beigetragen haben, daß die Länge der Einzellamellen abgenommen hat. Damit hängt auch direkt zusammen die Abnahme der Breite der Grenzbereiche zwischen den Lamellenbändern. Es erscheint deshalb durchaus möglich, durch Aussonderung des Staubanteils aus dem Mahlgut vor der nächsten Extrusion die Abnahme der Lamellenlänge und der Breite der Grenzbereiche zwischen den Lamellenbändern zu reduzieren. Damit könnte auch eine Minderung der Belastungsdauerabnahme beim Zeitstand-Innendruckversuch als Folge der mehrfachen Extrusion verbunden sein.

4.7 Zeitstandfestigkeit und strukturelle Veränderungen

Die Untersuchung der Bruchflächen hat ergeben, daß bei allen makroskopisch spröden Brüchen der Bruchbeginn an einer Inhomogenität in der Bruchfläche lag. Aufgrund des Aussehens dieser Inhomogenitäten nach dem Ende des Zeitstandversuchs, d. h. zugleich auch nach dem Ende des Bruchvorganges, kann angenommen werden, daß sie vor Beginn des Zeitstandversuchs bereits als

- a) Hohlräume, die als Lunken bzw. als Gaseinschlüsse bei der Extrusion in der Rohrwand entstanden sind,
- b) Einschlüsse, die als nicht aufgeschmolzene PE-Körnchen oder als Fremdkörper in die Rohrwand eingebettet waren,
- c) Bereiche mit aufgelockertem Gefüge bzw. mit reduzierter Festigkeit

bestanden haben. Ein Nachweis für den Zustand dieser Bereiche vor Belastungsbeginn kann beim derzeitigen Stand der Technik nicht erbracht wer-

den, weil die Bestimmung der Lage der einzelnen Inhomogenitäten und ihres Zustandes nicht ohne gleichzeitige Zerstörung der Rohrwand möglich ist, weil diese Inhomogenitäten zu klein sind.

Die Art und die Größe der beobachteten Inhomogenitäten waren nicht von der Anzahl der Extrusionen abhängig. Bei Hohlräumen wurden unabhängig von der Extrusionsstufe, aus der das geprüfte Rohr stammte, größte Abmessungen zwischen 20 und 140 μm gefunden. Bei Rohren aus mehr als einmal verarbeiteten PE wurden nach dem Zeitstand-Innendruckversuch häufig zusätzlich zu dem durchgehenden Riß Anrisse entdeckt, was darauf hinweist, daß die Zahl der Inhomogenitäten im mehrmals verarbeiteten Versuchsmaterial größer ist als im einmal verarbeiteten. Die Zahl der Inhomogenitäten hängt ganz sicher sehr wesentlich von der Güte der Verarbeitung und von der Herstellung und Aufbereitung des Mahlgutes vor der erneuten Verarbeitung ab. Es ist natürlich denkbar, die im Rahmen dieser Untersuchungen angewendete Mahlgutherstellung und -trocknung zu ergänzen durch eine Granulierung, mit dem Ziel, die Zahl der Inhomogenitäten zu reduzieren. Gegen eine zusätzliche Granulierung sprachen jedoch mehrere Gründe:

1. In der Praxis ist eine Regranulierung nicht üblich, wenn die Produktionsabfälle in demselben Fertigungsbetrieb - zumeist als Beimischung zu Neumaterial - verwendet werden, in dem sie entstanden sind. Dieser Fall liegt meistens vor.
2. Eine Regranulierung ist zwangsläufig mit einer zusätzlichen thermischen und mechanischen Beanspruchung des Werkstoffes verbunden.
3. Staubanteile im Mahlgut stellen bei der Verarbeitung teilkristalliner Polymerer Kristallisationskeime dar und begünstigen die Bildung eines feinkristallinen Gefüges bei hohem Kristallisationsgrad [41].

Aus diesen Gründen wurde auf eine zusätzliche Mahlgutaufbereitung verzichtet.

Bei der Untersuchung der inneren Oberfläche unbelasteter Rohre wurden ab etwa 3000facher Vergrößerung parallel zur Rohrachse ausgerichtete Lamellenbänder sichtbar, die jeweils von einer größeren Zahl (> 20) senkrecht zur Rohrachse ausgerichteter Kristalllamellen gebildet wurden. Die Lamellenbänder waren unterbrochen von Bereichen, in denen die Kristalllamellen regellos angeordnet waren. Mit steigender Anzahl von Extrusionen ging der Flächenanteil der Lamellenbänder an der Gesamtoberfläche zurück; entsprechend stieg der Flächenanteil der regellos angeordneten Kristalllamellen an. Der Anteil kristalliner Bereiche insgesamt an der in-

neren Rohroberfläche blieb aber offensichtlich erhalten, lediglich seine Verteilung auf Lamellenbänder und regellos angeordnete Kristalllamellen hat sich verändert. Diese Beobachtung steht im Einklang damit, daß keine signifikante Änderung des Kristallinitätsgrades nach mehrmaliger Verarbeitung festgestellt werden konnte.

Die festgestellte Bänderstruktur ist offenbar auf oberflächennahe Bereiche der Rohrwand begrenzt, denn Ergebnisse von stichprobenweisen Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung an unbearbeiteten Wandausschnitten haben keine Hinweise auf eine Vorzugsorientierung im gesamten Wandquerschnitt ergeben [40]. Aufgrund der Aufnahmen von Wandausschnitten unter Belastung und nach Innendruckbeanspruchung von Rohren muß trotz der als gering anzunehmenden Dicke der orientierten Schicht ein Zusammenhang zwischen ihrer Struktur und der Rißbildung angenommen werden. Bei dem einmal verarbeiteten Versuchsmaterial mit der ausgeprägten Bänderstruktur wurde eine Konzentration der belastungsbedingten Verformungen auf die Grenzbereiche zwischen benachbarten Lamellenbändern festgestellt; diese Bereiche sind nicht nur wegen ihrer Lage senkrecht zur größten Spannung (σ_t) bei Innendruckbeanspruchung (Bild 67), sondern auch wegen der Konzentration amorpher Anteile und kristallitübergreifender tie-Moleküle für die Verformung infolge Innendruckbeanspruchung bevorzugt. Die Konzentration der Verformung auf diese Bereiche führt dazu, daß am leichtesten dort oberflächenaktive Medien wirksam werden, daß am ehesten dort Crazes entstehen, und daß beim Zusammentreffen eines solchen Bereiches mit einer Inhomogenität dort ein Bruch beginnt.

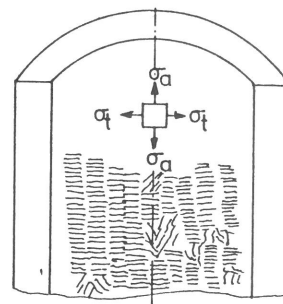


Bild 67
Lage der Lamellenbänder zu den Hauptspannungsrichtungen

Die Bänderstruktur dürfte allein auf den Zustand der extrudierten Schmelze und kaum auf Bearbeitungseinflüsse zurückzuführen sein, weil wegen der verwendeten Vakuumkalibrierung und der Außenkühlung in der Kalibrier- und Kühlstrecke die innere Rohroberfläche nach dem Austritt der Schmelze aus dem Extruder im Gegensatz zur äußeren Rohroberfläche nicht mehr mit Werkzeugoberflächen und Wasser in Berührung kommt.

Die Bilder 51 und 52 zeigen, daß die Bänderstruktur mit steigender Zahl von Extrusionen zunehmend aufgelöst wird und sich der Anteil des Bereiches, in dem die Kristalllamellen regellos angeordnet sind, vergrößert. Das bedeutet aber nicht gleichzeitig, daß in demselben Maße, in dem der Flächenanteil der Lamellenbänder abnimmt, auch ihre Anzahl, bezogen auf den Rohrumfang, abnimmt. Ihre Anzahl nimmt in erheblich geringerem Maße ab, weil die Lamellenbänder und die Grenzbereiche zwischen ihnen schmaler werden. Aus den Bildern 49 und 52 ist ersichtlich, daß die Länge der Einzellamelle, die ja die Breite des Lamellenbandes bestimmt, beim 15 mal extrudierten Versuchsmaterial "A" nur noch etwa 50 % der Lamellenlänge beim 1 mal extrudierten Versuchsmaterial beträgt. Beim Auszählen der Lamellenbänder in Umfangsrichtung der Rohroberfläche in den Bildern 49 und 52 zeigt sich, daß ihre Zahl über den Rohrumfang nur um etwa 10 bis 20 % abgenommen hat, obwohl sich ihr Flächenanteil offensichtlich um mehr als 50 % verringert hat. Mitentscheidend für die auffällige Abnahme des Oberflächenanteils ist, daß die Lamellenbänder bei steigender Zahl von Wiederverarbeitungen im Mittel auch erheblich kürzer werden.

