

Dipl.-Ing. Andreas Menrad

**Beurteilung des Versagensverhaltens
von Gefahrgutbehältern aus
Polyethylen hoher Dichte auf Basis
relevanter Werkstoffkennwerte**

Die vorliegende Arbeit entstand an der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung.

Impressum

**Beurteilung des Versagensverhaltens
von Gefahrgutbehältern aus Polyethylen hoher
Dichte auf Basis relevanter Werkstoffkennwerte**

2013

Herausgeber:

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Unter den Eichen 87

12205 Berlin

Telefon: +49 30 8104-0

Telefax: +49 30 8112029

E-Mail: info@bam.de

Internet: www.bam.de

Copyright © 2013 by

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Layout: BAM-Referat Z.8

ISSN 1613-4249

ISBN 978-3-9815748-8-3

Beurteilung des Versagensverhaltens von Gefahrgutbehältern aus Polyethylen hoher Dichte auf Basis relevanter Werkstoffkennwerte

Von der Fakultät III: Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
genehmigte Dissertation zur Erlangung
des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.

von

Dipl.-Ing. Andreas Menrad
geboren am 05. Juni 1985 in Schwäbisch Gmünd

Dekan der Fakultät: Prof. Dr.-Ing. Felix Ziegler

Vorsitzender: Prof. Dr. sc. techn. Bernhard Senge

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Manfred H. Wagner

Gutachter: Dr.-Ing. Thomas Goedecke

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21.06.2013

Berlin 2013

D 83

Kurzfassung

Beurteilung des Versagensverhaltens von Gefahrgutbehältern aus Polyethylen hoher Dichte auf Basis relevanter Werkstoffkennwerte

Verschiedene experimentelle Untersuchungen sind zur Erlangung einer Zulassung für Gefahrgutverpackungen notwendig, um die Eignung der Verpackung für den Transport gefährlicher Güter nachzuweisen. Ziel sind keine absoluten Werte für die Zeit bis zum Versagen bei der Innendruckprüfung oder die mittlere Versagensfallhöhe, sondern die Veränderung des Verpackungsverhaltens bei dem Einsatz eines anderen HDPEs.

Alle Kanister aus den vier verschiedenen Werkstoffen wurden speziell hergestellt, um die Werkstoffeigenschaften differenziert beurteilen zu können. Das Granulat, aus dem die Platten gepresst und die Kanister hergestellt wurden, stammte aus derselben Charge, um Schwankungen zwischen den Chargen als Einflussquelle auszuschließen. Die Wanddicke ist entscheidend, daher wurden die Verpackungen mit dem Computertomographen und mittels Streifenprojektionsverfahren vermessen und die Ergebnisse mit dem magnetostatischen Messverfahren verglichen.

Die Verformung bei der Innendruckprüfung wurde mittels Stereo-Bildkorrelationsverfahren vermessen. Die Verschiebung in radialer Richtung sowie die äquivalente Dehnung wurden ausgewertet und konnten in der numerischen Berechnung nachgebildet werden. Ebenso deren starke Beschleunigung aufgrund der Quellung, indem die Temperatur im Materialgesetz entsprechend der Quellung verwendet wurde.

Der Widerstand gegen Innendruck und das Absorptionsverhalten hängen von der Dichte des Werkstoffs ab. Die Konditionierung bei erhöhter Temperatur führt zu Nachkristallisation und zum Abbau von Eigenspannungen. Die Veränderung der Dichte zwischen den Werkstoffen kann anhand gepresster Platten beurteilt werden. Eine höhere Dichte führt zu einem besseren Bauteilverhalten unter Innendruck.

Der Zusammenhang von mittlerer Versagensfallhöhe und der Schlagzugzähigkeit gekerbter Proben aus den Seitenwänden der Kanister sowie der Kerbschlagzähigkeit von gepressten Platten konnte nachgewiesen werden. Eine höhere Kerbschlagzähigkeit führt zu einer höheren mittleren Versagensfallhöhe.

Eine geringe Beständigkeit gegen oxidativen Abbau senkt die mittlere Versagensfallhöhe drastisch. Bei einer hohen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau führt die Vorlagerung mit Salpetersäure jedoch nicht zu einer Verringerung der mittleren Versagensfallhöhe im Vergleich zum Zustand ohne Vorlagerung. Der oxidative Abbau kann an gepressten Platten ermittelt werden und erlaubt einen Rückschluss auf die Veränderung der mittleren Versagensfallhöhe.

Schlüsselwörter: *Gefahrgutbehälter, HDPE, Quellung, Oxidativer Abbau, Vergleichbarkeit von Kunststoffen*

Abstract

Assessment of the Failure Behavior of Dangerous Goods Containers Made of High Density Polyethylene Using Relevant Material Parameters

To obtain approval as dangerous goods packaging, different experimental tests are required to show the eligibility for the transportation of those goods. The data obtained from the material test performed on the pressed plates is not used to get absolute values for the failure time in an internal pressure test or the medium drop height. The goal is to see if there are changes in the behavior because a different HDPE is being used.

All the jerrycans and pressed plates were specially made of four different materials to gain knowledge about the material properties. The plates and jerrycans were made of resin from the same batch to prevent variations caused by batch differences. The wall thickness is decisive and, therefore packagings were analyzed using computer tomography and the fringe projection technique. The results were compared to the magnetostatic measurement technique.

The deformation under internal pressure was measured by digital image correlation. Deformations in the radial direction and the equivalent strains were determined. These deformations, strains, and their acceleration due to the swelling effect could be reproduced in the finite element analysis by using the temperature in the material model.

The resistance against both internal pressure and absorption depend on the density of the material. Conditioning at elevated temperatures causes post crystallization and reduces internal stresses. Differences in the densities of the materials can be determined by using plates manufactured by compression molding. A higher density leads to a better performance under internal pressure.

A correlation could be proved between the medium failure drop height (50 % of the packagings fail because of a crack) and the tensile impact strength of notched specimens cut out of the jerrycans side walls and the notched impact strength (NIS) of pressed plates. A higher NIS leads to a higher medium failure drop height.

A low resistance against oxidative degradation will reduce the medium failure drop height drastically. However, materials which are highly resistant to oxidative degradation do not have lower medium failure drop heights after conditioning with nitric acid when compared to non-conditioned jerrycans. The resistance against oxidative degradation can be determined with plates manufactured by compression molding and allow conclusions about changes in medium drop heights.

Keywords: *Dangerous Goods Containers, HDPE, Swelling, Oxidative Degradation, Comparability of Polymers*

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	xiii
Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen	xvi
Normenübersicht	xx
1 Einleitung	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung	2
1.3 Methodisches Vorgehen	2
1.3.1 Auswahl eines Hohlkörpers	3
1.3.2 Werkstoffauswahl	5
1.3.3 Vorgehen bei der Prüfung und Simulation	6
2 Der Formstoff Polyethylen hoher Dichte – HDPE	9
2.1 Herstellung und Eigenschaften von HDPE	10
2.1.1 Herstellungsverfahren	10
2.1.2 Aufbau und Struktur	11
2.2 Verarbeitung von Polyethylen	15
2.2.1 Extrusionsblasformen	15
2.2.2 Formpressen	20
2.3 Chemische Beständigkeit	20
2.3.1 Alterung	21
2.3.2 Molekularer Abbau durch Oxidation	21
2.3.3 Spannungsrissbildung	24
2.3.4 Quellung	27
2.3.5 Kombinierte Einwirkungen	28
2.4 Mechanische Eigenschaften	28
2.4.1 Werkstoffverhalten	28
2.4.2 Ortsabhängigkeit	31
2.4.3 Richtungsabhängigkeit	31
2.4.4 Bruchmechanik	31
2.5 Modellierung von HDPE	32
2.5.1 Linear-elastisches Werkstoffverhalten	33
2.5.2 Kriechen	33
2.6 Eigenspannungen	34
2.7 Einfluss der Verarbeitung	35
3 Grundlagen der verwendeten Prüfverfahren sowie deren Anpassung	37
3.1 Messverfahren zur Bestimmung der Geometrie	37
3.1.1 Magnetostatische Messmethode	37

3.1.2	Computertomographische Vermessung	38
3.1.3	Streifenprojektion	39
3.2	Verpackungsprüfungen	40
3.2.1	Regelwerke	40
3.2.2	Standardflüssigkeiten	42
3.2.3	Innendruckprüfung	44
3.2.4	Fallprüfung	48
3.2.5	Stapeldruckprüfung	54
3.3	Untersuchung von Proben	55
3.3.1	Probenherstellung	55
3.3.2	Mechanische Probenuntersuchungen	57
3.3.3	Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung	63
4	Experimentelle Untersuchungen und Diskussion	69
4.1	Ergebnisse und Diskussion der Verpackungsuntersuchungen	69
4.1.1	Bestimmung der Geometrie	69
4.1.2	Innendruckprüfung	72
4.1.3	Bestimmung der mittleren Versagensfallhöhe	83
4.1.4	Stapeldruckprüfung	92
4.2	Ergebnisse und Diskussion der Probenuntersuchungen	95
4.2.1	Mechanische Probenuntersuchungen	95
4.2.2	Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung	102
4.2.3	Einfluss der Verarbeitung auf die Ergebnisse der Probenuntersuchungen	109
5	Numerische Simulationen	111
5.1	Modellierung der Geometrie	111
5.1.1	Konstante Wanddicke	112
5.1.2	Gemessene Wanddicke	113
5.2	Lasten, Ersatzlasten und Randbedingungen	114
5.3	Beschreibung von HDPE	114
5.3.1	Linear-elastische Betrachtung	114
5.3.2	Implementierung des Kriechens	115
5.3.3	Implementierung des Kriechens mit „Temperaturabhängigkeit“	118
5.4	Ergebnisse und Validierung	119
5.4.1	Vergleich der Berechnung mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren	120
5.4.2	Aussagesicherheit der FE-Analyse	125
6	Zusammenhänge zwischen den einzelnen Untersuchungen	127
6.1	Innendruckprüfung und ausschlaggebende Werkstoffkennwerte	127
6.2	Fallprüfung und ausschlaggebende Werkstoffkennwerte	130
6.3	Stapeldruckprüfung und ausschlaggebende Werkstoffkennwerte	134
6.4	Prozessbedingungen und Chargeneinflüsse	134
6.5	Rückschlüsse auf BAM-GGR 003 / DIN EN 15507	135
6.6	Neuronale Netze als alternative Möglichkeit	136
7	Zusammenfassung und Ausblick	137
	Abbildungsverzeichnis	141

Tabellenverzeichnis	145
Literaturverzeichnis	147
Eigene Veröffentlichungen	161
Anhang	163
A Experimentelle Untersuchungen	163
A.1 Geometriebestimmung	163
A.2 Verpackungsprüfungen	164
A.2.1 Innendruckprüfung	164
A.2.2 Fallprüfung	169
A.2.3 Stapeldruckprüfung	170
A.3 Untersuchung von Proben	171
A.3.1 Pressparameter	171
A.3.2 Mechanische Probenuntersuchungen	171
A.3.3 Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung	177
B Numerische Simulationen	181
B.1 Linear elastisches Werkstoffverhalten	181
B.2 Kriechen mittels Combined Time Hardening	182
Sachwortregister	185
Danksagung	187

Abkürzungen, Formelzeichen, Normen

Abkürzungsverzeichnis:

40°C	Bei 40 °C für 21 d konditioniert
ADN	Übereinkunft des Transports gefährlicher Güter auf dem Wasserweg (frz.: Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par voie de navigation intérieure)
ADR	Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (frz.: Accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par Route)
ANSYS®	Finite-Elemente-Software (Analysis System)
APDL	Ansys Parametric Design Language
ATR	Abgeschwächte Totalreflexion (engl.: Attenuated Total Reflection)
AWDS	Axiale Wanddickensteuerung
BA	n-Butylacetat (Standardflüssigkeit)
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BMVBS	Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung
CAD	Computer Aided Design
CT	Computertomographie
DIN	Deutsches Institut für Normung
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry)
E	Essigsäure (Standardflüssigkeit)
EN	Europäische Norm
ESZ	Ebener Spannungszustand
FE	Finite Elemente
FEM	Finite Elemente Methode

FNCT	Zeitstandzugversuch zur Bestimmung der Spannungsrissempfindlichkeit (engl.: Full-notch Creep Test)
FTIR	Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie
GGR	Gefahrgutregel
GGVSEB	Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt
GGVSee	Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HAS	Sterisch gehinderte Amine, Primärer Stabilisator gegen Oxidation (engl.: Hindered Amine Stabilizer)
HDPE	Polyethylen hoher Dichte (engl.: High Density Polyethylene)
HMW	Hohes Molekulargewicht (engl.: High Molecular Weight)
IBC	Großpackmittel (engl.: Intermediate Bulk Container)
ICAO	Internationale Zivilluftfahrtorganisation (engl.: International Civil Aviation Organization)
ICEM CFD TM	Programm für die numerische Strömungsmechanik (engl.: Integrated Computer-aided Engineering and Manufacturing, Computational Fluid Dynamics)
IMDG	Gefahrgutkennzeichnung für gefährliche Güter im Seeschiffsverkehr (engl.: International Maritime Code for Dangerous Goods)
ISO	Internationale Organisation für Normung (engl.: International Organization for Standardization)
K	Kanister
KOS	Koordinatensystem
LDPE	Polyethylen geringer Dichte (engl.: Low Density Polyethylene)
LuftVG	Luftverkehrsgesetz
MFR	Schmelze-Massefließrate (engl.: Melt Mass-Flow Rate)
MM	Magnetostatische Messmethode
MMW	Mittleres Molekulargewicht (engl.: Middle Molecular Weight)
N	Netzmittellösung (Standardflüssigkeit)
NIS	Kerbschlagzähigkeit (engl.: Notched Impact Strength)
NT	Nicht getempert
oV	Ohne Vorlagerung
P	Platte

PE	Polyethylen
PENT	Zeitstandzugversuch zur Bestimmung der Spannungsrissempfindlichkeit (engl.: Pennsylvania Notch Test)
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PWDS	Partielle Wanddickensteuerung
RID	Regelung zur internationalen Beförderung gefährlicher Güter im Schienenverkehr (frz.: Règlement concernant le transport international ferroviaire de marchandises dangereuses)
S	Salpetersäure (Standardflüssigkeit)
SFDR	Statisch flexibler Düsenring
SPV	Streifenprojektionsverfahren
STL	Beschreibung eines Körpers bestehend aus Dreiecken (engl.: Standard Triangulation Language)
T	Getempert
TI	Technische Anweisung (engl.: Technical Instruction)
UHMW	Ultrahohes Molekulargewicht (engl.: Ultra High Molecular Weight)
UN	Vereinte Nationen (engl.: United Nations)
WS	Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) (Standardflüssigkeit)

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen:

α	[%]	Kristallisationsgrad
α_t	[1/K]	Thermischer Ausdehnungskoeffizient
ΔT	[K]	Temperaturunterschied
ΔW	[%]	Massendifferenz
$\dot{\varepsilon}_{crN}$	[1/s]	Kriechdehnungsrate – Norton
$\dot{\varepsilon}_{crTH}$	[1/s]	Kriechdehnungsrate – Time Hardening
MFR	[g/10min]	Schmelze-Massefließrate
μ	[cm^{-1}]	Linearer Absorptionskoeffizient von Röntgenstrahlung
ν	[–]	Querkontraktionszahl
ρ	[g/cm ³]	Dichte des Probenmaterials
ρ_{Atm}	[g/cm ³]	Dichte von Luft
ρ_a	[g/cm ³]	Dichte des amorphen Anteils
ρ_c	[g/cm ³]	Dichte des kristallinen Anteils
ρ_{fl}	[g/cm ³]	Dichte der Testflüssigkeit
ρ_{Stoff}	[g/cm ³]	Dichte des zu befördernden Stoffes
σ	[MPa]	Spannung
σ_0	[MPa]	Spannung im Ausgangszustand
σ_B	[MPa]	Bruchspannung
σ_M	[MPa]	Zugfestigkeit
σ_y	[MPa]	Streckspannung
σ_I	[MPa]	1. Hauptspannung
σ_{II}	[MPa]	2. Hauptspannung
σ_{III}	[MPa]	3. Hauptspannung
σ_a	[MPa]	Axialspannung
σ_{eq}	[MPa]	Äquivalente Vergleichsspannung
σ_t	[MPa]	Tangentialspannung
ε	[%]	Dehnung
ε_B	[%]	Bruchdehnung
ε_M	[%]	Dehnung bei Zugfestigkeit
ε_y	[%]	Streckdehnung
ε_I	[–]	1. Hauptdehnung
ε_{II}	[–]	2. Hauptdehnung

ε_{III}	[–] 3. Hauptdehnung
ε_{cr}	[–] Kriechdehnung
ε_{eq}	[–] Äquivalente Vergleichsdehnung
ϑ	[°C] Temperatur
A_0	[mm ²] Ausgangsquerschnitt
a_{cA}	[kJ/m ²] Kerbschlagzähigkeit
a_{tN}	[kJ/m ²] Schlagzugzähigkeit (gekerbte Probe)
b_A	[mm] Breite des Probekörpers unter der Kerbe
b_N	[mm] Breite des Probekörpers zwischen den zwei Kerben
C	[dm ³] Volumen der Verpackung
c	[m] Niedrigste Fallhöhe bei der Bestimmung der 50 % Versagensfallhöhe
C_{K_i}	[–] Konstante des Combined Time Hardening, ermittelt von Proben aus der Kanisterseitenwand
C_{P_i}	[–] Konstante des Combined Time Hardening, ermittelt von Proben aus gepressten Platten
D	[mm] Mittlerer Durchmesser
d	[m] Höhenintervall bei der Fallprüfung
E	[MPa] Elastizitätsmodul
$E_c(t)$	[MPa] Kriechmodul
E_K	[J] Korrigierte Arbeit
F	[N] Kraft
F_{C_i}	[–] Übergangsfaktor von Proben aus gepressten Platten zu Proben aus Kanisterseitenwänden
G	[MPa] Schubmodul
G'	[MPa] Speichermodul
G''	[MPa] Verlustmodul
H	[mm] Stapelhöhe
h	[mm] Dicke des Probekörpers
$H_{50\text{Hück}}$	[m] 50 % Versagensfallhöhe – Fallhöhe, bei der 50 % der Verpackungen versagen – Auswertung nach Hück
H_{50}	[m] 50 % Versagensfallhöhe – Fallhöhe, bei der 50 % der Verpackungen versagen
h_{Verp}	[mm] Höhe einer Verpackung
i	[–] Von der Fallhöhe (Stufe) abhängiger Faktor: $i=0, 1, 2, 3 \dots$

I_a	[–] Intensität der Banden bei 730 cm^{-1} oder 1474 cm^{-1}
I_b	[–] Intensität der Banden bei 1474 cm^{-1} oder 1464 cm^{-1}
k	[–] Hilfsvariable für die Auswertung nach Hück
K	[MPa] Kompressionsmodul
$Korr$	[–] Korrekturfaktor für den Ausgleich der Probenhalterung bei der Dichtemessung
m	[kg] Masse
$m(t_i)$	[kg] Masse zur Zeit t_i
M_i	[kg/mol] Molmasse bestimmter Moleküle
M_n	[kg/mol] Zahlenmittelwert der Molmassenverteilung
M_w	[kg/mol] Gewichtsmittelwert der Molmassenverteilung
m_{Absch}	[g] Mittelwert der Masse der Abschnitte bei der MFR-Messung
m_{nom}	[kg] Nennlast bei der MFR-Messung
M_{Stapel}	[kg] Stapellast
m_{Verp}	[kg] Masse einer Verpackung
n	[–] Eins oder die Zahl der Innenverpackungen (im Fall von zusammengesetzten Verpackungen)
n_0	[–] Gesamtzahl der betrachteten Moleküle
n_{iMol}	[–] Anzahl der Moleküle mit der Molekularmasse M_i
n_i	[–] Anzahl der ausgewerteten Versuche auf Stufe i
Ox	[%] Oxidativer Abbau
p	[MPa] Druck
s	[mm] Plattendicke
s_W	[mm] Wanddicke
s_{H50}	[m] Standardabweichung bei der 50 % Versagensfallhöhe
T	[K] Temperatur
t	[s] Zeit
t_{Absch}	[s] Zeitintervall für das Abschneiden der Strangabschnitte bei der MFR-Messung
t_i	[s] Zeitschritte bei der Auswertung der Massenkurven
U	[–] Uneinheitlichkeit der Molmassenverteilung
W_0	[g] Ausgangsmasse
W_1	[g] Masse nach der Vorlagerung
$W_{(a)}$	[g] Wert der Wägung in Luft
$W_{(fl)}$	[g] Wert der Wägung in der Testflüssigkeit

ΔH_f [J/g] Schmelzenthalpie der Probe

ΔH_f 100% [J/g] Schmelzenthalpie einer Probe; Kristallisationsgrad von 100 %

Normenübersicht:

ASTM D 1693	Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics. Version: 2012
DIN 50035	Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien – Polymere Werkstoffe. Berlin : Beuth, 2012
DIN 53383-2	Prüfung der Oxidationsstabilität durch Ofenalterung – Teil 2: Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) Infrarotspektroskopische (IR) Bestimmung des Carbonyl-Gehalts. Berlin : Beuth, 1983
DIN EN 15507	Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten. Berlin : Beuth, 2009
DIN EN 22248	Verpackung – Versandfertige Packstücke – Vertikale Stoßprüfung (freier Fall). Berlin : Beuth, 1993
DIN EN 27965-1	Packmittel – Säcke – Stoßprüfung im freien Fall – Teil 1: Papiersäcke. Berlin : Beuth, 1993
DIN EN ISO 1133-1	Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten – Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren. Berlin : Beuth, 2012
DIN EN ISO 11357-1	Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen. Berlin : Beuth, 2010
DIN EN ISO 1183-1	Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren. Berlin : Beuth, 2004
DIN EN ISO 16101	Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Verträglichkeitsprüfung für Kunststoffverpackungen. Berlin : Beuth, 2004
DIN EN ISO 16104	Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Prüfverfahren. Berlin : Beuth, 2003
DIN EN ISO 16467	Verpackung – Verpackungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Prüfverfahren für IBC. Berlin : Beuth, 2003
DIN EN ISO 179-1	Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung. Berlin : Beuth, 2010

DIN EN ISO 1872-2	Kunststoffe – Polyethylen (PE)-Formmassen – Teil 2: Herstellung von Probekörpern und Bestimmung von Eigenschaften. Berlin : Beuth, 2007
DIN EN ISO 22088-2	Kunststoffe – Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrissbildung (ESC) – Teil 2: Zeitstandzugversuch. Berlin : Beuth, 2006
DIN EN ISO 2818	Kunststoffe – Herstellung von Probekörpern durch mechanische Bearbeitung. Berlin : Beuth, 1997
DIN EN ISO 291	Kunststoffe – Normalklimate für Konditionierung und Prüfung. Berlin : Beuth, 2008
DIN EN ISO 293	Kunststoffe – Formgepresste Probekörper aus Thermoplasten. Berlin : Beuth, 2005
DIN EN ISO 527-1	Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze. Berlin : Beuth, 2012
DIN EN ISO 527-2	Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen. Berlin : Beuth, 2012
DIN EN ISO 7965-2	Säcke – Stoßprüfung im freien Fall – Teil 2: Säcke aus thermoplastischen Kunststoff-Folien. Berlin : Beuth, 1996
DIN EN ISO 8256	Kunststoffe – Bestimmung der Schlagzugzähigkeit. Berlin : Beuth, 2005
DIN EN ISO 899-1	Kunststoffe – Bestimmung des Kriechverhaltens – Teil 1: Zeitstand-Zugversuch. Berlin : Beuth, 2003
ISO 16241	Zugprüfung an gekerbten Prüfkörpern zur Messung des Widerstandes von Polyethylenwerkstoffen für Rohre und Formstücke gegen langsames Risswachstum (PENT) Originalsprache: en — Notch tensile test to measure the resistance to slow crack growth of polyethylene materials for pipe and fitting products (PENT). Berlin : Beuth, 2005
ISO 16770	Kunststoffe – Bestimmung der Spannungsrissbeständigkeit von Polyethylen unter Medieneinfluss (ESC) – Kriechversuch an Probekörpern mit umlaufender Kerbe (FNCT) Originalsprache: en — Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) of polyethylene – Full-notch creep test (FNCT). Berlin : Beuth, 2004

1 Einleitung

Die Eigenschaftsveränderungen von Kunststoffen in einer aggressiven Umgebung sind ein gravierendes Problem beim Einsatz dieser Materialien. Besonders die Veränderung ihrer mechanischen Eigenschaften ist bei der Materialauswahl für Verpackungen gefährlicher Güter zu berücksichtigen. Eine genaue Kenntnis über das Verhalten des Kunststoffs im jeweiligen Belastungsfall ist unerlässlich.

Die Beförderung gefährlicher Güter ist nur in hierfür geprüften und zugelassenen Verpackungen erlaubt. Eine Zulassung gilt nur für die spezifische Verpackungsbauart, welche die notwendigen Verpackungsprüfungen bestanden hat. Ist ein Wechsel des Werkstoffs der Verpackung erforderlich, muss prinzipiell eine neue Zulassung beantragt werden. Durch eine vergleichende Werkstoffprüfung ist es derzeit möglich, das Zulassungsverfahren zu vereinfachen. Hierbei ist entscheidend, unter welchen Voraussetzungen alternative Formstoffe für die Fertigung von Verpackungen und Großpackmitteln aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) für gefährliche Güter eingesetzt werden können. Neben den Kosteneinsparungen ist vor allem auch der deutliche Zeitgewinn ein enormer Wettbewerbsvorteil für die Unternehmen beim Einsatz alternativer Werkstoffe.

1.1 Problemstellung

Gefahrgutverpackungen aus HDPE können durch die Beanspruchung während des Transports und durch die Wirkung ihres Füllguts geschädigt werden. Hierbei können verschiedene Mechanismen wirken.

Das hohe Sicherheitsbewusstsein und die gleichzeitige Vorgabe der Zeit- und Kostenminimierung bei den Herstellern führten zur Einführung von Verfahrensregeln zum Eignungsnachweis alternativer Kunststoff-Formstoffe für Verpackungen und Großpackmittel (IBC, engl.: Intermediate Bulk Container) zur Beförderung gefährlicher Güter. Mit den in diesen Verfahrensregeln beschriebenen Prüfungen soll nachgewiesen werden, dass eine Verpackung aus dem alternativen Werkstoff vergleichbare mechanische Eigenschaften und eine gleichwertige chemische Beständigkeit, wie die aus dem Ausgangswerkstoff hergestellte, hat. Sind die Kriterien dieses Regelwerks erfüllt, eignet sich demnach der alternative Werkstoff auch als Verpackungswerkstoff.

Diese Verfahrensregeln sollen weiterentwickelt und dabei sicherheitsrelevante Eigenschaften definiert werden. Für die Klärung und Weiterentwicklung der Übertragbarkeit von Kennwerten aus der Formstoffprüfung auf das Bauteilverhalten sind aufgrund des enormen Einflusses des Verarbeitungsverfahrens Untersuchungen erforderlich.

1.2 Zielsetzung

Die Veränderung der mechanischen Eigenschaften von HDPE unter dem Einfluss verschiedener Chemikalien wird am Beispiel von Gefahrgutverpackungen untersucht. Kernpunkt ist die Ermittlung von Kennwerten, die das Verhalten der durch Extrusionsblasformen hergestellten Verpackungen beschreiben. Die Kennwerte sollen dabei an pressgeformten Platten ermittelt werden. Anwendungsnahe Beanspruchungsbedingungen dienen als Grundlage der Kennwertauswahl.

Für die Verpackungen werden die Lastfälle Innendruckprüfung, Fallprüfung und Stapeldruckprüfung betrachtet. Neben den mechanischen Eigenschaften und der chemischen Beständigkeit der HDPE Sorten spielt auch die Wanddickenverteilung und deren Reproduzierbarkeit von Werkstoff zu Werkstoff eine entscheidende Rolle. Es wird nach Kennwerten für die einzelnen Lastfälle gesucht und geprüft, welche Kennwerte allgemeingültig sind.

Die Übertragbarkeit der Kennwerte aus der Formstoffprüfung von hoch- und mittelmolekularen Polyethylenen hoher Dichte, auf das Bauteilverhalten von Gefahrgutverpackungen aus diesen Formstoffen, ist von fundamentaler Bedeutung für die Gewährleistung und Weiterentwicklung der Sicherheit bei der Beförderung und beim Umschlag verpackter, gefährlicher Güter.

1.3 Methodisches Vorgehen

Bei den Verpackungsprüfungen ist eine sechs-monatige Vorlagerungsdauer für die Prüfung mit Originalfüllgut vorgeschrieben. Diese Vorlagerung kann durch den Einsatz spezieller Standardflüssigkeiten auf 21 d bei 40 °C verkürzt werden. Die eingesetzten Chemikalien sind die sogenannten Standardflüssigkeiten, die exemplarisch für zahlreiche Stoffe bestimmte Schädigungen auslösen (Netzmittellösung – spannungsrisssauslösend; Essigsäure – spannungsrisssauslösend; n-Butylacetat – quellend; Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) – quellend; Salpetersäure – oxidierend). Sie wirken je nach Prüfanforderung vor oder während der Lasteinwirkung. Eine große Anzahl an Chemikalien kann nach der Assimilierungsliste [1] diesen Standardflüssigkeiten zugeordnet werden.

Die Eigenschaften ausgewählter HDPE Formstoffe werden unter Berücksichtigung der Kriterien der BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] miteinander, sowie mit den Ergebnissen der Verpackungsprüfungen (Innendruckprüfung, Fallprüfung, Stapeldruckprüfung) von Kunststoffverpackungen aus diesen HDPE Formstoffen verglichen. Zusätzlich zu den erwähnten Methoden, werden weitere Untersuchungen für die Charakterisierung verschiedener HDPE Sorten gesucht und überprüft, die Aufschluss über das mechanische Verhalten und die chemische Beständigkeit der verschiedenen Polyethylensorten geben.

1.3.1 Auswahl eines Hohlkörpers

Als Untersuchungsgegenstand werden Kanister mit einem Nennvolumen von 22 l verwendet, siehe *Abbildung 1.1*. Hersteller der Kanister ist die Firma Mauser-Werke GmbH¹. Diese werden durch Extrusionsblasformen hergestellt. Für die numerische Simulation wurden von dem Hersteller der Kanister CAD-Daten zur Verfügung gestellt. Die Schwierigkeit der Reproduzierbarkeit der Verpackungsproduktion wird schon bei der Betrachtung der Toleranzen deutlich, siehe *Abbildung 1.2*.

Bei diesem Verfahren wird das Granulat von einem Extruder homogenisiert und plastifiziert. Aus der Extruderdüse wird ein Schlauch extrudiert, der anschließend zum Bauteil aufgeblasen wird, siehe [4, S. 15 f.]. Für die Herstellung von Behältern mit unterschiedlicher Umfangsverstreckung bei konstanter Wanddicke im Endprodukt, ist es notwendig, die Vorformlinge mit ungleicher Dickenverteilung herzustellen. Dies ist durch eine Kombination verschiedener Wanddickensteuerungen und einer beweglichen Extruderdüse realisierbar (siehe [5, S. 265], [4, S. 48 ff.] und *Abbildung 2.5*). Das Verfahren und die Wanddickensteuerung sind in *Abschnitt 2.2.1* genau beschrieben.

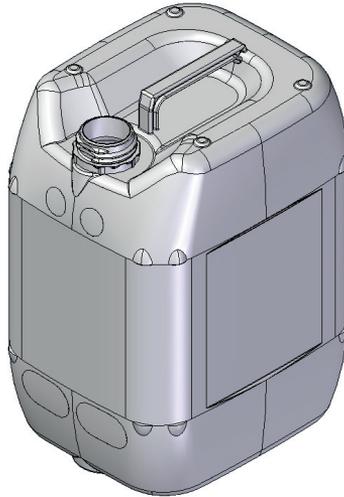


Abbildung 1.1: Kanistergeometrie; CAD-Modell (Mauser-Werke GmbH)

Die verwendeten Kanister müssen aus den verschiedenen Werkstoffen so hergestellt werden, dass die Einflüsse des Herstellungsverfahrens auf das Produkt minimiert bzw. bei allen Produkten möglichst gleich sind. Dies ist notwendig, um differenzierte Aussagen über die Werkstoffeigenschaften machen zu können. Die Kanister werden mit folgenden Anforderungen gefertigt:

- Produktion aller Kanister an *derselben Maschine* und mit *derselben Form*.
- Produktion aller Kanister durch *denselben Maschineneinrichter*.

¹Mauser-Werke GmbH mit Sitz in Brühl

- Produktion aller Kanister mit einer *möglichst ähnlichen Wanddickenverteilung im Endprodukt*.

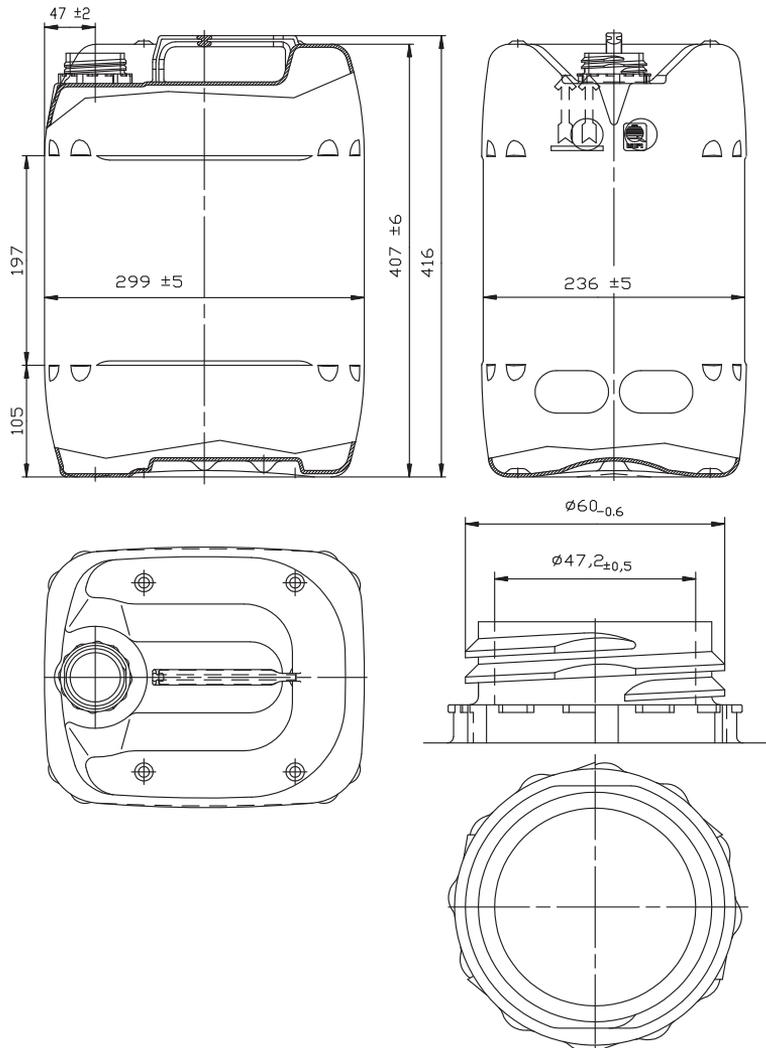


Abbildung 1.2: Außenabmessungen des Kanisters (Mauser-Werke GmbH)

Durch das unterschiedliche Schwell- und Verstreckverhalten der Polyethylensorten kann nicht dasselbe Wanddickenprofil Verwendung finden. Die genauen Änderungen liegen im Know-how des Herstellers der das Ziel hatte, die Behälter der unterschiedlichen Werkstoffe mit einer möglichst ähnlichen Geometrie des fertigen Produktes herzustellen. Inwieweit damit die gleiche Wanddickenverteilung im Endprodukt erreicht wird, soll eine Untersuchung von Verpackungen mit dem Computertomographen zeigen, siehe *Abchnitt 4.1.1*.