Trotz der abnehmenden Zahl von Lamellenbändern und ihrer Grenzbereiche nimmt die Wahrscheinlichkeit für ein Zusammentreffen einer Verformungszone mit einer unter der Oberfläche befindlichen Inhomogenität nicht im gleichen Maße ab. Dafür liegen zwei wesentliche Gründe vor:

1. Die kleinste der gefundenen Inhomogenitäten ist immer noch mindestens 15 mal breiter als ein Lamellenband.
2. Die Zahl der Inhomogenitäten nimmt mit steigender Zahl der Verarbeitungen zu.

Die Zunahme der Zahl der Inhomogenitäten dürfte einer der Gründe für die starke Abnahme der Standzeit beim Zeitstand-Innendruckversuch sein. Ein weiterer Grund ist in der Abnahme der Breite der Lamellenbänder und ihrer Grenzbereiche zu sehen. Der Einfluß dieser Strukturänderung ist wie folgt zu sehen:

Als Folge gleicher Beanspruchung beim Zeitstand-Innendruckversuch werden sich an Rohren aus verschiedenen Verarbeitungsstufen makroskopisch gesehen dieselben Dehnungen ergeben, wenn der E-Modul nach allen Verarbeitungsstufen unverändert geblieben ist. Die Konstanz des E-Moduls ist zwar nicht gemessen worden, kann für Kurzzeitbeanspruchung aber aus den Ergebnissen der Zugversuche gefolgert werden und sei für Zeitstandversuche in diesen Betrachtungen angenommen. Die mikroskopischen Untersuchungen der inneren Rohroberfläche

haben gezeigt, daß die makroskopische Verformung in Umfangsrichtung des Rohres als Summe aller mikroskopischen Längenänderungen Δb der an der Deformation beteiligten Grenzbereiche zwischen benachbarten Lamellenbändern verstanden werden kann (Bezeichnungen entsprechend Bild 48). Diese Untersuchungen haben auch gezeigt, daß nur einige, wenige Grenzbereiche verformt werden. Auch bei abnehmender Breite der Lamellenbänder und ihrer Grenzbereiche wird die gesamte makroskopische Verformung im mikroskopischen Bereich nicht gleichmäßig von allen Grenzbereichen, sondern wiederum nur von einzelnen Grenzbereichen aufgebracht. Nimmt man an, daß die Anzahl der verformten Grenzbereiche bei den Rohren aus den verschiedenen Verarbeitungsstufen annähernd gleich bleibt, dann folgt daraus, daß bei unveränderter Innendruckbeanspruchung die mikroskopische Längenänderung Δb eines einzelnen Grenzbereichs auch annähernd gleich bleibt. Dadurch, daß die Breite b der Grenzbereiche als Folge der mehrfachen Verarbeitung kleiner wird, wird trotz gleicher mikroskopischer Längenänderung Δb die Dehnung $\frac{\Delta b}{b}$ größer. Das heißt für den Zeitpunkt des Auftretens erster Schädigungen, daß bei Rohren aus mehrmals verarbeitetem PE trotz unveränderter Belastung eine für den Schädigungsbeginn maßgebliche kritische Dehnung früher erreicht wird als bei Rohren aus 1 mal verarbeitetem PE. Dort, wo nach Überschreiten der kritischen Dehnung entstandene Mikrorisse mit einer Inhomogenität zusammentreffen, kann der Bruch entstehen, der schließlich zum Undichtwerden des Rohres führt.

Beim Vergleich des 1 mal und des 15 mal extrudierten Versuchsmaterials "A" muß demnach bei gleicher Beanspruchung durch Innendruck wegen der Breitenänderung der Lamellenbänder und ihrer Grenzbereiche beim 15 mal extrudierten Material die doppelte mikroskopische Dehnung des 1 mal extrudierten Versuchsmaterial angenommen werden. Für den Ablauf von Zeitstand-Innendruckversuchen ergibt sich daraus die Schlußfolgerung, daß beim 15 mal verarbeiteten Versuchsmaterial "A" nach derselben Belastungsdauer ein Zeitstandbruch eintritt wie beim 1 mal verarbeiteten Versuchsmaterial "A", wenn die Vergleichsspannungen etwa im Verhältnis 1 : 2 stehen. Für die steilen Kurvenäste der Zeitstandkurven in Bild 10 (Kurven 1 und 15-interpoliert) trifft diese Abschätzung mit guter Genauigkeit zu. Für das 5 mal verarbeitete Versuchsmaterial "A" kann man aus Bild 51 eine mittlere Lamellenbreite von 0,8 μm ermitteln. Dementsprechend kann erwartet werden, daß Rohre dieser Verarbeitungsstufe bei etwa 70 % der Vergleichsspannung des einmal extrudierten Versuchsmaterials "A" dieselbe Standzeit erreichen, wie die letztgenannten. Auch diese Abschätzung gilt mit guter Genauigkeit für die steilen Äste der

Zeitstandkurven in Bild 10 (Kurven 1 und 5). In der folgenden Tabelle 8 sind die Mittelwerte für die Breite der Lamellenbänder mit Grenzbereichen für 1 mal, 5 mal und 15 mal extrudierte Rohre aus Versuchsmaterial "A" und die Vergleichsspannungen für Belastungsdauern von $2 \cdot 10^3$ Stunden und $5 \cdot 10^3$ Stunden zusammengestellt; die Breite der Lamellenbänder wurde aus den Bildern 49, 50 und 51 ermittelt, die Vergleichsspannungen wurden aus Bild 10 bestimmt (15 Extrusionen = interpoliert).

Tabelle 10
Änderung der Vergleichsspannung bei konstanter Belastungsdauer in Abhängigkeit von der Lamellenbreite für Versuchsmaterial "A"

	Anzahl der Extrusionen		
	1	5	15
mittl. Breite der Lamellenbänder mit Grenzreich in μm	1,15 (100 %)	0,8 (70 %)	0,6 (52 %)
Vergleichsspannung σ_v in N/mm^2 für $2 \cdot 10^3$ h Belastungsdauer	25,1 (100 %)	20,4 (81 %)	11,2 (45 %)
Vergleichsspannung σ_v in N/mm^2 für $5 \cdot 10^3$ h Belastungsdauer	21,1 (100 %)	14,5 (69 %)	9,8 (46 %)

5 Folgerungen und Ausblick

5.1 Vergleich der untersuchten Polyethylene

Der Einfluß wiederholter Verarbeitung durch Extrusion auf eine Reihe von Eigenschaften wurde an zwei verschiedenen PE untersucht. Dabei zeigte sich, daß sich beide Versuchsmaterialien nicht nur im Ausgangszustand in einzelnen Eigenschaften unterscheiden, sondern daß die Abhängigkeit einzelner Eigenschaften von der Anzahl der Extrusionen bei beiden Versuchsmaterialien z. T. gleich, z. T. aber auch unterschiedlich war.