Tabelle 1.1: Dichte und Schmelze-Massefließrate der verwendeten Formstoffe laut Datenblätter der Hersteller, sowie die Abweichung im Vergleich zum Ausgangswerkstoff A

Formstoff:	MFR bei 190 °C/ 21,6 kg Last [g/10min]:	Abweichung zu A [%]:	Dichte ρ [g/cm ³]:	Abweichung zu A [g/cm ³]:
A	6,0	–	0,945	–
B	7	+14	0,949	+0,004
C	8	+25	0,949	+0,004
D	5,5	-9	0,945	±0,000

1.3.2 Werkstoffauswahl

Bei der Auswahl der geeigneten Werkstoffe müssen verschiedene Kriterien beachtet werden, da das Anwendungsgebiet der BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] betrachtet werden soll. Deshalb ist es notwendig, dass ein Ausgangswerkstoff definiert wird. Anschließend wurde verglichen, welche der erforderlichen Kennwerte der zu vergleichenden Werkstoffe innerhalb oder außerhalb des von der Gefahrgutregel bzw. Norm beschriebenen Bereiches liegen. Es sollen Rückschlüsse auf die in [6] beschriebenen Erkenntnisse gezogen werden können. Weiterhin müssen die Werkstoffe kommerziell verfügbar sein, sowie in den Anlagen für die Prüfkörperherstellung verarbeitet werden können. Die untersuchten Werkstoffe sollen auch dem Stand der Technik entsprechen. *Tabelle 1.1* zeigt eine Übersicht über die Materialkennwerte der gewählten Werkstoffe laut Datenblätter. Die mechanischen Eigenschaften und die chemische Beständigkeit des Ausgangswerkstoffs (Werkstoff A, fett markiert) sowie das Verhalten der daraus hergestellten Verpackungen werden mit dem Verhalten der sogenannten Vergleichswerkstoffe (Werkstoff B, C und D) und den daraus hergestellten Verpackungen, verglichen.

Zusammengefasst, die Auswahl der zu untersuchenden Sorten HDPE ergibt sich aus folgenden Kriterien:

- Anwendbarkeit der BAM-GGR 003 [2] und DIN EN 15507 [3]. (Betrachtung von vergleichbaren Werkstoffen und den angegebenen Toleranzen.)
- Möglichkeit aus diesen Werkstoffen Kanister herzustellen.
- Aktuelle Nutzung der Werkstoffe – dem Stand der Technik entsprechende Werkstoffe.
- Keine zu erwartende Einstellung der Produktion der Werkstoffe in naher Zukunft.

Die Kennwerte, die nach der BAM-GGR 003 [2] und der DIN EN 15507 [3] die Voraussetzung für die Vergleichbarkeit bilden, siehe *Abschnitt 3.2.1*, sind:

- Dichte
- Schmelze-Massefließrate
- Kerbschlagzähigkeit

- Spannungsrissempfindlichkeit
- Empfindlichkeit gegen oxidativen Abbau

Über Copolymerisate oder Zusatzstoffe werden keine Angaben gemacht. Lediglich bei Material D wird im Datenblatt darauf hingewiesen, dass es sich um ein Polyethylen-Hexen-Copolymer handelt.

Die Untersuchungen an den Verpackungen, die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, sind nicht als Bauart- oder Baumusterprüfungen einzuordnen. Die Kanister, die speziell hergestellt wurden, haben keine Zulassung erhalten und dienen lediglich als Untersuchungsgegenstand. Es gibt zugelassene Kanister mit der gleichen Außengeometrie, jedoch nicht mit den verwendeten Werkstoffen. Demzufolge werden die durchgeführten Prüfungen an den Kanistern als *Verpackungsprüfungen* bezeichnet. Diese orientieren sich an den Bauartprüfungen. Es werden jedoch mehr Messdaten ermittelt, um differenzierte Aussagen bezüglich des Werkstoffverhaltens treffen zu können.

Bei der Wareneingangskontrolle des Herstellers wird der Prüfbericht der Lieferung kontrolliert, sowie Stichproben der für die Produktion wichtigen Parameter MFR und Schüttdichte untersucht. Üblicherweise wird eine Rezeptur aus dem Werkstoff, Regranulat aus Butzen und Ausschuss sowie Farbpellets (HDPE, Farbpartikel, Ruß) verarbeitet.

1.3.3 Vorgehen bei der Prüfung und Simulation

Ein Prüfprogramm mit den vier verschiedenen Sorten HDPE wurde auf der Grundlage von Vorarbeiten, die bei der BAM durchgeführt wurden, siehe [6–9], erarbeitet. Bei der Arbeit „Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumusterverhalten von Gefahrgutverpackungen“ wurden Fall- und Stapeldruckprüfungen betrachtet [6]. Die Innendruckprüfung wurde von Weltshev mit dem Hinweis auf komplexe Parameter für das Versagen eines Baumusters nicht durchgeführt [6, S. 67 f.]. Allerdings wird der große Einfluss der Wanddickenverteilung bei der Innendruckprüfung erwähnt. Er ist „entscheidend für das Versagen der Verpackungen“ [6, S. 68]. In [8] wird eine „Numerische Studie zur Integritätsbewertung von Gefahrgutverpackungen“ beschrieben. Dabei wurde das Verhalten einer Verpackung bei einem Fall auf den Verschluss unter verschiedenen Auftreffwinkeln quasistatisch untersucht. Bei einer weiteren Vorbetrachtung wurde der „Einfluss der Vorlagerung mit Standardflüssigkeiten auf Gefahrgutverpackungen aus High Density Polyethylen (HDPE)“ untersucht [9]. Hier wurde unter anderem der Chemikalieneinfluss auf die Innendruckprüfung und auf einige mechanische Kennwerte, die beim Zugversuch ermittelt wurden, betrachtet.

Verpackungsprüfungen

Bei dem Vergleich der Verpackungen aus den vier Formstoffen wurde wie folgt vorgegangen: Zuerst wurde eine Sorte HDPE, der sogenannte Ausgangswerkstoff A, betrachtet. Dabei wurde sowohl das Materialverhalten als auch die Veränderung durch den Chemikalieneinfluss bestimmt. Bei den Untersuchungen wurden die Verpackungen jeweils 21 d bei 40 °C mit den schädigenden Flüssigkeiten vorgelagert, anschließend gereinigt und geprüft.

Ist der erste Werkstoff charakterisiert, werden die drei anderen HDPE-Sorten (*B*, *C* und *D*) untersucht. Dabei wird darauf geachtet, wo und in welchen Grenzen Veränderungen gegenüber Verpackungen aus dem Ausgangswerkstoff auftreten. Neben den Eigenschaften ohne Vorlagerung wird auch der Chemikalieneinfluss für den Vergleich herangezogen und untersucht, inwieweit er die Eigenschaften der verschiedenen HDPE Sorten in unterschiedlichem Maße verändert.

Es werden zwei kritische Punkte bei der Innendruckprüfung definiert. Zum einen bei Beginn der Einschnürung und zum anderen bei Auftritt der Leckage durch einen Riss. Beim Erreichen dieser Punkte wurde die Zeit und die Verformung ausgewertet. Um diese exakt zu bestimmen, wurde ein Messaufbau entwickelt, siehe hierzu *Abschnitt 3.2.3*.

Die mittlere Versagensfallhöhe, bei der 50 % der Verpackungen ein Leck aufweisen, wird anhand einer geführten Fallprüfung ermittelt. In [6, S. 160 f.] wird bezüglich der Kerbschlagzähigkeit und deren Zusammenhang mit der Fallprüfung bei -18 °C auf Unstimmigkeiten hingewiesen und somit weiteres Handeln nahegelegt. Die bisher durchgeführten Fallprüfungen waren ungeführt. Um ein reproduzierbares Auftreffszenario, ohne ein Kippen des Prüflings während des Falls, realisieren zu können, wurde eine Vorrichtung konstruiert, mit der es möglich ist, die Kanister immer mit derselben Ausrichtung aufprallen zu lassen. Diese Konstruktion darf den Kanister beim Auftreffen auf das Fundament weder stützen noch abbremsen. Die statistische Auswertung der geführten Fallversuche wird dabei wie in [10, S. 441, Anhang 2] beschrieben, nach dem Bruceton-Verfahren durchgeführt.

Bei der Stapeldruckprüfung wird, im Gegensatz zu [6], eine innengeführte Stapeldruckpresse eingesetzt, um ein Verkanten der Führung des Gewichts und somit eine Verringerung der wirkenden Kraft beim Einknicken des Kanisters zu vermeiden. Dadurch wird die Reproduzierbarkeit des Lastangriffs verbessert.

Probenuntersuchungen

Werkstoffkennwerte werden an Platten, die durch Pressen von Granulat hergestellt werden, ermittelt. Es werden außerdem Proben aus Kanistern entnommen, um die Frage zu klären, wie der Verarbeitungsprozess die mechanischen Kennwerte verändert. Das HDPE, aus dem die Kanister gefertigt und die Platten für die Werkstoffuntersuchungen gepresst werden, stammt aus derselben Charge, um Schwankungen zwischen den Chargen als Einflussquelle ausschließen zu können. Neben den mechanischen Probenuntersuchungen werden auch die chemische Beständigkeit von gepresster Platte und extrusionsgeblasenem Kanister innerhalb eines Werkstoffs und zwischen den einzelnen Werkstoffen verglichen.

Simulation

Der Einfluss der Wanddickenverteilung wurde im Vergleich zu einer homogenen Wanddicke rechnerisch untersucht. Aus den CAD-Daten des Herstellers wurde, wie in *Kapitel 5* beschrieben, ein vereinfachtes geometrisches Modell abgeleitet. Für die Korrelation der numerischen Untersuchung der Verformung bei der Innendruckprüfung des Kanisters, wird dieses mit der möglichst exakten Wanddicke des realen Bauteils benötigt. Hierfür

wurde eine Verpackung mit dem Computertomographen und mittels Streifenprojektionsverfahren vermessen. Dieser durch Reverse Engineering erstellte Körper soll, neben der Verwendung als geometrisches Modell für die numerische Simulation des Bauteilverhaltens unter Innendruck, auch für die Bewertung der Wanddickenverteilung verwendet werden, siehe *Abschnitt 4.1.1*. Die Wanddickenverteilung ist entscheidend für die Verformung und das Versagen der Kunststoffhohlkörper. Schon geringe Änderungen der Wanddicke beeinflussen das Verformungsverhalten entscheidend. Eine optische Verformungsmessung, das Bildkorrelationsverfahren, dient der Validierung des Finite-Elemente-Modells (FE-Modells) und der Ergebnisse, siehe *Abschnitt 3.2.3*.

Für die Evaluierung der Übertragbarkeit von Kennwerten, die an Proben ermittelt werden, auf das extrusionsgeblasene Bauteil, wurde das numerische Modell mittels der Finiten Elemente Methode (FEM) ebenfalls verwendet. Das Verformungsverhalten der Kunststoffhohlkörper unter Chemikalieneinfluss wurde unter dem Lastfall der Innendruckprüfung, wie sie in der DIN EN ISO 16104 [11] beschrieben wird, numerisch berechnet. Durch eine Variation der Materialeigenschaften im Werkstoffmodell wurde überprüft, ob und wie das Schädigungsverhalten der Chemikalien nachgebildet werden kann. Dabei wird die Auswirkung der Veränderung bestimmter Materialeigenschaften auf das Verformungsverhalten des Bauteils untersucht.

Abschließend wird überprüft, ob die Kennwerte universell gültig sind oder ob sie nur für den jeweiligen Lastfall geeignet sind, um eine Aussage über das Versagensverhalten der Verpackung aus dem neuen Werkstoff zuzulassen. Sie sollen bereits an Proben aus gepressten Platten ermittelt werden können.

2 Der Formstoff Polyethylen hoher Dichte – HDPE

Polyethylene gehören zu den teilkristallinen, thermoplastischen Kunststoffen, siehe *Abbildung 2.1*. Sie sind flexibel, weich und im ungefärbten Zustand milchig-trüb und matt. Ihre Molmasse, Kristallisationsgrad, Struktur, und damit ihre Eigenschaften, hängen enorm vom Polymerisationsverfahren ab [12, S. 394 ff.]. Die Glasübergangstemperatur liegt bei -135 °C bis -110 °C und die Kristallschmelztemperatur bei 134 °C bis 137 °C [13, S. 52], [14, S. 13]. Der Anwendungsbereich liegt also zwischen Glasübergangstemperatur und Kristallschmelztemperatur. Polypropylen (PP) beispielsweise hat seinen Glasübergang bei etwa -20 °C [14, S. 13]. Daher würden Verpackungen aus PP ohne Modifikation bei der Fallprüfung, die bei -18 °C durchgeführt wird, versagen.

Kunststoffe haben laut [5, S. 53] stark richtungsabhängige Eigenschaften, wenn die Makromoleküle orientiert sind, siehe *Abbildung 2.1*. Starke Temperatur-, Zeit- und Belastungsabhängigkeiten der Eigenschaften sind ebenfalls vorhanden.

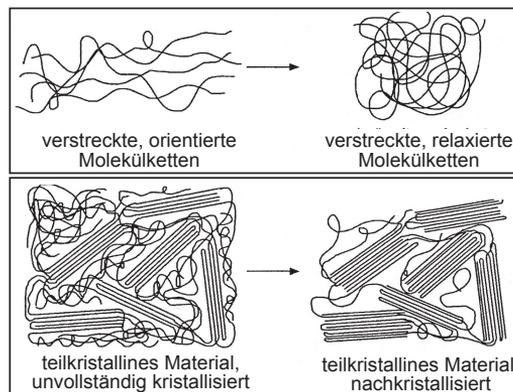


Abbildung 2.1: Struktur von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen, [15]

Nach [1] wird bei Verpackungen zwischen „hochmolekularem hochdichtem Polyethylen (HMW HDPE)“ und „mittelmolekularem hochdichtem Polyethylen (MMW HDPE)“ unterschieden. Sowohl das natürliche (nicht pigmentierte) HMW HDPE als auch das MMW HDPE muss eine Dichte von mindestens $0,940\text{ g/cm}^3$, ermittelt nach DIN EN ISO 1183-1 [16] bei 23 °C , haben. Die Schmelze-Massefließrate, die nach DIN EN ISO 1133 [17] bei 190 °C / $21,6\text{ kg}$ Last ermittelt wird, muss für das HMW HDPE $\geq 12\text{ g/10min}$ sein. Für

das MMW HDPE muss die Schmelze-Massefließrate bei $190\text{ °C} / 2,16\text{ kg} \leq 0,5\text{ g}/10\text{min}$ und $\geq 0,1\text{ g}/10\text{min}$ sein, bzw. bei $190\text{ °C} / 5\text{ kg} \leq 3\text{ g}/10\text{min}$ und $\geq 0,5\text{ g}/10\text{min}$.

2.1 Herstellung und Eigenschaften von HDPE

Die Polyethylene (Kurzzeichen PE) gehören zur Gruppe der Polyolefine und können durch Polymerisation von Ethen $[\text{CH}_2=\text{CH}_2]$ hergestellt werden. Polyolefine (auch als Polyalkene bezeichnet) sind Polymere, die aus Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n} mit einer Doppelbindung (Ethylen, Propylen, Buten-1, Isobuten) aufgebaut sind. Sie sind teilkristalline Thermoplaste, die sich leicht verarbeiten lassen. Polyolefine zeichnen sich durch gute chemische Beständigkeit und elektrische Isoliereigenschaften aus [12, S. 394 ff.].

2.1.1 Herstellungsverfahren

Polyethylene werden durch Polymerisation hergestellt. Bei der Polymerisation werden Monomere, meist ungesättigte, organische Verbindungen, durch eine chemische Reaktion unter Einfluss von Katalysatoren und unter Auflösung der Mehrfachbindung zu Polymeren. Die Synthese von Polyethylen lässt sich wie folgt darstellen:



Bei der Herstellung von HDPE können verschiedene Verfahren angewandt werden. Im Hinblick auf das Katalysatorsystem wird HDPE bis heute laut [5, S. 457] und [12, S. 396 f.] vorwiegend nach zwei Verfahren, dem Ziegler-Verfahren und dem Phillips-Verfahren hergestellt. Beim Ziegler-Verfahren (auch Niederdruckverfahren genannt) dienen Titanhalogenide, Titanester und Aluminiumalkyle als Katalysator (z.B. Titan-tetrachlorid mit Aluminiumtriethyl als Cokatalysator). Der Druck liegt bei 1 bar bis 50 bar und die Temperatur bei 20 °C bis 150 °C . Die mit diesem Verfahren erreichten mittleren Molmassen liegen zwischen $200\,000\text{ g/mol}$ und $400\,000\text{ g/mol}$. Das Phillips-Verfahren (auch Mittel-druckverfahren genannt) arbeitet mit einem Chromoxidkatalysator. Der Druck beträgt 30 bar bis 40 bar und die Temperatur 85 °C bis 180 °C . Die mittlere Molmasse beträgt etwa $50\,000\text{ g/mol}$. Das nach dem Ziegler-Verfahren hergestellte HDPE unterscheidet sich durch eine höhere mittlere Molmasse [12, S. 397]. Der Phillips Katalysator ist kostengünstiger und einfacher in der Handhabung als der Ziegler-Katalysator.

Ein drittes Katalysatorsystem bilden die Metallocenkatalysatoren. Mit ihnen können Polyethylene mit engeren Verteilungen der molaren Masse, einer einheitlicheren räumlichen Gestalt und gleichmäßigerem Comonomereinbau als mit den Ziegler-Katalysatoren erzeugt werden [12, S. 397].

Copolymerisation

Als Copolymerisation wird ein Verfahren bezeichnet, bei dem die Ausgangsstoffe (Monomere) bei der Synthese innerhalb der Molekülketten vermischt werden, um beispielsweise die Kristallisationsneigung zu verändern [18, S. 19 f.].

Copolymere aus HDPE und 1-Buten oder 1-Hexen sind beispielsweise sehr steif und zäh. Sie werden häufig für Rohre mit geringer Rissanfälligkeit verwendet. Die langkettigen Anteile bilden die amorphen Bereiche und die kurzkettigen, niedermolekularen Anteile bilden die kristallinen Bereiche des durch Copolymerisation entstandenen HDPEs. Für die Herstellung dieser Copolymere, die auch bimodal sein können, werden Metallocenkatalysatoren verwendet [18, S. 83].

Additive

Bei der Compoundierung der Kunststoffe zu verarbeitungsfähigen Formmassen bzw. Granulaten werden verschiedene Zusatzstoffe als Verarbeitungshilfe und zur Veränderung der Eigenschaften des Werkstoffes verwendet [5, S. 462], [18, S. 22-27]. Die genaue Zusammensetzung der untersuchten HDPE Sorten ist nicht bekannt (Know-how der Hersteller). Nachfolgend ist eine allgemeine Übersicht der Additive dargestellt, die bei Kunststoffen verwendet werden können.

Funktions-Zusatzstoffe: Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Antislipmittel, Antistatika, Brandschutzmittel, Farbmittel, Treibmittel, Nukleierungsmittel, Weichmacher, Gleitmittel.

Füllstoffe: Kreide, Talkum, Glimmer, Kaolin, Kieselsäure, Wollastonit, Aluminiumtrihydrat, Holzmehl, Schwermetallpulver, Bariumferrit.

Verstärkungstoffe: Glasfasern, Wollastonit.

2.1.2 Aufbau und Struktur

Durch den notwendigen Abstand der Atome in den Makromolekülen entstehen Bindungswinkel von $109,5^\circ$. Die Struktur von teilkristallinen Thermoplasten ist in *Abbildung 2.2* dargestellt. Hier ist zu sehen, wie die Molekülketten Kristalllamellen und diese dann Sphärolithe bilden. Bei scherinduzierter Kristallisation entstehen hingegen polymere Reihenstrukturen, sogenannte Shish-Kebab Strukturen [19, S. 10], [20, S. 149].

Wenn die Molekülsegmente Vorzugsrichtungen aufweisen, wird dies als Orientierung bezeichnet. Dabei sind Spannungen eingefroren. Es befinden sich Zugspannungen in Richtung der Orientierungen und Druckspannungen senkrecht dazu [21, S. 84 f.].

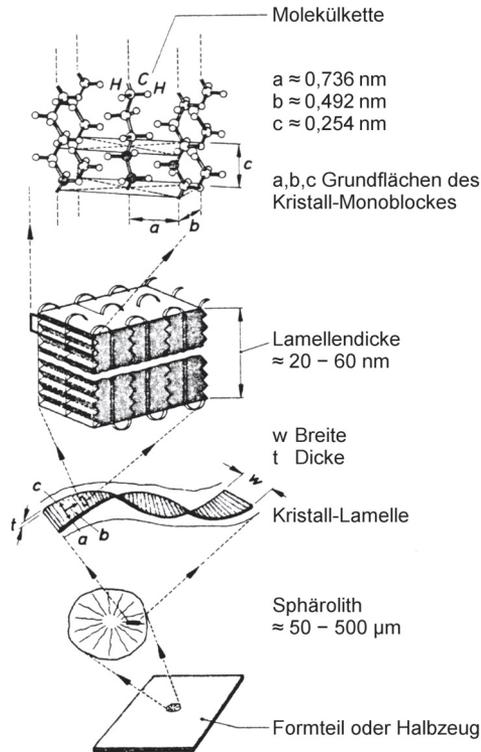


Abbildung 2.2: Struktureller Aufbau von teilkristallinen Polymeren und Bildung von Überstrukturen (Sphärolithen) am Beispiel von Polyethylen [20, S. 70]

Die Grundeigenschaften¹ des Polyethylens werden laut [5, S. 461] maßgebend vom molekularen Aufbau bestimmt. Dazu zählen:

- Kristallisationsgrad (Verzweigungsgrad, Dichte ρ)
- Polymerisationsgrad
- mittlere molare Masse und deren Verteilung

Kunststoffe haben also laut [5, S. 53]:

- stark richtungsabhängige Eigenschaften, wenn die Makromoleküle orientiert sind.
- eine starke Temperaturabhängigkeit.
- eine starke Zeitabhängigkeit.
- eine große Belastungsabhängigkeit der Eigenschaften.

¹Als Grundeigenschaften werden die Eigenschaften ohne die Wirkung der möglichen Zusatzstoffe bezeichnet.

Dichte und Kristallisationsgrad

Die Dichte von HDPE liegt laut [18, S. 76] zwischen $0,94 \text{ g/cm}^3$ und $0,96 \text{ g/cm}^3$. Die Dichte und der Kristallisationsgrad hängen zusammen, eine höhere Dichte entsteht durch einen höheren Kristallisationsgrad [22, S. 415] [18, S. 76 f.].

Eine Erhöhung der Dichte hängt mit einer:

- starken Erhöhung der Streckspannung,
- starken Erhöhung des E-Moduls,
- Erhöhung der Schlagzähigkeit,
- starken Verringerung der Quellbarkeit,
- Verringerung der Permeabilität,
- Verringerung Spannungsrisssbeständigkeit und mit einer
- Verringerung des Verformungsvermögens

zusammen [18, S. 15 ff. und S. 77].

Für die Kristallisation ist die Symmetrie des Grundmoleküls und die Stärke der Wechselwirkungskräfte zwischen verschiedenen Molekülen der Substanz entscheidend. HDPE hat einen Kristallisationsgrad im Bereich von 60 % - 80 % [12, S. 397].

Laut [18, S. 15 ff.] führen die Zugabe von Keimbildnern, symmetrischer Bau der Makromoleküle, niedrige molare Masse und mechanisches Verstrecken zu einem höheren Kristallisationsgrad.

Die Messung des Kristallisationsgrades ist mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, engl.: Differential Scanning Calorimetry) möglich. Außerdem sind am Verlauf der Kurven weitere Aussagen zur Größenverteilung der Kristalle erkennbar. Näheres hierzu ist in der Beschreibung des Verfahrens, in *Abschnitt 3.3.3*, zu finden.

Da die Dichte mit zunehmendem Kristallisationsgrad auch zunimmt, lässt sie Rückschlüsse auf den Kristallisationsgrad zu. Der Zusammenhang von Dichte und Kristallisationsgrad ist, bei Betrachtung als Zweiphasenmodell, *Gleichung 2.1* zu entnehmen [23].

$$\alpha = \frac{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho}}{\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c}} \quad (2.1)$$

In [5, S. 82], [24] werden als typischen Wert für die Dichte der kristallinen Phase $\rho_c = 0,999 \text{ g/cm}^3$ und $\rho_a = 0,854 \text{ g/cm}^3$ für die Dichte der amorphen Phase angegeben. Die Dichte ist bei langsamer Abkühlung höher, als bei schneller Abkühlung, da die Moleküle mehr Zeit haben sich auszurichten und sich so mehr bzw. größere Kristalle bilden können [23].

Der Widerstand gegen Spannungsrissbildung hängt mit der Größe und Anordnung der kristallinen Bereiche zusammen. Dabei ist die Grenzfläche zwischen den Strukturbestandteilen (Lamelle, Sphärolith und amorphe Phase) entscheidend. Die Grenzflächen bilden Schwachstellen, die durch Brückenmoleküle überbrückt werden. Eine hohe Anzahl an Brückenmolekülen ist wichtig für eine hohe Spannungsrissbeständigkeit [22, S. 429 f.].

Polymerisationsgrad und Molmassenverteilung

Der Polymerisationsgrad gibt die Anzahl der Grundbausteine in einer Molekülkette an. Die Molekülketten haben eine unterschiedliche Länge, daher ergibt sich eine Verteilungskurve. Bei der Herstellung der Kunststoffe kann der Polymerisationsgrad beeinflusst werden. Er hängt mit der Schmelze-Massefließrate zusammen, da ein hoher Polymerisationsgrad zu einer hohen Schmelzeviskosität (zunehmende Molekülkettenlänge) führt [18, S. 13 f. und S. 76 ff.].

Eine Verringerung der Schmelze-Massefließrate (Erhöhung des Polymerisationsgrades) hängt mit einer:

- Erhöhung des E-Moduls,
- Erhöhung der Streckspannung,
- Erhöhung der Zugfestigkeit,
- Erhöhung der Bruchdehnung,
- Erhöhung der Einreißfestigkeit,
- Erhöhung der Härte,
- starken Erhöhung der Schlagzähigkeit,
- geringfügigen Verringerung der Quellbarkeit,
- geringfügigen Verringerung der Permeabilität,
- Erhöhung der Spannungsrissbeständigkeit und mit einer
- Verringerung der Fließfähigkeit

zusammen.

Die Bestimmung der Molmassenverteilung ist mit der Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) möglich. Es wird eine Trennung der Moleküle in Lösung entsprechend des hydrodynamischen Volumens durchgeführt. Es handelt sich um eine Art der Flüssigchromatographie. Die Lösung wird in einer Säule getrennt. Dabei eluieren die größeren Moleküle zuerst. Für HDPE ist eine Hochtemperatur-GPC notwendig. Als Lösungsmittel hat sich 1,2,4-Trichlorbenzol bewährt. Die Analyse erfolgt bei einer Temperatur von ca. 150 °C [25].

$$f(M_i) = \frac{n_{iMol}}{n_0} = \frac{n_{iMol}}{\sum n_{iMol}} \quad (2.2)$$

Die diskrete Häufigkeitsverteilungsfunktion ist nach *Gleichung 2.2* definiert [21, S. 14]. Sie beschreibt statistisch die relative Anzahl der Moleküle, deren Molmasse genau den Wert M_i besitzen. Dabei bezeichnet M_i die Molmasse in [kg/mol], n_i die Anzahl der Moleküle mit der Molmasse M_i und n_0 die Gesamtzahl der betrachteten Moleküle. Der Polymerisationsgrad gibt die Anzahl der Monomereinheiten in einem Polymermolekül an. Der mittlere Polymerisationsgrad wird als \bar{P} bezeichnet.

Die Uneinheitlichkeiten bei der Molmassenverteilung werden nach *Gleichung 2.3* berechnet [21, S. 18]. Je größer der Wert, umso breiter ist die Molmassenverteilung.

$$U = \frac{M_w}{M_n} - 1 \geq 0 \quad (2.3)$$

Bei einer multimodalen Verteilung der Molmasse liegen mehrere Häufigkeitsmaxima der Molmassenverteilung vor. Bei der Herstellung von Hohlkörpern mittels Extrusionsblasformen bringt dies Vorteile. Die langen Polymerketten werden benötigt, dass sich der extrudierte Vorformling, während er hängt, nicht auslängt. Die kurzen Polymerketten sind für eine gute Verarbeitbarkeit (Extrusion und Aufrecken) notwendig.

Mittels der DSC-Analyse kann auf die Molmassenverteilung geschlossen werden. Polymere mit einer bimodalen Verteilung zeigen beispielsweise zwei Peaks beim Schmelzen [19, S. 24].

Neben der Molmasse und damit der Länge der Molekülketten ist die Anzahl der Brückenmoleküle für das Zähigkeitsverhalten von Kunststoffen wichtig [26].

2.2 Verarbeitung von Polyethylen

In diesem Abschnitt werden die beiden für diese Arbeit relevanten Verarbeitungsverfahren für HDPE beschrieben, das Extrusionsblasformen und das Pressformen.

Für die Massenproduktion von Hohlkörpern aus thermoplastischen Kunststoffen ist das Extrusionsblasformen ein geeignetes Verarbeitungsverfahren. Dieses Verfahren wird auch als Hohlkörperblasen oder Extrusionsblasen bezeichnet. Das beim Blasformen am häufigsten verwendete Material ist HDPE. Daneben werden noch Polypropylen (PP), Polyethylen geringer Dichte (LDPE) und Polyvinylchlorid (PVC) verarbeitet. Weitere Kunststoffe werden ebenfalls, allerdings nur in geringen Mengen, verwendet [4, S. 22].

2.2.1 Extrusionsblasformen

Beim Extrusionsblasformen findet die Formgebung durch Aufblasen eines Vorformlings, der kontinuierlich oder diskontinuierlich aus einem Extruder bereitgestellt wird, gegen eine gekühlte Formwandung statt. Nach dem Erstarren kann der Hohlkörper aus der trennbaren Form entnommen werden [4, S. 15], [13, S. 13-19], [27, S. 75].

Wichtig für die Verarbeitbarkeit eines Werkstoffs ist seine Dehnviskosität. Der Vorformling darf nicht auslängen, wenn er unterhalb der Düse hängt, bis er aufgeblasen wird, da ansonsten kein gutes Produkt mit definierter Wanddickenverteilung hergestellt werden kann. Andererseits darf die Dehnviskosität auch nicht zu hoch sein, da er sich sonst nicht aufblasen lässt. Die Dehnviskosität muss auch auf mögliche Füll- oder Verstärkungsstoffe abgestimmt werden. Weiterhin ist das Verarbeitungstemperaturfenster ein wichtiger Faktor. Wird beispielsweise das untere Ende des Vorformlings zu kalt, führt dies zu einer schlechten Verschweißung der Quetschnaht [4, S. 22-24], [13, S. 13-15].

Verfahren

Das Granulat wird von einem Extruder homogenisiert und plastifiziert. Aus dem Schlauchkopf wird ein Schlauch (Vorformling) extrudiert. In einem zweiten Verfahrensschritt wird dieser Vorformling zum Bauteil aufgeblasen [28, S. 21 ff.].

Die grundsätzlichen Verfahrensschritte sind laut [4, S. 15 (verkürzt)], siehe auch *Abbildung 2.3*:

- Plastifizieren und Bereitstellen der thermoplastischen Schmelze in einem Extruder
- Umlenken der Schmelze in eine senkrechte Fließbewegung nach unten; Ausformen eines schlauchförmigen Vorformlings
- Eine aus mehreren Teilen bestehende Form (Blasformwerkzeug) wird um den frei unter dem Schlauchkopf hängenden Vorformling geschlossen und quetscht diesen an beiden Enden (oben und unten) ab
- Einführen eines Blasdorns oder einer (ggf. mehrerer) Blasnadel(n)
- Aufblasen des plastischen Vorformlings gegen die gekühlten Wände des Blasformwerkzeugs. Der Kunststoff kühlt an den Wänden ab, erhärtet und nimmt die endgültige Form des Formteils an
- Öffnen der Form und Entformen des Produkts
- Versäubern des Blasformteils durch Entfernen der abgequetschten Butzen an beiden Enden; weitere Nachbearbeitungsschritte

Die für das Blasformen verwendeten HDPE-Sorten müssen eine hohe Molmasse haben. Dies ist notwendig, um eine geeignete Viskosität für das Extrudieren und eine Beständigkeit des Vorformlings zu gewährleisten. Nach der Extrusion sollte er sich nicht durch die Gravitation auslängen, um das voreingestellte Wanddickenprofil nicht zu verändern. Außerdem ist eine breite Molmassenverteilung wünschenswert, um ein geeignetes Fließen während des Blasformens zu erreichen [28, S. 15, S. 25].

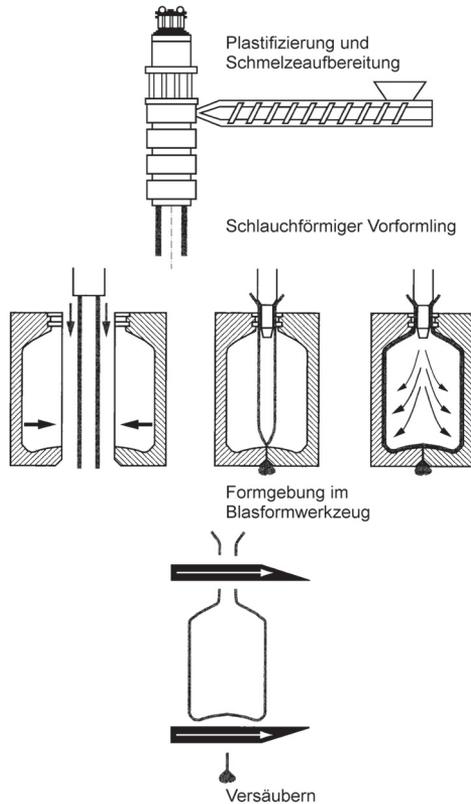


Abbildung 2.3: Grundsätzliche Verfahrensschritte beim Extrusionsblasformen, nach [4, S. 16] und [29, S. 202]

Blasformmaschine mit Düsenkopf und Formgebungswerkzeug

In *Abbildung 2.4* ist eine Blasformmaschine dargestellt, wie sie zur Herstellung der untersuchten Verpackungen (22 l Kanister) verwendet wird.

Der Aufbau einer Blasformmaschine kann laut [4, S. 24] in verschiedene Teilsysteme untergliedert werden:

- Extruder: Bestehend aus Materialtrichter, Schnecke und Heizung für das Plastifizieren und die Aufbereitung der thermoplastischen Schmelze
- Schlauchkopf zum Umlenken der Schmelze in eine vertikale Fließbewegung und Ausformen des schlauchförmigen Vorformlings
- Steuerungssysteme
- Blasformwerkzeug
- Maschinengestell mit Schließeinheit für das Blasformwerkzeug
- Versorgungseinheit



Abbildung 2.4: Blasformmaschine (Mauser-Werke GmbH)

Die Schneckenengeometrie muss an die zu verarbeitenden thermoplastischen Rohstoffe angepasst werden. Es werden nahezu ausschließlich Einschneckenextruder verwendet. Zur Verarbeitung von HDPE sind Nutbuchsen-Extruder notwendig, da der Förderwirkungsgrad von Glattwandextrudern für höherviskose, hochmolekulare Stoffe absinkt. Dies verringert den Durchsatz und führt zu überhöhten Schmelzetemperaturen, welche eine unkontrollierbare Auslängung des Vorformlings zur Folge hätte. Die Nuten im Nutbuchsen-Extruder sind gekühlt, um ein Aufschmelzen des Rohstoffs in diesem Bereich zu verhindern. Das in den Nuten am Mitdrehen gehinderte Granulat wird verdichtet und nach vorn geschoben. Diese Zwangsförderung erlaubt ein Durchsatzverhalten, das vom Gegendruck unabhängig ist. Besonders wichtig ist dies vor dem Hintergrund, dass die Wanddickensteuerung mit variablen Düsenpalten arbeitet, die zwangsläufig zu variablen Gegendrücken führen. Scher- und Mischteile werden ebenfalls eingesetzt. Eine konstante Plastifizierung, und damit ein konstanter Durchsatz, ist enorm wichtig [4, S. 26-34].

Verschiedene Schneckenköpfe können zur Umlenkung und zum Ausformen der Schmelze vom kompakten Schmelzestrom in einen schlauchförmigen Vorformling verwendet werden. Dazu zählen: Stegdornhalterköpfe, Pinolenköpfe und Wendelverteilerköpfe. Es ist möglich, dass mehrere Schnecken Granulat in den Schlauchkopf führen können, um so Multilayer-Coextrudate zu ermöglichen. Die genauen Schneckenengeometrien und Fließkanalgeometrien in den Schlauchköpfen sind Know-how der Hersteller [4, S. 32-41].

Die geteilte Form ist in einer Schließeinheit montiert, die den Vorformling, nachdem dieser ausgeformt ist, umschließt. Die Enden werden abgequetscht und eventuelle Schieber können weitere Gestaltelemente ausformen. Es gibt verschiedene Ausführungen der Blasformmaschinen mit Einzel- oder Mehrfach-Kopf-Anlagen sowie Ein- oder Mehrstationen-Maschinen. Die Maschine, an der die untersuchten Kanister gefertigt wurden, hat einen

Kopf, von dem zwei Formen gespeist werden. Die Kühlung der Form ist sehr wichtig und beeinflusst die Wirtschaftlichkeit entscheidend. Die Geschwindigkeit, mit der das Polyethylen abkühlt, beeinflusst die Kristallisation. Ein weiterer Punkt bei der Kühlung ist die Schwindung und der Verzug. Teilkristalline Thermoplaste neigen aufgrund der Kristallbildung mehr zum Verzug als amorphe Thermoplaste. Eigenspannungen nehmen durch das Einfrieren des Verformungszustandes zu. Die Wanddicke hat einen quadratischen Einfluss auf die Kühlzeit, wenn ein gleicher Auskühlungsgrad² angestrebt wird [4, S. 58-108].

Wanddickensteuerung

Für die Herstellung von Behältern mit unterschiedlicher Umfangsverstreckung bei konstanter Wanddicke im Endprodukt (aus einem zylindrischen Vorformling soll beispielsweise ein quaderförmiger Kanister hergestellt werden) ist es notwendig, die Vorformlinge mit ungleicher Dickenverteilung herzustellen. Dies ist mit einer Wanddickensteuerung und einer beweglichen Extruderdüse realisierbar, siehe [5, S. 265].

Weltschew erwähnt, dass die Eigenschaften der Polyethylenformstoffe bei der Innendruckprüfung eine untergeordnete Rolle spielen, siehe [6, S. 68], Haupteinflussquelle ist die Wanddickenverteilung.

Der Memory-Effekt führt in Verbindung mit der Fließkanalgeometrie dazu, dass sich der Durchmesser des Vorformlings und dessen Wanddicke nach Verlassen der Düse ändern. Das Schwellverhalten ist abhängig von der Düsengeometrie, dem Rohstoffverhalten, der Ausstoßgeschwindigkeit und der Temperatur [4, S. 46 f.]

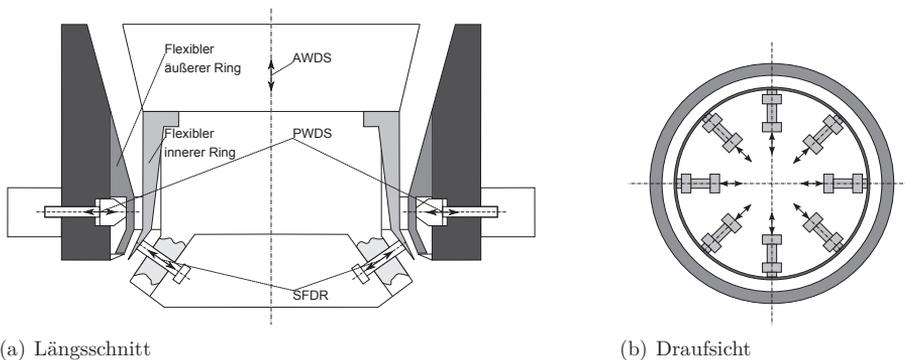


Abbildung 2.5: Düsenkopf mit Wanddickensteuerung, nach [4, S. 49 f.], [30]

Der Dorn des Schlauchkopfes wird zentriert zum Mundstück eingestellt, damit sich der Vorformling gerade ausbildet. Bei der axialen Wanddickensteuerung (AWDS) wird der Abstand zwischen dem Dorn und dem Mundstück vertikal verändert. Dadurch ändert sich die Dicke des Vorformlings. Die partielle Wanddickensteuerung (PWDS) reduziert

²Die Betrachtung der Fourier-Zahl als dimensionslose Kennzahl, die die instationäre Wärmeleitung charakterisiert, erlaubt einen Vergleich der Entwicklung des Temperaturfeldes. Die charakteristische Weglänge der Wärmeleitung geht quadratisch in diese Kennzahl ein.

die beim Zusammenlegen des Schlauchs an der Quetschnaht entstehende Dickstelle, aufgrund der geringen lokalen Dehnung während des Aufblasens. Es ist auch eine asymmetrische Deformation des flexiblen äußeren Rings möglich. Ein statisch flexibler Düsenring (SFDR), der innen über Schrauben eingestellt werden kann, wird verwendet, um durch Profilierung über den Umfang des Vorformlings die größere Dehnung an den Kanten der Verpackung zu kompensieren. Zusammen mit verschiedenen Reckgraden entsteht so eine konstante Wanddicke. Aus einem runden Vorformling wird ein quaderförmiger Kanister durch Aufblasen hergestellt [4, S. 44-58].

Die Längensteuerung des Vorformlings geschieht entweder über Lichtschranken oder gravimetrisch. Eine Wanddickenlagensteuerung kann zur richtigen Längenpositionierung der Wanddickenprofilierung des Vorformlings beitragen [4, S. 32-57].

Diese Einstellungen der Wanddickensteuerung müssen angepasst werden, um das unterschiedliche Schwell- und Aufreckverhalten der vier verschiedenen untersuchten HDPE-Sorten (oder allgemein Kunststoffsorten) zu kompensieren. Das Ziel ist ein möglichst gutes und gleichmäßiges Bauteilverhalten mit einem minimalen Materialaufwand.

2.2.2 Formpressen

Unter Pressen, auch Pressformen genannt, ist die Verarbeitung eines Kunststoffes zu verstehen, der in ein offenes Werkzeug gelegt wird und mittels Druck und Temperatur den Hohlraum des geschlossenen Werkzeuges füllt. Das Verfahren läuft diskontinuierlich ab [29, S. 173]. Der Prozess des Plattenpressens wird in der DIN EN ISO 293 [31] definiert. In der Norm DIN EN ISO 1872-2 [32] werden Anmerkungen zur Probenherstellen aus Polyethylen gemacht. Für das Pressen wurde ein Abquetschwerkzeug verwendet. Es können auch Füllraumwerkzeuge verwendet werden, diese haben jedoch den Nachteil, dass eine genaue Dosierung notwendig ist. Bei den Abquetschwerkzeugen wird überschüssige Formmasse aus dem Presswerkzeug herausgedrückt. Sie eignen sich daher eher für die Herstellung von Probekörpern bzw. Platten. In [29, S. 173] wird darauf hingewiesen, dass dieser einfache Vorgang von der Temperatur- und Druckführung sehr gut auf den verwendeten Kunststoff und die Geometrie angepasst sein muss. In das offene, vorgeheizte Werkzeug wird die exakt dosierte Formmasse eingefüllt. Unterdosieren kann an einigen Stellen zu Porosität führen. Beim Überdosieren entsteht zusätzlicher Grat an den Seiten des Formteiles. Die beiden Pressplatten, mit dem Abquetschwerkzeug und dem Granulat dazwischen, werden geschlossen und mit ausreichend hohem Druck gepresst. Nach dem Halten des Drucks für die vorgegebene Zeit wird die Presse gekühlt, bis der Formstoff ausreichend abgekühlt ist [29, S. 173 f.], [33, S. 141-150], [34]. Anschließend werden die Platten weiter zu Probekörpern verarbeitet. Das Pressen der Platten, sowie die Entnahme der Probekörper, wird in *Abschnitt 3.3.1* erläutert und der Zusammenhang von Abkühlungsgeschwindigkeit und Kristallisationsgrad wird in *Abschnitt 4.2.2* beschrieben.

2.3 Chemische Beständigkeit

Im Gefahrgutbereich werden, wie bereits in *Kapitel 1.3* erläutert, verschiedene Standardflüssigkeiten, die exemplarisch für zahlreiche Stoffe bestimmte Schädigungen auslösen, ein-

gesetzt, um die chemische Beständigkeit des eingesetzten HDPEs zu untersuchen. Nicht alle Standardflüssigkeiten wirken alternend, teilweise ist ihre Wirkung reversibel. Quellend wirkende Flüssigkeiten diffundieren nach Ende der Vorlagerung wieder aus dem Werkstoff. Näheres zu den Substanzen in *Abschnitt 3.2.2*.

2.3.1 Alterung

Der Begriff der Alterung wird im Allgemeinen gemäß DIN 50035 [35] wie folgt definiert:

„Gesamtheit aller im Laufe der Zeit in einem Material irreversibel ablaufenden chemischen und physikalischen Vorgänge.“

Durch seinen unpolaren Charakter weist Polyethylen eine hohe Beständigkeit gegen den Angriff durch Chemikalien auf. Die Beständigkeit nimmt mit steigender Dichte zu, die molare Masse spielt dabei eine untergeordnete Rolle [5, S. 112 ff. und S. 485].

Thermoplaste, die zu den unvernetzten Kunststoffen zählen, können entweder quellen oder sich im Medium lösen. Die Massenveränderung durch Quellen (Zunahme) oder Lösen (Abnahme) ist hierbei das Beurteilungskriterium [5, S. 112 ff. und S. 485]. Quellung wird häufig als physikalische Alterung bezeichnet, da sie reversibel ist und damit im Sinne von [35] keine Alterung darstellt. Da sich die Festigkeit jedoch verringert, ist die Quellung bei gleichzeitig wirkenden mechanischen Belastungen als schädigend anzusehen.

Polyethylen ist beständig gegen: Verdünnte Säuren, Laugen, Alkohol, Benzin, Lösemittel und Wasser. Fette und Öle quellen Polyethylen, insbesondere HDPE, nur wenig an [5, S. 485 f.].

Polyethylen ist nicht beständig gegen: Oxidierende Säuren, aromatische Kohlenwasserstoffe³, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Ketone und Detergenzien⁴ (je nach Typ) [5, S. 485 f.].

2.3.2 Molekularer Abbau durch Oxidation

Im Besonderen wird hier der oxidative Abbau von HDPE durch Einwirken von Salpetersäure (HNO_3) während der Vorlagerung bei 40 °C betrachtet. Zum besseren Verständnis der Vorgänge wird zunächst allgemein der oxidative Abbau – Autooxidation – beschrieben.

Der Abbau von Polyolefinen hat eine Inkubationszeit, danach beginnt die autokatalytische Oxidation. Damit eine Autooxidation stattfindet müssen Radikale⁵ gebildet werden. Diese können durch Scherung, Wärme, energiereiche Lichtstrahlung, unvollständige Polymerisation oder Metallionen, beispielsweise durch Katalysatorrückstände oder von außen wirksame Metallionen, verursacht werden. Die kohlenwasserstoffhaltigen Polymerketten

³Daneben gibt es die aliphatischen Kohlenwasserstoffe, zu denen auch Polyethylen gehört.

⁴Detergenzien setzen die Grenzflächenspannung herab.

⁵Moleküle mit ungepaarten Elektronen werden als Radikale bezeichnet.

bilden aliphatische Radikale (C-Atom erhält ein ungepaartes Elektron, dargestellt durch einen Punkt; das R steht für die restliche Molekülkette). Die Autooxidation beginnt mit der Bildung von Radikalen ($R\bullet$ aus RH). Der vorliegende Sauerstoff reagiert mit den gebildeten Alkylradikalen zum Peroxyradikal ($ROO\bullet$), welches mit einem noch unversehrten Molekül (RH) zum Hydroperoxid ($ROOH$) umgesetzt wird. Das instabile Hydroperoxid zerfällt. Durch Metallionen, die als Katalysator wirken, kann dieser Vorgang beschleunigt werden. Die beiden entstandenen Radikale ($RO\bullet + \bullet OH$) reagieren anschließend mit weiteren Molekülen zu neuen Alkylradikalen und den Zersetzungsprodukten Wasser und Alkohol. Nach [36] lässt sich die Autooxidation mit zwei zyklischen Reaktionsabläufen, die sich gegenseitig beeinflussen, beschreiben. Im ersten Zyklus findet die Bildung von Alkylradikalen und die Reaktion über Peroxyradikale zum Hydroperoxid statt und im zweiten die Homolyse von Hydroperoxiden, welche neue Radikale bildet. Nur wenn einer der beiden Zyklen unterbrochen wird, kann die Autooxidation gestoppt werden. Dies wird durch Zugabe von Stabilisatoren und Antioxidantien versucht. Primäre Antioxidantien fangen die freien Radikale in Anwesenheit von Sauerstoff ein. Die sekundären Antioxidantien wandeln die aktiven Hydroperoxide zu inaktivem Alkohol um [37, S. 348], [36, 38–40]. Nach [39] werden beispielsweise:

- Primäre Stabilisatoren:
 - sterisch gehinderte⁶ Phenole (Hauptreaktivität mit Peroxyradikalen)
 - sterisch gehinderte aromatische Amine (Hauptreaktivität mit Peroxyradikalen)
 - sterisch gehinderte Amine (auch HAS – Hindered Amine Stabilizer – genannt, Hauptreaktivität mit Alkyl- und Peroxyradikalen)
 - Benzofuranon-Derivate (Hauptreaktivität mit Alkylradikalen)
- Sekundäre Stabilisatoren:
 - Phosphitester (Wirksamkeit bei der Verarbeitung)
 - Thioether (Wirksamkeit bei Langzeitverwendung)

eingesetzt.

Die chemische Struktur hat einen Einfluss auf den Abbau. Durch die Oxidation nimmt die Molmasse ab. Dies wiederum erhöht die Schmelze-Massefließrate (MFR). Die gespaltenen Molekülketten sind beweglicher und können rekristallisieren. Verfärbungen sowie die Bildung von Oberflächenrissen treten ebenfalls auf. Bei dem Abbau von Polyethylen bilden sich zuerst Hydroperoxide, welche dann weiter reagieren. Es bilden sich Carbonsäuren, Ester, Lactone und Alkohole. Bei einer höheren Menge an absorbiertem Sauerstoff steigt die Menge an Carbonsäuren⁷ stark an [37, S. 348-351], [38].

Das Herstellungsverfahren von Polyethylen beeinflusst das Abbauverhalten. Nach dem Ziegler-Verfahren hergestelltes höhermolekulares Polyethylen neigt bei der Verarbeitung bei höheren Temperaturen zum Abbau, das mit dem Philips-Verfahren hergestellte, etwas niedermolekulare, neigt eher zu Vernetzungen [37, S. 351-352].

⁶Der Einfluss der räumlichen Ausdehnung eines Moleküls auf den Verlauf der Reaktion wird als sterische Hinderung bezeichnet. Wenn sich in der Umgebung der reagierenden Atome große Gruppen befinden laufen die Reaktionen nur sehr langsam oder gar nicht ab.

⁷Organische Verbindungen, die eine oder mehrere Carboxygruppen ($-COOH$) beinhalten, werden als Carbonsäuren bezeichnet.

Tisinger und Carraher schreiben in [41], dass die Molekülketten von HDPE durch eine Konditionierung mit Salpetersäure bei 50 °C gebrochen werden und so das Molekulargewicht abgebaut wird. Dies führt zu einer Viskositätsverringerung. Durch den Abbau der Molmasse erhöht sich die Schmelze-Massefließrate (MFR). Das mit Salpetersäure vorge-lagerte Material wird in das Messgerät eingefüllt, dort erhitzt und aufgeschmolzen. Das Material wird für 4 min bei 190 °C im Zylinder des Messgeräts und danach für 1 min unter 21,6 kg Last bei derselben Temperatur gehalten bevor die Messung beginnt. Hier könnte man also von einer Art Ofenalterung sprechen. Weiterhin ist davon auszugehen, dass mehr Salpetersäure im Material eingelagert ist, wenn die Konditionierung länger andauert. In [6] ist das Eindringen der Salpetersäure in die Wandung über die Zeit von innen nach außen beschrieben. Im Schmelzestand bei 190 °C laufen die Oxidationsreaktionen aktivierungsbedingt, insbesondere wenn der Stabilisator verbraucht ist, viel schneller ab, als im Festkörper.

Der oxidative Abbau von Geomembranen, die bei ihrem Einsatz auch Säuren ausgesetzt sind, wird in [42] und [40] beleuchtet. Der Abbau erfolgt in drei Stufen. Zuerst reagieren die Schutzmittel (Antioxidantien) entweder mit dem Sauerstoff oder sie gehen durch Auswaschung oder Verflüchtigung verloren. Am Ende dieses Prozesses ist das Material angreifbar durch die Anwesenheit von Sauerstoff. Die zweite Stufe ist durch die zur Veränderung der relevanten Eigenschaften benötigte Zeit charakterisiert. Die dritte Stufe ist die Zeit bis zum Versagen der Geomembranen [40, 42]. Die dort beschriebenen Stadien gelten allgemein und sind auch bei Gefahrgutverpackungen zu finden.

In [41] werden DSC, TGA (Thermogravimetrische Analyse), IR-Spektroskopie sowie Zugversuche durchgeführt, um den Abbau von HDPE durch Salpetersäure zu untersuchen. Die DSC zeigt eine Reduktion des Kristallisationsgrades, die Schmelztemperatur wird aber kaum verändert. Die deutlichsten morphologischen Veränderungen wurden mittels IR-Spektroskopie (Bildung von Carbonylgruppen), TGA (Temperatur von 5 % Gewichtsverlust wurde durch die Vorlagerung mit Salpetersäure deutlich verringert) und mit den Zugversuchen (Verringerung der Parameter) ermittelt.

Bei der IR-Spektroskopie ist bei 1720 cm^{-1} eine Absorptionsbande zu finden, bei der es sich um die Carbonylgruppe handelt [14, S. 222 ff.]. Mit dieser Bande kann die CO-Zahl nach DIN EN ISO 53383 – Teil 2 [43] bestimmt werden, siehe hierzu *Abschnitt 3.3.3*.

Die Fourier-Transformations-IR-Spektroskopie (FTIR) ist ein absorptionspektroskopisches Verfahren. Die Spektren der Proben mit einer Dicke von 5 μm bis 50 μm geben Rückschluss auf die beinhalteten chemischen Verbindungen [22, S. 347 ff.]. In [6, S. 101] wurde dieses Verfahren bereits angewendet um unterschiedlich lange Vorlagerungen miteinander zu vergleichen. Die Eindringtiefe der Salpetersäure wurde abhängig von der Vorlagerungszeit untersucht. Je länger die Vorlagerung andauert, desto tiefer dringt die Salpetersäure in der Wandung vor. Bei eingefärbten Kanistern kann dies auch durch eine Änderung der Färbung an der Innenseite erkannt werden.

Möglicherweise könnten auch Veränderungen im zeitlichen Verlauf der Viskosität, beispielsweise durch Ermittlung von G' und G'' durch oszillatorische Scher-Rheometrie unter Inertgas-Bedingungen, an den Proben nachgewiesen werden. Bei dieser Messung wird eine Platte sinusförmig angeregt und die Materialantwort gemessen. Bei diesem dynamischen Experiment wird die Probe kurz geschert und kann anschließend in ihren alten Gleichgewichtszustand zurückkehren. Der Vorteil gegenüber statischen Experimenten ist,

dass es nicht zu einer hohen Belastung des Materials aufgrund einer kontinuierlichen Beanspruchung kommt. Dies kann zu Messfehlern und einer irreversiblen Schädigung des Materials führen. Der Speichermodul G' gibt die im Material gespeicherte Energie wieder und der Verlustmodul G'' ist die viskose Materialantwort und gibt die im Material dissipierte Energie an [44].

Die MFR-Messung ist aber die praktikabelste Methode den Abbau, im Hinblick auf eine Anwendung im Zulassungsverfahren der Gefahrgutverpackungen, zu zeigen.

2.3.3 Spannungsrisbildung

Unter einer mechanischen Belastung und bei gleichzeitiger Einwirkung eines speziellen Mediums, können bei Kunststoffen Spannungsrisse auftreten. Es handelt sich dabei um einen diffusionskontrollierten Vorgang, der auf physikalischen Gesetzmäßigkeiten basiert und nicht um eine chemische Reaktion. Diese speziellen Medien sind oberflächenaktive Substanzen wie beispielsweise eine wässrige Netzmittellösung. Bei der Belastung entstehen an der Prüfkörperoberfläche, an Kerben, Kratzern oder sonstigen Oberflächendefekten feine Rissnetzwerke, die sogenannten Crazes. Nach der Benetzung geschieht die Diffusion hauptsächlich in die amorphen Bereiche des Kunststoffs. Es kommt zu einer Quellung. Durch die mechanische Belastung werden die amorphen Bereiche aufgeweitet. Die Quellung beschleunigt die Entflechtung von Molekülen. Dadurch wird die Beweglichkeit der amorphen Bereiche erhöht und ein plastisches Fließen erzeugt. Das Ergebnis dieser Vorgänge ist ein enorm beschleunigtes Risswachstum. Die Crazes dehnen sich senkrecht zur Zugspannung aus. Die Porengröße nimmt anschließend zu, indem die Mikroporen zusammenwachsen. Das Material zwischen den Poren wird stark gestreckt und bildet Fibrillen (Molekülbündel). In die entstandenen Hohlräume diffundiert das Umgebungsmedium und wirkt somit immer an der Rissspitze. Die Stärke der Fibrillen beeinflusst nun die Geschwindigkeit des Risswachstums [5, S. 485 f.], [22, S. 423] und [45–48].

Spannungsrisbildung (crazing) ist keine Spannungsrissskorrosion. Eine Spannungsrissskorrosion liegt nur vor, wenn durch einen chemischen Angriff kovalente Bindungen aufgespalten werden [14, S. 119].

Die Stärke der Beschleunigung des Risswachstums durch das oberflächenaktive Medium hängt von vielen Faktoren ab. Dazu zählen Temperatur, Höhe der mechanischen Belastung, Konzentration und Art des Mediums sowie die Morphologie des Polymers [46, 48, 49]. Spannungsfrei gelagerte Probekörper lassen keine Aussage über die spannungsrisauslösende Wirkung der Medien auf den jeweiligen Kunststoff zu [14, S. 120].

Der Widerstand gegen die Bildung von Spannungsrisen erhöht sich mit zunehmender Dichte und zunehmender molarer Masse (abnehmender MFR). Die Herstellungsbedingungen sind ebenfalls von großer Bedeutung. Sie beeinflussen die Größe der kristallinen Überstruktur (Sphärolithe⁸) und den Eigenspannungszustand [5, S. 485 f.], siehe *Abschnitt 2.1.2*.

⁸Radialsymmetrische Ausprägung der amorphen und kristallinen Phasen des Thermoplasts

Durch das Erschweren der Entschlafung von Brückenmolekülen kann die Spannungsrissempfindlichkeit gesenkt werden. Dies kann nach [45] durch:

- Vernetzung [50, 51],
- Erhöhen der Molmasse [52, 53],
- Erhöhen des Kristallisationsgrades (wenn die Sphärolithgrenzen nicht zu Schwachstellen werden) [54, S. 272 f.],
- Kurze Seitengruppen (ähnlich wie PE-LLD) [55],
- Vereinzelte steife Kettensegmente innerhalb einer Kette [56],
- Verringern der Wechselwirkung zwischen Polymer und Medium (Verändern des Löslichkeitsparameters z.B.: durch Copolymerisation) [45, 57] sowie [5, S. 485 f.]

erreicht werden.

Neben den Werkstoffeigenschaften wird die Spannungsrissbeständigkeit laut [22, S. 409 f.] und [45] auch durch den Eigenspannungszustand, die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Mediums, die Temperatur sowie die Beanspruchungsart und Geschwindigkeit bzw. Zeit beeinflusst. Außerdem ist die Heterogenität und die Anwesenheit von Rissen entscheidend.

Das Doi-Edwards-Röhrenmodell, das in [58] beschrieben ist, erklärt den Vorgang der Spannungsrissbildung damit, dass die Brückenmoleküle aus den Röhren, die von ihren benachbarten Molekülen geformt werden, herausgezogen werden müssen, bevor sich der Riss weiter ausbreiten kann. Die Reibungskraft wirkt dieser Ausziehung entgegen. Bei der Bestimmung der Spannungsrissempfindlichkeit steigen die Standzeiten stark mit der Molmasse an [45]. Die Versagenszeit beim Kriechen unter Einfluss von oberflächenaktiven Substanzen wie Netzmittel wird durch mehr ultrahochmolekulare Anteile (UHMW) im HDPE verlängert. Allein die vermehrte Anzahl an Brückenmolekülen erklärt diese Verbesserung nicht. Die reduzierte Diffusion spielt eine wichtige Rolle [59]. Eine Verbreiterung der Molmassenverteilung hat besonders im mittleren Molmassenbereich einen negativen Einfluss auf die Spannungsrissbeständigkeit, da die niedermolekularen Anteile Schwachstellen erzeugen. Bei der Untersuchung von LDPE wurde eine kritische Molmasse von etwa 70 000 g/mol für die Bildung von Brückenmolekülen festgestellt [49]. Allgemein führt die Erhöhung der hochmolekularen Anteile zu einer Erhöhung der Spannungsrissbeständigkeit [22, S. 422-450].

Ayyer et al. beschreiben in [60], dass die Einwirkung des Netzmittels Igepal[®] CO-630, ein Polyoxyethylen (9) Nonylphenylether, das Risswachstum sowohl beim Kriechen als auch bei Ermüdung beschleunigt. Das Aussehen der Bruchfläche bestätigt, dass derselbe stufenweise Rissfortschrittsmechanismus beim Kriechen und bei Ermüdung wie in Luft auch in Wasser und in Igepal[®] CO-630 Lösungen verschiedener Konzentrationen abläuft. Die faserige Struktur der Bruchfläche bestätigt das Versagen durch Crazes. Bei Konzentrationen von Igepal[®] CO-630 höher als 0,05 % waren die Versagenszeiten von Kriechen und Ermüdung ähnlich. Die spannungsrissauslösende Flüssigkeit reduziert den Reibwiderstand beim Abgleiten der Ketten, wodurch wahrscheinlich der Einfluss unterschiedlicher Dehnungsgeschwindigkeiten verloren geht. Eine Erhöhung des Molekulargewichts von Igepal[®] (durch mehr Ethylenoxidgruppen) hatte einen äquivalenten Effekt wie die Verringerung der Konzentration von Igepal[®] CO-630, vermutlich aufgrund kinetischer Effekte, die mit

der Diffusion des spannungsrisssauslösenden Mediums zusammenhängen. Die Korrelation von Ermüdung und Kriechen, um das Langzeitkriechverhalten vorauszusagen, ist nur sinnvoll für geringe Konzentrationen von Igepal[®] CO-630 oder Igepal[®] mit höheren Molekulargewichten [60]. Dieses Verfahren eignet sich daher nicht für die Anwendung bei der Untersuchung von Gefahrgutverpackungen.

Choi et al. betrachten in [61] den Bruchmechanismus von HDPE bei der Spannungsrissebildung. Dabei untersuchten sie Proben nach dem Biegestreifenverfahren, wie es in der ASTM 1693 [62] beschrieben wird. Das eingesetzte beschleunigende Fluid (Netzmittel) war Igepal[®] CO-630. Bei dem Biegestreifenverfahren wird eine Probe längs gekerbt, gebogen und anschließend die Zeit ermittelt, bis sie im spannungsrisssauslösenden Medium versagt. Sie stellten fest, dass HDPE Proben mit geringerer Spannungsrissebeständigkeit weniger und kürzere Fibrillen ausgebildet hatten. Das bedeutet, dass der Bruchmechanismus bei Proben mit geringer Spannungsrissebeständigkeit spröder abläuft. Verschiedene Diffusionseigenschaften, die den Einfluss des Netzmittels Igepal[®] CO-630 verändern, sowie ein unterschiedlicher Widerstand gegen langsame Rissebildung können einen Einfluss haben. Aus diesem Grund wird vorgeschlagen, einen empirischen Parameter, der proportional zu dem Quotienten aus Wasserdampfpermeabilität und Brückenmolekülkonzentration ist, für den Vergleich unterschiedlicher Werkstoffe zu verwenden [61].

Pinter et al. beschreiben in [63] die Alterung des Netzmittels und dessen Einfluss auf die Messung der Spannungsrissebeständigkeit. Sie stellten fest, dass die Zeiten bis zum Bruch mit dem Alter der Netzmittellösungen zunahm, da das Netzmittel (Nonylphenolethoxylat) chemisch abgebaut wurde.

Bei der Bewertung der Spannungsrissebeständigkeit ist vor allem das Risswachstum im mediumbeaufschlagten Zeitstandversuch (FNCT), wie es Kratochvilla in [64] beschreibt, entscheidend. Die Zeit bis zum Versagen beim FNCT steht nach Annahme der BAM-GGR 003 [2] bzw. der DIN EN ISO 15507 [3] in Zusammenhang mit der Versagenszeit bei der Stapeldruckprüfung.

In [65] wird beschrieben, dass sich die Spannungen, aufgetragen über die Zeit bis zum spröden Versagen beim FNCT, bei verschiedenen Temperaturen, normalerweise durch eine horizontale und vertikale Verschiebung deckungsgleich überlagern lassen. Lu und Brown stellten jedoch bei einigen Polyethylenproben fest, dass sich die Zeit bis zum spröden Versagen bei verschiedenen Temperaturen nicht durch Verschiebung überlagern lässt. Unter welchen Voraussetzungen dies zutrifft konnte nicht geklärt werden. Dieses Verhalten folgt keinem konsistenten Muster und die Fibrillenstruktur unterscheidet sich nicht zwischen den Proben.

Lustiger und Corneliussen untersuchten Buten und Hexen copolymerisiertes Polyethylen sowohl mit als auch ohne ein beschleunigendes Umgebungsmedium. Sie verwendeten Igepal[®] CO-630 (1 % bei 23 °C) für die Versuche. Sie stellten fest, dass sich sowohl mit, als auch ohne ein beschleunigendes Umgebungsmedium, Crazes an der Rissspitze ausbilden. Allerdings waren nur im Medium sekundäre Crazes vorhanden. Verschiedene Haltelinien des Risses waren erkennbar, sodass von einem Stick-Slip-Effekt, also dem Halten und Fortschreiten des Risses, unter statischer Last ausgegangen werden kann. Der Hauptmechanismus der spröden Spannungsrissebildung ist sowohl mit, als auch ohne beschleunigendes Medium, der Wachstum von Crazes und Aufriss. Da die Fibrillenausbildung und die sich

ergebenden hohen Dehnungen an der Riss Spitze, die mit duktilem Versagen zusammenhängen, bei den Versuchen im beschleunigenden Medium nicht vorhanden sind, legt die Ausbildung einer solchen Craze-Zone ein interlamellares Versagen als molekularen Prozess des Bruches unter statischer Last nahe. Sekundäre Crazes und eine sehr geringe Fibrillendichte sind in Proben, welche in dem beschleunigenden Medium versagt haben, sichtbar. Das Medium fördert spröden Bruch bei geringen Spannungen [66].

Bei hohen Spannungen ist das Versagen hauptsächlich durch das Verhalten des Polymers bestimmt. Das Material bricht bevor das Medium wirken kann, Spannungsrisse haben kaum Zeit sich zu bilden. Bei Verringerung der Spannung wird die Standzeit immer stärker durch Viskosität des Mediums und durch die Wechselwirkung zwischen Medium und Polymer beeinflusst. Die Wechselwirkung ist häufig in erster Näherung durch die Löslichkeitsparameter von Polymer und Flüssigkeit charakterisierbar. Je kleiner der Unterschied der Löslichkeitsparameter von Kunststoff und Medium ist, desto stärker ist die Quellung und desto geringer die Spannungsrissebeständigkeit. Bei geringen Spannungen hat die Wechselwirkung den Haupteinfluss auf die Standzeit. Die Spannungsrisseempfindlichkeit eines Polymers wird durch Behinderung von Entschlafungen verringert [45] und [22, S. 422 f., 435 f.].

Krishnaswamy vergleicht in [67] die Ergebnisse des PENT mit dem Versagen von extrudierten Rohren. Der PENT ist ein in Nord-Amerika gebräuchlicher Test bei dem die Probekörper wie in [68] beschrieben an drei Seiten gekerbt und unter Zugspannung gesetzt werden. Die Zeit bis zum Bruch wird dabei bestimmt. Krishnaswamy weist darauf hin, dass das die Zeiten bis zum spröden Versagen von extrudierten Rohren unter Innendruck nicht mit den Versagenszeiten des PENT zusammenhängt. Als Grund nennt er, neben der unterschiedlichen Verarbeitung des Materials, den unterschiedlichen Widerstand gegen Rissinitiierung, der beim PENT aufgrund der mechanisch eingebrachten Kerbe deutlich geringer ist.

2.3.4 Quellung

Mit Anquellen oder Absorption wird der Vorgang des Einlagerns von Fremdmolekülen im Kunststoff bezeichnet. Im gequollenen Zustand verändern sich die physikalischen Eigenschaften des Polymers (Weichmachung) [5, S. 116].

Fleischer beschreibt in [23] die Sättigungsquellung von n-Alkanen in Polyethylen unterschiedlicher Dichte. Der Einfluss der thermischen Vorbehandlung wurde dabei untersucht. Die Dichte, und damit auch der Kristallisationsgrad einer Probe aus Polyethylen ändert sich mit unterschiedlicher Abkühlungsgeschwindigkeit. Wird Quellungsmittel aufgenommen und anschließend wieder vollständig entfernt, verändern sich die mittleren Sphärolithgrößen sowie die Lamellendickenverteilung nicht. Die Kohlenwasserstoffe lagern sich in den amorphen Bereichen ein. Die effektiv wirkenden Netzkettenlängen in den amorphen Bereiche werden vergrößert, dadurch variieren die Eigenschaften. Bei der Abkühlung von gequollenem HDPE wird durch die Kontraktion Lösungsmittel ausgeschieden, da die Sättigungsquellung bei geringeren Temperaturen ebenfalls geringer ist, es kommt zur Synärese. Eine Schädigung durch die Abkühlung von gequollenem HDPE wie zum Beispiel die Bildung von Mikrolöchern durch Lösungsmittelcluster wurde nicht festgestellt. Die Verhakungen in den amorphen Schichten wirken als physikalische Vernetzungspunkte [23].

2.3.5 Kombinierte Einwirkungen

In der Norm DIN EN ISO 16101 [1] und im „Europäischen Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR)“ [69] sind Quellung und Spannungsrissbildung als kombinierte Einwirkungen vorgesehen.

2.4 Mechanische Eigenschaften

Bei der Untersuchung der Verpackungen und der Werkstoffe wird ein Schwerpunkt auf die aus dem Aufbau der Kunststoffe resultierenden mechanischen Eigenschaften gelegt. Neben dem Kristallisationsgrad sind die Brückenmoleküle für das mechanische Verhalten von Polyethylen entscheidend, denn sie bilden die interkristalline physikalische Vernetzung [26].

2.4.1 Werkstoffverhalten

Das Werkstoffverhalten wird durch die Stoffgesetze beschrieben und bestimmt den Zusammenhang zwischen den mechanischen Beanspruchungsgrößen Spannung und Deformation [22, S. 79].

Elastisches Verhalten

Wenn der Zusammenhang zwischen Spannungs- und Deformationszustand eines Werkstoffs umkehrbar eindeutig ist und damit im thermodynamischen Sinne reversibel, wird das mechanische Verhalten als elastisch bezeichnet. Das elastische Verhalten wird in energieelastische und entropieelastische Anteile unterteilt. Energieelastizität beschreibt die Veränderung der mittleren Atomabstände und Bindungswinkel bei mechanischer Beanspruchung. Das energieelastische Verhalten tritt nur bei kleinen Verformungen auf. Als entropieelastisches Verhalten wird die Bestrebung der Verformung in einen entropisch günstigen Zustand (Knäuelzustand) zurückzukehren bezeichnet. Dies trifft jedoch nur zu, wenn das irreversible Abgleiten der Kettensegmente, beispielsweise durch Vernetzung oder bei amorphen und teilkristallinen Thermoplasten durch Verhakungen und Verschlaufungen oberhalb der Glasatemperatur, verhindert werden kann. Bis zu großen Dehnungen wird entropieelastisches Verhalten beobachtet [22, S. 80-83].