Die beiden PE wurden nach unterschiedlichen Verfahren von verschiedenen Firmen produziert. Versuchsmaterial "A" wurde nach dem Ziegler-Verfahren und Versuchsmaterial "B" nach dem Philipps-Verfahren hergestellt. Beide Versuchsmaterialien sind als lineare, hochmolekulare PE-Typen einzuordnen. Das Gewichtsmittel ihrer Molekülmasse M_w im Ausgangszustand unterscheidet sich nur wenig; nach der ersten Extrusion stimmt M_w praktisch überein. Die GPC-Untersuchungen lassen trotzdem

einen herstellungsbedingten Unterschied deutlich erkennen: beim Versuchsmaterial "A" überwiegen bei mehrfacher Extrusion Abbauerscheinungen, während beim Versuchsmaterial "B" Aufbauerscheinungen überwiegen. Dieses unterschiedliche Verhalten muß seinen Grund in den unterschiedlichen Herstellungsverfahren für beide Werkstoffe haben. Es ist anzunehmen, daß das Versuchsmaterial "B" eine größere Anzahl von Verzweigungen hat als das Versuchsmaterial "A", und daß deshalb bei der wiederholten Verarbeitung die Wahrscheinlichkeit der Verknüpfung mehrerer Ketten oder Kettenbruchstücke beim Versuchsmaterial "B" größer ist als beim Versuchsmaterial "A". Die geringere Dichte und der kleinere Schmelzindex sprechen ebenfalls dafür, daß Versuchsmaterial "B" mehr Verzweigungen enthält als Versuchsmaterial "A".

Beide Versuchsmaterialien lassen deutliche Unterschiede erkennen bei der Oberflächenstruktur an der inneren Rohroberfläche und bei der Zeitstandfestigkeit. Beim einmal verarbeiteten Versuchsmaterial "A" sind die bänderförmig angeordneten Kristalllamellen deutlich zu erkennen und sicher auszumessen; beim Versuchsmaterial "B" sind die Lamellenbänder zwar ebenfalls vorhanden, aber bereits nach der ersten Extrusion schwer zu erkennen und nur mit erheblicher Unsicherheit auszumessen. Nach der fünften Extrusion sind die Lamellenbänder beim Versuchsmaterial "B" nur bei wesentlich stärkerer Vergrößerung noch ausreichend zu erkennen. Die Tendenz in der Entwicklung der Lamellenbänder bei steigender Anzahl von Extrusionen ist bei beiden Versuchsmaterialien gleich: der Flächenanteil der Lamellenbänder an der Gesamtoberfläche und die Breite der Lamellenbänder nehmen ab.

Der Vergleich der steilen Äste der Zeitstandkurven zeigt, daß Rohre aus Versuchsmaterial "A" aus allen Verarbeitungsstufen längere Standzeiten erreichen als Rohre aus Versuchsmaterial "B" gleicher Verarbeitungsstufen; bei dem Vergleich wurden nur die steilen Äste der Zeitstandkurven betrachtet, weil sie kennzeichnend sind für das Festigkeitsverhalten bei Langzeitbeanspruchung. In der Abhängigkeit der Zeitstandfestigkeit von der Anzahl der Extrusionen zeigen beide Versuchsmaterialien dieselbe Tendenz: die Standzeit nimmt bei gleichbleibender Beanspruchung mit steigender Anzahl der Extrusionen ab.

Auch im Kurzzeit-Zugversuch unterscheiden sich beide Versuchsmaterialien. Versuchsmaterial "A" liegt sowohl in der Streckspannung als auch in der Reißspannung auf einem bis zu etwa 15 % höheren Niveau als Versuchsmaterial "B". Beide Festigkeitswerte sind praktisch unabhängig von der Anzahl der Extrusionen. Die Dehnung bei Streckspan-

nung stimmt bei beiden Versuchsmaterialien nahezu vollkommen überein; ein erheblicher Unterschied besteht jedoch zwischen beiden bei der Reißdehnung. Die Reißdehnung beträgt bei Versuchsmaterial "A" etwa 700 % und bei Versuchsmaterial "B" etwa 500 %. Eine signifikante Abhängigkeit von der Anzahl der Extrusionen besteht für die Reißdehnung weder für Versuchsmaterial "A" noch für Versuchsmaterial "B".

Bildet man den Quotienten $\frac{\sigma_R}{\sigma_S}$ und vergleicht beide Werkstoffe, dann fällt auf, daß $\frac{\sigma_R}{\sigma_S}$ beim Versuchsmaterial "A" bei allen Verarbeitungsstufen etwa 0,9 und beim Versuchsmaterial "B" etwa 1,0 beträgt; das heißt, nach dem Überschreiten der Streckspannung erfolgt nur beim Versuchsmaterial "B" noch einmal ein bleibender Anstieg der Kraftaufnahme bis auf das Niveau der Kraft bei Streckspannung. Darüber hinaus ist festzustellen, daß beim Versuchsmaterial "A" Streckspannung und Dehnung bei Streckspannung vollkommen mit den vom Werkstoffhersteller angegebenen Richtwerten übereinstimmen; beim Versuchsmaterial "B" ist die gemessene Streckspannung etwa 12 % kleiner als vom Hersteller angegeben. Für die Dehnung bei Streckspannung liegt keine Herstellerangabe vor.

5.2 Vergleich der untersuchten Eigenschaften

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, daß einige der ausgewählten Eigenschaften, an denen der Einfluß wiederholter Verarbeitung untersucht wurde, infolge mehrfacher Verarbeitung signifikante Änderungen erfahren, während andere unabhängig von der Verarbeitungshäufigkeit sind oder zumindest nur geringe Änderungen bei mehrfacher Verarbeitung erfahren. Zur ersten Gruppe gehören

- a) der Schmelzindex
- b) die Zeitstandfestigkeit
- c) die Oberflächenstruktur der inneren Rohroberfläche,
- d) die Molekülmassenverteilung und die mittlere Molekülmasse
- e) die Kristallitgröße

zur zweiten Gruppe

- f) die Dichte
- g) der Kristallinitätsgrad
- h) die Kurzzeitfestigkeit
- i) die Bruchflächenstruktur nach dem Zeitstand-Innendruckversuch.

Aus der ersten Eigenschaftsgruppe ist der Schmelzindex wegen des geringen Zeit- und Geräteaufwandes bei seiner Ermittlung besonders zu erwähnen. Für die Untersuchung der anderen Eigenschaften ist höherer Aufwand in Bezug auf die erforderlichen Ge-

räte (Oberflächenstruktur, Molekülmassenverteilung, Kristallitgröße) oder in Bezug auf die erforderliche Versuchszeit (Zeitstandfestigkeit) nötig. Die Untersuchung jeder dieser Eigenschaften für sich erlaubt Rückschlüsse darauf, ob das untersuchte PE mehrmals verarbeitet worden ist, sofern bekannt ist, um welchen PE-Typ es sich handelt und welche Eigenschaftswerte in seinem Ausgangszustand vorliegen.

Die nach der GPC ermittelte Molekülmassenverteilung und die mittlere Molekülmasse gehören zu den Eigenschaften, die nur geringe Änderungen bei mehrfacher Verarbeitung erfahren. Der zu ihrer Untersuchung erforderliche Geräteaufwand ist hoch, der Zeitaufwand liegt zwar unter dem für die Ermittlung der Zeitstandfestigkeit erforderlichen aber erheblich über dem für Schmelzindex und Oberflächenstrukturermittlung erforderlichen. Molekülmassenverteilung und mittlere Molekülmasse lassen ebenfalls Rückschlüsse darauf zu, ob ein PE mehrmals verarbeitet worden ist oder nicht. Die Sicherheit der Beurteilung hängt aber sehr davon ab, daß der Unterschied in der Verarbeitungshäufigkeit ausreichend groß ist; Ausgangsmaterial und zweimal extrudiertes PE sind nach diesem Verfahren nicht ausreichend sicher zu unterscheiden.

Der Kristallinitätsgrad gehört zu den Eigenschaften der untersuchten PE, die unabhängig sind von der Verarbeitungshäufigkeit. Für sich allein betrachtet läßt er deshalb auch keinen Rückschluß darauf zu, ob ein PE mehrmals verarbeitet worden ist oder nicht. Wird er jedoch ergänzt durch Untersuchung der Kristallitgröße, dann sind zuverlässige Rückschlüsse auf die Verarbeitungshäufigkeit möglich, denn die Abnahme der Kristallitgröße bei entsprechender Zunahme der Kristallitzahl ist ein sicherer Hinweis auf einen Anstieg der Verarbeitungshäufigkeit.

Die übrigen Eigenschaften der zweiten Gruppe lassen keinen Rückschluß darauf zu, ob das untersuchte PE mehrmals verarbeitet worden ist oder nicht. Ihre Aussagefähigkeit in dieser Hinsicht kann auch nicht dadurch verbessert werden, daß andere Eigenschaften in die Beurteilung mit eingeschlossen werden.