Viskoses Verhalten

Eine Deformation ist beim viskosen Verhalten vollständig irreversibel. Es findet eine Relativverschiebung benachbarter Moleküle statt. Die Reibungskräfte sind geschwindigkeitsabhängig. Ist der Zusammenhang zwischen Spannung und Geschwindigkeit linear, wird dies als „Newton'sches Werkstoffverhalten“ bezeichnet [22, S. 83 f.].

Viskoelastisches Verhalten

Polymere haben ein breites Eigenschaftsspektrum, in dem elastisches und viskoses Verhalten gleichzeitig auftreten. Die Zeitabhängigkeit ist das charakteristische Merkmal. Bei der statischen Beanspruchung tritt diese beispielsweise in Form von Relaxation (Spannungsabbau) oder Retardation (Kriechen) auf. Linear-viskoelastisches Verhalten bezeichnet das Werkstoffverhalten, wenn dies nur von der Zeit, jedoch nicht von der Höhe der mechanischen Beanspruchung abhängt. Es kann durch das Verhalten von Feder und Dämpfer (Gesetz von Hook und Newton) dargestellt werden. Die Reihenschaltung von Feder und Dämpfer wird als Maxwell-Modell bezeichnet und beschreibt die Addition von elastischen und viskosen Verformungsanteilen. Es beschreibt das Modell der Spannungsrelaxation. Die Parallelschaltung von Feder und Dämpfer wird als Voigt-Kelvin-Modell bezeichnet und beschreibt das Kriechen (Retardationsverhalten) [22, S. 85-91].

Die Temperaturabhängigkeit ist neben der Zeitabhängigkeit charakteristisch für viskoelastische Materialien. Die molekularen Bewegungs- und Umlagerungsprozesse sind thermisch aktivierbar. Bei höherer Temperatur laufen Relaxations und Retardationsprozesse schneller ab. Ein Material wird als „thermorheologisch einfach“ bezeichnet, wenn sich in Abhängigkeit der Temperatur nicht die Art und Anzahl der molekularen Prozesse ändert, sondern nur die Geschwindigkeit. Die Form des Relaxations- bzw. Retardationsspektrums bleibt entlang der logarithmischen Zeitachse erhalten. In diesem Fall kann durch das Zeit-Temperatur-Superpositionsprinzip eine Voraussage des Langzeitverhaltens getroffen werden [22, S. 85-90].

In [70] beschreiben Lai und Bakker, dass das Kriechen durch höhere Spannungen beschleunigt werden kann und so eine Masterkurve des Kriechens nach dem Zeit-Spannungs-Überlagerungsprinzip erstellt werden kann. Das Material verhält sich auch bei sehr geringen Spannungen nichtlinear.

Nitta und Maeda beschreiben in [71] einen Prüfstand, bei dem die Last extern gesteuert wird und an den tatsächlichen Querschnitt der Probe angepasst wird. Sie können so sicherstellen, dass eine konstante Spannung wirkt. Dabei stellten sie fest, dass der Arrheniusansatz mit der Überlagerung von Zeit und Temperatur für HDPE mit verschiedenen Kristallisationsgraden angewendet werden kann. Eine Reduzierung des Kristallisationsgrades führte zu einer Beschleunigung des Kriechens. Dies zeigt, dass die Überlagerung von Zeit und Kristallisationsgrad für HDPE angewandt werden kann. Eine Masterkurve konnte durch eine Verschiebung der Nachgiebigkeitskurve entlang der logarithmischen Zeitachse erstellt werden [71].

Die mechanischen Eigenschaften von Kunststoffen sind in hohem Maße temperaturabhängig. Wenn zusätzlich zur Zeit und Temperatur die viskoelastischen Eigenschaften auch von der Höhe der mechanischen Beanspruchung abhängen, wird dies als nichtlineare Viskoelastizität bezeichnet [22, S. 90 f.].

Plastisches Verhalten

Die plastische Verformung ist, wie die viskose Verformung, ebenfalls irreversibel. Plastische Deformation wird oberhalb der Fließgrenze beobachtet. Unter einachsiger Zugbeanspruchung kommt es zu einer lokalen Querschnittsverengung, der Einschnürung. In

der Einschnürzone finden irreversible Verformungen von teilweise mehreren hundert Prozent statt. Die Höhe der Fließspannung ist abhängig von Temperatur, Spannungszustand und Beanspruchungsgeschwindigkeit. Bei teilkristallinen Polymeren findet die plastische Verformung, bei der kristallographische Gleitprozesse entscheidend sind, im Allgemeinen oberhalb der Glastemperatur statt. Die lamellare Ausgangsstruktur wird zu einer Fibrillenstruktur. Die mikroskopischen Prozesse beginnen schon weit unterhalb der Fließspannung [22, S. 91-93]. In *Abbildung 2.6* sind die Stadien der plastischen Verformung von teilkristallinen Thermoplasten im molekularen Maßstab dargestellt. Durch die plastische Verformung kommt es zu einer Orientierung, aufgrund derer entropieelastische Rückstellkräfte hervorgerufen werden. Diese der plastischen Verformung entgegenwirkenden Kräfte führen zu der Verfestigung, die bei großen Verformungen beobachtet wird. Bei weiterer Steigerung der Belastung brechen überlastete Polymerketten. Danach kommt es zum makroskopischen Bruch des Materials [72, S. 282].

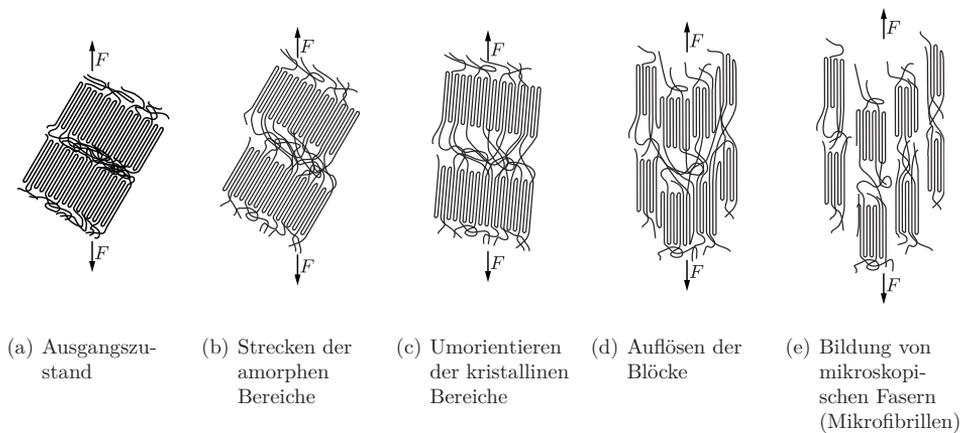


Abbildung 2.6: Stadien der plastischen Verformung von teilkristallinen Thermoplasten im molekularen Maßstab [72, S. 282]

In [73] schreiben Lin und Argon, dass teilkristalline Polymere wie Polyethylen heterogene Materialien sind. Die Eigenschaften der kristallinen und der amorphen Phase unterscheiden sich. Bei den kristallinen Lamellen kann eher von einem Zusammenschluss der Ketten als davon, dass sich die Ketten immer wieder falten, ausgegangen werden. Amorphe Bereiche sollten als separate Phase des kristallinen Bereiches mit Kettenpackungsfehlern betrachtet werden. Die Moleküle einer Lamelle weben genauso oft durch den amorphen Bereich in einen Nachbarkristall, wie sie sich wieder zurück in den Ursprungskristall falten. Die hohe Anzahl an Brückenmolekülen, die die Lamellen verbinden, sind der Grund für das nachgiebige Verhalten bei geringen Dehnungen und die relativ schnelle Verfestigung, bei der sich der Deformationsbereich von den amorphen in die kristallinen Bereiche verlagert. Dies zeigt sich auch bei Betrachtung der rückstellenden Dehnungskomponente bei Entlastung in diesem Dehnungsbereich. Bei weiterer Dehnung wird die kristalline Lamelle stark zerteilt durch Abgleiten der Ketten. Anschließend tritt eine starke Längsverschiebung der aufgeteilten kristallin-amorphen-Grenzbereiche auf [73].

2.4.2 Ortsabhängigkeit

Wenn das Werkstoffverhalten vom Ort der Untersuchung abhängig ist, spricht man von *Inhomogenität* [74, S. 391]. Bei den numerischen Berechnungen wurde davon ausgegangen, dass der Kanister aus einem homogenen Werkstoff besteht.

2.4.3 Richtungsabhängigkeit

Die mechanischen Eigenschaften können richtungsabhängig sein, wenn die Molekülketten orientiert sind, also eine Vorzugsrichtung haben, siehe *Abbildung 2.1*.

Burnay et al. beschreiben in [75] die Verformungsmechanismen, abhängig von der Entnahmerichtung, von orientiertem HDPE. Der Verformungsmechanismus unter Zugbeanspruchung verändert sich mit der Orientierung der Zugachse im Vergleich zur Ausrichtung der Polymerketten. Bei abnehmendem Winkel zwischen Kettenrichtung und Zugachse sowie bei höheren Dehnungen nimmt der Anteil „Fibrillengleiten“ im Vergleich zum „Kettengleiten“ zu. „Lamellengleiten“ und „lamellare Abtrennung“ treten nur bei relativ kleinen Winkeln ($\leq 26^\circ$) auf. Das „Lamellengleiten“ wurde nur teilweise beobachtet, da dies erst bei hohen Spannungen geschieht (Schubspannung von 50 MPa für „Lamellengleiten“ im Vergleich zu 9 MPa für „Kettengleiten“).

2.4.4 Bruchmechanik

Thermoplastische Kunststoffe können sowohl sprödes als auch duktiler Bruchverhalten zeigen. Ein Spröbruch wird von verschiedenen Faktoren (Kerben, mehrachsige Spannungszustände, niedrige Temperatur, hohe Beanspruchungsgeschwindigkeit, fertigungsbedingte Defekte) begünstigt [22, S. 243]. Diese Faktoren kommen bei der Fallprüfung vor.

Die Prüfverfahren, die bei dieser Arbeit verwendet werden, sind die nicht instrumentierte Kerbschlagbiegeprüfung nach Charpy sowie eine Hochgeschwindigkeitszugprüfung mit gekerbten Proben. Sie werden in *Abschnitt 3.3.2* beschrieben.

Nach [76, S. 177] kann der ablaufende Rissprozess wie folgt dargestellt werden: Während der Abstumpfung des Risses und der Ausbildung einer Stretchzone bilden sich vor der Risspitze Crazes aus. Bei weiterer Belastung kommt es zur Initiierung des Risses. Zunächst geschieht eine Translation der gesamten Rissfront. Diese setzt sich schließlich im Crazegebiet fort.

In [26] wurden strukturmechanische Werkstoffkenngrößen für HDPE ermittelt. Änderungen im untersuchten Molekulargewichtsbereich (etwa gleiche Dichte) beeinflussen Lamellendicke und Dicke der amorphen Bereiche nicht. Durch die zunehmende Kettenlänge nimmt die Anzahl der Brückenmoleküle mit steigendem Molekulargewicht zu. Wenn sich der Kristallisationsgrad erhöht, steigt auch die Lamellendicke unabhängig vom Molekulargewicht an. Bei konstantem Molekulargewicht und steigendem Kristallisationsgrad nimmt die Anzahl an Brückenmolekülen ab [26].

Die bruchmechanischen Kennwerte: Risswiderstand gegenüber instabiler und stabiler Riss-einleitung sowie der Risswiderstand gegenüber stabiler Rissausbreitung wurden von Beerbaum mittels instrumentierter Kerbschlagbiegeprüfung ausgewertet. Wenn sich während des stabilen Risswachstums ein Craze bildet, enthält dieser die potentielle Initiierung für instabiles Risswachstum, da die Stabilität des Craze bei stabilem Risswachstum von der Spannung in den Fibrillen, deren Struktur sowie dem Abstumpfen der Riss Spitze bestimmt wird. Die instabile Rissausbreitung hängt also von der stabilen Rissausbreitung des Materials ab [26].

Beerbaum schlägt die kombinierte Berücksichtigung des Einflusses von Molekulargewicht und Kristallisationsgrad auf das Zähigkeitsverhalten vor. Mit einer Erhöhung des Molekulargewichts kann das Risswiderstandsverhalten verbessert werden. Die Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad muss jedoch gleichzeitig betrachtet werden [26], [76, S. 165-178].

2.5 Modellierung von HDPE

Allgemein werden drei verschiedene Nichtlinearitäten unterschieden:

Geometrisch nichtlineares Verhalten: Bei großen Verformungen wird der Lastangriffspunkt bei jedem Schritt angepasst.

Nichtlineares Materialverhalten: Dieses tritt auf, wenn der Zusammenhang von Spannung und Dehnung nichtlinear ist, das heißt, dass die Spannung eine nichtlineare Funktion der Dehnung ist [77].

Status: Verändert sich der Status eines Körpers, beispielsweise durch Kontaktbedingungen, zählt dies auch zu den Nichtlinearitäten.

Die Gesamtverformung bei der mechanischen Beanspruchung von Kunststoffen setzt sich aus der elastischen, der linear-viskoelastischen, der nichtlinear-viskoelastischen und der plastischen Verformung zusammen. Der Betrag dieser Anteile hängt von der effektiven Belastungszeit und der wirkenden Temperatur ab [22, S. 109].

Die dehnratenabhängige, viskoelastische Materialcharakterisierung und eine mögliche Modellierung von Polyethylen beschreibt Popelar in [78]. Er führt Relaxationsversuche bei verschiedenen konstanten Dehnraten durch, sowohl bei Raumtemperatur (23 °C) als auch bei erhöhten Temperaturen⁹. Eine Masterkurve konnte durch horizontale und vertikale Verschiebung erstellt werden. Die horizontale Verschiebung alleine würde die Veränderungen durch den sich bei erhöhter Temperatur ändernden Kristallisationsgrad nicht berücksichtigen. Deshalb ist auch eine vertikale Verschiebung notwendig.

Dallner und Ehrenstein erwähnen, dass das Verformungsverhalten von Kunststoffen durch Auswerten von Kriechkurven mittels praktikabler Modelle in geschlossener Form mit differenzierter Darstellung der elastischen, viskosen und viskoelastischen Verformungsanteile berechnen lässt. Sie verwenden dabei Kriechversuche bis 1 000 h um das Kriechverhalten

⁹38 °C, 58 °C, 67 °C und 77 °C.

bis 60 000 h zu beschreiben [79]. Es wird jedoch nicht erwähnt, ob dies auch für Kunststoffe, die durch Chemikalien, speziell die für Gefahrgutverpackungen relevanten Standardflüssigkeiten, vorgeschädigt wurden, gilt. Ebenso werden keine Angaben über den Einfluss des Herstellungsverfahrens von Proben gemacht.

Drozdov et al. beschreiben in [80], dass HDPE als zwei-Phasen Kontinuum, das ein kristallines Skelett und eine amorphe Phase als transientes Netzwerk von Ketten enthält, modelliert werden kann. Sie analysierten dabei einachsige Zugversuche, Relaxations- und Kriechversuche sowie zyklische Versuche. Sie zeigten, dass die Rechnungen das Materialverhalten qualitativ wiedergeben und das Materialverhalten vom Molekulargewicht des HDPE abhängt. Eine höhere Molmasse führt zu einer regelmäßigeren Kristallstruktur und zu einem höheren E-Modul sowie einer geringeren viskoelastischen Dehnung.

Bei dieser Arbeit wird jedoch, im Gegensatz zu den vorher beschriebenen möglichen Vorgehensweisen, der Schwerpunkt der Simulation auf den Einfluss der Wanddickenverteilung und auf die Nachbildung des Chemikalieneinflusses gelegt. Es wird untersucht, wie sich die von einer idealen konstanten Wanddicke abweichende reale vermessene Wanddicke auf die Verformung und die Spannungen auswirkt. Mit einem geeigneten Kriechgesetz wird untersucht, wie die Eigenschaftsveränderung durch die Konditionierung mit Standardflüssigkeiten nachgebildet werden kann.

2.5.1 Linear-elastisches Werkstoffverhalten

Beim linear-elastischen Werkstoffverhalten müssen bei der Simulation der Elastizitätsmodul E und die Querkontraktionszahl ν vorgegeben werden. Daraus berechnet sich der Schubmodul nach *Gleichung 2.4* und der Kompressionsmodul nach *Gleichung 2.5* [81].

$$G = \frac{E}{2 * (1 - \nu)} \quad (2.4)$$

$$K = \frac{E}{3 - 6 * \nu} \quad (2.5)$$

Das elastische Werkstoffverhalten ist in *Abschnitt 2.4.1* beschrieben.

2.5.2 Kriechen

Die Verformung beim Kriechen hängt von der Spannung, der Zeit und der Temperatur ab. Die Time Hardening Hypothese besagt, dass die Kriechdehnungsrate eine Funktion der Spannung, Zeit und Temperatur ist ($\dot{\varepsilon}_{cr} = f(\sigma, t, T)$). Daneben gibt es die Strain Hardening Hypothese. Beim Strain Hardening ist die Kriechdehnungsrate eine Funktion der Spannung, Kriechdehnung und Temperatur ($\dot{\varepsilon}_{cr} = f(\sigma, \varepsilon_{cr}, T)$). Bei Veränderung der Spannung spielt der Zeiteinfluss beim Strain Hardening keine Rolle [82, S. 13-15].

Combined Time Hardning wird zur Abbildung des Kriechens verwendet, da eine konstante Last analysiert werden soll und somit eine direkte Zeitabhängigkeit besteht ($\varepsilon_{cr} = f(\sigma, t, T)$). In [83] wird die Anwendung dieses Kriechgesetzes von Sarkar et al. für die Simulation von Turbinenblättern bei verschiedenen Temperaturen beschrieben. Das primäre und sekundäre Kriechen soll untersucht werden. „Combined Time Hardening“ ist eine Überlagerung der Kriechgesetze „Time Hardening“ und „Norton“. „Time Hardening“ beschreibt des primäre Kriechen (*Gleichung 2.6*) und „Norton“ beschreibt das sekundäre Kriechen (*Gleichung 2.7*). Die Gesetze basieren auf den Arbeiten von Norton und Bailey [84, 85]. Die Kriechgesetze sind in [81] beschrieben.

$$\varepsilon_{crTH} = C_1 \sigma^{C_2} t^{C_3} e^{-C_4/T} \quad (2.6)$$

$$\varepsilon_{crN} = C_1 \sigma^{C_2} e^{-C_3/T} \quad (2.7)$$

Durch Integration und anschließende Superposition der beiden Gesetze, siehe *Gleichung 2.8*, entsteht das „Combined Time Hardening“, siehe *Gleichung 2.9*.

$$\varepsilon_{cr} = \int \varepsilon_{crTH} dt + \int \varepsilon_{crN} dt \quad (2.8)$$

Mit entsprechender Anpassung der Konstanten.

Die Parameter der Kriechgleichung (Combined Time Hardning), *Gleichung 2.9*, müssen durch curve-fitting mit Hilfe von Materialdaten angepasst werden. Die Spannungen und Dehnungen sind dabei positiv bestimmt. Um dies auch beim Fortschritt der Zeit zu gewährleisten, müssen auch die zeitlichen Ableitungen positiv bestimmt sein, um die physikalisch motivierte Definition von Hill/ von Mises nicht zu verletzen. Bei der Anpassung der Parameter ist darauf zu achten, dass es nicht zu einer negativen Dehnung kommt. Für die Konstanten muss $C_1 > 0$ und $C_5 > 0$ gelten [81]. Der Teil $C_3 + 1$ kann als ein Parameter angesehen werden, eine Zusammenfassung wird allerdings wegen der mathematischen Konsistenz nicht durchgeführt.

$$\varepsilon_{cr} = \frac{C_1 \sigma^{C_2} t^{C_3+1} e^{-C_4/T}}{(C_3 + 1)} + C_5 \sigma^{C_6} t e^{-C_7/T} \quad (2.9)$$

2.6 Eigenspannungen

Es gibt zwei Arten von Eigenspannungen: Die Abkühlungseigenspannungen entstehen durch inhomogenes Kühlen und die Orientierungseigenspannungen durch Kühlen im deformierten Zustand [21, S. 266 ff.].

Abkühlungseigenspannungen: Bei einer extrudierten, einseitig gekühlten Platte entstehen nach dem Erstarren Druckeigenspannungen an der gekühlten Seite. Die gegenüberliegende Seite enthält Zugeigenspannungen [21, S. 266 ff.].

Orientierungseigenstressungen: Die Makromoleküle werden durch die Strömung in der Schmelze beim Verarbeitungsprozess orientiert. Beim Abkühlen wird ein Teil dieser Orientierungen eingefroren. Je höher die Deformationsgeschwindigkeit, Strömungsgeschwindigkeit und je schneller die Abkühlungsgeschwindigkeit sind, desto stärker ist dieser Effekt. Bei teilkristallinen Thermoplasten spielt außerdem die Umkristallisation eine Rolle [21, S. 266 ff.].

2.7 Einfluss der Verarbeitung

Grellmann erwähnt in [22, S. 5] die ausgeprägte Verarbeitungsempfindlichkeit als wesentliche Ursache für die begrenzte Aussagefähigkeit von Kunststoffkennwerten. Bei der Verarbeitung kommt es zu einer Veränderung der Polyethylenstruktur durch das Verstrecken und Tempern. Die Kettenmoleküle richten sich in Fließrichtung aus. Kanig konnte dies durch eine Kontrastierungsmethode zeigen [86]. Es werden die Eigenschaften des Prüfkörpers (durch den Verarbeitungsprozess bedingter Zustand) und nicht des zu prüfenden Werkstoffs erfasst. Um eine Übertragbarkeit von Kennwerten, die an Prüfkörpern ermittelt werden, auf das Bauteilverhalten gewährleisten zu können, müssen die Einflussgrößen auf das Prüfergebnis immer mit berücksichtigt werden. Dies betrifft nicht nur die Übertragbarkeit sondern auch die Reproduzierbarkeit. Es ist zu beachten, dass die Einflussgrößen nicht einzeln wirken sondern im Zusammenhang stehen [14, S. 15], [22, S. 5 f.]. Die Formmasseigenschaften hingegen beruhen auf dem chemischen Aufbau [22, S. 17].

Bei teilkristallinen Thermoplasten bestimmen die Verarbeitungsbedingungen und die Bauteilgeometrie wesentlich das Kristallisationsverhalten [22, S. 299].

Dusunceli und Colak beschreiben in [87], dass die mechanischen Eigenschaften eines teilkristallinen Thermoplasts wie HDPE vom Kristallisationsgrad, der Morphologie und von der molekularen Struktur abhängen. Das Verarbeitungsverfahren verändert diese Zustände. Der Vergleich von extrudiertem Rohrmaterial und gepressten Platten zeigt, dass die Festigkeiten von Proben aus dem extrudierten Material höher sind, als die von Proben aus gepressten Platten. Die Kriechdehnungen von Proben aus extrudierten Rohren sind außerdem geringer, als die von Proben aus gepressten Platten, bei hohem Spannungsniveau [87].

In [22, S. 431-433] wird erwähnt, dass gespritzte Proben eine höhere Spannungsrisseständigkeit haben, als aus demselben Material gepresste. Bei erhöhter Orientierung muss die Oberfläche erst erweichen, damit sich Crazes bilden können. Der am leichtesten fortschreitende Riss bestimmt die Bruchzeit.

Laut [22, S. 111] sind die mit unterschiedlichen Herstellungsverfahren produzierten Probekörper als Bauteile anzusehen. Sie haben unterschiedliche Eigenstressungen sowie Orientierungen. Die Ermittlung von Formmasseeigenschaften ist nur unter idealisierten Bedingungen möglich. Eigenstressungen wirken sich auf den E-Modul aus und Orientierungszustände auf die Festigkeit und das Deformationsverhalten.

So unterscheidet sich unter anderem die Struktur der gepressten Platte vom Kanister, der durch Extrusionsblasformen hergestellt wurde. Krishnaswamy vergleicht in [67] die

Eigenschaften gepresster Platten und extrudierter Rohre, bezüglich deren Spröbruchverhalten. Er stellt fest, dass es keinen Zusammenhang zwischen dem PENT, gemessen an gepressten Proben, und dem Verhalten von spröde brechenden Rohren unter Innendruck, gibt.

3 Grundlagen der verwendeten Prüfverfahren sowie deren Anpassung

Die Geometriebestimmung wird in diesem Kapitel zu Beginn beschrieben. Für das Verhalten der Verpackungen bei Belastungen sind die Wanddicken entscheidend. Ein Volumenmodell der vertikalen Kante des Kanisters wurde für die Simulation der Verformung benötigt. Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Wanddicke wurden dafür miteinander verglichen.

Im Anschluss daran werden die Prüfverfahren für die Verpackungen (Innendruckprüfung, Fallprüfung und Stapeldruckprüfung) sowie die Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten dargestellt.

Die Prüfverfahren für die Ermittlung der Werkstoffkennwerte werden im Anschluss daran erläutert. Diese sind größtenteils in diversen Normen festgelegt. Aus verschiedenen Gründen waren jedoch Anpassungen der Prüfungen an die Zielsetzung notwendig. Diese sind im entsprechenden Abschnitt erläutert. Bei der Untersuchung der Kunststoffe wurden Kennwerte an Proben aus gepressten Platten sowie an Proben, die aus den Seitenwänden der Kanister herausgearbeitet wurden, ermittelt. Das Granulat für die gepressten Platten und die Kanister stammte aus derselben Charge, um Schwankungen zwischen den Chargen als Einflussquelle ausschließen zu können.

3.1 Messverfahren zur Bestimmung der Geometrie

Stand der Technik für die Bestimmung der Wanddicke bei extrusionsgeblasenen Kunststoffhohlkörpern während der Produktion und bei der Prüfung ist die magnetostatische Messmethode. Bei der Simulation der Innendruckprüfung wurde die exakte Geometrie der vertikalen Kante eines Kanisters benötigt. Die Verformung bis zum Auftreten der Einschnürung soll ermittelt werden. Um dies zu erreichen, wurden zwei verschiedene Messverfahren (Computertomographie und Streifenprojektionsverfahren) miteinander verglichen. Weiterhin bieten diese beiden Verfahren den Vorteil, dass die Stellen mit einer geringen Wanddicke sofort bildlich erkannt werden können.

3.1.1 Magnetostatische Messmethode

Als Referenz der Wanddicke, die mit dem Computertomographen bzw. mittels Streifenprojektion bestimmt wurde, dient die magnetostatische Messmethode. Dabei wird die Stahlkugel, die sich im Innern des Kanisters befindet, durch die Kraft eines Dauermagneten, der sich im Handstück befindet, in dessen Richtung gezogen und bei der Bewegung

mitgeführt. Der Abstand der Stahlkugel zum Handstück hat einen Einfluss auf das Magnetfeld, das größer wird, wenn der Abstand von Kugel und Handstück kleiner wird. Die Magnetfeldstärke wird mit einem Hall-Sensor gemessen und lässt den Rückschluss auf die Wanddicke zu. Das verwendete Messgerät erreicht mit der eingesetzten Stahlkugel ($\varnothing 4$ mm) eine Genauigkeit von 0,6 % bei Messungen im Bereich von 2,1 mm. Zusätzlich können allerdings noch mögliche Handhabungsfehler auftreten, wenn das Handstück nicht exakt senkrecht zur Oberfläche gehalten wurde. Sämtliche Messungen wurden daher von derselben Person durchgeführt.

3.1.2 Computertomographische Vermessung

Bei der dreidimensionalen Computertomographie wird die zu untersuchende Probe in einem Röntgenstrahlkegel um 360° gedreht. Es werden durch Verwendung eines Flächendetektors 1200 Projektionsbilder aufgenommen. Aus allen Projektionsbildern wird mittels eines entsprechenden Algorithmus (gefilterte Rückprojektion) das Probenvolumen rekonstruiert. In der Regel besteht dieses aus einer Vielzahl von Querschnittsebenen. Jeder Bildpunkt der dreidimensionalen Bildmatrix entspricht einem Volumelement (Voxel), dessen Größe von der benutzten Computertomographieanlage abhängt. Diese Methode liefert ein absolutes Maß für die in jedem Volumelement absorbierte Röntgenstrahlung, abhängig von dem über ein Voxel gemittelten, materialabhängigen, linearen Absorptionskoeffizienten μ . Dieser wird in den Tomogrammen normiert dargestellt. Üblich sind 256 (8 Bit) bzw. 65536 Grauwerte (16 Bit).

Zwei verschiedene Verfahren wurden bei der CT-Untersuchung des Kanisters angewandt, um das Standard-Messvolumen von ca. 180 mm x 180 mm x 180 mm auf die Größe des Kanisters (ca. 245 mm x 300 mm x 420 mm) zu erhöhen. Mit dem Zweikreisverfahren wurde der Öffnungswinkel des Messstrahls in der Horizontalen annähernd verdoppelt. Die Vergrößerung des Messvolumens in der Vertikalen erfolgte durch mehrere CT-Aufnahmen in verschiedenen Höhen. Es wurden sechs Teilaufnahmen an drei verschiedenen Höhenpositionen durchgeführt. Nach der gefilterten Rückprojektion der Messdaten wurden die Teilbilder aus den drei verschiedenen Höhen zusammengefasst. Die dabei verwendeten Messparameter sind im Anhang, in *Abschnitt A.1*, zusammengestellt [88]. Entsprechend den Messparametern ergibt sich aus einem Bildpunkt mit einem Volumen von $0,23 \text{ mm}^3$ eine Kantenlänge von 0,48 mm. Dieser systematische Fehler erlaubt keine direkte Bewertung der Maße, jedoch einen Vergleich der Wanddicken innerhalb einer Messung und zwischen den Messungen. Diese Tatsache kann zu Abweichungen der Wanddicke im Vergleich zu Länge / Breite / Höhe des vermessenen Kanisters führen, da diese Maße um Größenordnungen verschieden sind.

Die Universal-CT-Anlage der BAM, siehe *Abbildung 3.1*, kann mit verschiedenen Strahlquellen und Detektoren arbeiten. Das Bild zeigt links, etwas verdeckt durch Bleibausteine, den Flächendetektor. Die Röntgenröhre (gelb) auf der rechten Seite arbeitet mit maximal 450 kV Beschleunigungsspannung. In der Mitte steht das Objekt auf dem Drei-Achsen-Manipulator. Dieser kann Objekte bis zu einem Meter Durchmesser und einem maximalen Gewicht von 1000 kg bewegen [88].

Als Ergebnis der CT-Vermessung wurde eine STL-Datei (Standard Triangulation Language), bei der der Körper mittels Dreiecken beschrieben wird, erstellt.

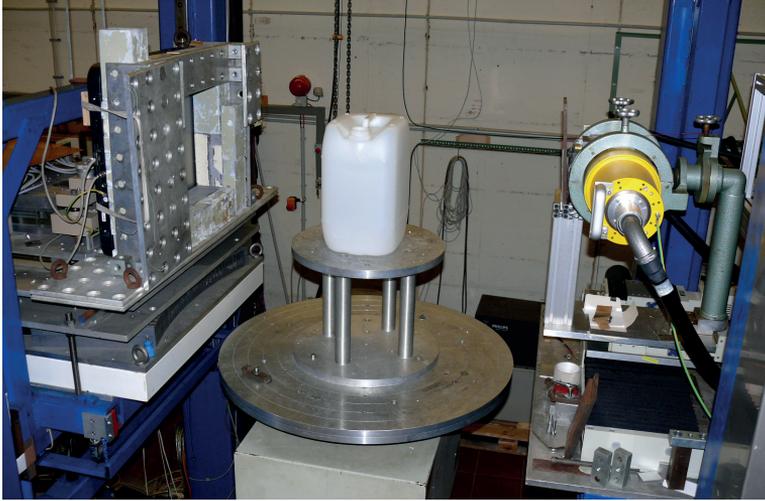


Abbildung 3.1: Computertomograph für die zerstörungsfreie Vermessung der Verpackung [88]

3.1.3 Streifenprojektion

Bei dieser optischen Messmethode werden Bildsequenzen zur dreidimensionalen Erfassung von Oberflächen verwendet. Der Kanister musste zerteilt (hier halbiert) werden, um sowohl die Innen- als auch die Außenfläche, sowie deren Verhältnis zueinander, siehe *Abbildung 3.2*, vermessen zu können. Durch den Vergleich der beiden Flächen wurde die Wanddicke ermittelt. Die Einstellungen für das Streifenprojektionsverfahren (SPV) sind im Anhang, in *Abschnitt A.1*, aufgeführt [89]. Die Messunsicherheit lag bei etwa $\pm 0,15$ mm.

Für die optische Vermessung musste der Kanister mit einem weißen Pulver beschichtet werden, um einen ausreichenden Kontrast für das Messverfahren zu erreichen, da der naturfarbene Kunststoff das Licht zu stark streut und somit die Streifen nicht exakt erkannt werden.

Die Auswertung der Computertomographie und des Streifenprojektionsverfahrens sind in *Kapitel 4, Abschnitt 4.1.1*, zu finden. Die Aufbereitung der Geometrie und die Ergebnisse bei der Verwendung als geometrisches Modell der Simulation sind in *Kapitel 5, Abschnitt 5.1*, beschrieben.



Abbildung 3.2: Vermessung einer Kanisterhälfte mittels Streifenprojektionsverfahren, siehe [89]

3.2 Verpackungsprüfungen

Bei der Beschreibung der Verpackungsprüfungen werden zunächst die gültigen Regelwerke betrachtet und anschließend die darin beschriebenen Prüfmethode erläutert. Die Anpassungen und Erweiterungen dieser Prüfverfahren, um mehr Daten über das Verhalten der Verpackung zu bekommen, als für eine Zulassung notwendig wäre, sind ebenfalls an der entsprechenden Stelle beschrieben.

3.2.1 Regelwerke

Zur Gewährleistung der öffentlich technischen Sicherheit unterliegt die Beförderung gefährlicher Stoffe verschiedenen Vorschriften. Alle zwei Jahre werden die Gefahrgutvorschriften auf der Grundlage einer UN-Modellvorschrift (Vereinten Nationen – engl.: United Nations) in den Model Regulations der UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods [90] festgelegt [91].

Das Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) ist in Deutschland durch das Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter – Gefahrgutbeförderungsgesetz (GGBefG) [92] – berechtigt, mit Zustimmung des Bundesrates Rechtsverordnungen und allgemeine Verwaltungsvorschriften im Bereich der Beförderung gefährlicher Güter zu erlassen. Die jeweiligen Verkehrsträger und die dazugehörigen Rechtsverordnungen sind in *Tabelle 3.1* zusammengestellt. Die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) ist laut der nationalen Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB) [93] die zuständige Behörde für die Zulassung und Prüfung von Gefahrgutverpackungen, sowie zur Überwachung von Qualitätssicherungsprogrammen der Gefahrgutverpackungshersteller in Deutschland [91, 92].

Die Gefahrgutvorschriften beinhalten beispielsweise die Einstufung der Gefahrgüter in bestimmte Gefahrenklassen (Klassifizierung), entsprechende Benennungen für die Beförde-

rungspapiere und die Kennzeichnung der Gefahrgutumschließungen. In den Regelwerken sind ebenfalls Prüfverfahren festgeschrieben, welche die Eignung der Verpackungen für die Beförderung fester und flüssiger gefährlicher Güter untersuchen und bewerten sollen. Diese Bau- und Prüfvorschriften betreffen unter anderem Verpackungen, Großpackmittel (IBC), Großverpackungen und Tanks [91].

Tabelle 3.1: International bzw. in Europa und Deutschland geltende Gefahrgutvorschriften [91]

Verkehrsträger:	Europäische bzw. internationale Vorschrift ¹ :	Nationale (deutsche) Vorschrift ¹ :
Straße	Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR) [69]	Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB) [93]
Eisenbahn	Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID) [94]	Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB) [93]
Binnenschifffahrt	Europäisches Übereinkommen über die Beförderung gefährlicher Güter auf Binnenwasserstraßen (ADN) [95]	Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt (GGVSEB) [93]
Seeschifffahrt	Internationaler Code für die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (IMDG-Code) [96]	Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen (GGVSee) [97]
Luftverkehr	Technische Anweisungen der internationalen Zivilluftfahrtorganisation (ICAO TI) [98]	Luftverkehrsgesetz (LuftVG) [99]

¹ Während der Hauptteil dieser Arbeit (2011/ 2012) entstanden ist, waren diese Vorschriften in der jeweiligen Version gültig. Aus diesem Grund beziehen sich sämtliche Ausführungen auf diese Versionen bzw. die zu dieser Zeit gültigen Normen.

Im ADR [69], in Kapitel 6.1, sind die notwendigen Verpackungsprüfungen festgelegt. Es existieren ebenfalls Normen für die jeweiligen Prüfungen. In der DIN EN ISO 16104 [11] werden die notwendigen Prüfverfahren für Verpackungen und in der DIN EN ISO 16467 [100] für IBC aus starrem Kunststoff und Kombinations-IBC für Flüssigkeiten zur Beförderung gefährlicher Güter beschrieben. Die Verträglichkeitsprüfung für Kunststoffverpackungen wird in der DIN EN ISO 16101 [1] erläutert.

Die BAM-GGR 003 [2] und die DIN EN 15507 [3] beschreiben Verfahrensregeln zum Eignungsnachweis alternativer Kunststoff-Formstoffe von Verpackungen und Großpackmitteln (IBC) zur Beförderung gefährlicher Güter. In beiden Regelwerken wird auch die Möglichkeit einer selektiven Prüfung beschrieben, wenn nur bei bestimmten Kennwerten die Toleranz überschritten wird.

3.2.2 Standardflüssigkeiten

In der Norm DIN EN ISO 16101 [1] werden *Standardflüssigkeiten* als:

„festgelegte Flüssigkeiten, die in ihren Auswirkungen für eine bestimmte Art der Wechselwirkung zwischen dem Füllgut und der Kunststoffverpackung repräsentativ sind“

definiert. Die Standardflüssigkeiten sind auch im ADR [69], in Kapitel 6.1, beschrieben.

Neben den Standardflüssigkeiten sind in der Norm DIN EN ISO 16101 [1] auch die Verträglichkeitsprüfungen für Kunststoffverpackungen beschrieben. Die sogenannten Standardflüssigkeiten lösen charakteristische Schädigungen, von vielen verschiedenen Chemikalien, die in den Verpackungen transportiert werden sollen, aus. Wenn eine Standardflüssigkeit die gleiche oder eine stärkere Schädigung hervorruft, als die zu transportierende Flüssigkeit, kann eine verkürzte Vorlagerung für 21 Tage bei 40 °C, anstatt der bei Originalfüllgut notwendigen sechs-monatigen Vorlagerung bei 23 °C, durchgeführt werden. Ob eine Standardflüssigkeit gleich oder stärker schädigt, wird mit Hilfe standardisierter Tests bestimmt und ist in der Assimilierungsliste in [1] festgelegt.

Netzmittellösung

Eine Netzmittellösung wirkt auf Polyethylen stark spannungsrisauslösend. Netzmittel, die zur Stoffgruppe der Tenside gehören, sind Substanzen, die die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit herabsetzen. Dadurch können die Flüssigkeitsmoleküle leichter in eine feste, hydrophobe Phase eindringen [101, 102]. Dies ist entscheidend für die Diffusion und die damit verbundene Spannungsrisbildung [91]. Der Mechanismus der Spannungsrisbildung wird in *Abschnitt 2.3.3* beschrieben. Laut [1] ist eine Oberflächenspannung von 31 mN/m bis 35 mN/m bei 23 °C für die Verpackungsprüfung gefordert.

Es wird eine 5%ige, wässrige Lösung eines Nonylphenoethoxylats mit zehn Ethoxylatgruppen (Arkopal® N100) für die Bestimmung der Spannungsrissempfindlichkeit mit dem FNCT verwendet. Die Verpackungen werden aus umweltschutztechnischen Gründen mit einer 5%igen, wässrigen Lösung eines Ölsäureamidethoxylats mit zehn Ethoxylatgruppen, Lutensol FSA 10®, geprüft. Für die Durchführung der Stapeldruckprüfung ist eine relative Dichte von mindestens 1,2 anzunehmen, siehe [1]. Die Netzmittellösung muss vor der erstmaligen Verwendung für die Verpackungsprüfungen mindestens 14 d bei 40 °C gelagert werden [69, S. 6.1-25].

Wenn eine ausreichende chemische Verträglichkeit mit der Netzmittellösung nachgewiesen wurde, ist keine Verträglichkeitsprüfung mit Essigsäure erforderlich [1].

Essigsäure

Essigsäure¹ ist eine Carbonsäure. Sie wirkt auf Polyethylen spannungsrisauslösend. Die Essigsäure muss in einer Konzentration von 98 % bis 100 % verwendet werden [1].

¹Summenformel von Essigsäure: C₂H₄O₂

n-Butylacetat

n-Butylacetat² ist ein klares, farbloses Lösungsmittel. Auf HDPE wirkt es quellend und ist als Ersatz für Stoffe und Zubereitungen anzuwenden, die Polyethylen bis zu 4 % Masseaufnahme anquellen [1]. Der Vorgang des Quellens ist in *Abschnitt 2.3.4* beschrieben.

Bei der Stapeldruckprüfung geschieht die Vorlagerung mit reinem n-Butylacetat. Eine mit 2 % n-Butylacetat versetzte wässrige Netzmittellösung wird als Prüfflüssigkeit für die Durchführung der Stapeldruckprüfung verwendet, um die kombinierte Einwirkung von Quellung und Spannungsrissbildung untersuchen zu können [1]. Dabei wirkt die spannungsrissauslösende Flüssigkeit auf ein gequollenes HDPE. Der Anteil n-Butylacetat soll dafür sorgen, dass die Quellung anhält.

Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit)

Testbenzin, auch Siedegrenzbenzin oder engl.: White Spirit genannt, ist eine spezielle Art von Benzin, welches als Verdünnungs- und Lösungsmittel verwendet wird. Es besteht aus einer Mischung verschiedener Kohlenwasserstoffe und wirkt auf Polyethylen quellend. Das Kohlenwasserstoffgemisch hat einen Siedepunktbereich von 160 °C bis 220 °C, eine relative Dichte von 0,78 bis 0,80 und einen Flammpunkt von über 50 °C. Ein Aromatenanteil von 16 % bis 21 % wird verlangt [1].

Salpetersäure

Die Salpetersäure³ hat eine oxidierende Wirkung auf Polyethylen. Die oxidierende Wirkung bzw. der Vorgang beim Abbau der molekularen Masse ist in *Abschnitt 2.3.2* beschrieben. Verwendet wird Salpetersäure in einer Konzentration von mindestens 55 %. Für die Durchführung der Stapeldruckprüfung wird eine relative Dichte von mindestens 1,4 zugrunde gelegt [1].

Wasser

Wenn der Stoff, der in den Behältern transportiert werden soll, die Kanister nicht wie in den oben genannten Fällen schädigt, wird die Prüfung mit Wasser durchgeführt. Wenn die chemische Verträglichkeit mit einer Netzmittellösung oder Salpetersäure nachgewiesen wurde, ist für das gleiche Prüfniveau keine Prüfung mit Wasser notwendig. Für die Durchführung der Stapeldruckprüfung wird eine relative Dichte von mindestens 1,2 angenommen [1].

Bei dieser Arbeit wird auch die Veränderung des Werkstoffs, durch den rein thermischen Einfluss, aufgrund der Konditionierung bei erhöhter Temperatur, während der Vorlagerung, betrachtet. Dafür werden die leeren Kanister ebenfalls bei 40 °C für 21 d ohne Füllung konditioniert.

²Summenformel von n-Butylacetat: $C_6H_{12}O_2$ (auch Essigsäure-n-butylester genannt). Das „n“ steht für „normal“ – die Kohlenwasserstoffkette ist nicht verzweigt.

³Summenformel von Salpetersäure: HNO_3

3.2.3 Innendruckprüfung

Alle Versandstücke für Flüssigkeiten, ausgenommen der Innenverpackungen von zusammengesetzten Verpackungen, müssen die Innendruckprüfung bestehen. Der Druck in der Verpackung muss dabei stoßfrei und stetig bis zu dem geforderten Wert aufgebaut werden [11]. Nachfolgend sind die mechanischen Grundlagen der Prüfung eines Hohlkörpers unter Innendruck beschrieben.

Mechanische Grundlagen

Für Behälter geringer Wanddicke (dünnwandiger Behälter), d.h. $s_W \ll$ restliche Abmessungen, kann das Modell des ebenen Spannungszustands (ESZ) angewandt werden [74, S. 413 ff.].

$$\sigma_I = \frac{E}{1 - \nu^2} * [\varepsilon_I + \nu * \varepsilon_{II} - (1 + \nu) * \alpha_t * \Delta T] \quad (3.1)$$

$$\sigma_{II} = \frac{E}{1 - \nu^2} * [\varepsilon_{II} + \nu * \varepsilon_I - (1 + \nu) * \alpha_t * \Delta T] \quad (3.2)$$

Die Dehnung ε_{III} in Dickenrichtung kann sich frei ausbilden [74, S. 413 ff.].

$$\varepsilon_{III} = -\frac{1}{1 - \nu} * [\nu * (\varepsilon_I + \varepsilon_{II}) - (1 + \nu) * \alpha_t * \Delta T] \quad (3.3)$$

Bei der Kesselformel wird die Tangentialspannung σ_t (siehe *Gleichung 3.4*) und Axialspannung σ_a (siehe *Gleichung 3.5*) aus dem Druck p , dem mittleren Durchmesser D und der Wanddicke s_W berechnet [103].

$$\sigma_t = \frac{p * D}{2 * s_W} \quad (3.4)$$

$$\sigma_a = \frac{p * D}{4 * s_W} \quad (3.5)$$

Die Richtungsangaben der Spannungen und Dehnungen beziehen sich auf das Koordinatensystem (KOS) aus:

- Tangentialrichtung
- Radialrichtung
- Axialrichtung

Die Betrachtung als dünnwandiger Behälter ist in erster Näherung, aufgrund der großen Abmessungen des Kanisters im Vergleich zur Wanddicke, zutreffend. Ein Behälter kann als dünnwandig angesehen werden, wenn gilt: $D \geq 10 * s_W$, dabei ist D der Durchmesser und s_W die Wanddicke [103]. Da die Wanddickenschwankung aber einen enormen Einfluss auf das Versagen hat, wurde der Behälter nicht nur als dünn- oder dickwandig betrachtet, sondern auch mit der tatsächlichen Wanddicke rechnerisch analysiert.

Bei der Berechnung mittels FEM wurde neben der Verformung die äquivalente Dehnung und die äquivalente Spannung ausgewertet. Sie berechnen sich nach *Gleichung 3.6* bzw. *Gleichung 3.7* [77].

$$\varepsilon_{eq} = \frac{1}{1 + \nu} \sqrt{\frac{1}{2} * [(\varepsilon_I - \varepsilon_{II})^2 + (\varepsilon_{II} - \varepsilon_{III})^2 + (\varepsilon_{III} - \varepsilon_I)^2]} \quad (3.6)$$

$$\sigma_{eq} = \sqrt{\frac{1}{2} * [(\sigma_I - \sigma_{II})^2 + (\sigma_{II} - \sigma_{III})^2 + (\sigma_{III} - \sigma_I)^2]} \quad (3.7)$$

In [67] wird beschrieben, dass das duktile Versagen von extrudierten Rohren, die mit Innendruck belastet werden, von der Streckspannung des Polymers abhängt. Das bedeutet, dass die hauptsächliche Materialeigenschaft, die das Verhalten des Rohres aus HDPE beim duktilen Versagen beeinflusst, die Dichte und damit der Kristallisationsgrad ist. Das Versagen ist unabhängig von der Molmasse, der Molmassenverteilung sowie den Verzweigungen [67].

Prüfaufbau der Innendruckprüfung

Bei der hydraulischen Innendruckprüfung werden die Verpackungen bzw. Großpackmittel während der Bauartprüfung bei einem definierten Druck für 30 min belastet und dürfen in dieser Zeit keine Leckage aufweisen. Der Druck hängt von dem Medium, das transportiert werden soll, ab. Bei dieser Arbeit wurde jedoch die Versagenszeit bestimmt. Der Kunststoffhohlkörper wurde bei Temperaturen zwischen 21 °C und 23 °C und einem Druck von 2,17 bar \pm 0,02 bar so lange belastet, bis eine Leckage durch einen Riss im Kanister auftrat.

Abbildung 3.3 zeigt den Prüfaufbau. Der Vorratsbehälter, die Kanister und die Messeinrichtung befinden sich im klimatisierten Raum. Außerhalb steht der Kanister während der Prüfung über einem Auffangbecken für austretendes Wasser. Es ist nicht notwendig den gesamten Prüfaufbau temperiert zu realisieren, da die Behälter und das Wasser vorher temperiert wurden und während des Versuchs ständig temperiertes Wasser nachfließt⁴. Das Normklima für Kunststoffe ist in DIN EN ISO 291 [104] mit 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit festgelegt. Die Temperatur des Wassers in den Kanistern wurde nach den Versuchen gemessen. Die Zeit, bei der die Leckage auftritt, wird als *Versagenszeit* definiert. Der Kanister steht während der gesamten Prüfung auf einer Waage. Um ihn auf der Waage zu halten wird eine Positionierungshilfe verwendet. Diese soll den Kanister

⁴In [22, S. 35 f.] wird erwähnt, dass es möglich ist, temperierte Proben in einem anderen Klima zu testen.

halten, aber nicht stützen oder in der Ausdehnung behindern. Bei der regulären Innendruckprüfung wird die Verpackung zwar nicht gehalten, sondern liegt auf einer ebenen Fläche, dieser Unterschied wird aber nicht als signifikant eingeschätzt. Um den Druck im Kanister während der Prüfung konstant zu halten, fließt während sich dieser dehnt, ständig auf 23 °C temperiertes Wasser hinein. Der Vorratsbehälter wird mit Druckluft beaufschlagt und dadurch das temperierte Wasser in den Kanister gedrückt. Während der gesamten Prüfung wird die Masse bestimmt. Ab einer bestimmten Dehnung beginnt die Einschnürung, die sogenannten Dehnungsstreifen treten auf. Dabei handelt es sich um hohe, örtlich konzentrierte, plastische Dehnungen. Diese Zeit wird als *Einschnürungszeit* bezeichnet.

Die Regelung ist so eingestellt, dass ein gleicher Druckverlauf und konstanter Druck von 2,17 bar gehalten wird. Dieser Wert ergibt sich durch eine angestrebte Versuchszeit von ca. 1 h beim Ausgangswerkstoff ohne Vorlagerung. Zusätzlich gibt es das Ziel, auch nach der Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) eine Versuchszeit von ca. 10 min zu haben. Für die Auswertung ist es notwendig den Druck zu erreichen und anschließend eine Haltezeit analysieren zu können, bevor der Kanister durch einen Riss versagt.

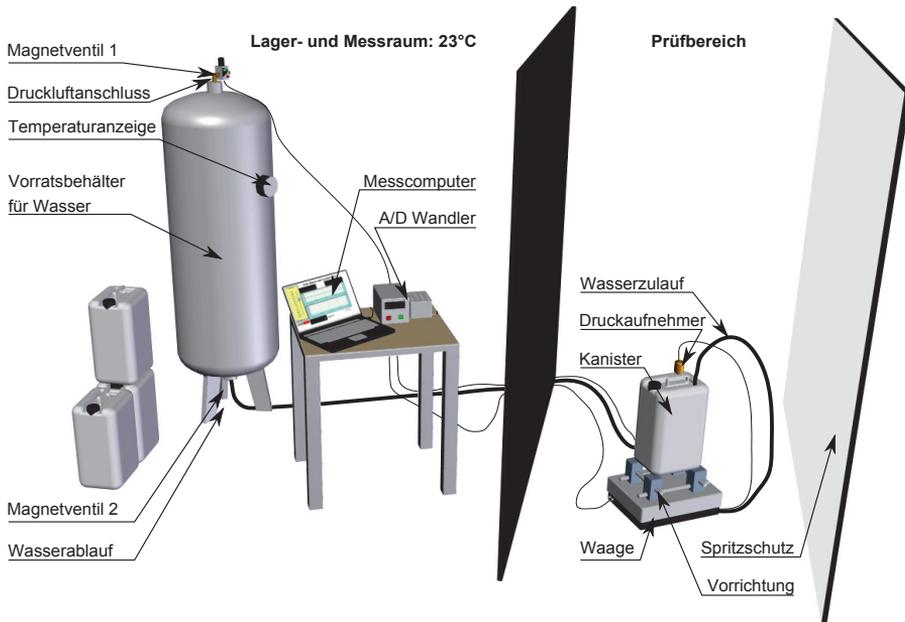


Abbildung 3.3: Versuchsaufbau der Innendruckprüfung

Aus den Masse-Zeit-Kurven, die mit der Waage ermittelt werden, können sowohl der Punkt beim Beginn der Einschnürung (siehe *Gleichung 3.8*) als auch der Versagenspunkt (siehe *Gleichung 3.9*) bestimmt werden. An diesen Punkten werden die Gesamtverformungen (Massen) und die Zeiten zwischen den Werkstoffen, sowie vor und nach der Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten, verglichen. Die Massen geben Aufschluss über die Gesamtverformung, die von den jeweiligen Kanistern durch das Einströmen des inkompressiblen Wassers erreicht wird. Da sie einen integralen Dehnungsparameter darstellen,

ist vor allem die Veränderung dieses Parameters zwischen den Formstoffen und zwischen den Chemikalien interessant.

Für die Ermittlung des Einschnürungspunkts (*Gleichung 3.8*) werden die zwei Steigungen zwischen den drei Punkten „1 min naheilender Punkt“, „untersuchter Punkt“ und „1 min vorauseilender Punkt“ entlang der Kurve fortlaufend verglichen. Am Anfang wird die Steigung immer kleiner. Ändert sich dies, und die Steigung nimmt wieder zu (Wendepunkt), ist der Einschnürungspunkt gefunden. Die Verwendung der zweiten Ableitung ist aufgrund eines verrauschten Signals nicht möglich.

$$\frac{m(t_i) - m(t_i - 60)}{(t_i) - (t_i - 60)} < \frac{m(t_i + 60) - m(t_i)}{(t_i + 60) - (t_i)} \quad (3.8)$$

Für die Ermittlung des Versagenspunkts (*Gleichung 3.9*) wird die Steigung zwischen dem um 60 s vorauseilenden und dem untersuchten Punkt betrachtet. Diese ist während des Versuchs immer positiv. Wenn ein Druckabfall durch eine Leckage auftritt, ändert sich dies, die Steigung nimmt ab und wird schließlich negativ. Bei einem kleinen Leck ist der Abfall der Masse langsamer, außerdem tritt beim Entstehen des Risses ein Schock auf. Die Steigung wird in diesem Bereich, solange der Kanister intakt ist, immer größer. Eine Abnahme der Steigung ist in diesem Bereich mit einem Versagen gleichzusetzen. Der Wert einer Steigung von 0,2 hat sich als geeignetes Kriterium für alle Messungen erwiesen.

$$\frac{m(t_i + 60) - m(t_i)}{(t_i + 60) - (t_i)} < 0,2 \quad (3.9)$$

Es ist wichtig, bei allen Prüfungen dieselben Bedingungen zu haben. Die Innendruckprüfung wurde auch rechnerisch analysiert. Um für den Vergleich von Versuch und Berechnung quantitative Werte zu erhalten und um die Masse-Zeit-Kurven besser interpretieren zu können, wurde die Verformung ebenfalls exemplarisch an einigen Verpackungen mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren bestimmt.

Stereo-Bildkorrelationsverfahren

Beim Stereo-Bildkorrelationsverfahren wird die vertikale Kante des Kanisters, an der das Versagen auftritt, mit einem Zufallsmuster besprüht. Die Bewegung und Verformung dieses Musters im Raum wird von zwei Kameras beobachtet und mit einer Software analysiert. Die ausgewerteten Verformungen und Dehnungen werden mit der Finite-Elemente Analyse verglichen, siehe *Abschnitt 5.4.1*. Somit ist eine Validierung der Berechnung möglich. Weiterhin können Dehnungen und Verformungen mit den Masse-Zeit-Kurven verglichen werden, da die Kanister auch während der Messung mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren auf der Waage positioniert waren. Die dabei verwendeten Messparameter sind im Anhang, in *Abschnitt A.2.1*, genannt [89].

In *Abbildung 3.4* ist der Aufbau beim Stereo-Bildkorrelationsverfahren abgebildet. Der Kanister, besprüht mit dem Zufallspunktmuster und fixiert mit der Positionierungshilfe auf der Waage, ist unten links vor der Prüfung und oben mittig während der Prü-

fung zu sehen. Unten rechts sind die beiden Kameras in Stereo-Anordnung abgebildet.



Abbildung 3.4: Aufbau beim Messen mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren

3.2.4 Fallprüfung

Bei der Fallprüfung gibt es verschiedene Kenngrößen, die ermittelt werden können:

Die *Attributprüfung* dient zur Feststellung, ob eine Verpackung den Fall aus einer bestimmten Höhe ohne Beanstandung übersteht. Diese Prüfung wird üblicherweise bei den Bauartprüfungen durchgeführt.

Die *Defektfallzahl* wird durch mehrfaches Prüfen derselben Probe, entweder aus einer festen Fallhöhe oder aus einer stufenweise vergrößerten Fallhöhe, bestimmt.

Die *Grenzfallhöhe* wird ermittelt, indem eine Probe mehrfach bis zum Defekt aus einer bestimmten Höhe fallen gelassen wird. Diese Fallzahl wird registriert. Die drei Fallhöhen, bei

denen die Prüfungen durchgeführt werden, sind durch Vorversuche so zu wählen, dass die mittleren Fallzahlen ca. $3 - 8 - 30$ sind. Je Stufe sind fünf Proben zu prüfen. Die Werte verteilen sich in einem doppelt logarithmischen Diagramm in geeigneter Weise für eine lineare Regression. Die Extrapolation zu einer Fallzahl von 1 ergibt die Grenzfallhöhe. Diese Prüfung wird nach DIN EN ISO 7965-2 [105] für Säcke aus thermoplastischen Kunststoff-Folien bzw. nach DIN EN 27965-1 [106] für Papiersäcke verwendet.

Bei der *mittleren Versagensfallhöhe*, auch Defektfallhöhe genannt, wird je Fallversuch eine neue Probe verwendet. Durch geeignete Änderung der Prüffallhöhe wird nach einigen Messungen die mittlere Fallhöhe, bei der das Versagen auftritt, bestimmt. Diese treppenstufenartige Verfahrensweise wird auch in den *Empfehlungen für die BEFÖRDERUNG GEFÄHRLICHER GÜTER – Handbuch über Prüfungen und Kriterien, BAM, S. 441, Anhang 2* [10] sowie in [107–109] beschrieben.

Die gewählte Methode ist die Bestimmung der mittleren Versagensfallhöhe mittels Treppenstufenverfahren, da dieses Verfahren als einziges auch eine Auswertung der Vertrauensgrenzen von Mittelwert und Standardabweichung ermöglicht [108].

Bestimmung der mittleren Versagensfallhöhe

Die *mittlere Versagensfallhöhe* H_{50} wird nach *Gleichung 3.13* berechnet. Die Standardabweichung s berechnet sich nach *Gleichung 3.14*, siehe [10, S. 441, Anhang 2]. Dabei bezeichnet n_i die Summe der Versuche, bei der *entweder* kein Riss aufgetreten ist *oder* ein Riss aufgetreten ist, aus dem Füllgut austrat, aus der jeweiligen Fallhöhe. Bei der niedrigsten Fallhöhe c ist der Faktor i mit 0 anzusetzen. Er gibt die Anzahl der Intervalle oberhalb der Grundlinie (niedrigste Fallhöhe) an und wird deshalb pro Intervallschritt um 1 gesteigert. Das Höhenintervall wird mit d bezeichnet. Für die Auswertung werden entweder nur die Versuche „kein Riss“ oder „Riss und Austritt von Füllgut“ verwendet. In *Gleichung 3.13* wird „+“ eingesetzt, wenn die Höhen „kein Riss“ verwendet werden und „-“ falls die Höhen von „Riss und Austritt von Füllgut“ verwendet werden. Dieses Verfahren wird auch von Kallus in [107] beschrieben.

$$N_S = \sum n_i \quad (3.10)$$

$$A = \sum (i * n_i) \quad (3.11)$$

$$B = \sum (i^2 * n_i) \quad (3.12)$$

$$H_{50} = c + d * \left(\frac{A}{N_S} \pm 0,5 \right) \quad (3.13)$$

$$s_{H_{50}} = 1,62 * d * \left(\frac{N_S * B - A^2}{N_S^2} + 0,029 \right) \quad (3.14)$$

Im Gegensatz zu dem Bruceton-Verfahren, wie es bei den „Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Handbuch über Prüfungen und Kriterien“ [10, S. 441, Anhang 2] beschrieben ist, verwendet Hück alle durchgeführten Prüfungen des Treppenstufenverfahrens, unabhängig von ihrem Ergebnis [108]. Beide Verfahren basieren auf der Grundlage

von Dixon und Mood [109] das als einziges Verfahren zur Bestimmung eines Übergangsbereiches Angaben zu Mittelwert, Standardabweichung und Vertrauensgrenzen macht. Hück stellt fest, dass bei der Verwendung der „weniger oft eintretenden Ereignisse“ die Standardabweichung stets zu klein ausfällt. Er stellt die Tatsache, dass bei der Auswertung nach Dixon und Mood nur die weniger oft aufgetretenen Ereignisse betrachtet werden und somit mehr als die Hälfte der Versuchsergebnisse nicht verwendet wird, als negativ dar. Er schlägt vor, alle Versuchsergebnisse unabhängig vom Ergebnis zu verwenden. Da der letzte Versuch Auskunft über die nächste Stufe gibt und nur die Anzahl an Versuchen je Laststufe ausgewertet wird, schlägt Hück außerdem vor, am Ende einen weiteren Versuch auf der entsprechenden Laststufe für die Auswertung zu verwenden, obwohl dieser nicht durchgeführt wurde [108].

Der Mittelwert (50 % Versagensfallhöhe), bei der 50 % der Proben versagen, berechnet sich nach *Gleichung 3.15* und die Standardabweichung nach *Gleichung 3.16*, ausgewertet nach Hück [108]. Die Werte, die für N_S , A und B ermittelt werden, unterscheiden sich von denen nach der Auswertung entsprechend des BAM-Handbuchs, da eine unterschiedliche Anzahl an Versuchen zur Ermittlung verwendet wird.

$$H_{50\text{Hück}} = c + d * \frac{A}{N_S} \tag{3.15}$$

$$k = \frac{N_S * B - A^2}{N_S^2} \tag{3.16}$$

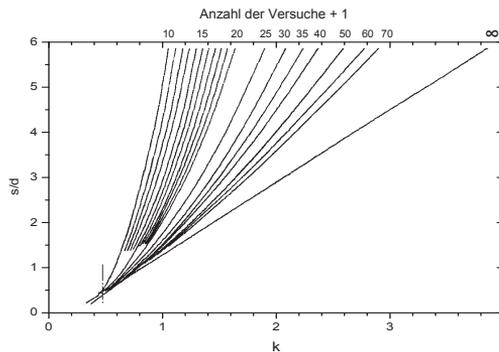


Abbildung 3.5: Diagramm zur Abschätzung der Standardabweichung s nach Hück [108]

Das Diagramm aus *Abbildung 3.5* kann nur für $s/d \leq 6$ (bzw. $k \leq 4$) verwendet werden. Treten höhere Werte für k auf, muss der Stufensprung vergrößert werden, indem die Ereignisse „kein Riss“ abgesenkt und die Ereignisse „Riss und Austritt von Füllgut“ des entsprechenden Höhenintervalls angehoben werden. Dies ist möglich, da davon ausgegangen wird, dass ein Versagen durch einen Riss und Austritt von Füllgut aus einer bestimmten Höhe auch bei einem Fall aus einer größeren Höhe aufgetreten wäre. Ebenso

wäre ein Überstehen des Falls ohne Riss aus einer bestimmten Höhe auch aus einer geringeren Fallhöhe aufgetreten. Für eine Versuchsanzahl von 25 gibt er einen Stufensprung von $s/d = 0,9$ als optimal an.

Grundlagen zur Durchführung der Fallprüfung

Verpackungen aus verschiedenen Werkstoffen, sowie der Einfluss der Standardflüssigkeiten, werden miteinander verglichen. Hierfür wurde die mittlere Versagensfallhöhe (50 % Versagensfallhöhe) und deren Standardabweichung bestimmt.

Bei der Bestimmung wird die jeweilige Fallhöhe um einen bestimmten, festen Wert *gesteigert*, wenn das Ergebnis der Prüfung *ohne Riss* und um denselben *verringert*, wenn das Ergebnis der Prüfung *mit einem Riss und Austritt von Füllgut* war. Dieses Intervall ist abhängig von der Anfangsfallhöhe⁵ und der Empfindlichkeit der Prüflinge, die durch Vorversuche festgestellt wurde. Eine Prüferie besteht dabei aus 25 Prüflingen. Die mittlere Versagensfallhöhe gibt die Höhe an, bei der 50 % der Verpackungen nach einem freien Fall kein Austritt von Füllgut durch einen Riss zeigen.

In [110] vergleicht Li et. al. die Fallhöhe bei einem freien Fall mit der Fallhöhe einer Schock-Maschine. Beim Einsatz dieser Maschine kann die Verpackung genau positioniert werden und die Maschine setzt die Verpackung der Belastung eines Aufpralls aus. Er vergleicht die übertragene Schock-Geschwindigkeitsveränderung und kommt zu dem Ergebnis einer linearen Abhängigkeit, die allerdings durch die Dynamik des Systems Produkt-Verpackung variiert.

Die Wichtigkeit der Positionierung wurde von Singh et. al. in [111] untersucht. Er stellte fest, dass eine Toleranz von $\pm 2^\circ$ sowohl bei einem Fall auf eine der Seitenflächen der Verpackung als auch bei einem Fall auf eine Ecke nicht überschritten werden sollte, um reproduzierbare Ergebnisse bekommen zu können. Diese Toleranz wird auch bei der vertikalen Stoßprüfung versandfertiger Packstücke in DIN EN 22248 [112] angegeben.

In [8] ist eine Untersuchung beschrieben, in der die Auswirkungen eines unterschiedlichen Auftreffwinkels bei einem Fallversuch durch eine quasi-statische Betrachtung mittels FEM untersucht wurden. Der Lastangriffswinkel wurde dabei in Schritten von 5° variiert. Die Ergebnisse zeigen, dass sich bereits eine Veränderung von 5° signifikant auf die Verformung auswirkt. Dabei wurde der Werkstoff als isotrop und das Werkstoffverhalten als linear-elastisch angenommen.

Der Einfluss des Aufprallwinkels bei der Fallprüfung wird in [113] auf PVC-Flaschen beschrieben. Penzkofer zeigt, dass die Neigung der Aufprallfläche zu stark schwankenden mittleren Versagensfallhöhen führt. Eine Veränderung um 200 % kann auftreten.

Der Fall in Richtung einer Achse, zu der das größte oder das kleinste Massenträgheitsmoment des Körpers gehört, wäre stabil. Eine exakte Ausrichtung des Körpers, sodass die Gewichtskraft am Schwerpunkt in Richtung einer der Hauptträgheitsachsen zeigt, ist jedoch nicht möglich und auch nicht immer gewünscht. Die Stabilisierung ist bei der untersuchten Verpackung auch bei einem Fall in Richtung einer Hauptträgheitsachse nicht

⁵Fallhöhe der ersten Prüfung

ausreichend, um eine genaue Ausrichtung zu ermöglichen. Die Flüssigkeit bewegt sich zusätzlich bei den Hohlkörpern im Innern und verändert das Massenträgheitsmoment, sowie die Hauptträgheitsachsen des Packstücks während des Falls, da sich die eingeschlossene Luftblase verschiebt. Geometriebedingt ist eine 100 %ige Füllung des Kanisters nicht möglich. Auch eine momentenfreie Auslösung kann die Verkipfung eines flüssigkeitsgefüllten Hohlkörpers während des Falls nicht verhindern. Aus diesem Grund wird ein geführter Fallversuch durchgeführt, um eine möglichst hohe Reproduzierbarkeit der Auftrefforientierung gewährleisten zu können.

Es wird untersucht, ob die Unstimmigkeiten, die in [6, S. 114 ff. und S. 160 f.] beim Vergleich der Kerbschlagzähigkeit und der Grenzfallhöhe festgestellt wurden, möglicherweise mit der Bewegung der Kunststoffhohlkörper während des freien Falls im Zusammenhang stehen. Außerdem soll die geführte Fallprüfung mögliche Unsicherheiten beim Finden von Zusammenhängen minimieren.

Im ADR [69, S. 6.1-21] sind bestimmte Orientierungen für die Fallprüfung vorgegeben. Diese ist bei der ersten von zwei Fallausrichtungen (an jeweils drei Prüfmustern) diagonal zur Aufprallplatte auf den Bodenfalz oder, wenn keiner vorhanden ist, auf eine Rundnaht oder Kante. Bei der zweiten Fallausrichtung (bei drei anderen Prüfmustern) muss die Verpackung auf die schwächste Stelle auftreffen, die beim ersten Fall nicht geprüft wurde. Zur schwächsten Stelle wird lediglich die Angabe gemacht, dass diese beispielsweise ein „Verschluss oder bei bestimmten zylindrischen Fässern die geschweißte Längsnaht des Fassmantels“ sein könnte. Bei anderen Versuchen als dem flachen Fall muss sich der Schwerpunkt senkrecht über der Aufprallstelle befinden [69, S. 6.1-20]. Bei der Fallprüfung ist darauf zu achten, dass der Kanister immer mit der gleichen Ausrichtung aufprallt.

Bei den Vorversuchen wird eine Ausrichtung bei den Kanistern aus dem Ausgangswerkstoff *A* festgelegt. Diese Fallausrichtung wird dann auch bei den Kanistern aus den anderen drei zu vergleichenden Werkstoffen angewandt. Ein Fall auf den Verschluss ist ausgeschlossen, da ein charakteristisches Versagen des Werkstoffs untersucht werden soll und nicht das System Kanister-Dichtung-Verschluss.

Der Füllgrad und die damit zusammenhängende Größe des Kopfraumes hat ebenfalls einen enormen Einfluss, siehe [113]. Penzkofer zeigt an PVC-Flaschen, dass eine Erhöhung des Füllgrades von 98 % auf 99 % die mittlere Versagensfallhöhe um etwa 47 % absenkt. Aus diesem Grund wurden die Kanister vor dem Fall gewogen und mit einer vorgegebenen Masse gefüllt, siehe *Abschnitt 4.1.3*.

Prüfaufbau der geführten Fallprüfung

In *Abbildung 3.6* ist der geführte Fallprüfstand dargestellt. Der Führungswagen ist durch vier Linearführungswagen mit dem Prüfstand verbunden. Diese haben jeweils zwei gegenüberliegende Umlaufkugellager, die sich in den Führungsschienen vertikal bewegen und einen Bolzen, der in den Führungswagen gesteckt wird. Der Führungswagen wird durch die Reibung in den Linearführungen leicht abgebremst. In den Ösen des Führungswagens wird ein Zugeschirr für die Aufhängung des Kanisters befestigt. Durch die geringe Reibverzögerung des Führungswagens steht das Zugeschirr während des Falls ständig unter

Spannung und der Kanister kann seine Ausrichtung nicht ändern. Es muss besonders darauf geachtet werden, dass sich der Kanister beim Aufprall ungehindert verformen kann und nicht gestützt wird. Weiterhin darf der Aufprall des Kanisters durch die Aufhängung nicht gedämpft werden. Dies würde die Versuchsergebnisse verfälschen. Da der Fall durch die Reibung in der Führung nicht einem freien Fall aus derselben Höhe entspricht, wird die Aufprallgeschwindigkeit mittels zweier Taster gemessen und daraus die entsprechende Fallhöhe eines freien Falls errechnet. Demzufolge ist die eigentliche Fallhöhe geringer als die, aus der der Kanister geführt fallengelassen wird. Nachdem der Führungswagen mit einem Zugseil auf die jeweilige Höhe gebracht wurde, geschieht die Auslösung mit einer elektromechanischen Ausklinkvorrichtung. Zum Schutz vor auslaufendem Glykol ist eine Edelstahlwanne auf dem Fallfundament fixiert. Sie ist in der Mitte ausgespart, sodass der Kanister das Fundament ungedämpft trifft. Zwei Stützen sind mit Dämpfern ausgestattet, um den Führungswagen abzufangen.