5.3 Übertragbarkeit der Untersuchungsergebnisse

- a) Übertragbarkeit auf andere Polyethylene

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen können mit Sicherheit im Sinne einer Tendenzprognose auf gleiche Untersuchungen an anderen PE-Typen übertragen werden. Darüber hinaus ist eine unmittelbare Übertragbarkeit der vorliegenden Untersuchungsergebnisse im Sinne

einer quantitativen Abschätzung von Eigenschaftsänderungen für solche PE vertretbar, die sich von den untersuchten PE in ihren physikalischen Eigenschaften nur wenig unterscheiden. So ist z. B. in Bezug auf die Oberflächenstruktur und ihre Änderung nur mit kleinen Abweichungen zu rechnen, wenn ein HDPE mit wenigen Verzweigungen bei annähernd gleicher Molekülmassenverteilung zu beurteilen ist; erhebliche Abweichungen wären demgegenüber bei einem LDPE wegen der großen Zahl von Verzweigungen zu erwarten.

b) Übertragbarkeit auf andere Thermoplaste

Zur Übertragbarkeit der vorliegenden Untersuchungsergebnisse auf Untersuchungen an anderen Polymeren müssen wesentliche Einschränkungen gemacht werden. Grundsätzlich kann eine eingeschränkte Übertragbarkeit nur für Untersuchungen anderer teilkristalliner Thermoplaste erwogen werden; dabei erscheint es vertretbar, die Tendenz von Eigenschaftsänderungen abzuschätzen. Für Untersuchungen amorpher Thermoplaste kann natürlich nur eine Übertragbarkeit der Ergebnisse angenommen werden, die nicht im Zusammenhang mit der Kristallisationsfähigkeit des PE stehen, wie z. B. die Molekülmassenverteilung, der Schmelzindex, die Festigkeitseigenschaften im Zugversuch und die Struktur der Bruchflächen.

c) Übertragbarkeit auf andere Verarbeitungsverfahren

Bei Anwendung eines anderen Verarbeitungsverfahrens zur vielfachen Wiederverarbeitung von PE, z. B. des Spritzgießens oder des Pressens, sind tendenziell gleiche Eigenschaftsänderungen zu erwarten. Das Ausmaß der Änderungen hängt jedoch von dem gewählten Verfahren ab, bzw. von der mit ihm verbundenen Werkstoffbeanspruchung [7]; es kann nicht in jedem Fall aus den vorliegenden Untersuchungsergebnissen abgeschätzt werden. Selbstverständlich kann davon ausgegangen werden, daß bei Anwendung eines Verarbeitungsverfahrens, das eine geringere Werkstoffbeanspruchung beinhaltet als das Extrudieren, die Eigenschaftsänderungen das Maß nicht überschreiten werden, das in den vorliegenden Untersuchungen festgestellt wurde.

Da andere Verarbeitungsverfahren im allgemeinen zu anderen Oberflächenstrukturen und Orientierungen führen als das Extrudieren, können die vorliegenden Ergebnisse der

Strukturuntersuchungen nicht oder nur in beschränktem Maße übertragen werden.

d) Übertragbarkeit auf andere Prüfverfahren

Es ist zu diskutieren, ob der Zusammenhang, der zwischen Änderungen der Zeitstandfestigkeit bei Innendruckbeanspruchung von Rohren und Änderungen der Struktur auf der inneren Rohroberfläche festgestellt wurde, auch eine Abschätzung von Änderungen der Zeitstandfestigkeit bei anderen Belastungsversuchen gestattet. Der festgestellte Zusammenhang ist darin begründet, daß die größte Spannung in der Rohrwand unter 90° zu den Grenzbereichen zwischen den Lamellenbändern verläuft, und daß diese Spannung ihr Maximum in der von der Oberflächenstruktur erfaßten Schicht der Rohrwand hat. Eine Abschätzung von Festigkeitsänderungen aufgrund von Strukturänderungen kann dementsprechend nur für Zeitstandversuche möglich sein, die zu gleichen Verhältnissen zwischen mechanischer Spannung und Oberflächenstruktur führen. Diese Übereinstimmung ist in ausreichendem Maße nur beim Zeitstand-Biegeversuch gegeben, wenn die Schicht mit der Oberflächenstruktur in der Zugspannungszone liegt und die Zugspannung senkrecht zu den Grenzbereichen zwischen den Lamellenbändern verläuft. Bei diesem Prüfverfahren ist deshalb zu erwarten, daß aufgrund von Änderungen der Oberflächenstruktur die Änderungen der Zeitstandfestigkeit abgeschätzt werden können.

5.4 Folgerungen für die Praxis

Aus den Untersuchungsergebnissen ergibt sich eine Reihe von Folgerungen, deren Beachtung bzw. Anwendung bei der Verarbeitung und beim Einsatz von PE, besonders von wiederverarbeitetem PE, zweckmäßig ist.

1. Es ist grundsätzlich möglich, aus den Untersuchungen bestimmter Eigenschaften darauf zu schließen, ob ein PE Neumaterial oder wiederverarbeitetes Material ist. Für diese Untersuchungen haben sich in erster Linie die Zeitstandfestigkeit bei der Innendruckbeanspruchung von Rohren, die Oberflächenstruktur und der Schmelzindex als geeignet erwiesen; mit Einschränkungen sind auch Untersuchungen der Molekülmassenverteilung und der mittleren Molekülmasse sowie der Kristallinität zusammen mit der Kristallitgröße geeignet. Unverzichtbare Voraussetzung für eine Differenzierung nach Neumaterial und wiederverarbeitetem Mate-

rial ist die Kenntnis der Eigenschaftswerte des Neumaterials, denn die Differenzierung ist nur möglich an Hand der Änderungen der Eigenschaftswerte infolge der Verarbeitung, nicht an Hand der absoluten Größe der Eigenschaftswerte. Die absolute Größe der Eigenschaftswerte kann sich bei Neumaterial von Typ zu Typ unterscheiden. Sie reicht deshalb zur Erkennung von wiederverarbeitetem PE nicht aus.

2. Eigenschaften, die sich als unabhängig von der Zahl der Wiederverarbeitungen erwiesen haben, sind natürlich nicht geeignet für Untersuchungen zur Differenzierung eines PE nach Neumaterial oder wiederverarbeitetem Material. Zu diesen Eigenschaften gehören die Dichte, der Kristallinitätsgrad, die Kurzzeitfestigkeit und die Struktur von Bruchflächen aus Zeitstand-Innendruckversuchen an Rohren.
3. Die Zeitstandfestigkeit bei Langzeitbeanspruchung wird erheblich durch mehrfache Verarbeitung beeinflusst, die Kurzzeitfestigkeit dagegen ist unabhängig von der Anzahl der Wiederverarbeitungen. Aus der Kurzzeitfestigkeit eines PE oder aus der Konstanz der Kurzzeitfestigkeit über mehrere Verarbeitungsstufen kann deshalb auch kein Rückschluß auf das Festigkeitsverhalten des PE bei Langzeitbeanspruchung gezogen werden. Langzeitversuche können keinesfalls durch Kurzzeitversuche ersetzt werden.
4. Da die Kurzzeitfestigkeit von PE durch Wiederverarbeitung praktisch nicht beeinflusst wird, kann wiederverarbeitetes PE im Regelfall ohne weitere Untersuchung zur Herstellung kurzzeitig beanspruchter Bauteile verwendet werden, wenn das zugehörige Neumaterial für dieses Bauteil geeignet ist.
5. Der festgestellte Zusammenhang zwischen der Änderung der Oberflächenstruktur und der Änderung der Zeitstandfestigkeit bedeutet, daß das häufig angestrebte feinere Gefüge sich je nach Ausbildung der Überstruktur und je nach Belastungsart auch nachteilig auf die Zeitstandfestigkeit auswirken kann. Dieser Zusammenhang eröffnet auch die bisher einzige Möglichkeit, aus der Änderung einer im Kurzzeitversuch zu ermittelnden Eigenschaft auf die Änderung der Zeitstandfestigkeit zu schließen. Das bedeutet, daß man aufgrund mikroskopischer Untersuchungen, die weniger als 10 Stunden erfordern, mit hinreichender Sicherheit auf Ergebnisse von Zeitstandversuchen schließen kann, die zwischen 1.000 und 10.000 Stunden erfordern.
6. In jeder Bruchfläche der im Zeitstandversuch

entstandenen Risse konnte eine Inhomogenität im Bruchanfang nachgewiesen werden. Da Brüche immer an den Stellen höchster Beanspruchung bzw. geringster Werkstofffestigkeit beginnen, ist jede Inhomogenität als Schwachstelle zu betrachten. Partikel von Füllstoffen - im Unterschied zu Verstärkungsstoffen wie z. B. Fasern - müssen im PE grundsätzlich wie Inhomogenitäten betrachtet werden. Die Erzielung einer möglichst hohen Zeitstandfestigkeit erfordert dementsprechend nach dieser Betrachtung den Verzicht auf Füllstoffe; sofern auf Füllstoffe nicht verzichtet werden kann, sind die Einzelpartikel möglichst klein zu halten und gleichmäßig zu verteilen.