Abbildung 3.6: Ausgerichteter Kanister mit Zuggeschirr und Führungswagen im Fallprüfstand

Verschiedene Störgrößen treten jedoch bei der geführten Fallprüfung auf:

- Verkippen des Führungswagens
- Überrollen der Stöße der Schienen
- Reibungsveränderung durch:
 - Von Hand aufgebrauchte Schmiering
 - Unterschiedliche Umgebungstemperatur während der Versuche

Am geführten Fallprüfstand wurde der Prüfling am Boden definiert ausgerichtet. Beim Anheben des Kanisters von der Auflage auf dem Fundament wurde darauf geachtet, dass es zu keiner sichtbaren Bewegung der darin gelagerten Flüssigkeit⁶ kommt.

3.2.5 Stapeldruckprüfung

Bei der Stapeldruckprüfung wird die Verpackung mit einer definierten Kraft belastet und die Zeit bis zum Versagen (Leckage) registriert. Bei den verwendeten Standardflüssigkeiten handelt es sich um *Salpetersäure* und *Netzmittellösung*, da ein Versagen durch molekularen Abbau, siehe *Abschnitt 2.3.2* oder Spannungsrisssbildung, siehe *Abschnitt 2.3.3*, am wahrscheinlichsten ist.

Grundlagen der Stapeldruckprüfung

Dieser Zeitstandversuch lässt sich untergliedern in die geführte und die ungeführte Stapeldruckprüfung. Zwecks besserer Reproduzierbarkeit wird in dieser Arbeit die geführte Stapeldruckprüfung durchgeführt.

Weiterhin wird untersucht, wie sich das Versagen verändert, wenn die ebene Auflagefläche der Druckplatte durch ein Unterteil eines Kanisters ersetzt wird. Dazu wird der untere Teil eines Kanisters abgetrennt, mit Glasfasermatten verstärkt und mit Epoxidharz ausgegossen. Durch diese realitätsnahe Lasteinleitung soll die Belastung im Verschlusbereich verringert und das Eindringen des Griffs verhindert werden.

Für die Ermittlung der Stapellast wird folgende Formel zugrunde gelegt [11]:

$$M_{\text{Stapel}} = \left(\frac{H}{h_{\text{Verp}}} - 1 \right) * (C * \rho_{\text{Stoff}} * n + m_{\text{Verp}}) \quad (3.17)$$

Für Netzmittellösung errechnet sich eine Stapellast von $M_{\text{Stapel}} = 187$ kg und für Salpetersäure von $M_{\text{Stapel}} = 217$ kg, siehe *Gleichung 3.17*. Dabei wurde eine Stapelhöhe von $H = 3$ m angenommen. Die Höhe eines Kanisters beträgt $h_{\text{Verp}} = 0,416$ m, siehe *Abbildung 1.2*. Die Füllmenge (Volumen) des Kanisters ist $C = 24,25$ l und sein Eigengewicht beträgt $m_{\text{Verp}} = 1$ kg. Die Zahl der Innenverpackungen ist $n = 1$. Die Unterschiede der Gewichte sind das Resultat der Standardflüssigkeiten, siehe *Abschnitt 3.2.2* von $\rho_{\text{Netzmittellösung}} = 1,2$ kg/l und $\rho_{\text{Salpetersäure}} = 1,4$ kg/l.

⁶Durch Beobachten der im Kanister eingeschlossenen Luftblase wird die mögliche Veränderung der Orientierung beim Anheben kontrolliert.

Prüfaufbau bei der Stapeldruckprüfung

In Vorversuchen mit deutlich höheren Lasten wurde überprüft, ob trotz der langen Versuchsdauern der Stapeldruckprüfungen von jeweils mehreren Monaten statistisch abgesicherte Aussagen erlangt werden können. Dies führt zwar möglicherweise, wie in *Abschnitt 2.3.3* beschrieben, zu anderen Versagensorten und Zeiten, die allerdings kürzer sind, als die bei der eigentlichen Stapeldruckprüfung. Das Vorgehen kann aber dazu beitragen, die gesamte Versuchsdauer zu verkürzen. Als Stapellast M_{Stapel} waren zunächst 400 kg, 500 kg und 600 kg bzw. 4 kN, 5 kN und 6 kN vorgesehen. Zur Überprüfung, welche Unterschiede auftreten, sollen später nur einzelne Versuche bei den geringeren berechneten Lasten durchgeführt werden.

Für die Messung der Kompression bei der Stapeldruckprüfung, siehe *Abschnitt 4.1.4*, wurde das Stereo-Bildkorrelationsverfahren verwendet. Aufgrund der unterschiedlichen Verformungssituation im Vergleich zur Innendruckprüfung, siehe *Abschnitt 3.2.3*, wurden unterschiedliche Messparameter verwendet. Sie sind im Anhang, in *Abschnitt A.2.3* genannt.

3.3 Untersuchung von Proben

Wie sich das Verhalten der Verpackung verändert, wenn der Werkstoff gewechselt wird, soll durch Probenuntersuchungen vorhergesagt werden. Die Proben sollen dabei durch Pressen des Granulats und anschließendes Herausarbeiten aus der Platte hergestellt werden.

3.3.1 Probenherstellung

Die Schwierigkeit beim Pressen besteht darin, dass sich die Granulatkörner über die Korngrenzen hinweg gut verbinden. Zu beachten ist der herstellungsbedingte Unterschied der Probekörper im Vergleich von Pressen und Extrusionsblasformen. Bei den experimentellen Untersuchungen werden neben den Verpackungsprüfungen Werkstoffuntersuchungen an Platten, die aus Granulat gepresst werden, durchgeführt. Zusätzlich werden auch aus den Kanistern Proben entnommen, um zu überprüfen, wie der Herstellungsprozess die Werkstoffeigenschaften verändert.

Probenentnahme aus dem Kanister

Bei der Probenentnahme wird zwischen längs und quer zur Extrusionsrichtung unterschieden. Die Proben mit der gleichmäßigsten Dicke und geringsten Biegung lassen sich aus den großen Seitenflächen des Kanisters entnehmen. Diese Stellen zur Probenentnahme haben sich bereits in [9] als geeignet erwiesen.

Herstellung der Platten aus Granulat und Probenentnahme

Die Herstellung der Platten erfolgt mit einer hydraulischen Plattenpresse für Kunststoffe aus dem jeweiligen Granulat nach der Norm DIN EN ISO 293 [31]. Die Probekörperherstellung ist in der DIN EN ISO 1872-2 [32] für Polyethylen genauer spezifiziert. Es wird, wie in *Abschnitt 2.2.2* bereits erwähnt, ein Abquetschwerkzeug verwendet. Um das Schwinden beim Abkühlen zu kompensieren werden auf die Abquetschwerkzeuge, je nach Dicke der zu pressenden Platte, unterschiedlich dünne Blechrahmen aufgelegt, siehe *Abschnitt A.3.1* im Anhang.

Um das Anhaften der Formmasse an den Heizplatten zu verhindern werden flexible Folien aus PET (Hostaphan[®]) verwendet. Die Abkühlgeschwindigkeit der Kunststoffplatte ist entscheidend für das Eigenschaftsbild des verwendeten Kunststoffes. Dies gilt auch für den Pressdruck und Art des Presswerkzeuges [32].

Die abgewogene Menge der Formmasse wird in das auf 180 °C vorgeheizte Abquetschwerkzeug gefüllt und gleichmäßig verteilt. Anschließend wird das Werkzeug geschlossen und das Granulat zunächst 20 min bei einem Druck von 0,13 MPa gepresst. Die Parametereinstellungen sind Erfahrungswerte der BAM für HDPE in Anlehnung DIN EN ISO 293 [31] und DIN EN ISO 1872-2 [32]. Der Kunststoff wird vollständig plastifiziert. Der Druck wird auf 0,26 MPa für 10 min erhöht, damit der Kunststoff verteilt wird. Anschließend wird die Presse von Niederdruck auf Hochdruck umgeschaltet und mit 3,89 MPa für weitere 10 min gepresst. Das überschüssige Material wird aus dem Werkzeug herausgequetscht. Durch den erhöhten Druck werden Luftpneinschlüsse vermieden [33]. Es muss aber vermieden werden, dass zu viel Formstoff herausgepresst wird, der Druck nur noch auf das Abquetschwerkzeug wirkt und sich Einfallstellen bilden. Die Presse wird innerhalb von 10 min auf 40 °C abgekühlt, ehe die Heizplatten geöffnet und die gepresste Platte entnommen werden kann [29, S. 173] [33, S. 141-150] [34]. Die Pressparameter, Abquetschwerkzeuge und Einwaagen sind im Anhang, in *Abschnitt A.3.1*, zusammengestellt.

Die gepressten Platten werden im Anschluss an das Pressen, nach dem Entformen, für eine Zeit von 3 h bei 100 °C getempert. Besonders auf die Kerbschlagbiegeprüfung hat das Tempern einen Einfluss. Um diese mögliche Abweichung zu analysieren werden die Kerbschlagzähigkeitswerte und die Dichte sowohl von getemperten als auch von ungetemperten Proben miteinander verglichen. Ob getempert wird oder nicht variiert je nach Prüfinstitut. Bei der BAM ist es üblich, die Platten zu tempern. Dadurch werden Eigenspannungen abgebaut und der Kristallisationsgrad erhöht. Die Qualität der Platten wird durch ein zweistufiges Verfahren beurteilt. Zunächst wird die Dichte an verschiedenen Stellen innerhalb einer Platte gemessen, indem aus den Platten jeweils fünf Proben ausgesägt werden. Da die Dichten miteinander verglichen werden, können dadurch Luftpneinschlüsse ausgeschlossen werden. Im nächsten Schritt wird mittels Zugversuch an Proben aus der dicksten verwendeten Platte (6 mm) überprüft, ob die Proben aus den Platten einschnüren und sich auslängen. Ist beides der Fall, wird davon ausgegangen, dass sich das Granulat durch den Pressvorgang über die Korngrenzen hinweg gut miteinander verbunden hat.

Aus den Platten werden nach DIN EN ISO 2818 [114] die Proben herausgefräst bzw. gesägt, da bei einem internen Vergleich festgestellt wurde, dass beim Fräsen geringere Streuungen im Vergleich zum Stanzen von Proben auftreten [9]. Die Fräsparameter waren $U = 15000$ 1/min und $v = 0,16$ m/min.

Zuerst werden die Werkstoffe nach BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] charakterisiert. Anschließend werden diese mit weiteren Untersuchungsmethoden verglichen. Die Beschreibung der Probenuntersuchungen in dieser Arbeit gliedert sich in „Mechanische Probenuntersuchungen“ und „Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung“.

3.3.2 Mechanische Probenuntersuchungen

Als mechanisches Verhalten wird die Reaktion eines Werkstoffs auf eine mechanische Belastung verstanden [22, S. 75 ff.].

Zugversuch und Messung des E-Moduls

Der Zugversuch gehört zu den quasistatischen Prüfverfahren. Die Herstellung der Proben und die Durchführung der Prüfungen geschehen wie in DIN EN ISO 527-1 [115] und DIN EN ISO 527-2 [116] beschrieben. Die Spannung σ im Prüfkörper ist die auf die Ausgangsfläche A_0 bezogene Kraft F , siehe *Gleichung 3.18*. Die aus der Belastung resultierende Verlängerung ΔL bezogen auf die Ausgangslänge L_0 des Prüfkörpers ist die Dehnung ε , siehe *Gleichung 3.19*. Der E-Modul wird nach DIN EN ISO 527-2 [116] bestimmt, siehe *Gleichung 3.21* und *Gleichung 3.22* [22, S. 115-122]. Die während des Versuchs maximal auftretende Spannung ist die Zugfestigkeit σ_M . Bei den Zugversuchen wird der Traversenweg für die Ermittlung der Verlängerung verwendet. Bei der Bestimmung des E-Moduls wird hingegen ein Ansetzdehnungsaufnehmer eingesetzt, da für die geringe Dehnung eine höhere Genauigkeit notwendig ist. Bei der Dehnung von mehreren hundert Prozent während des Zugversuchs ist das Verwenden des Traversenwegs ausreichend. Die für die Messung des E-Moduls, die Zugversuche und die Zeitstand-Zugversuche verwendete Probengeometrie ist die Form 1BA nach DIN EN ISO 527-2 [116], da die Dicke der Kanisterseitenwand etwa 2 mm beträgt und die Werte der Proben aus den gepressten Platten direkt mit den aus der Kanisterseitenwand herausgearbeiteten verglichen werden sollen. Als Prüfgeschwindigkeit wird für die Ermittlung des E-Moduls 1 mm/min und für die Zugversuche 50 mm/min verwendet.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (3.18)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (3.19)$$

$$\varepsilon(\%) = \frac{\Delta L}{L_0} * 100 \quad (3.20)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3.21)$$

$$E = \frac{\sigma(\varepsilon_2) - \sigma(\varepsilon_1)}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (3.22)$$

mit $\varepsilon_1 = 0,05\%$ und

$\varepsilon_2 = 0,25\%$

In *Abbildung 3.7* sind die verschiedenen Zonen des Zugversuchs dargestellt. Diese beispielhafte Kurve ist charakteristisch für zähe Werkstoffe mit Streckpunkt, zu denen HDPE zählt. Bei dem der lokalen Einschnürung folgenden Spannungsplateau wird der Werkstoff verstreckt und zieht sich dabei aus dem unverstreckten Teil des Prüfkörpers heraus [22, S. 122-134]. Bei Proben aus dem Kanister wird häufig ein stark ansteigendes Plateau erkannt, siehe [9, 117]. Der Grund liegt darin, dass die Probe in der Dicke variiert und die Einschnürung vom dünnen Probenteil zum dickeren wandert.

Nach der Streckgrenze orientieren sich sowohl die kristallinen als auch die amorphen Bereiche in Richtung der Zugachse. Die kristallinen Bereiche sind dabei stärker orientiert als die amorphen. Durch das plastische Fließen verändert sich der Gesamtkristallisationsgrad hingegen kaum. Die Morphologie jedoch verändert sich zu einer sehr orientierten, faserigen Struktur durch die einachsige Zugbelastung [118].

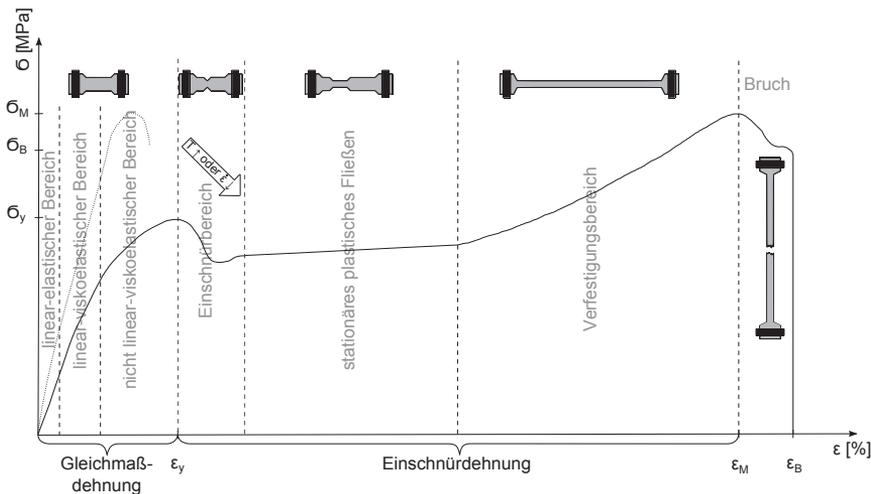


Abbildung 3.7: Verschiedene Zonen beim Zugversuch, vergleiche [22, S. 127 ff.] und [29, S. 56] – Die gestrichelten Linien grenzen die sieben Bereiche voneinander ab.

Die Streckspannung σ_y und -dehnung ε_y sind die Kennwerte, die in dieser Arbeit verglichen werden. Nicht ausgewertet werden die Zugfestigkeit σ_M , die Dehnung bei Zugfestigkeit ε_M sowie die Bruchspannung σ_B und -dehnung ε_B , da die Annahmen zur Bestimmung der Kenngrößen durch lokale Verformungsprozesse, einer signifikanten Veränderung des Prüfquerschnitts und einer stark inhomogenen Dehnrates ihre Gültigkeit verlieren [22, S. 123 f.].

In der Masterarbeit „Einfluss der Vorlagerung mit Standardflüssigkeiten auf Gefahrgutverpackungen aus High Density Polyethylen (HDPE)“ vergleicht Paulsen [9] die Zugfestigkeit von Proben, die aus Kanistern entnommen wurden, mit den Ergebnissen der Innendruckprüfung. Es wurde festgestellt, dass die Zugfestigkeit längs und quer zur Extrusionsrichtung unterschiedlich ist. Bei den verwendeten Standardflüssigkeiten (Netzmittellösung, Salpetersäure und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit)) ist nur bei den Probekörpern, die in Extrusionsrichtung aus dem Kanister entnommen wurden, eine Verringerung der Zugfestigkeit aufgetreten. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Zugfestigkeit und dem Versagen bei der Innendruckprüfung konnte nicht festgestellt werden [9]. Es wurde jedoch nur die Zugfestigkeit als Kennwert des Zugversuchs berücksichtigt.

Zeitstand-Zugversuch – Kriechversuch

Beim Zeitstand-Zugversuch kann im Allgemeinen bei konstanter Verformungsgeschwindigkeit der Spannungsabfall (Relaxationsversuch) oder bei konstanter Beanspruchung die Dehnung aufgezeichnet werden (Retardationsversuch, Kriechversuch). Die Verformung ist zu Beginn linear-elastisch. Mit zunehmender Belastungsdauer nimmt der Anteil der viskoelastischen Verformung zu [22, S. 180 f.].

Aufgrund der Ähnlichkeit zur Innendruckprüfung, bei der auch eine konstante Last über eine gewisse Zeit bis zum Versagen wirkt, werden Kriechversuche durchgeführt. Das Kriechverhalten wird unter statischer, einachsiger Zugbeanspruchung bestimmt. Der Zeitstand-Zugversuch ist in der DIN EN ISO 899-1 [119] genormt. Messtechnisch wird die zeitabhängige Längenänderung erfasst. Die Messung erfolgt, wie beim Zugversuch, indem der Traversenweg gemessen wird. Die im Kriechversuch ermittelten, zeitabhängigen Dehnungswerte unter konstanter Last werden als Kriechkurven bezeichnet. Aus diesem Versuch lassen sich verschiedene Kenngrößen, wie der zeitabhängige Kriechmodul $E_c(t)$, siehe *Gleichung 3.23*, oder die Kriechgeschwindigkeit $\dot{\varepsilon}$, siehe *Gleichung 3.24*, ermitteln [5, S. 97 ff.], [22, S. 182-189].

$$E_c(t) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon(t)} \quad (3.23)$$

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} = \frac{\varepsilon(t_2) - \varepsilon(t_1)}{t_2 - t_1} \quad (3.24)$$

Die Höhe der untersuchten Spannung liegt nicht in dem in [22, S. 185] empfohlenen Bereich von weniger als 30 % bis 50 % der Zugfestigkeit (weniger als 7 MPa bis 12 MPa), sondern in der Größenordnung von 14 MPa bis 21 MPa und wurde in Vorversuchen festgelegt. So liegen die Prüfparameter näher an den Werten der Innendruckprüfung und liefern besser vergleichbare Beanspruchungen und Versagenszeiten [34].

In der DIN EN ISO 22088-2 [120] ist ein Zeitstand-Zugversuch unter Medieneinfluss beschrieben. Diese ist jedoch laut „Anwendungsbereich“ der DIN EN ISO 22088-2 [120] „im Wesentlichen (...) eine Rangordnungsprüfung, und (...) nicht zur Lieferung von Daten vorgesehen, die für konstruktive Zwecke oder zur Vorhersage der Gebrauchstauglichkeit

zu verwenden sind⁴. Einen beschleunigten Zeitstand-Zugversuch unter Medieneinfluss, der bereits für die Bewertung von Verpackungsmaterialien verwendet wird, stellt der FNCT dar.

Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit

Durch die Einbringung von Kerben entsteht eine Spannungskonzentration sowie ein mehrachsiger Spannungszustand. Weiterhin ist die schlagartige Beanspruchung (hohe Dehngeschwindigkeit) und die geringe Temperatur spröbruchfördernd [22, S. 157].

Für die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit (NIS; engl.: Notched Impact Strength) wurde der Probekörper (Typ 1 mit Einzelkerbe A, siehe DIN EN ISO 179-1 [121, Tabelle 2]) spanend aus dem mittleren Bereich der Pressplatte entnommen. Die Plattendicke beträgt dabei $s = 4 \pm 0,2$ mm. Die Kerbschlagzähigkeit a_{cA} wird nach dem Verfahren Charpy-Schlagzähigkeitsprüfung in der Form der nicht instrumentierten Schlagzähigkeitsprüfung nach DIN EN ISO 179-1 [121] bei -30 °C bestimmt. Hierbei trifft ein Pendelhammer auf die ungekerbte Rückseite der Probe, während diese mittig zwischen zwei Widerlagern anliegt. Als auswertbares Versagen können dabei Scharnierbrüche oder vollständige Brüche auftreten. Bricht die Probe nicht vollständig, ist der Versuch als ungültig zu werten. In *Gleichung 3.25* ist die Berechnung der Kerbschlagzähigkeit a_{cA} beschrieben. Dabei wird die korrigierte Arbeit E_K , die aufgenommen wird, um den Probekörper zu brechen, auf den kleinsten Probenquerschnitt am Kerbgrund bezogen. Die korrigierte Arbeit E_K wird aus der Differenz der Fallhöhe und Steighöhe des Pendelhammers bestimmt. A (bzw. allgemein N) gibt die Form der Kerbe des Probekörpers an.

$$a_{cA} = \frac{E_K}{h * b_A} * 10^3 \quad (3.25)$$

Nach BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] gilt bei der Vergleichbarkeit der *Kerbschlagzähigkeit* eine Toleranz von 10 %, siehe *Gleichung 3.26*.

$$a_{cAB} \geq a_{cAA} - 10\% \quad (3.26)$$

In [6, 7, 122] wird festgestellt, dass die Kerbschlagzähigkeit mit dem tatsächlichen Bauteilverhalten, wie in der BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] gefordert, nicht eindeutig im Zusammenhang steht. Als mögliche Einflüsse werden Orientierungszustand und Verstreckungsgrad der Verpackung genannt.

Die Kerbschlagzähigkeit, die an Ausschnitten aus gepressten Platten ermittelt wurde, soll mit der von Ausschnitten aus der Kanisterseitenwand verglichen werden. Da die Kanister eine Wanddicke von ca. 2 mm haben und diese Proben leicht ohne Bruch durch die Widerlager der Kerbschlagbiegeprüfmaschine gezogen werden, wurden verschiedene mögliche Probengeometrie-konzepte erarbeitet und miteinander verglichen. Die Dicke der Probekörper hängt immer von der Kanisterseitenwand ab. Es wurde folgende Probengeometrien für die Charpy-Anordnung untersucht:

- 10 mm x 80 mm, 2 mm tief gekerbt (klassische Probengeometrie)
- 10 mm x 80 mm, 2 mm tief, doppelt gekerbt

- 5 mm x 80 mm, 1 mm tief gekerbt
- 10 mm x 80 mm, 2 mm tief gekerbt, zwei Proben an den Enden miteinander verschweißt

Bei Proben, die zu dünn oder zu flexibel für die Kerbschlagbiegeversuche sind, wird üblicherweise der Kerbschlagzugversuch eingesetzt [22, S. 163].

Bestimmung der Kerbschlagzugzähigkeit

Der Schlagzugversuch wird in Anlehnung an die Norm DIN EN ISO 8256 [123] durchgeführt. Die Dicke der Proben beträgt etwa 2 mm, da diese aus den Seitenwänden der Kanister entnommen und geprüft wurden. Die Kerbschlagzugarbeit berechnet sich äquivalent zur Kerbschlagarbeit nach *Gleichung 3.27*, siehe [18, S. 340-343].

$$a_{tN} = \frac{E_c}{h * b_N} * 10^3 \quad (3.27)$$

Für die Verwendung einer Hochgeschwindigkeitsprüfmaschine für den dynamischen Zugversuch wurde die Probe der DIN EN ISO 8256 [123] angepasst. Die veränderte Geometrie ist in *Abbildung 3.8* dargestellt. Die ursprüngliche Probenform ist gestrichelt dargestellt. Aufgrund der für die Maschine notwendigen Einspannung wurde Probekörper Typ 3 verwendet. Die Enden sind verbreitert und verlängert sowie mit jeweils zwei Bohrungen versehen. Der mittlere Teil des Probekörpers wurde, wie dies bei Typ 1 der Fall ist, 2 mm tief gekerbt. Die Kerbe wurde eingebracht, um einen besseren Vergleich mit der Kerbschlagzähigkeit durchführen zu können. Die Versuche wurden deshalb bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt.

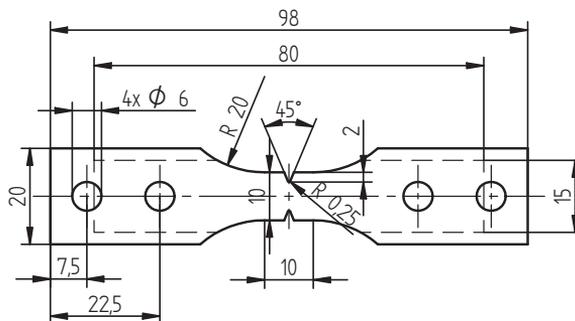


Abbildung 3.8: Abgewandelte Probe für die Bestimmung der Schlagzugzähigkeit

Bestimmung der Spannungsrissempfindlichkeit mittels FNCT

Es gibt mehrere verschiedene Testmethoden, um die Spannungsrissempfindlichkeit zu bestimmen. Aufgrund der Angabe des FNCT in der BAM-GGR 003 [2] und der DIN EN 15507 [3] wird der in ISO 16770 [124] genormte Zeitstandversuch durchgeführt. Dieser wird als

FNCT (Full-notch creep test) bezeichnet. Dabei wird die Zeit bis zum Bruch des gekerbten Probekörpers in $[h]$ angegeben. Für die Anwendung der BAM-GGR 003 [2] bzw. der DIN EN 15507 [3] gibt es eine Toleranz von 20 %, siehe *Gleichung 3.28*:

$$FNCT_B \geq FNCT_A - 20\% \quad (3.28)$$

Die Probekörper (Typ C, ISO 16770 [124, Tabelle A.1]) wurden aus dem mittleren Bereich der Pressplatte ausgesägt und rundum mit einer Klinge 1 mm tief gekerbt. Die Kerbe wurde von Hand eingebracht. Die Dicke der Platte, aus der die Proben mit den Maßen 6 mm x 6 mm x 80 mm entnommen werden, beträgt dabei $s = 6 \pm 0,2$ mm. Der Probekörper wird in 2 gew. %iger Lösung von Arkopal® N100⁷ in Wasser bei 50 °C und einer Zugspannung von $\sigma = 9 \pm 2$ MPa ausgesetzt. Die Kerbtiefe wurde, aufgrund der guten Erfahrung bei der BAM mit dem Verfahren und dem Einbringen der Kerbe, exemplarisch überprüft. Die Belastung wurde mit verschiedenen Gewichten aufgebracht. Es werden fünf Proben geprüft und die jeweiligen Spannungen mit den die dazugehörigen Versagenszeiten mittels einer Potenzfunktion angenähert und somit der Wert von $\sigma = 9$ MPa interpoliert.

Fleissner beschreibt in [125] den FNCT als schnelle und zuverlässige Methode, um die Spannungsrisssbeständigkeit von Polyethylen zu bestimmen. Der Rissspitzenradius und die Konzentration des Netzmittels beeinflussen das langsame Risswachstum kaum. Geringe Variationen der chemischen Zusammensetzung des Netzmittels können jedoch zu erheblichen Veränderungen führen.

Eine gute Korrelation der Lebensdauer von Rohren unter hydrostatischem Druck und dem FNCT wird in [125] ebenfalls erwähnt. Krishnaswamy beschreibt die Übertragung von Kennwerten, die an gepressten Proben ermittelt werden, um auf das spröde Versagen von Rohren unter Innendruck zu schließen, hingegen als kritisch [67]. Der Einfluss des Herstellungsverfahrens wird deutlich, wenn man betrachtet, dass Kratochvilla in [64] beschreibt, dass die Zeit bis zum Bruch von FNCT-Proben, die an der Außenseite eines extrudierten Rohrs entnommen werden, kürzer sind, als wenn die Probe in der Mitte des Rohres entnommen wird. Grund dafür ist die kühlungsbedingte Eigenspannungsverteilung im Rohr, die in vielen Fällen ihr Maximum an der Außenseite des Rohres hat. Die Eigenspannungen, Orientierungen und Morphologie der Kunststoffe spielen eine entscheidende Rolle.

Der FNCT kann auch dazu genutzt werden, um Aussagen über die mechanische Situation von stumpfgeschweißten Rohrverbindungen zu treffen. Bei hohen Spannungen oder hohen Temperaturen muss darauf geachtet werden, dass Spannungsrisssbildung noch das Kriterium ist und nicht das Fließen gemessen wird [125]. Bei einem FNCT wächst der Riss bis eine kritische Fläche erreicht wird und bricht dann duktil. Der Anteil von spröder und duktiler Fläche ist spannungsabhängig. Je höher die Spannung ist, desto größer ist die duktile Restbruchfläche [126].

Laut [64] haben die Faktoren: Qualität des Test-Mediums, Kerbposition und Kerbverfahren, Temperatur sowie die Prozessparameter bei der Probenherstellung einen Einfluss auf die Zeiten bis zum Versagen durch Spannungsrisssbildung. Weitere Einflussparameter sind: Umwelt, mechanische Spannung, Zeit, Anfangsrisss, Craze Zone (Zone der Diffusion sowie

⁷4-Nonylphenyl-Polyethylen Glykol

eine Region mit hoher Spannung). Ein Aspekt bei der Prüfung der Beständigkeit gegen Spannungsrissbildung ist die Reproduzierbarkeit. In [46] sind Prüfungen und Wiederholungsmessungen beschrieben, die eine deutliche Abweichung zeigen.

Da Fleissner in [125] darauf hinweist, dass bereits geringe Variationen der chemischen Zusammensetzung des Netzmittels zu erheblichen Veränderungen führen können, ist es notwendig zu überprüfen, ob der FNCT, wenn er mit Arkopal® N 100 (Nonylphenoethoxylyat mit zehn Ethoxylyatgruppen) durchgeführt wird, einen Rückschluss auf eine Verpackungsprüfung, die mit Lutensol® FSA 10 (Ölsäureamidethoxylyat mit zehn Ethoxylyatgruppen) durchgeführt wird, zulässt. In [91] wurde diese Problematik betrachtet. Eiben stellte fest, dass beide Netzmittel im Rahmen des FNCT-Verfahrens zu quantitativ vergleichbaren Schädigungen führen.

In [6, 122] wird festgestellt, dass ein direkter Zusammenhang zwischen der Spannungsrissbeständigkeit und dem tatsächlichen Verhalten der Verpackung bei der Stapeldruckprüfung (Netzmittellösung und mit n-Butylacetat gesättigte Netzmittellösung), wie in der BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] gefordert, besteht.

3.3.3 Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung

Neben den mechanischen Kennwerten werden weitere Charakterisierungsmerkmale untersucht und deren Grundlagen sowie Anpassungen an die Aufgabenstellung nachfolgend beschrieben.

Dichte

Für die Dichte der vier untersuchten Sorten HDPE muss $\rho \geq 0,940 \text{ g/cm}^3$ gelten. Nach BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] muss *Gleichung 3.29* für den Entfall der Bauartprüfungen, bei einer Zulassung der gleichen Verpackung aus einem anderen Formstoff, erfüllt sein.

$$\rho_B \geq \rho_A - 0,002 \text{ g/cm}^3 \text{ bei } 23 \text{ }^\circ\text{C} \quad (3.29)$$

Die Dichte ρ wird bei $23 \text{ }^\circ\text{C}$ nach DIN EN ISO 1183-1 [16] im Auftriebsverfahren ermittelt. Bei der Auswertung wird sowohl der Auftrieb der Probe in Luft als auch der Auftrieb der Probenhalterung beim Eintauchen der Probe in die Testflüssigkeit berücksichtigt, siehe *Gleichung 3.30*, [127]. Die Testflüssigkeit n-Heptan hat eine Dichte von $\rho_{fl} = 0,6812 \text{ g/cm}^3$. Als Dichte von Luft wurde $\rho_{Atm} = 0,0012 \text{ g/cm}^3$ verwendet. Der Korrekturfaktor für die verwendete Probenhalterung ist $Korr = 0,99983$. Als Probenmaterial werden Ausschnitte aus der Kanisterseitenwand entnommen, ohne Vorlagerung und bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ für 21 d konditioniert. Weiterhin wurden Ausschnitte aus dem mittleren Bereich der gepressten Platten verwendet, ungetempert und getempert für 3 h bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Die Plattendicke beträgt dabei $s = 4 \pm 0,2 \text{ mm}$, die Dicke der Seitenwand eines Kanisters ca. 2 mm. Die entnommenen quadratischen Probenstücke haben eine Kantenlänge von 20 mm x 20 mm.

$$\rho = (\rho_{fl} - \rho_{Atm}) * \frac{W_{(a)}}{(W_{(a)} - W_{(fl)}) * Korr} + \rho_{Atm} \quad (3.30)$$

Schmelze-Massefließrate (MFR)

Die Bestimmung der Schmelze-Massefließrate MFR (engl.: Melt Mass-Flow Rate) dient zur Charakterisierung von Thermoplasten und wird nach DIN EN ISO 1133 [17] durchgeführt. Sie gibt die Materialmenge in Gramm an, die unter einem bestimmten Druck, bei einer definierten Temperatur in zehn Minuten durch eine Kapillare mit definierten Abmessungen fließt [g/10 min], siehe *Gleichung 3.31*, [22, S. 66ff.]. Zu den Messwerten sind die jeweiligen Prüfparameter anzugeben.

$$MFR(\vartheta, m_{nom}) = \frac{m_{Absch} * 600}{t_{Absch}} \quad (3.31)$$

Für die Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) wird eine spezielle Form des Kapillarrheometers, das Schmelzindexmessgerät, verwendet. Sie wird in der BAM-GGR 003 [2] bzw. in der DIN EN 15507 [3] angegeben, um zwischen hochmolekularen und mittelmolekularen Stoffen zu unterscheiden:

- Bei hochmolekularen Stoffen gilt:
MFR(190/21,6) ≤ 12 g/10min
- Bei mittelmolekularen Stoffen gilt:
MFR(190/2,16) ≤ 0,5 g/10min und ≥ 0,1 g/10min bzw.
MFR(190/5) ≤ 3 g/10min und ≥ 0,5 g/10min

In jedem Fall gelten die in *Gleichung 3.32* beschriebenen Grenzen, um die vergleichende Werkstoffprüfung nach BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] anwenden zu können.

$$70 \% MFR_A \leq MFR_B \leq 130 \% MFR_A \quad (3.32)$$

Die definierte Belastung für das Auspressen der Schmelze aus dem Zylinder wird durch ein Auflagegewicht erreicht, siehe [22, S. 66 ff.]. Für HDPE wird die Messung bei 190 °C und einer Last von 21,6 kg durchgeführt [17]. Laut [22, S. 68] entspricht dies einer Kolbenkraft von 211,8 N, einem Kolbendruck von 30,01 bar und einer scheinbaren Schubspannung von $1,965 * 10^5$ Pa. Zuerst wird die Probe für 4 min bei 190 °C im Zylinder des Messgeräts aufgeschmolzen, danach für 1 min unter 21,6 kg Last bei derselben Temperatur belastet und danach abgeschlagen, um einen definierten Anfang der gemessenen Strangabschnitte zu haben.