7. Die vorliegenden Ergebnisse der Zeitstand-Innendruckversuche legen einen Vergleich mit der Zeitstandfestigkeit handelsüblicher HDPE-Rohre, wie sie zum Beispiel in der Trinkwasserversorgung verwendet werden, nahe. Durch den Einsatz einer wäßrigen Netzmittellösung als Füllgut und Umgebungsmedium bei den Zeitstandversuchen im Rahmen dieser Arbeit, wurde eine Verkürzung der Standzeiten auf etwa 1/10 der bei Verwendung von reinem Wasser erreichten Standzeiten erzielt. Rechnet man die Standzeiten auf die üblichen Versuchsbedingungen mit Wasser als Füll- und Umgebungsmedium um, dann liegen die Mittelwertkurven aller untersuchten Verarbeitungsstufen der beiden Versuchsmaterialien über den in DIN 8075 Teil 1 festgelegten Mindestanforderungen für HDPE-Rohre. Da bei Erfüllung der Mindestanforderungen der Norm eine Mindestlebensdauer der HDPE-Rohre von 50 Jahren beim Einsatz als Trinkwasserleitungen als gewährleistet angesehen wird, kann man folgern, daß die untersuchten Rohre aller Verarbeitungsstufen eine mittlere Lebensdauer von 50 Jahren unter folgenden Betriebsbedingungen erreichen:

Betriebstemperatur ≤ 20 °C
Vergleichsspannung $\sigma_v = 5$ N/mm²
Durchflußstoff Wasser
Umgebungsmedium Erdreich oder Luft.

5.5 Ausblick

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Probleme offenbar, deren Klärung wünschenswert ist, in dieser Arbeit aber nicht erfolgen konnte. So steht im Zusammenhang mit den beobachteten Veränderungen der kristallinen Überstruktur die Frage nach einem möglichen Einfluß des Aufbereitungsverfahrens. Es ist denkbar, daß durch Regranulierung des Mahlgutes sowohl die kristalline Überstruktur als auch die Anzahl der Inhomogenitäten beeinflusst werden kann.

In dieser Arbeit mußte auch die Frage offen bleiben, ob ein Zusammenhang besteht zwischen den Absolutwerten der Festigkeitseigenschaften und den Maßen der Bänderstruktur - wie Länge und Breite der Lamellenbänder - auf der inneren Rohroberfläche.

In unmittelbarem Zusammenhang mit dem Zustand und der Verteilung des kristallinen Anteils ist auch die Wanddicke der extrudierten Rohre zu sehen [42]. Größere Wanddicken bedingen andere Abkühlbedingungen und beeinflussen dadurch den kristallinen Anteil. Es ist aber anzunehmen, daß prinzipiell gleiche Strukturen entstehen würden, wenn die innere Rohroberfläche sich unter sonst gleichen Bedingungen wie bei diesen Untersuchungen entwickeln könnte.

Bei der Auswertung der Zeitstand-Innendruckversuche konnten für jeweils zwei Verarbeitungsstufen der beiden Versuchsmaterialien aufgrund ergänzender Zeitstand-Innendruckversuche bei 60 °C und 100 °C Versuchstemperatur Arrheniussche Aktivierungsenergien nach einer Arbeit von A. Franck berechnet werden. Damit konnte zwar die prinzipielle Anwendbarkeit des Verfahrens bestätigt werden, eingehende Untersuchungen waren jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Abschließend sei auch noch auf offene Fragen im Zusammenhang mit der Anwendung einer wässrigen Netzmittellösung als Füll- und Umgebungsmedium bei den Zeitstand-Innendruckversuchen hingewiesen. Das Medium wurde zur Erzielung kürzerer Standzeiten eingesetzt. Untersuchungen darüber, welchen Einfluß es z. B. auf die Größe der Arrheniusschen Aktivierungsenergie hat, erscheinen wünschenswert.

Zusammenfassung

Vor dem sehr schwierigen Weg des echten Recycling ist bereits sehr häufig ein einfacherer Weg beschritten worden: die Wiederverarbeitung von Produktionsabfällen in derselben Fertigung, in der sie entstanden sind. Im Unterschied zum Recycling liegen hier vor Beginn der Wiederverarbeitung sortenreine, nicht verunreinigte und nicht durch Praxisbeanspruchung geschädigte Abfälle vor. Die Auswirkungen dieser Wiederverarbeitung auf einige kennzeichnende Werkstoffeigenschaften wurden in der vorliegenden Arbeit an Polyethylen untersucht.

Durch Extrusion wurden aus zwei verschiedenen Polyethylenen kleine Rohre als Versuchsteile hergestellt. Die nicht für Versuche benötigten Rohre wurden in einer Schneidmühle zerkleinert, und das

Mahlgut wurde erneut und ohne Zusatz von Neumaterial zu Rohren extrudiert. Dieser Verarbeitungsvorgang wurde 15 mal wiederholt. Anschließend wurden an den Versuchsteilen Molekülmassenverteilung, Dichte, Kristallinitätsgrad, Zeitstandfestigkeit im Zeitstand-Innendruckversuch, Festigkeitseigenschaften im Zugversuch, Schmelzindex, Bruchflächenstruktur nach dem Zeitstandversuch, Kristallitgrößenverteilung über die Wanddicke und Oberflächenstruktur untersucht.

Die Versuche haben ergeben, daß Dichte, Kristallinitätsgrad, Festigkeitseigenschaften im Zugversuch und die Struktur der Bruchflächen nach dem Zeitstand-Innendruckversuch durch Wiederverarbeitung praktisch nicht verändert werden. Molekülmassenverteilung, Zeitstandfestigkeit im Zeitstand-Innendruckversuch, Schmelzindex, Kristallitgrößenverteilung und Oberflächenstruktur sind abhängig von der Häufigkeit der Wiederverarbeitung. Die Untersuchungen der Zeitstandfestigkeit und der Oberflächenstruktur bilden den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit.

Die Zeitstand-Innendruckversuche wurden im wesentlichen bei 80 °C Prüftemperatur durchgeführt. Zur Verkürzung der Versuchszeiten wurde als Füllgut und als Umgebungsmedium während des Versuchs eine wässrige Netzmittellösung statt des sonst üblichen Wassers verwendet. Unter diesen Bedingungen zeigte sich bei beiden Polyethylenen eine erhebliche Abnahme der Zeitstandfestigkeit bei steigender Zahl von Extrusionen.

Bei Strukturuntersuchungen mit dem Raster-Elektronen-Mikroskop wurden auf der inneren Rohroberfläche Lamellenbänder gefunden, deren Aussehen dem von Schaschlik-Strukturen entspricht. Die Lamellenbänder verlaufen parallel zur Rohrachse. Ihre Breite nimmt mit steigender Zahl von Extrusionen ab, und diese Breitenabnahme ist proportional der Abnahme der Zeitstandfestigkeit bei gleicher Zunahme der Zahl der Extrusionen.