Diese Messung der Schmelze-Massefließrate wird in der Praxis aufgrund ihrer Einfachheit und Schnelligkeit häufig verwendet, obwohl sie nur einen einzelnen, der Viskosität proportionalen Wert bei relativ niedriger Schergeschwindigkeit darstellt [22, S. 67 f.]. Eine höhere Schmelze-Massefließrate lässt auf eine geringere Viskosität schließen. Mit abnehmender

Molmasse verringert sich die Viskosität [22, S. 49]. Diese Veränderung wird auch als Maß für die Empfindlichkeit gegen molekularen Abbau verwendet.

Empfindlichkeit gegen molekularen Abbau (Ox)

Für die Bestimmung der Empfindlichkeit gegen oxidativen Abbau Ox wird die Schmelze-Massefließrate (MFR) vor und nach der Lagerung der Proben in 55 %iger Salpetersäure bei 40 °C bestimmt. Als Probekörper werden Ausschnitte aus jeweils zwei gepressten Platten eingesetzt. Die Plattendicke beträgt $s = 2 \pm 0,2$ mm. Für die Lagerung werden kreisrunde Scheiben mit einem Durchmesser von 80 mm aus den gepressten Platten gefräst. Die erste Untersuchung findet nach einer Lagerung von 21 d statt. Anschließend werden alle 7 d Proben untersucht, bis zu einer Dauer von 42 d, wie in der BAM-GGR 003 [2] mit Verweis auf die DIN EN ISO 16101 [1], Labormethode C, gefordert. In der DIN EN 15507 [3] wird für die Bestimmung des oxidativen Abbaus nur eine Vorlagerungszeit von 28 d verlangt. Die Prüfungen zur Bestimmung der MFR werden nach DIN EN ISO 1133 [17] durchgeführt.

Tisinger und Carraher schreiben in [41], dass die Polymermoleküle von HDPE durch Salpetersäure gebrochen werden und so das Molekulargewicht abgebaut wird. Dies führt zu einer Viskositätsverringerung, siehe hierzu *Abschnitt 2.3.2*.

Der oxidative Abbau Ox beschreibt den MFR-Wert nach der Lagerung im Medium in %, dabei entspricht der Wert der Messung ohne Vorlagerung 100 %. Ein Teil des Abbaus findet sicherlich auch im MFR-Gerät (Verweilzeit von 5 min vor Beginn der Messung⁸) statt, da die kinetischen Vorgänge bei der Oxidation aktivierungsbedingt im Schmelzzustand bei 190 °C deutlich schneller ablaufen.

Beim Vergleich der *oxidativen Beständigkeit* zweier Materialien gilt nach BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] eine Toleranz von 20 %, siehe *Gleichung 3.33*.

$$Ox_B \leq Ox_A + 20 \% \quad (3.33)$$

In [6, 7] wird darauf hingewiesen, dass eine Vorlagerungszeit der Verpackungen von 21 d bei 40 °C mit Salpetersäure nicht ausreicht, um die Grenzfallhöhe zu verringern. Es wird für eine längere Vorlagerungszeit der Kanister mit Salpetersäure plädiert.

Wie sich die Vorlagerung mit Salpetersäure (21 d bei 40 °C) auf die mittleren Versagensfallhöhen auswirkt, wird in *Abschnitt 4.1.3* beschrieben.

Außer der Dichte eignen sich DSC und ATR, um auf den Kristallisationsgrad der Materialien zu schließen. Mit diesen Messungen soll geklärt werden, ob die besseren Werte bei den Verpackungsprüfungen durch eine Erhöhung des Kristallisationsgrades entstanden sind, siehe hierzu *Abschnitt 4.1*.

⁸4 min bei 190 °C im Zylinder des Messgeräts und danach für 1 min unter 21,6 kg Last bei derselben Temperatur bevor die Messung beginnt.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC, engl.: Differential Scanning Calorimetry), die in der DIN EN ISO 11357-1 [128] genormt ist, wird eine Probe mit einer Masse von einigen Milligramm in einem Aluminiumtiegel aufgeheizt. Das verwendete DSC-Gerät arbeitet nach dem Wärmestrom-Prinzip. Dabei werden zwei Tiegel, einer mit der HDPE-Probe und einer mit einem Referenzmaterial (Luft), nach einem linearen Temperaturprogramm in einem Ofen gleichzeitig aufgeheizt. Die Temperaturdifferenz zwischen den Tiegeln, durch die unterschiedliche spezifische Wärmekapazität, wird gemessen. Da die spezifische Wärmekapazität temperaturabhängig ist, zeigt sich ein charakteristischer Kurvenverlauf. Der Schmelzvorgang lässt einen Rückschluss auf die thermische und chemische Vorgeschichte des Kunststoffes zu [22, S. 306-307]. Aufgezeichnet wird das „1. Heizen“, das „Kühlen“ und das „2. Heizen“. Beim zweiten Heizen ist die gesamte thermische Vorgeschichte eliminiert. Hier könnte eine rein chemische Schädigung erkannt werden [14, S. 133-152], [19, S. 17-49], [22, S. 308-311] und [129, S. 1-27].

Die Breite und die Höhe des Peaks sind Maße, die einen Aufschluss über die Kristallgrößenverteilung geben. Aus der Fläche des Peaks ergibt sich die Schmelzwärme, aus der sich der Kristallisationsgrad bestimmen lässt [14, S. 20]. Die Messgröße ΔH_f wird in [J/g] angegeben und ins Verhältnis zur theoretisch benötigten Schmelzenthalpie von HDPE mit 100 % Kristallisationsgrad ($\Delta H_{f\ 100\%} = 293\text{ J/g}$) gesetzt, siehe Gleichung 3.34 [130].

$$\alpha = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f\ 100\%}} \quad (3.34)$$

Die Steigung der abfallenden und ansteigenden Flanke beim Schmelzen der Proben sowie die unterschiedlichen Temperaturen lassen ebenfalls einen Rückschluss auf die Größe der Kristalle zu. Zuerst schmelzen die kleinen Kristalle, anschließend die größeren.

ATR-Infrarotspektroskopie

Die Untersuchung mittels ATR-Infrarotspektroskopie (abgeschwächte Totalreflexion, engl.: Attenuated Total Reflection) ist ebenfalls geeignet, um den Kristallisationsgrad zu bestimmen. Der Kristallisationsgrad wird an der Oberfläche ermittelt, indem ein IR-neutrales, optisch hochbrechendes, kristallines Material (Diamant) in die Oberfläche leicht gedrückt wird. Unter geeigneten Winkeln tritt an den Grenzflächen Totalreflexion auf. Aufgrund der Unterschiede in der chemischen Struktur werden im Spektrum unterschiedliche Schwingungsbanden nach der optischen Anregung gemessen, siehe [22, S. 349].

Aus den Intensitäten der Banden bei $I_a = 730\text{ cm}^{-1}$ und $I_b = 720\text{ cm}^{-1}$ sowie aus den Intensitäten der Banden $I_a = 1475\text{ cm}^{-1}$ und $I_b = 1464\text{ cm}^{-1}$ lässt sich laut [131] der Kristallisationsgrad, siehe Gleichung 3.35, für Transmission berechnen. Pages et al. beschreibt in [132], dass die aus den Intensitäten der höheren Banden berechneten Kristallisationsgrade näher an den Werten, die für die Kristallisationsgrade von HDPE bekannt sind, liegen. Die Kristallisationsgrade, die aus den tieferen Banden berechnet werden, sind zu gering.

$$\alpha = 100 - \left(\frac{1 - I_a/I_b}{1 + \frac{I_a}{I_b}} * 100 \right) \quad (3.35)$$

Aussagen zum oxidativen Abbau können ebenfalls gemacht werden [129]. Das ATR-IR-Verfahren ist für die Messung an der Oberfläche und damit direkt an der Angriffsstelle der Chemikalien geeignet. Laut [6, S. 106] deutet ein Anstieg der Banden in der Region von 1630 cm^{-1} auf vermehrte C=C Doppelbindungen hin, die aufgrund von Kettenbrüchen entstehen. Die für den oxidativen Abbau charakteristische Carbonylgruppe ist bei 1720 cm^{-1} zu finden [14, S. 222 ff.], [37, S. 93], [41] und [43]. Die CO-Zahl gibt die Menge an chemisch gebundenem Sauerstoff an und berechnet sich aus der Extinktion der Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} , die ins Verhältnis zur Extinktion der Bande bei 2020 cm^{-1} gesetzt wird, die als innerer Standard bei Polyethylen dient. Über die Oxidationsstabilität können so quantitative Aussagen getroffen werden.

Widerstand gegen Absorption

Das Verfahren, wie es in DIN EN ISO 16101 [1, Kapitel B.4.1, Verfahren A] beschrieben ist, wurde für die Bestimmung des Widerstands gegen Absorption angewandt.

Hierbei werden Probenstücke vor und nach der Lagerung in dem quellend wirkenden Medium gewogen. Dabei werden sowohl Proben aus gepressten Platten als auch Proben, die aus der Kanisterseitenwand geschnitten werden, untersucht. Die Probengröße beträgt $25 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$. Sämtliche Proben haben eine Dicke von etwa 2 mm . Der Vorgang des Quellens ist in *Abschnitt 2.3.4* erläutert. Die Massenzunahme berechnet sich nach *Gleichung 3.36*.

$$\Delta W = \frac{100 * (W_1 - W_0)}{W_0} \quad (3.36)$$

Zusätzlich zu dem in der Norm beschriebenen Prüfaufbau wurde dieser auch abgewandelt durchgeführt, da bei den Vorlagerungen die schädigende Flüssigkeit nur einseitig einwirkt. Die für die Innendruckprüfung verwendeten Kanister wurden vor und nach der Vorlagerung mit quellenden Medien gewogen. Neben der Adsorption, Absorption und Diffusion kommt es bei der einseitig einwirkenden Flüssigkeit auch zur Desorption. Ein ähnliches Vorgehen, bei dem das oberste Drittel des Kanisters entfernt und der Kanister bis zu einer Markierung in der Höhe von 200 mm befüllt wird, hat sich in [9] bereits als zuverlässig erwiesen. Die Kanister der Innendruckprüfung wurden also sowohl vor der Vorlagerung als auch danach im leeren, trockenen Zustand ohne Deckel gewogen.

4 Experimentelle Untersuchungen und Diskussion

In diesem Kapitel sind die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen, sowie deren Analyse, zusammengestellt. Nach der Geometriebestimmung werden die Ergebnisse der Verpackungsuntersuchungen (Innendruckprüfung, Fallprüfung und Stapeldruckprüfung) beschrieben. Im Anschluss daran werden die Ergebnisse der Werkstoffproben diskutiert. Die Korrelationen zwischen Verpackungsuntersuchung und Werkstoffuntersuchung sind in *Kapitel 6* dargestellt.

Um die optimale Wirkung der PE-Schaumdichtung zu erhalten, wurden die Kanister mit einem Drehmoment von 20 Nm verschlossen. Die Dichtigkeit des Verschlusses ist kein Kriterium für die Vergleichbarkeit der Werkstoffe sondern bedingt durch das Zusammenwirken der Komponenten im System: Verpackung-Dichtung-Verschluss. Die Beständigkeit und das Verhalten der PE-Schaumdichtung ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

4.1 Ergebnisse und Diskussion der Verpackungsuntersuchungen

Wie bereits in *Abschnitt 3.2* erwähnt, wurden die Verpackungsprüfungen in Anlehnung an die Bauartprüfungen durchgeführt. Die Wanddicke ist entscheidend für das Verhalten der Verpackung bei Belastung. Dies zeigte sich deutlich bei den mechanischen Verpackungsuntersuchungen. Besonders bei der Innendruckprüfung tritt das Versagen an einer Stelle mit geringer Wanddicke auf.

4.1.1 Bestimmung der Geometrie

Das Ziel bei der Herstellung der Kanister war es, möglichst die gleiche Wanddicke im Endprodukt zu erreichen. Die Wanddickensteuerungen (AWDS, PWDS und SFDR) mussten hierfür angepasst werden, da die Werkstoffe ein unterschiedliches Schwellungs-, Auslängungs- und Verstreckungsverhalten haben. Beim Wechsel der Werkstoffe wurde das Temperaturprofil nicht verändert. Das axiale Wanddickenprofil musste stark angepasst werden, da sich die Werkstoffe beim Aufrecken anders verhalten. Das radiale Wanddickenprofil musste ebenfalls verändert werden. Die genauen, notwendigen Anpassungen der Wanddickensteuerungen sind nicht bekannt (Know-how des Herstellers der Kanister).

Die Wandung der Verpackung wurde so vermessen, dass ein Volumenmodell der Mantelfläche, speziell der vertikalen Kante des Kanisters für die Simulation der Verformung

verwendet werden konnte. Wie in *Abschnitt 3.1* beschrieben, wurden zwei Verfahren (CT und SPV) mit dem magnetostatischen Messverfahren (MM), das momentan hauptsächlich bei der Prüfung von Verpackungen angewandt wird, verglichen. Die Ergebnisse der magnetostatischen Vermessung dienen als Referenzwerte. Nach der Durchführung einer volumenhaften Vermessung konnten nicht nur punktuelle Vergleiche gemacht, sondern auch die Verteilung der Wanddicke anschaulich dargestellt werden.

Computertomographische Vermessung

In *Abbildung 4.1* ist der Vergleich der Wanddicke eines Kanisters aus Material A (links) und aus Material B (rechts) dargestellt. Trotz unterschiedlichem Schwellungs-, Auslängungs- und Verstreckungsverhalten der Werkstoffe ist die Ähnlichkeit der beiden Produkte deutlich zu erkennen, obwohl der Kanister aus Material B tendenziell eine geringere Wanddicke hat. Die ermittelte Wanddicke zeigt bei beiden Kanistern Dünnstellen an den Kanten und somit Bereiche, an denen das Versagen wahrscheinlich auftritt.

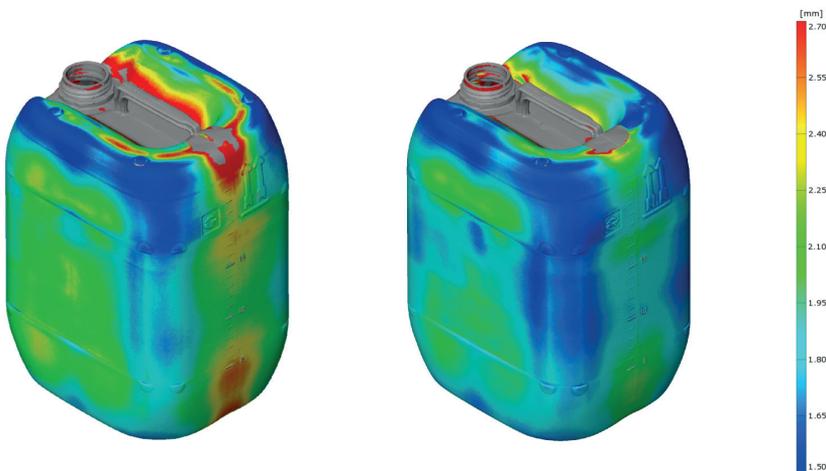


Abbildung 4.1: Wanddicke eines Kanisters aus Material A (links) und eines Kanisters aus Material B (rechts), [88]

Beim Vergleich des Kanistermodells aus dem Computertomographen mit den Werten, die mit der magnetostatischen Messmethode bestimmt wurden, wurde eine Abweichung der Wanddicke von ca. 14 % festgestellt. Der verwendete Skalierungsfaktor berechnet sich aus der Dimension der Datei aus dem Computertomographen und der Wanddicke des Kanisters, die mittels magnetischer Abstandsmessung, bestimmt wurde. Eine nachträgliche Skalierung der Datei aus dem Computertomographen ergab die Wanddicke, wie sie in *Abbildung 4.1* dargestellt ist. Durch die Skalierung passt sich zwar die Wanddicke an, die Maße „Länge, Breite, Höhe“ verändern sich jedoch auch um 14 %. Die absoluten Werte des Modells aus dem Computertomographen können also ohne Skalierung nicht verwendet werden, über deren Verlauf sind jedoch Aussagen möglich.

Streifenprojektion

Abbildung 4.2 zeigt punktuell ausgewertete Wanddicken, gemessen am CT-Modell und an dem mittels SPV ermittelten Modell im Vergleich zu den Daten des magnetostatischen Messprinzips. Die dazugehörigen Werte sind in *Tabelle 4.1* zusammengestellt. Die verglichenen Einzelmessungen wurden dabei im Umkreis von 1 cm ermittelt.

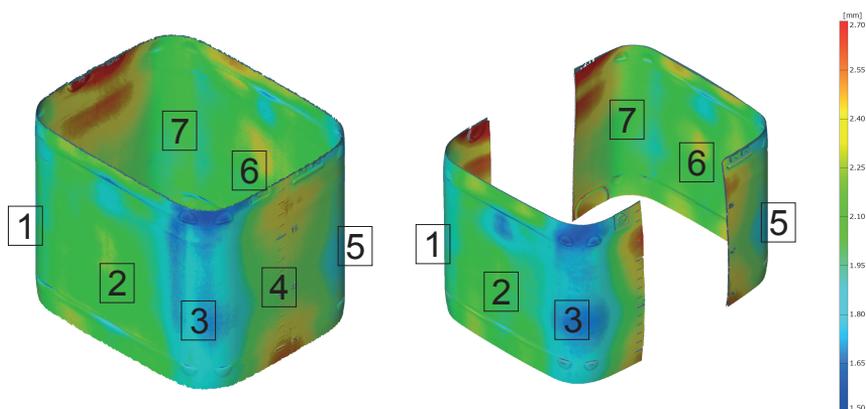


Abbildung 4.2: Messpunkte: Vergleich von CT und SPV mit dem magnetostatischen Messverfahren von Kanistern aus Material A, siehe [88, 89] sowie *Tabelle 4.1*

Tabelle 4.1: Vergleich der gemessenen Wanddicken von Kanistern aus Material A – Einheiten in [mm], siehe *Abbildung 4.2*, [88, 89]

	1	2	3	4	5	6	7
MM	1,83	2,09	1,73	2,31	1,89	2,24	2,03
CT	1,85	2,09	1,74	2,20	1,88	–	–
SPV	1,88	2,10	1,73	–	1,90	2,25	2,08

Bewertung der Verfahren für die weitere Verwendung

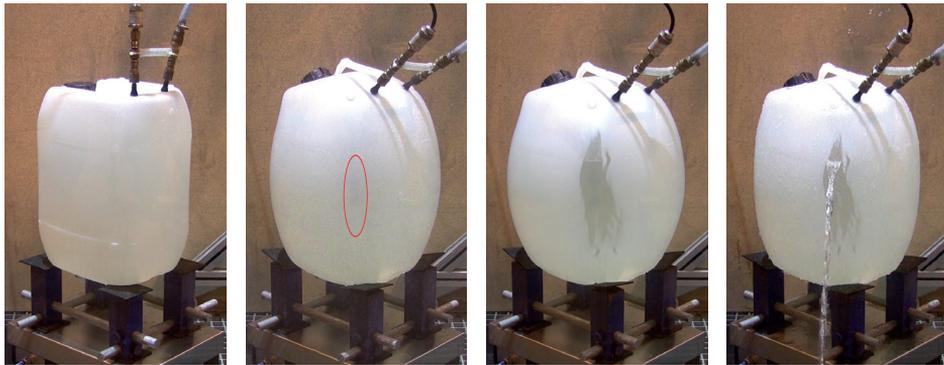
Die Computertomographie eignet sich zur zerstörungsfreien Untersuchung der Wanddicke eines Kanisters. Beim Streifenprojektionsverfahren hingegen muss der Kanister, wie in *Abschnitt 3.1* beschrieben, aufgeschnitten werden.

Für die Auswahl des Modells zur Simulation der Verformung bei der Innendruckprüfung mittels Finiter Elemente Methode sind neben der Wanddicke auch die genauen Abmessungen – „Länge, Breite, Höhe“ – erforderlich. Die für die Anpassung der Wanddicke an den systematischen Fehler bei der CT-Messung notwendige Skalierung (14 %) verändert die gesamten Abmessungen des Kanisters. Daher wurde das mittels Streifenprojektion erhaltene Volumenmodell herangezogen, dessen Abweichung von etwa $\pm 0,15$ mm deutlich geringer ist.

4.1.2 Innendruckprüfung

Die Kesselformel liefert eine Tangentialspannung σ_t (siehe *Gleichung 3.4*) von 10,3 MPa und eine Axialspannung σ_a (siehe *Gleichung 3.5*) von 5,2 MPa. Dabei wurde ein Druck $p = 2,17 \text{ bar} = 0,217 \text{ MPa}$, ein mittlerer Durchmesser¹ $D = 190,5 \text{ mm}$ und eine Wanddicke $s_W = 2,0 \text{ mm}$ angenommen.

Die verschiedenen Stadien der Innendruckprüfung sind in *Abbildung 4.3* zusammengestellt. In *Abbildung 4.3(a)* ist der unverformte Kanister auf der Waage zu sehen. Die Lage des Kanisters wird mit einer Positionierungshilfe fixiert. An der Oberseite sind die beiden Ventile zu sehen. Eines ist für den Zulauf des Wassers, das andere für die Messung des Drucks notwendig. *Abbildung 4.3(b)* zeigt den Beginn der Einschnürung. Diese tritt zuerst an einer Stelle mit einer geringen Wanddicke auf, siehe hierzu *Abbildung 4.1* und *Abbildung 4.2*. In *Abbildung 4.3(c)* ist der Versagenszeitpunkt zu sehen. Hier reißt der Kanister an der Kante „hinten links“ (*Betrachtung von oben auf Deckel und Griff, Deckel zeigt nach vorn*), an einer Noppe, die für das Halten eines Etiketts vorgesehen ist, auf. An dieser Stelle strömt nun die Flüssigkeit aus, siehe *Abbildung 4.3(d)*.



(a) Beginn der Prüfung (b) Beginn der Einschnürung, ab ca. 25 min (c) Beginn des Austritts von Flüssigkeit, ab ca. 36 min (d) Kurz nach dem ersten Austritt von Flüssigkeit

Abbildung 4.3: Stadien bei der Innendruckprüfung, Kanister aus Material A, siehe [88]

Als Einschnürung oder Lokalisierung werden die Stellen mit hoher, örtlich konzentrierter, plastischer Dehnung bezeichnet. Dehnungstreifen entstehen als Folge der Einschnürung.

Quantifizierung der Verformung durch Massenveränderung

Die Verformung des Kanisters wurde ermittelt, indem dieser während der gesamten Innendruckprüfung auf einer Waage fixiert war. Die Masse des Kanisters wurde laufend

¹Mittenabstand der vertikalen Kante, siehe *Abbildung 1.2*, ermittelt durch den Satz des Pythagoras:

$$D = \sqrt{\left(\frac{299 \text{ mm}}{2}\right)^2 + \left(\frac{236 \text{ mm}}{2}\right)^2} = 190,5 \text{ mm}$$

ermittelt und gespeichert. Wenn er sich dehnt fließt Wasser in den Kanister nach, um den Druck konstant zu halten. Je nach Material und Vorlagerung dehnen sich die Kanister unterschiedlich stark und mit unterschiedlicher Geschwindigkeit aus. Eine solche Massenkurve ist in *Abbildung 4.4* dargestellt. Die Masse dient als integraler Parameter der Verformung. Zuerst nimmt die Masse schnell zu. Dabei beulen sich hauptsächlich die Seitenwände sowie die Ober- und Unterseite des Kanisters aus und die vertikalen Kanten des Kanisters werden nach innen gezogen. Der Druck steigt, bis der in dieser Arbeit verwendete (2,17 bar) erreicht ist. Im zweiten Steigungsniveau verringert sich die Massenzunahme des gefüllten Kanisters über der Zeit. Der Hohlkörper verformt sich nun langsamer. Im dritten Steigungsniveau dehnt sich der Hohlkörper wieder schneller. Es treten Einschnürungen (Dehnungsstreifen) auf, siehe *Abbildung 4.3(b)*. Der Ort, an dem diese Einschnürungen auftreten, kann schon nach der Vermessung der Geometrie, siehe *Abbildung 4.1*, an der geringeren Wanddicke erkannt werden. Die Massen der leeren Kanister schwanken um ca. 1,3 %. Diese Schwankung liegt innerhalb der Produktionstoleranz.

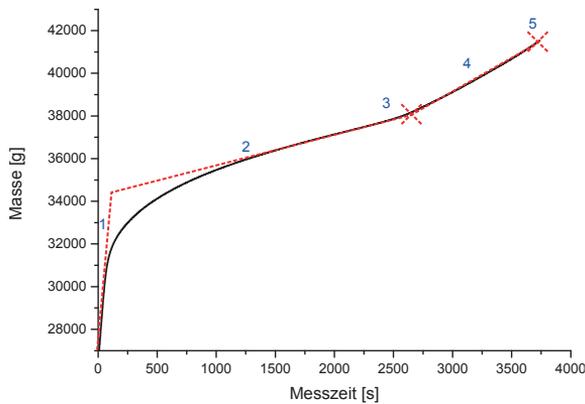


Abbildung 4.4: Kurve eines Kanisters aus dem Werkstoff A – ohne Vorlagerung

- (1) Anfangssteigung
- (2) Gleichmaßsteigung
- (3) Einschnürungspunkt
- (4) Einschnürsteigung
- (5) Riss (Versagen)

Für einen möglichst genauen Vergleich der experimentellen Innendruckprüfung mit den Berechnungen, wird die Dehnung und Verformung der Kanister benötigt. Weiterhin soll gezeigt werden, dass sich die Massenzunahme als einfache „Ersatzdehnung“ für den Formstoffvergleich verwenden lässt. Dafür werden einige Kanister bis zum Auftreten der Einschnürung mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren, siehe *Abschnitt 3.2.3*, vermessen.

Quantifizierung der Verformung durch Stereo-Bildkorrelationsverfahren

Bei den Messungen mittels Stereo-Bildkorrelationsverfahren wurden neben den Verformungen auch die Massenkurven² während des Versuchs aufgezeichnet. *Abbildung 4.5* besteht aus vier Teilbildern und zeigt die Auswertung. Ganz rechts ist die vertikale Kanisterkante mit dem aufgespritzten Zufallsmuster und der überlagerten Tangentialdehnung dargestellt, sowie die acht Punkte, an denen die Dehnung ausgewertet wird. Die Tangentialdehnung an diesen acht Punkten ist in dem Teilbild links oben dargestellt. Das Teilbild in der Mitte zeigt die Dehnung in Tangentialrichtung (Tangentialdehnung), welche von drei Schnitten überlagert ist. An ihnen wird die Tangentialdehnung entlang eines Pfades ausgewertet, siehe Teilbild links unten. Die Pfade entsprechen horizontalen Schnitten durch die vermessene Fläche. Das gleiche Bild ist im Anhang – *Abbildung A.7* – für Kanister aus Material B zu finden.

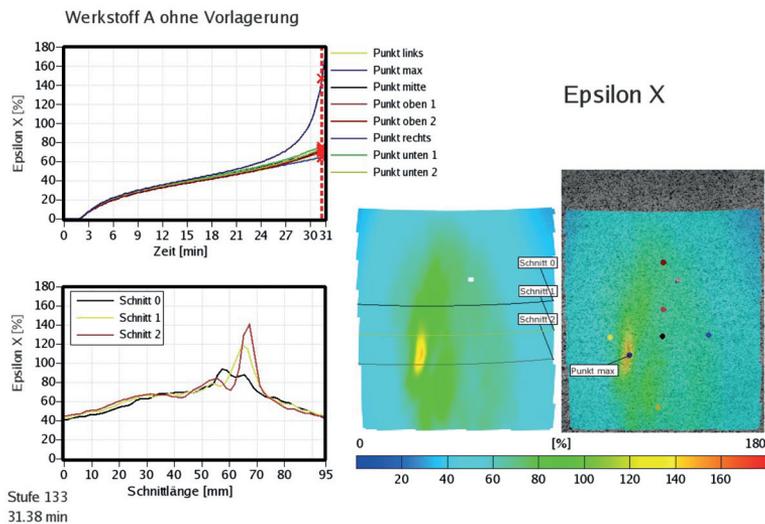


Abbildung 4.5: Tangentialdehnung des Kanisters aus Material A – ohne Vorlagerung

Bei Betrachtung des zeitlichen Ablaufs ist zu erkennen, dass die Tangentialdehnung entlang der Pfade gleichmäßig ansteigt bis etwa bei 50 % Dehnung die Einschnürung beginnt. Die Dehnung steigt anschließend weiterhin nahezu gleichmäßig, bis auf eine hohe, örtlich konzentrierte, plastische Dehnung, an.

Bewertung der Verfahren zur Verformungsmessung

Die Messung der Verformung durch Stereo-Bildkorrelationsverfahren ist genauer und gibt quantitative Werte für die lokale Dehnung und Verschiebung, jedoch ist der Messaufwand deutlich größer. Für die große Menge an Versuchen ist die Messung der Masse während der Innendruckprüfung, wie *Abbildung 4.6* zeigt, gut geeignet. Die Betrachtung der Masse

²Die Massekurve entspricht der Gesamtmasse des Kanisters während der Prüfung aufgetragen über der Zeit.

eignet sich als Parameter für die Gesamtdehnung des Kunststoffhohlkörpers. Die Massekurve stimmt sowohl ohne Vorlagerung als auch vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) bei der Betrachtung des gesamten Verlaufs gut mit der Radialverschiebung überein. Daher wird bei der numerischen Berechnung neben der äquivalenten Spannung und der äquivalenten Dehnung auch die Radialverschiebung ausgewertet. Die Auswertung am Punkt in der Mitte wird in *Abschnitt 5.4* mit der Simulation verglichen und ist dort dargestellt.

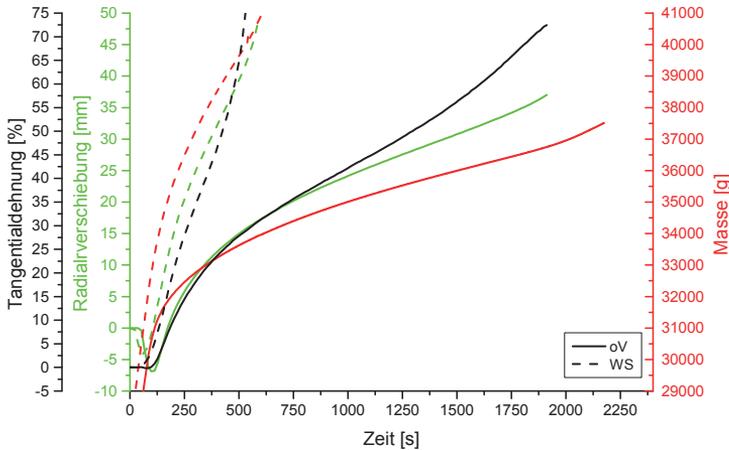


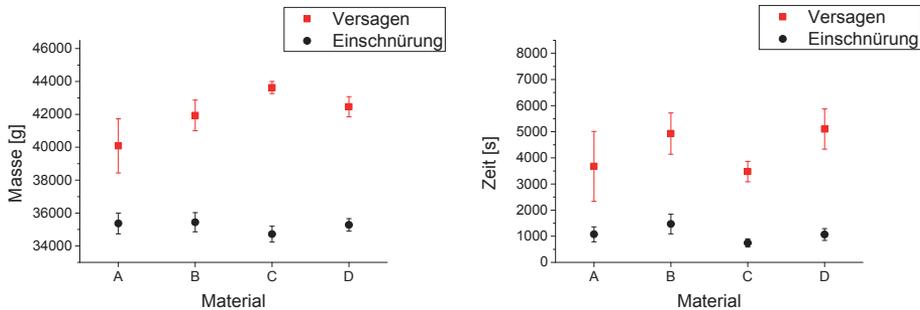
Abbildung 4.6: Tangentialdehnung, Radialverschiebung und Masse, aufgetragen über der Zeit, ohne Vorlagerung und vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS)

Unterschied zwischen den Werkstoffen

Das Bildkorrelationsverfahren zeigt, dass der Kanister aus Material A (*Abbildung 4.5*) nach der gleichen Zeit eine höhere Tangentialdehnung (ca. 147 % kurz vor Abbruch der Messung nach etwa 31 min) als der Kanister aus Material B (*Abbildung A.7* – ca. 64 %) hat. Der Kanister aus Material A zeigt nach etwa 31 min eine deutliche Einschnürung wohingegen der Kanister aus Material B gerade erst mit der Einschnürung beginnt. Beim Vergleich der Dehnungskurven, bei denen der Punkt in der Mitte des Messfeldes (*Abbildung 4.5* rechts) betrachtet wird, ist zu sehen, dass sich beide Kanister in der gleichen Art verformen (*Abbildung 4.5* links oben). Der Mittelpunkt der Kante verschiebt sich ebenfalls bei beiden Werkstoffen in der gleichen Weise. Zuerst wird die Kante nach innen gezogen und bewegt sich dann radial nach außen. Zu erkennen ist auch, dass sich der Kanister aus Material B langsamer verformt als der Kanister aus Material A, siehe *Abbildung A.1*.

Bei Betrachtung der Massekurven werden zwei charakteristische Punkte verglichen, der Einschnürungspunkt und der Versagenspunkt. Der Vergleich der vier Werkstoffe A-D

zeigt, dass sich die Massen und damit die Dehnungen beim Versagen stärker unterscheiden als bei Beginn der Einschnürung. Der Kanister aus Material A versagt hier bei der geringsten Ausdehnung, siehe *Abbildung 4.7(a)*.



(a) Massen bei der Einschnürung und beim Versagen – Werkstoffe A-D

(b) Zeiten bis zur Einschnürung und bis zum Versagen – Werkstoffe A-D

Abbildung 4.7: Werkstoffvergleich bei der Einschnürung und beim Versagen

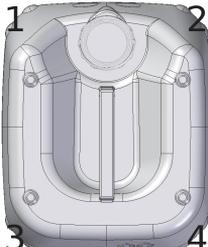
Wichtiger als die Verformung ist jedoch die Zeit bis zum Eintreten von Einschnürung und Versagen. Die Versagenszeit ist als Kriterium in den Vorschriften festgelegt. Beim Vergleich der Zeiten ist zu erkennen, dass sich die Versagenszeiten der Kanister aus den vier Werkstoffen stärker unterscheiden als die Zeiten bis zur Einschnürung, siehe *Abbildung 4.7(b)*.

Bei dem Kanister aus Material C ist zu erkennen, dass bereits bei geringer Dehnung die Einschnürung beginnt. Die Dehnung, bei der ein Versagen auftritt, ist jedoch hoch. Vergleicht man hingegen die Zeiten ist zu erkennen, dass sowohl die Einschnürung als auch das Versagen nach relativ kurzer Zeit auftreten. Der Kanister aus Material C hat sehr gleichmäßige Wanddicken an den vier vertikalen Kanten, siehe *Tabelle 4.2*. Die Massen bei den charakteristischen Punkten zeigen, dass die Einschnürung bereits bei geringer Dehnung beginnt aber das Versagen erst bei einer hohen Füllmasse (hohe Dehnung) geschieht, siehe *Abbildung 4.7(a)*. Da alle Kanten eine ähnliche Wanddicke haben, dehnen sich auch alle Kanten ähnlich und vergrößern so das Volumen stärker, als bei der Einschnürung von nur einer dünnen Kante. Dies ist auch in *Abbildung 4.9* an der steileren grünen Kurve zu erkennen. Die Einschnürung beginnt schon nach kurzer Zeit und verläuft dann schnell. Der Vergleich der Wanddicken, siehe *Tabelle 4.2*, zeigt allerdings, dass es nicht genügt nur die Wanddicken in der Mitte der vertikalen Kante zu messen. Dünnstellen lagen beispielsweise auch am Übergang von den vertikalen Kanten zu den größten Seitenflächen. Durch die Vergrößerung der Einschnürung werden auch Bereiche besonders geringer Wanddicke stark verstreckt (Etikettnoppen), sodass dort der Riss auftritt.