Strukturuntersuchungen an belasteten Rohrschnitten haben gezeigt, daß Spannungen in Umfangsrichtung des Rohres Dehnungen bewirken, die auf einzelne Grenzbereiche zwischen benachbarten Lamellenbändern beschränkt sind. Aufgrund dieser Tatsache wird angenommen, daß diese Grenzbereiche strukturell bedingte Schwachstellen sind, und daß die Größe der Dehnung in diesen Grenzbereichen wesentlich die Belastungsdauer bestimmt, nach der ein Rohr im Zeitstand-Innendruckversuch durch einen Spröbruch undicht wird. Die Größe dieser Dehnung hängt bei unveränderter Spannung in der Rohrwand von der Breite des jeweiligen Grenzbereiches zwischen den Lamellenbändern ab, die als proportional zur Breite der Lamellenbänder selbst

angenommen wird. Eine Abnahme der Bänderbreite führt dann dazu, daß eine bestimmte kritische Dehnung, bei deren Überschreitung ein Bruch beginnt, bereits nach kürzerer Belastungsdauer erreicht wird. Die vorliegenden Versuchsergebnisse bestätigen diese Annahme für den Bereich der

steilen Äste der Zeitstandkurven mit guter Genauigkeit. Damit ist die Möglichkeit gegeben, aus einer gemessenen Änderung der Oberflächenstruktur auf die zu erwartende Änderung der Zeitstandfestigkeit zu schließen.

LITERATUR

- [1] Seng, H.J. u. a.: Entsorgung von Kunststoffabfällen durch Verwertung. Grafenau/Würtb. 1982.
- [2] Kollman, F.G.: Aufbereiten von Abfällen, die beim Spritzgießen, Extrudieren und Blasformen entstehen. In: Aufbereiten von Kunststoffabfällen. Düsseldorf 1973.
- [3] Birnkraut, H.W.: Wiederverwerten von Kunststoff-Abfällen. Kunststoffe 72 (1982) 7, S. 415 - 419.
- [4] Kull, S.; Wierer, J.: Kunststoffe-Abfälle und Abfallbeseitigung Literaturstudie. Forschungsbericht T 77-63, Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1977.
- [5] Emminger, H.: Wiederverwertung von Kunststoffabfällen in Forschung und Praxis in der Bundesrepublik Deutschland. Kunststoffe 68 (1978) 5, S. 270 - 277.
- [6] Schott, H.; Kaghan, W.S.: Thermal and shear degradation in polyethylene extrusion. Modern Plastics 37 (März 1960), S. 116 - 123.
- [7] Braun, D.: Chemische Reaktionen bei der Verarbeitung von thermoplastischen Kunststoffen. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 1755. Köln und Opladen 1967.
- [8] Beizaie, M.; Zaidi, S.H.R.: Wiederholtes Spritzgießen von Polyethylen. Kunststoffe 64 (1974) 4, S. 171 - 172.
- [9] Zaidi, S.H.R.: Einfluß des wiederholten Verarbeitens von Polyethylen auf die Rheologie der Schmelze. Kunststoffe 64 (1974) 4, S. 173 - 174.
- [10] Brandrup, J.: Wiederverwerten von Kunststoffen. Kunststoffe 65 (1975) 12, S. 881 - 888.
- [11] Ryborz, H.: Einflüsse der Mehrfachextrusion auf das Fließverhalten von Polyethylen. Plastverarbeiter 30 (1979) 12, S. 761 - 765.
- [12] Müller, W.; Gaube, E.: Einfluß des Werkstoffes und der Verarbeitung auf die Zeitstandfestigkeit von Rohren aus HDPE. Kunststoffe 72 (1982) 5, S. 297 - 299.
- [13] Schreyer, G.: Konstruieren mit Kunststoffen. München 1972.
- [14] Käufer, H.: Arbeiten mit Kunststoffen. 2. Auflage, Berlin, Heidelberg, New York 1978.
- [15] Fischer, F.: Spannungsrißbildung und Spannungsrißkorrosion bei Kunststoffen. Z.f. Werkstofftechnik/J. of Materials Technology 1 (1970) 2, S. 74 - 83.
- [16] Ehrbar, J.: Kunststoffe im chemischen Apparatebau. Kunststoffe 53 (1963) 11, S. 845 - 854.
- [17] Gaube, E.: Methoden zum Abschätzen des Zeitstandverhaltens von Konstruktionsteilen aus Kunststoff. VDI-Z. 112 (1970) 12, S. 793 - 798.
- [18] Menges, G.; Schmidt, H.; Berg, H.: Beitrag zum Zeitstandverhalten thermoplastischer Kunststoffe in oberflächenaktiven Medien unter besonderer Berücksichtigung der Pseudo-Spannungsrißbildung. Kunststoffe 60 (1970) 11, S. 868 - 872.
- [19] Gaube, E.; Diedrich, G.; Müller, W.: Rohre aus thermoplastischen Kunststoffen. Erfahrungen aus 20 Jahren Zeitstandprüfung. Kunststoffe 66 (1976) 1, S. 2 - 8.
- [20] Ehrbar, J.; von Meysenbug, C.-M.: Untersuchungen zur Zeitstandfestigkeit von Thermoplast-Rohren unter Chemikalien-einwirkung. Z. f. Werkstofftechnik/J. of Materials Technology 7 (1976) 12, S. 429 - 452.
- [21] Diedrich, G.; Kempe, B.; Graf, K.: Zeitstandfestigkeit von Rohren aus Polyethylen (HDPE) und Polypropylen (PP) unter Chemikalieneinwirkung. Kunststoffe 69 (1979) 8, S. 470 - 476.
- [22] Nowack, R.; Barth, E.: Kunststoffrohrleitungen im Bereich der Verfahrenstechnik, Chemie und Lebensmitteltechnik. 3 R international 20 (1981) 6/7, S. 337 - 353.
- [23] Gaube, E.: Zeitstandfestigkeit und Spannungsrißbildung von Niederdruckpolyethylen. Kunststoffe 49 (1959) 9, S. 446 - 454.

- [24] Lörtsch, W.: Kunststoffrohre unter statischer und pulsierender Innendruckbeanspruchung. *Kunststoffe* 55 (1965) 6, S. 460 - 464.
- [25] Menges, G.: *Werkstoffkunde der Kunststoffe*. 1. Auflage, München, Wien 1979.
- [26] Elias, H.-G.: *Makromoleküle: Struktureigenschaften-Synthesen-Stoffe-Technologie*. 4. Auflage, Heidelberg 1981.
- [27] Lützow, W.: *Zeitstandverhalten von Kunststoffen unter Chemikalienbeanspruchung*. Abschlußbericht zum AIF-Forschungsvorhaben Nr. 1692, Berlin 1983.
- [28] DIN 53 479. Juli 1976.
- [29] Fischer, E.W.; Hinrichsen, G.: *Schmelz- und Rekristallisationsvorgänge bei Polyethylen-Einkristallen*. *Kolloid. Z. u. Z. Polymere* 247 (1971), S. 858 - 865.
- [30] DIN 8061. Blatt 1. Nov. 1974.
- [31] DIN 8073. März 1976.
- [32] DIN 8075. Teil 1. Aug. 1976.
- [33] DIN 8075. Teil 2. Mai 1980.
- [34] DIN 53 455. Aug. 1981.
- [35] DIN 53 735. Aug. 1970.
- [36] Yau, W.W.; Fleming, S.W.: *GPC Data Interpretation*. *J. Appl. Polym. Sci.* 12 (1968), S. 2111 - 2116.
- [37] Franck, A.: *Beständigkeit von Kunststoffen*. *VDI-Zeitschrift* 109 (1967) 28, S. 1321 - 1328.
- [38] Arrhenius, S.: *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*. *Zeitschrift physikalische Chemie* 4 (1889), S. 226 - 248.
- [39] Franck, A.: *Zur Reaktionskinetik bei veränderlichem Temperaturverlauf*. *Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur* 88 (1964) 16, S. 691 - 702.
- [40] Hinrichsen, G.: *Persönliche Mitteilung*, 1982.
- [41] Wissman, R.: *Wirkung von Wasserstoffbrücken der amorphen Bereiche auf das mechanische Verhalten der Polyamide*. TU Berlin, Dissertation 1978.
- [42] Pastuska, G.; Lützow, W.: *Einfluß der Abkühlgeschwindigkeit beim Extrudieren und der thermischen Nachbehandlung auf das Zeitstandverhalten von Polyethylen und Polypropylen*. Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben AIF-Nr. 4363, Berlin, 1983.

Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

Nr. 1/September 1968

Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Rechenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft

Nr. 2/Juli 1970 (vergriffen)

Zum Problem des Feuchtigkeitschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitergebern
von Dr.-Ing. Götz Andreae

Nr. 3/September 1970 (vergriffen)

Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile
von Dr.-Ing. Josef Ziebs

Nr. 4/Dezember 1970 (vergriffen)

Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren
von Dr. rer. nat. Arno Burmester

Nr. 5/März 1971

Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkkettendichte für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken
von Dr. rer. nat. Norbert Steiner

Nr. 6/April 1971

Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen
von Prof. Dr.-Ing. Paul Schneider

Nr. 7/Juli 1971

Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Petrowitz

Nr. 8/November 1971

Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Helmut Veith

Nr. 9/November 1971

Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Möller

Nr. 10/Januar 1972 (vergriffen)

Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode
von Dr.-Ing. Dietmar Aurich und Prof. Dr. phil. Erich Martin

Nr. 11/Februar 1972

Beitrag zur Kenntnis der Schnittriefenbildung und Schnittgütwerte beim Brennschneiden
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Krause

Nr. 12/Mai 1972

Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren
von Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg

Nr. 13/Juni 1972

Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und $2 \cdot 10^{-7}$ Torr
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (Berichter), Prof. Dr.-Ing. Kurt Kirschke, Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig und Dipl.-Phys. Harald Tischer

Nr. 14/Juli 1972

Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz
von Eberhard Fischer

Nr. 15/August 1972

Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Heinz Pohl

Nr. 16/August 1972

Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2, im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer
von Dr.-Ing. Erwin Knublauch

Nr. 17/August 1972

Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen
von Dr.-Ing. Peter Reimers

Nr. 18/Januar 1973

Das Sprödbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten

Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches

von Dr.-Ing. Werner Struck

Nr. 19/Januar 1973

Die Bestimmung von Grenzflächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. K. Kaffanke und Dr.-Ing. H. Czichos

Nr. 20/April 1973

Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 21/Juli 1973

Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. D. Klaffke und Dr.-Ing. W. Maennig

Nr. 22/Juli 1973

Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi und Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 23/November 1973

Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen
von Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Ruske

Nr. 24/November 1973

Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung
von Dipl.-Ing. J. Stanke, Ing. grad. E. Klement und Dipl.-Ing. R. Rudolphi

Nr. 25/Dezember 1973

Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen
von Dr.-Ing. E. Knublauch

Nr. 26/August 1974

Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen —
von Dipl.-Ing. P. Jost, Dr.-Ing. P. Reimers und Dr.-Ing. P. Weise

Nr. 27/August 1974

Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall
von Dr.-Ing. Hermann Wüstenberg

Nr. 28/August 1974

Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern
von Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 29/August 1974

Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall
von Prof. Dr.-Ing. P. Schneider

Nr. 30/September 1974 (vergriffen)

The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology
von Dr. Horst Czichos und Dr. Geert Salomon

Nr. 31/August 1975

Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseldehnungsbeanspruchung
von Dr.-Ing. Gerhard Fuhrmann

Nr. 32/September 1975

Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen
von Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Bernhard Böttcher

Nr. 33/November 1975

Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens
von Dipl.-Ing. Armin Wagner, Dipl.-Phys. Gerhard Kieper und Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 34/Januar 1976 (vergriffen)

Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoffen
von Dipl.-Forsting. Dr. rer. sylv. Hans-Joachim Deppe

Nr. 35/Januar 1976

Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren —
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger

Nr. 36/Januar 1976 (vergriffen)

Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles
von Dipl.-Ing. Jürgen Hundt

- Nr. 37/Februar 1976
Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren —
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 38/Juni 1976
Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionisiertem Stahl 42 CrMo 4
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 39/Juni 1976
Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten (mit nicht-Newton'schem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Scherbeanspruchung
von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke und Dipl.-Phys. G. Kempf
- Nr. 40/Juni 1976
Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren
von Dr. rer. nat. H. Hantsche
- Nr. 41/Okttober 1976
Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten
von Dr. rer. nat. Bernhard Böttcher
- Nr. 42/Okttober 1976
Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft
von Dr.-Ing. Siegmund Dietlen
- Nr. 43/Okttober 1976
Das Sprödbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zäh-sprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 44/November 1976
Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms „Stab-Werk“
von Dipl.-Ing. W. Matthees
- Nr. 45/Dezember 1976
Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten
von Dr.-Ing. W. Paatsch
- Nr. 46/Mai 1977 (vergriffen)
Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung
Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses
von Dipl.-Ing. Gerald Schickert und Dipl.-Ing. Helmut Winkler
- Nr. 47/Juni 1977
Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen
von Dr.-Ing. Arno Plank
- Nr. 48/Okttober 1977
Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn
von Dr.-Ing. U. Holzlöhner
- Nr. 49/Dezember 1977
Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung
von Dr.-Ing. Günther Wittig
- Nr. 50/Juni 1978 (vergriffen)
Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und -überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern
von Prof. Dipl.-Phys. Norbert Czaika, Dipl.-Phys. Norbert Mayer, Dipl.-Ing. Claus Amberg, Dipl.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Götz Andreae und Dipl.-Ing. Winfried Markowski
- Nr. 51/Juni 1978
Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen
von Dr. rer. nat. J. Sickfeld
- Nr. 52/August 1978
Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung
von Dr.-Ing. Aleksandar Tomov
- Nr. 53/Okttober 1978
Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge
von Rolf Günter Rohrmann und Reinald Rudolphi
- Nr. 54/Okttober 1978
Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Harro Sander
- Nr. 55/November 1978
Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristallite polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke
- Nr. 56/Januar 1979
Stabilität von Sandwichbauteilen
von Dipl.-Ing. W. Brünner und Prof. Dr.-Ing. C. Langlie
- Nr. 57/März 1979
Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetpulverprüfung
Investigations on Inspection-Media for Magnetic-Particle-Testing
von Dipl.-Ing. Meinhard Stadthaus
- Nr. 58/März 1979
Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 59/Juli 1979
Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl
von Dr.-Ing. Günther Plauk
- Nr. 60/August 1979
Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken
von Dr.-Ing. H. Spreckelmeyer, Dr.-Ing. R. Helms und Dr.-Ing. J. Ziebs
- Nr. 61/Dezember 1979
Beschreibung von Problemen der höheren Farbmeterik mit Hilfe des Gegenfarbensystems
von Dr. Klaus Richter
- Nr. 62/Dezember 1979
Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gerisch und Prof. Dr. habil. Dr. h. c. Günther Becker
- Nr. 63/Dezember 1979
Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase
von Dipl.-Ing. E. Behrend und Dipl.-Ing. J. Ludwig
- Nr. 64/Februar 1980
Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 65/Februar 1980
Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte
von Dr.-Ing. Peter Schmidt, Dr.-Ing. Dietmar Aurich, Dr.-Ing. Rolf Helms, Dr.-Ing. Helmut Veith und Dr.-Ing. Josef Ziebs
- Nr. 66/Mai 1980
Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung
von Dr. rer. nat. Martin Hattwig
- Nr. 67/Mai 1980
Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gliederung unter stoßartiger Beanspruchung
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees
- Nr. 68/Mai 1980
Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Steereomeßtechnik.
Entwicklung eines volleuzentrischen Präzisions-Goniometers
von Dr. rer. nat. Dieter Petersohn
- Nr. 69/Juni 1980
Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitschillen (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt und Dipl.-Ing. Peter Brandl
- Nr. 70/August 1980 (vergriffen)
Schwellenwerte beim Betondruckversuch
von Dr.-Ing. Gerald Schickert
- Nr. 71/August 1980
Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees und Dipl.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 72/September 1980
Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 73/November 1980

Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfverfahren und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen
von Dipl.-Ing. Peter Wegener

Nr. 74/November 1980

ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dipl.-Inform. Renate Müller

Nr. 75/November 1980

Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen
von Dir. u. Prof. Dr. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 76/November 1980

Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegebelastung im Rasterelektronenmikroskop
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig

Nr. 77/April 1981

Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen
von Dipl.-Ing. Michael Gierloff und Dr.-Ing. Matthias Maultzsch

Nr. 78/September 1981

Dynamische Wechselwirkung eines Schienen-Schwellensystems mit dem Untergrund
von Dr.-Ing. Werner Rücker

Nr. 79/Dezember 1981

Ein Beitrag zur Untersuchung der wasserstoffbeeinflussten Kalttrübneigung höherfester niedriglegierter Feinkornbaustähle mit dem Implantversuch
von Dr.-Ing. Volker Neumann

Nr. 80/Dezember 1981

Ursachen des Teileinsturzes der Kongreßhalle in Berlin-Tiergarten
von Dr.-Ing. Arno Plank, Dr.-Ing. Werner Struck und Dr.-Ing. Manfred Tzschätzsch

Nr. 81/Dezember 1981

Graphisch-rechnerisches Verfahren zum Erfassen der Zündhäufigkeit zündbarer Stoffe; Anwendung auf Datenmaterial aus dem Bereich der Statistik
von Dipl.-Ing. Jürgen Schmidt

Nr. 82/April 1982

Zur werkstoffmechanischen Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches
Assessment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test
von Rolf Helms, Hans-Joachim Kühn und Siegmund Ledworuski

Nr. 83/Juli 1982

Tribologisches Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen — Kontaktdeformation, Reibung und Verschleiß, Oberflächenuntersuchungen —
von Prof. Dr.-Ing. Horst Czichos und Dr.-Ing. Paul Feinle

Nr. 84/Juli 1982

Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche)
von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 85/ISBN 3-88314-231-X/Oktober 1982

Technische Materialforschung und -prüfung — Entwicklungstendenzen und Rahmenvorschläge für ein EG-Programm „Basic Technological Research“ — Materials Research and Testing — Development Trends and Outline Proposals for a Community Programme „Basic Technological Research“ —
von Prof. Dr. Horst Czichos

Nr. 86/ISBN 3-88314-232-8/November 1982

Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale
von Dr.-Ing. Konrad Niesel und Dr. rer. nat. Peter Schimmelwitz

Nr. 87/ISBN 3-88314-240-9/Dezember 1982

Einfluß baupraktischer Umgebungsbedingungen auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen vor dem Injizieren
von Dr.-Ing. Bernd Isecke und Dr.-Ing. Wolfgang Stichel

Nr. 88/ISBN 3-88314-254-9/Februar 1983

Untersuchungen zur Ausbreitung von Longitudinalwellen an Oberflächen bei der Materialprüfung mit Ultraschall
von Dr.-Ing. Anton Erhard

Nr. 89/ISBN 3-88314-263-8/April 1983

Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffoxid
von Dr. rer. nat. Dietrich Conrad und Dr.-Ing. Siegmund Dietlen

Nr. 90/ISBN 3-88314-264-6/April 1983

Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen

Konzeption für geregelte Versuche

Versuchseinrichtung

Vorversuche an Stahlbetonbalken

von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter

Nr. 91/ISBN 3-88314-265-4/April 1983

Dreidimensionale Analyse von unbewehrtem Beton mit nichtlinear-elastischem Materialgesetz
von Dr.-Ing. Michael Weber

Nr. 92/ISBN 3-88314-266-2/August 1983

Ausbreitung von Erschütterungen durch den Boden
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch

Nr. 93/ISBN 3-88314-283-2/August 1983

Unterdrückung stick-slip-induzierter Kurvengeräusche schienengebender Fahrzeuge durch eine physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung der Schienen
von Dr. rer. nat. Peter Studt

Nr. 94/ISBN 3-88314-284-0/August 1983

Untersuchungen der Störschwingungen beim Kerbschlagbiegeversuch und deren Abschwächungen
von Dr.-Ing. Xian-Quan Dong

Nr. 95/ISBN 3-88314-289-1/August 1983

Über die Fokussierung des Schallfeldes von Ultraschall-Prüfköpfen mit Fresnelschen Zonenplatten
von Dr.-Ing. Manfred Römer

Nr. 96/ISBN 3-88314-296-4/Oktober 1983

Verbundverhalten zwischen Beton und geripptem Betonstahl sowie sein Einfluß auf inelastische Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken
von Dr.-Ing. Heinz Eifler

Nr. 97/ISBN 3-88314-297-2/November 1983

Typische Bruchflächenausbildung thermoplastischer Kunststoffe nach wechselnder mechanischer Beanspruchung
von Dipl.-Ing. Gerhard Fuhrmann und Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Schwarz

Nr. 98/ISBN 3-88314-312-X/Dezember 1983

Bestimmung des elastischen Verhaltens von Maschenwaren — Stretch- und Erholungsvermögen —
von Dr. rer. nat. Edmund Schnabel

Nr. 99/ISBN 3-88314-317-0/Dezember 1983

Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Versuche an Stahlbetonbalken mit Biegebewehrung aus Betonstahl BSt 420/500 RK und BSt 1080/1320
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter

Nr. 100/ISBN 3-88314-298-0/Januar 1984

Untersuchungen zur Prüfung von Beton auf Frostwiderstand
von Günter Klamrowski und Paul Neustupny

Nr. 101/ISBN 3-88314-327-8/Februar 1984

Röntgen- und Gammastrahlen Computer-Tomographie
von Dr.-Ing. Peter Reimers, Dr. rer. nat. Jürgen Goebels, Dr.-Ing. Heinrich Heidt, Dr.-Ing. Hans-Peter Weise und Dipl.-Phys. Kay Wilding

Nr. 102/ISBN 3-88314-335-9/März 1984

Weiterentwicklung des hydraulischen Kompensationsverfahrens zur Druckspannungsmessung in Beton
von Dr.-Ing. Götz Magiera

Nr. 103/ISBN 3-88314-328-6/März 1984

Radiographie mit Elektronen aus Metallverstärkerfolien
von Dr.-Ing. Dierk Schnitger

Nr. 104/ISBN 3-88314-339-1/April 1984

Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen
von Dr.-Ing. Michael Gierloff

Nr. 105/ISBN 3-88314-345-6/Juni 1984

Beitrag zum Bremsverhalten energieumwandelnder Aufsetzpuffer in Aufzugsanlagen
von Dr.-Ing. Bernd Schulz-Forberg

Nr. 106/ISBN 3-88314-360-X/Oktober 1984

Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last
von Dr.-Ing. Jan Lehnert

Nr. 107/ISBN 3-88314-361-8/Oktober 1984

Korrosion von Stahlradiatoren
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel und Jörg Ehreke

Nr. 108/ISBN 3-88314-363-4/Oktober 1984

Durch Bodenerschütterungen angeregte Gebäudeschwingungen — Ergebnisse von Modellrechnungen
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch

Nr. 109/ISBN 3-88314-381-2/Februar 1985

Zur Wirkung der Schrumpfbehinderung auf den Schweißeigenspannungszustand und das Sprödbruchverhalten von unterpulvergeschweißten Blechen aus St E 460 N

von Dr.-Ing. Mohamed Omar

Nr. 110/ISBN 3-88314-382-0/Februar 1985

Wasserstoff als Energieträger

von Dr. Hermann Walde (Mitglied des Kuratoriums der BAM i. R.) und Dr. Bernhard Kropp

Nr. 111/ISBN 3-88314-383-9/Februar 1985

Über den Einfluß der Initiierung auf die detonative Umsetzung von Andex-Sprengstoffen unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Gesichtspunkte

von Dr.-Ing. Kurt Ziegler

Nr. 112/ISBN 3-88314-409-6/Juli 1985

Zeitstandverhalten und strukturelle Veränderungen von vielfach wiederverarbeiteten Polyethylenen

von Dr.-Ing. Wolfgang Lützw

Nr. 113/ISBN 3-88314-410-X/Juli 1985

Untersuchungen zum Frequenzeinfluß auf die Schwingungsrißkorrosion von Offshore-Konstruktionen

von Rolf Helms, Horst Henke, Gerhard Oelrich (BAM, Berlin) und Tetsuya Saito (NRIM, Japan)

Nr. 114/ISBN 3-88314-419-3/Juli 1985

Neue Verfahren für die Prüfung von Reaktorkomponenten mittels Röntgen- und Gammastrahlen

von Dipl.-Ing. Peter Rose, Dipl.-Ing. Peter Raabe, Dipl.-Ing. Werner Daum und Andreas Szameit

Nr. 115/ISBN 3-88314-420-7/Juli 1985

Farbempfindungsmerkmal Elementarbusen und Buntheitsabstände als Funktion von Farbart und Leuchtdichte von In- und Umfeld

von Privatdozent Dr. Klaus Richter