Die großen Standardabweichungen, die in *Abbildung 4.7* zu erkennen sind, entstehen, da die Toleranzbereiche bei der Kanisterherstellung (siehe *Abbildung 1.2*) hoch sind. Ein weiterer Grund sind Druckschwankungen, da das Wasser im Vorratsbehälter während der Prüfung durch Luft ersetzt wurde, siehe *Abbildung 3.3*. Der Druck im Vorratsbehälter wurde durch den Anschluss von Druckluft aufgebracht. Wenn Wasser aus dem Vorratsbehälter in den Kanister gedrückt wird, wird das Luftpolster größer. Der Einfluss des unterschiedlich

Tabelle 4.2: Wanddicke an den vier Ecken im Vergleich sowie Unterschied zwischen den Werkstoffen; geringe Wanddicken sind rot dargestellt

	1	2	3	4
A	1,85 mm	2,00 mm	1,72 mm	1,85 mm
A Stdabw.	0,01 mm	0,02 mm	0,02 mm	0,03 mm
B	1,77 mm	1,85 mm	1,66 mm	1,71 mm
B Stdabw.	0,03 mm	0,02 mm	0,02 mm	0,03 mm
C	1,78 mm	1,81 mm	1,78 mm	1,78 mm
C Stdabw.	0,01 mm	0,01 mm	0,01 mm	0,02 mm
D	1,88 mm	1,89 mm	1,69 mm	1,72 mm
D Stdabw.	0,02 mm	0,01 mm	0,01 mm	0,02 mm



großen Luftpolsters im Vorratsbehälter während der Untersuchung verschiedener Kanister konnte durch die Regelung des Luftdrucks am Eingang des Vorratsbehälters nicht vollständig ausgeglichen werden.

Im nächsten Schritt wird verglichen, wie sich die vier verschiedenen Formstoffe nach der Konditionierung für 21 d bei 40 °C, sowie nach der Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten, verhalten.

Veränderung durch die Vorlagerung

Die Kurven in *Abbildung 4.8* zeigen die Masse des wassergefüllten Kanisters während der Innendruckprüfung von Werkstoff A, ohne Vorlagerung, konditioniert bei 40 °C für 21 d sowie vorgelagert mit den Standardflüssigkeiten, jeweils gemittelt aus zehn Versuchen. n-Butylacetat (BA), das quellend auf HDPE wirkt, führt zu einer deutlich höheren Dehngeschwindigkeit im Vergleich zum Zustand ohne Vorlagerung. Das stärker quellend wirkende Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS) führt zu der schnellsten Dehnung des Kanisters im Vergleich zu den anderen untersuchten Standardflüssigkeiten, siehe *Abschnitt 3.2.2* und [69]. Die Konditionierung für 21 d bei 40 °C führt zu einer langsameren Verformung der Kanister. Um die Verfestigung der Kanister durch die Vorlagerung erklären zu können, wurden Versuche für alle Werkstoffe, bei der die Kanister ohne Einwirkung einer Standardflüssigkeit für 21 d bei 40 °C konditioniert wurden, durchgeführt. Somit wurde rein der Einfluss der Lagerung bei erhöhter Temperatur auf den Kunststoff bestimmt. Dieser Einfluss wird bei der Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten teilweise von deren schädigender Wirkung überlagert. Die Beschleunigung der Verformung durch die Lagerung mit Netzmittellösung (spannungsrisauslösend), Salpetersäure (oxidierend) und Essigsäure (spannungsrisauslösend) ist jedoch geringer als die Verlangsamung der Verformung durch die Konditionierung bei erhöhter Temperatur. Daher verhalten sich die Kanister immer noch besser als im Vergleich zum Versuch ohne Vorlagerung (oV). Die Massekurven sind flacher, somit gibt es eine langsamere Dehnung der Hohlkörper.

Die Netzmittellösung kann kaum spannungsrisauslösend wirken, da während der Vorlagerung nur die Eigenspannungen und die Spannung durch die sich in der Verpackung befindende Netzmittellösung (hydrostatischer Druck) vorhanden sind.

Da sich der Kristallisationsgrad durch die Vorlagerung mit Salpetersäure kaum ändert wird auch nicht erwartet, dass die Kanister aus den Materialien B, C und auch Materi-

al D, das eine geringe Beständigkeit gegen oxidativen Abbau hat, siehe *Abschnitt 4.2.2*, ein schlechteres Verhalten bei der Innendruckprüfung, vorgelagert mit Salpetersäure, zeigen. Diese Erwartung wurde durch die Messung der Streckspannung von Material D ohne Vorlagerung und vorgelagert mit Salpetersäure sowie vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit), siehe *Abbildung A.12* im Anhang, bestätigt. Die Streckspannung und -dehnung verändert sich durch die Vorlagerung mit Salpetersäure kaum. Die Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch hingegen verringert die Streckspannung und erhöht die Streckdehnung. Der Kriechversuch von Material D zeigte eine Verringerung der Kriechgeschwindigkeit durch die Vorlagerung mit Salpetersäure, siehe *Abbildung A.16* im Anhang.

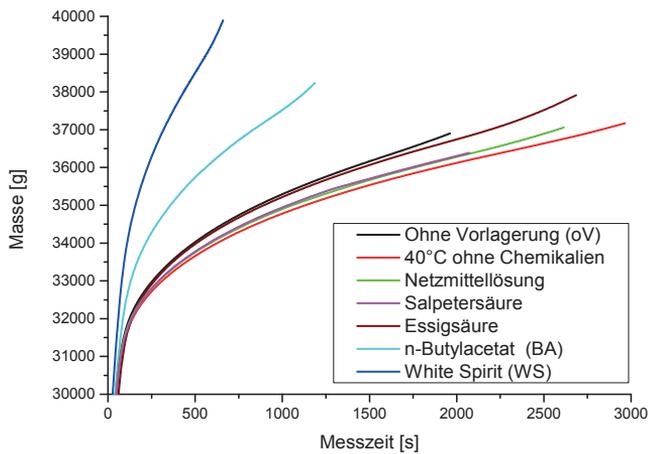


Abbildung 4.8: Massekurven der Innendruckprüfung, Werkstoff A:
ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / Standardflüssigkeiten

Aufgrund der Tatsache, dass der Einfluss der quellenden Wirkung von n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) deutlich stärker ist, als der der anderen Standardflüssigkeiten, werden die Innendruckprüfungen der Materialien B-D nur noch mit diesen Standardflüssigkeiten durchgeführt.

In *Abbildung 4.9* sind die Kurven der Massen über der Zeit der Werkstoffe A-D, ohne Vorlagerung, vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) und konditioniert für 21 d bei 40 °C zusammengestellt. Die Vermutung der Verfestigung durch die erhöhte Temperatur bei der Vorlagerung, beobachtet bei Material A, wurde durch die Untersuchung der Materialien B, C und D, siehe *Abbildung 4.9*, bestätigt. Alle vier Materialien reagieren gleich auf die Vorlagerung mit den quellenden Medien n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit).

Abbildung 4.10 hat denselben Aufbau wie *Abbildung 4.5* auf Seite 74 und zeigt das Dehnungsverhalten eines Kanisters aus Material A nach der Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS). Die Zeiten bis zur Einschnürung verkürzen sich stark. Bereits nach ca. 9,5 min ist eine Tangentialdehnung von etwa 180 % erreicht und die

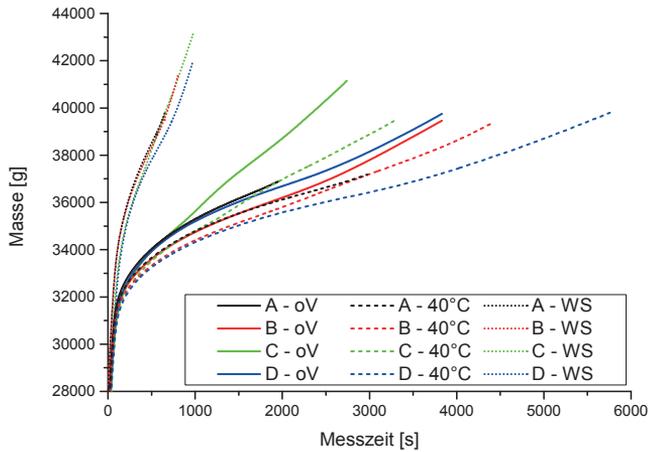


Abbildung 4.9: Vergleich der Massekurven bei der Innendruckprüfung; Werkstoffe A-D: ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS)

Messung wurde abgebrochen. Die Veränderung des Materials B, siehe *Abbildung A.8* im Anhang, liegt in der gleichen Größenordnung. Material B dehnt sich jedoch auch nach der Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) langsamer. Nach ebenfalls ca. 9,5 min ist erst eine Tangentialdehnung von etwa 71 % erreicht.

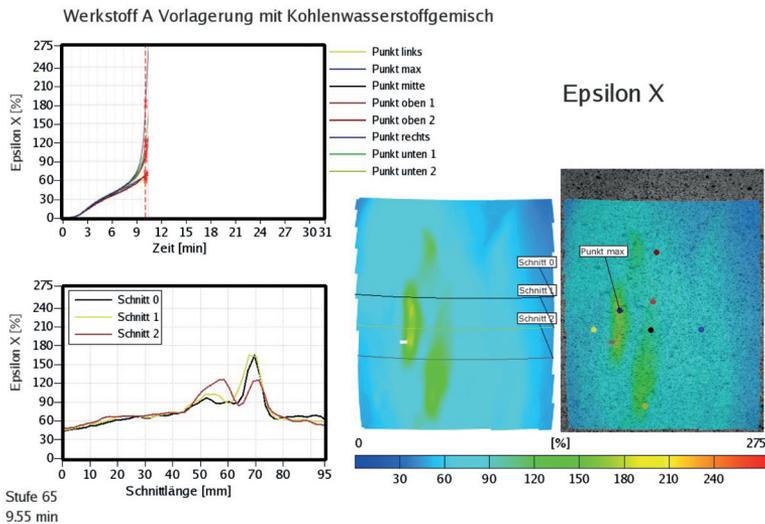


Abbildung 4.10: Dehnung in Umfangsrichtung des Kanisters aus Material A – Vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (WS)

Der Verlauf der Tangentialdehnungen und Radialverschiebungen des Kanisters aus Material A ist in *Abbildung 4.11* dargestellt. Wie schon durch die Betrachtung der Massen in *Abbildung 4.8* und *Abbildung 4.9* beschrieben, zeigt sich die Verbesserung des Verpackungsverhaltens durch die Konditionierung bei 40 °C für 21 d ebenso wie die Schwächung durch die quellende Wirkung von n-Butylacetat (BA) und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS). Die Tangentialdehnung und die Radialverschiebung verändern sich in gleichem Maße.

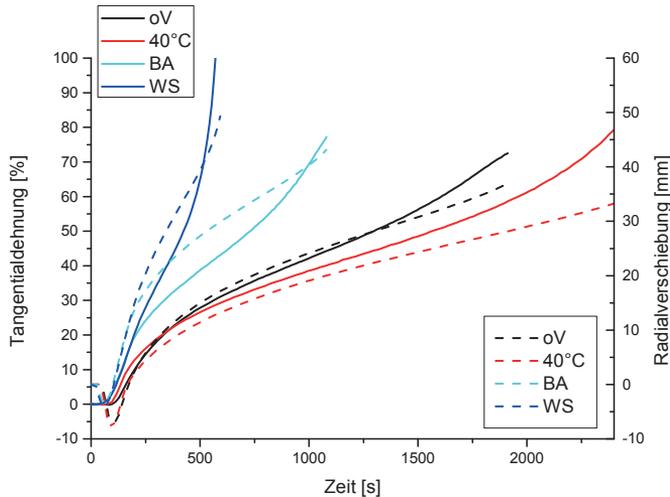
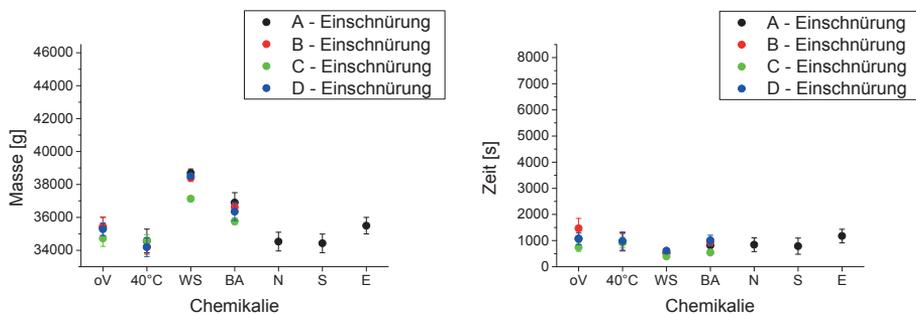


Abbildung 4.11: Auswertung des Bildkorrelationsverfahrens für Material A – Konditioniert bei 40 °C sowie vorgelagert mit n-Butylacetat (BA) und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS)

Für die Quantifizierung der Veränderung wurde zuerst die Zeit bis zur Einschnürung und die dabei vorhandene Verformung der Kanister aus den vier Werkstoffen, in Abhängigkeit der verwendeten Chemikalien, miteinander verglichen, siehe *Abbildung 4.12*. Die Auswertung wurde mit *Gleichung 3.8* und *Gleichung 3.9*, wie in *Abschnitt 3.2.3* beschrieben, durchgeführt. Bei *Abbildung 4.12* liegt der Fokus im Vergleich mit dem Versagenszeitpunkt und der Versagensausdehnung, wie sie in *Abbildung 4.13* zu sehen ist. Im Anhang, in *Abbildung A.2*, ist diese Grafik mit einer anderen Skalierung zu finden. Dabei ist die jeweilige Veränderung im Einschnürungspunkt deutlicher zu erkennen.

Die Konditionierung bei 40 °C für 21 d führt zu einer Verringerung der Masse am Einschnürungspunkt. Die Einschnürung beginnt also bei einer geringeren Gesamtverformung. Die Zeit bis zum Erreichen des Einschnürungspunkts verändert sich kaum bzw. wird zwischen den vier Werkstoffen angeglichen, siehe *Abbildung 4.12* (und *Abbildung A.2*).

Die quellende Wirkung von n-Butylacetat erhöht die Masse am Einschnürungspunkt, verändert die Zeit bis zum Erreichen desselben aber nur geringfügig. Das Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) steigert die Masse am Einschnürungspunkt enorm und reduziert die Zeit bis zum Erreichen desselben drastisch.



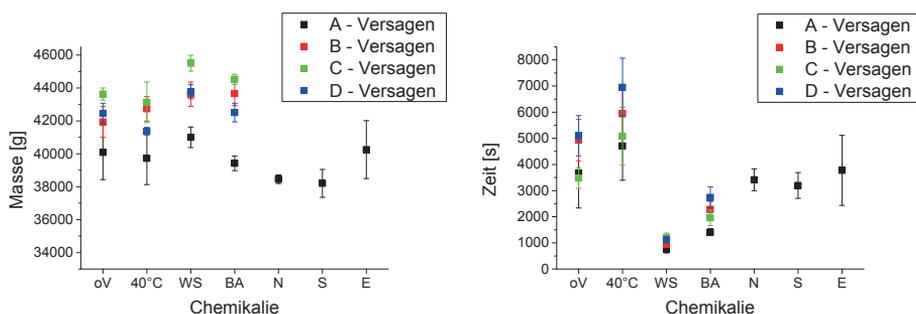
(a) Massen bei der Einschnürung – Materialien A-D: Ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / Standardflüssigkeiten

(b) Zeiten bis zur Einschnürung – Materialien A-D: Ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / Standardflüssigkeiten

Abbildung 4.12: Der Einschnürungspunkt der Materialien A-D unter Chemikalieneinfluss

Die Standardflüssigkeiten Netzmittellösung, Salpetersäure und Essigsäure, deren Einflüsse auf Material A untersucht wurden, zeigten im Vergleich zu den Vorlagerungen mit den quellend wirkenden Medien n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) nur geringe Einflüsse. Dies zeigt sich auch bei der Betrachtung von *Abbildung 4.12* und *Abbildung 4.13*, sodass deren Einfluss als „für diesen Lastfall unkritisch“ eingestuft wurde. Durch eine Untersuchung der Materialien B-D, vorgelagert mit diesen Standardflüssigkeiten, werden keine weiteren Erkenntnisse erwartet.

Der Vergleich der Gesamtmassen an den Versagenspunkten, siehe *Abbildung 4.13(a)*, zeigt, dass die Gesamtdehnung bis zum Versagen (entspricht der Masse beim Versagen) nur durch die Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) signifikant erhöht wird. Alle anderen Vorlagerungen verändern die Gesamtdehnung nur geringfügig im Vergleich dazu.



(a) Massen beim Versagen – Materialien A-D: Ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / Standardflüssigkeiten

(b) Zeiten bis zum Versagen – Materialien A-D: Ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / Standardflüssigkeiten

Abbildung 4.13: Der Versagenspunkt der Materialien A-D unter Chemikalieneinfluss

Die Zeiten bis zum Erreichen der Versagenspunkte, siehe *Abbildung 4.13(b)*, werden durch

die Konditionierung bei 40 °C für 21 d um 33 % verlängert. Die quellende Wirkung von n-Butylacetat verkürzt hingegen die Versagenszeit, ausgehend vom Stadium ohne Vorlagerung, um 51 %. Das stärker quellend wirkende Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) sogar um 76 %. Die Standardflüssigkeiten Netzmittellösung, Salpetersäure und Essigsäure verändern die Zeit bis zum Versagen im Vergleich zu den anderen nur geringfügig. Die Versagenspunkte haben eine größere Standardabweichung als die Einschnürungspunkte, sowohl bei der Masse als auch bei der Zeit.

Der Grund für die besseren Eigenschaften durch die Konditionierung bei 40 °C für 21 d liegt in der Nachkristallisation, siehe hierzu *Abschnitt 4.2.2*. Positive Nachkristallisationseffekte infolge Alterung werden auch in [22, S. 114] in Bezug auf das Festigkeits- und Deformationsverhalten erwähnt.

Durch die Untersuchung von Rohren, die bei 80 °C getempert wurden, zeigte Krishnaswamy in [67], dass allein die Zunahme des Kristallisationsgrades um weniger als 2 % durch diesen Vorgang, nicht der einzige Grund für die Verbesserung der Versagenszeiten sein kann. Krishnaswamy schreibt, dass zusätzlich der Abbau der Eigenspannungen zum besseren Bauteilverhalten beiträgt.

Bestimmung der Quellung der Kanister

Der Widerstand der vier Werkstoffe gegen Absorption wurde mit den vorgelagerten Kanistern ermittelt, da hier im Gegensatz zur Norm DIN EN ISO 16101 [1] die Flüssigkeit nur einseitig auf den Kanister einwirkt, siehe *Abschnitt 3.3.3*. *Tabelle 4.3* zeigt, dass sowohl Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) als auch n-Butylacetat alle Werkstoffe etwa nur halb so stark anquellen lässt, wie die Messungen nach [1] gezeigt haben. Für die Auswertung wurden die Mittelwerte der Massen der leeren, trockenen Kanister verwendet.

Tabelle 4.3: Quellung der vier Materialien durch n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit), ermittelt an den Kanistern die für die Innendruckprüfung verwendet wurden

Chemikalie:	Quellung [%]:			
	A	B	C	D
n-Butylacetat	1,9	1,8	1,8	1,7
Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit)	3,9	4,2	3,6	4,0

Bei der Bestimmung der Quellung durch Wiegen der Kanister gibt es allerdings Unsicherheiten durch die größere Gesamtmasse der Kanister und der dadurch notwendigen Verwendung einer Waage mit geringerer Genauigkeit, sowie durch mögliche Tropfmengen, die in Falten des Behälters, wie sie beispielsweise durch das Formen des Griffes entstehen, vorhanden sein können. Die Ergebnisse der Prüfung nach DIN EN ISO 16101 [1] sind in *Abschnitt 4.2.2*, in *Abbildung 4.38* und *Tabelle 4.8*, beschrieben. Die jeweiligen Massenwerte sind im Anhang, in *Tabelle A.2* zu finden.

Schadensbilder

Weiterhin ist noch wichtig zu erwähnen, dass die Veränderung des Dehnungsverhaltens durch die Vorlagerung wie oben beschrieben, nicht zu einer signifikanten Veränderung des Versagensorts führt. Für den Ort des Auftretens der Dehnungsstreifen und des Versagens ist die Wanddicke entscheidend. Der Versagensort der Kanister schwankt nicht nur zwischen den verschiedenen Werkstoffen oder Standardflüssigkeiten, sondern auch innerhalb einer Prüfserie. Der Versagensort schwankt zwischen verschiedenen Kanten und auch zwischen Mitte und Etikettknoppe, siehe *Abbildung 4.14*. Die genauen Versagensstellen sind in *Tabelle A.1* im Anhang zusammengestellt.



(a) Versagen an der Mitte der vertikalen Kante



(b) Versagen an der Etikettknoppe

Abbildung 4.14: Schadensbilder bei der Innendruckprüfung – Material B ohne Vorlagerung

4.1.3 Bestimmung der mittleren Versagensfallhöhe

Mit dem Bruceton-Verfahren wurde die mittlere Versagensfallhöhe, bei der 50 % der Verpackungen versagen, mittels der geführten Fallprüfung bestimmt. Die Aufprallgeschwindigkeit wurde bei jedem Fall mittels zweier Taster gemessen und dadurch die entsprechende Freifallhöhe berechnet. Im Klimaschrank wurde eine Temperatur von -22 °C eingestellt. Die Messung der Temperatur des Füllguts (Glykol) nach dem Fall lag immer im Bereich von -20 °C bis -23 °C .

Es ist zu beachten, dass die Versuche zur Bestimmung der mittleren Versagensfallhöhe sowohl im Sommer als auch im Winter durchgeführt wurden. Die Umgebungstemperatur schwankte während der gesamten Versuchszeit zwischen ca. -20 °C und ca. $+25\text{ °C}$. Der Einfluss dieser Temperaturschwankungen auf die Prüfmuster wurde als gering eingeschätzt, da die Kanister vorher mindestens 12 h im Klimaschrank bei -22 °C konditioniert wurden. Das Füllgut Glykol kühlt während der kurzen Handhabungszeit von ca. 5 min, zwischen dem Entnehmen aus dem Klimaschrank und der Fallprüfung, das Prüfmuster von innen, sodass dieses von außen nur geringfügig erwärmt wird.

Der Temperatureinfluss führte jedoch zu unterschiedlichen Reibwerten der Linearführungen. Die Auslösehöhe zur Erreichung der notwendigen Aufprallgeschwindigkeit wurde durch regelmäßige Zwischenversuche, sowie durch den laufenden Abgleich der Geschwindigkeiten mit den vorherigen Versuchen, an die Umgebungsbedingungen angepasst. Das Höhenintervall wurde nicht verändert, da es mit 10 cm gering ist und andere Einflüsse, die nicht gesteuert werden können, wie etwa das leichte Verkippen des Führungswagens oder die von Hand aufgebraachte Schmierung, überwiegen.

Da die Füllmenge auch einen Einfluss auf das Versagen hat, siehe [113] und *Abschnitt 3.2.4*, werden alle Kanister vor der Fallprüfung gewogen. Es wurde, außer bei der ersten Prüfserie, eine Gesamtmasse der mit Glykol gefüllten 22 l Kanister von $26,025 \text{ kg} \pm 0,025 \text{ kg}$ festgelegt. Dadurch konnte eine Standardabweichung der Füllmasse von 0,15 % im Mittel von allen Versuchen erreicht werden.³ Die Form der Kanister verändert sich durch die Vorlagerung. Dies wirkt sich auch auf das Verhältnis von Füllmasse zu Füllvolumen aus. Außer bei der Vorlagerung durch Kohlenwasserstoffgemisch, bei der der Kanister sehr weich wird, wurde dies allerdings vernachlässigt. Bei der Fallprüfung mit Kohlenwasserstoffgemisch wurde eine Füllmasse von $27,525 \text{ kg} \pm 0,025 \text{ kg}$ eingestellt, die zu einem vergleichbaren Füllvolumen führt.⁴

Bestimmung der kritischen Fallposition

Bei den Vorversuchen wurden verschiedene Fallpositionen an Kanistern aus dem Werkstoff A untersucht. Da der Kanister Spiegelebenen hat, wurde die linke Seite (beim Blick von oben auf den Kanister, wenn der Verschluss nach vorn zeigt) und die Seite mit den Füllstandsmarkierungen (Rückseite) als Aufprallpositionen untersucht. An der Kante „hinten links“ ist bei Werkstoff A die Wanddicke geringer und bei der Innendruckprüfung ist das Versagen an dieser Stelle aufgetreten. Da die Untersuchungen an Kanistern mit einer möglichst ähnlichen Geometrie durchgeführt wurden, wurde auf eine erneute Ermittlung der kritischen Fallposition der Kanister aus den zu vergleichenden Werkstoffen verzichtet.

Die nachfolgend angegebenen Fallhöhen bezeichnen, wenn nicht anders angemerkt, umgerechnete Höhen, die einem freien Fall entsprechen.

- Fall auf die Ecke (hinten links unten):
 - Ohne Riss aus einer maximal erreichbaren Höhe von 7,1 m.
 - Im Gegensatz zu [6, 7] konnte bei keinem Eckfall ein Versagen erreicht werden.⁵
- Fall auf die Bodenfläche:
 - Ohne Riss aus einer Höhe von 4,5 m und 4,9 m.

³Im Vergleich zu einer Standardabweichung von 0,34 % im Mittel von allen leeren Kanistern der Fallprüfung.

⁴Eine Voruntersuchung hat ergeben, dass ein mit 24,00 kg Wasser bis zu einer bestimmten Markierung gefüllter Kanister nach der Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch eine Masse von 25,35 kg Wasser bei der gleichen Markierung hat. Dies entspricht einer Volumenvergrößerung von 5,9 % durch die Vorlagerung.

⁵Bei einem freien (ungeführten) Fall auf die Ecke wurde das Versagen erst nach dem Abrutschen von der Ecke und dem nachfolgenden Aufprall auf eine Fläche beobachtet.

- Fall auf die Rückseite:
 - Riss und Austritt von Füllgut, durch den Fall aus einer Höhe von 4,7 m und 4,9 m.
 - Der Schaden trat am Ende des Griffs auf. An dieser Stelle gibt es einen Übergang von einer Materialanhäufung zur normalen Wandung. Die Materialanhäufung ist durch die Schieber, die den Griff formen, entstanden.
- Fall auf die große Seitenfläche (links):
 - Riss und Austritt von Füllgut, durch den Fall aus einer Höhe von 4,5 m und 4,6 m.
 - Der Schaden trat an der Rückseite, an der Beschriftung zur Füllstandsanzeige, auf. Durch den Schwalldruck der Flüssigkeit beim Aufprall ist der Hohlkörper an einer Kerbe gerissen.

Der Aufprall auf die große, linke Seitenfläche des Kanisters führt zu einem schnellen Ausbreiten der Flüssigkeit in horizontaler Richtung. Es entsteht hier ein Riss an einer Kerbstelle der Kanistermantelfläche. Wenn der Kanister auf der Ecke auftrifft, kann die Energie hingegen sehr gut durch Verformung (Einfalten der Ecke) verbraucht werden, ohne dass Füllgut austritt. Der Aufprall auf den Boden des Kanisters führte ebenfalls zu keiner Beschädigung. Der Fall auf die Rückseite führt zu einem Versagen am Griff und nicht an der Kanisterwandung. Für den Werkstoffvergleich ist diese jedoch interessanter, als die durch Schieber geformte Materialanhäufung am Griff. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Fall auf die große, linke Seitenfläche als kritisch angesehen und genauer untersucht.

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen wurden ebenfalls zur Ermittlung einer geeigneten Ausgangsfallhöhe und eines Höhenintervalls verwendet. Als Ausgangsfallhöhe wurde bei allen vier Werkstoffen eine Auslösehöhe von 6,5 m verwendet. Damit ergab sich eine Aufprallgeschwindigkeit von 9,67 m/s beim ersten Fall eines Kanisters aus dem Werkstoff A; dies entspricht einem freien Fall aus einer Höhe von 4,77 m bzw. gerundet 4,8 m. Ein Höhenintervall von 0,1 m wurde als Vorgabe bei der Variation der Auslösehöhe verwendet. Bei einem größeren Höhenintervall wären durch Reibung, Verkippen oder Überrollen der Stöße der Linearführungen größere Streuungen aufgetreten.

Als Ausgangsfallhöhe für die Versuche, die nach einer Konditionierung für 21 d bei 40 °C bzw. nach der Vorlagerung mit Salpetersäure durchgeführt wurden, wurde die mittlere Versagensfallhöhe der Kanister aus dem jeweiligen Material ohne Vorlagerung verwendet.

In *Abbildung 4.15* ist der Aufprall des Kanisters in der geführten Fallprüfung dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die gewollte Ausrichtung beim Auftreffen auf dem Fundament (große linke Seitenfläche) erreicht wird.

Unterschied zwischen den Werkstoffen

In *Abbildung 4.16* ist die Auswertung der Fallprüfungen, die nach dem Treppenstufenverfahren (Bruceton-Verfahren) durchgeführt wurden, der Kanister aus Material A ohne Vorlagerung zu sehen. Die Verzögerung durch die von Hand geschmierten, kugelgelagerten Linearführungswagen und das Verkippen des Führungswagens bzw. das Fahren über

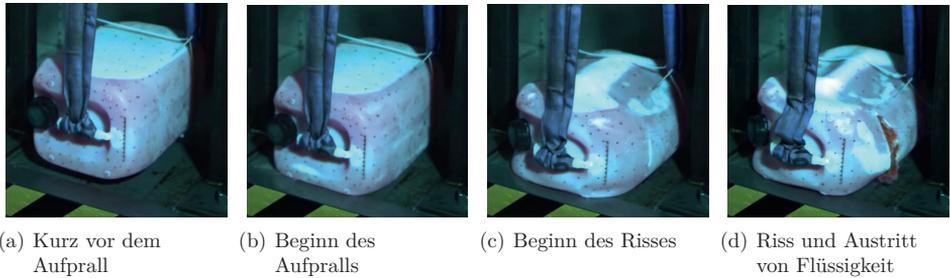


Abbildung 4.15: Highspeedaufnahmen des Aufpralls des Kanisters aus Werkstoff B bei der geführten Fallprüfung

die Stöße der Linearführungen, führten zu geringfügig unterschiedlichen Verzögerungen. Durch die hohe Anzahl an Versuchen (25) ist dies jedoch unbedeutend. Bei der Auswertung nach dem Bruceton-Verfahren werden die jeweiligen Höhen, ungeachtet der Reihenfolge des Auftretens, aufsummiert.

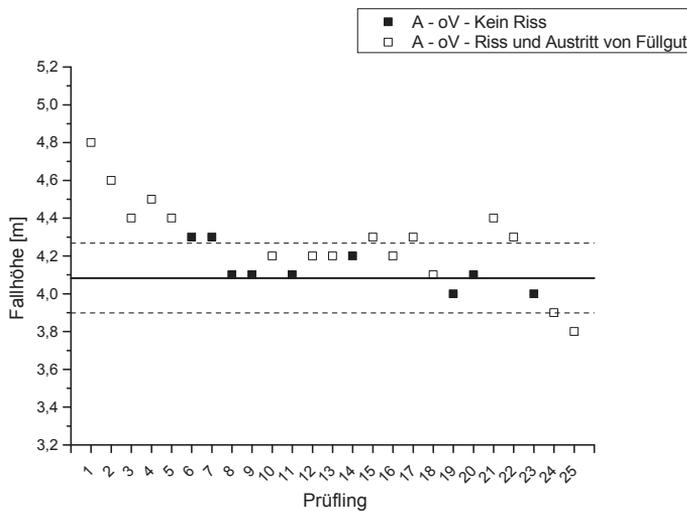


Abbildung 4.16: Bestimmung der mittleren Versagensfallhöhe mit dem Treppenstufenverfahren (Bruceton-Verfahren)

Das von Hück in [108] für eine Versuchsanzahl von 25 vorgeschlagene Verhältnis von Standardabweichung und Höhenintervall (Stufensprung $s/d = 0,9$) wurde nicht erreicht. Die Verwendung von Versuchsergebnissen „Kein Riss und Riss und Austritt von Füllgut“ sowie das abschließende Hinzufügen eines imaginären Versuchs, wird von Hück in [108], im Gegensatz zu Dixon und den Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Handbuch über Prüfungen und Kriterien [10, 109] vorgeschlagen. Hück beschreibt in [108] den Nachteil, dass bei der Auswertung nach [10, 109] nur ein Teil der Versuche verwendet wird. Um einen angemessenen Stufensprung s/d zu erreichen wurde das Höhenintervall,

wie in [108] vorgeschlagen, nachträglich vergrößert und die auf den eliminierten Höhenstufen liegenden Ereignisse „Riss und Austritt von Füllgut“ angehoben bzw. die Ereignisse „kein Riss“ abgesenkt.

Tabelle 4.4: Mittlere Versagensfallhöhe und Standardabweichung – Werkstoff A-D, ohne Vorlagerung, bestimmt nach [10] sowie nach [108]

Werkstoff:	Auswertung nach BAM Handbuch ¹ [10]:		Auswertung nach Hück – Stufensprung nachträglich von 0,1 auf 0,2 m vergrößert [108]:		
	mittlere Versagensfall- höhe:	Standard- abwei- chung:	mittlere Versagensfall- höhe:	k-Wert:	Standard- abwei- chung:
A	4,08 m	0,18 m (4,4 %)	4,09 m	1,09	0,40 m (9,77 %)
B	4,76 m	0,26 m (5,5 %)	4,63 m	1,30	0,56 m (12,09 %)
C	5,37 m	0,26 m (4,8 %)	5,05 m	1,43	0,64 m (12,66 %)
D	4,68 m	0,07 m (1,5 %)	4,53 m	0,53	0,10 m (2,21 %)

¹ BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung – Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Handbuch über Prüfungen und Kriterien

Der Vergleich der beiden Methoden zur Auswertung nach BAM – Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Handbuch über Prüfungen und Kriterien [10] und Hück [108], siehe *Tabelle 4.4*, zeigt die gleiche Rangfolge der Materialien bei der geführten Fallprüfung für die vier Werkstoffe ohne Vorlagerung. Mit Ausnahme von Material A sind die berechneten 50 % Versagensfallhöhen bei der Auswertung nach Hück geringer. Die Standardabweichung ist nach Hück höher. Da aber bei der Aufbereitung der Messdaten nach Hück durch die nachträgliche Verringerung der Stufen (Vergrößerung des Intervalls) Informationen verloren gehen, und außerdem ein imaginärer Versuch hinzugefügt wird, werden die weiteren Auswertungen ausschließlich nach den Empfehlungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Handbuch über Prüfungen und Kriterien der BAM [10] durchgeführt. Die Standardabweichung war dabei ca. 5 %, siehe *Tabelle 4.4*, dies zeigt die gute Wiederholbarkeit der Ergebnisse.

Veränderung durch die Vorlagerung

Als Standardflüssigkeiten wurden zunächst Kohlenwasserstoffgemisch und Salpetersäure geplant. Außerdem auch eine Konditionierung für 21 d bei 40 °C ohne Standardflüssigkeiten. Die Vorlagerung mit Netzmittellösung wurde nicht in Betracht gezogen, da während der Vorlagerung nur geringe Spannungen (Eigenspannungen sowie Spannungen aufgrund des hydrostatischen Drucks der Füllung) wirken und so keine signifikante Spannungsrisbildung durch die reine Vorlagerung erwartet wurde. Eine Vorlagerung mit n-Butylacetat wurde ebenfalls nicht in Betracht gezogen, da es weniger quellend wirkt als Kohlenwasserstoffgemisch.

Werkstoff A wurde zuerst mit Kohlenwasserstoffgemisch vorgelagert. Anschließend wurden Fallprüfungen durchgeführt. Selbst bei einer Fallhöhe von 6,2 m konnte kein Versagen des Kanisters beobachtet werden, das entspricht einer Steigerung der mittleren Versagensfallhöhe von mindestens 52 %. Die Standardflüssigkeit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) wird somit als unkritisch für die Fallprüfung gesehen. Die anderen Werkstoffe B-D werden nicht mit dieser Standardflüssigkeit vorgelagert und geprüft, sondern nur nach der Konditionierung bei 40 °C für 21 d sowie vorgelagert mit Salpetersäure.

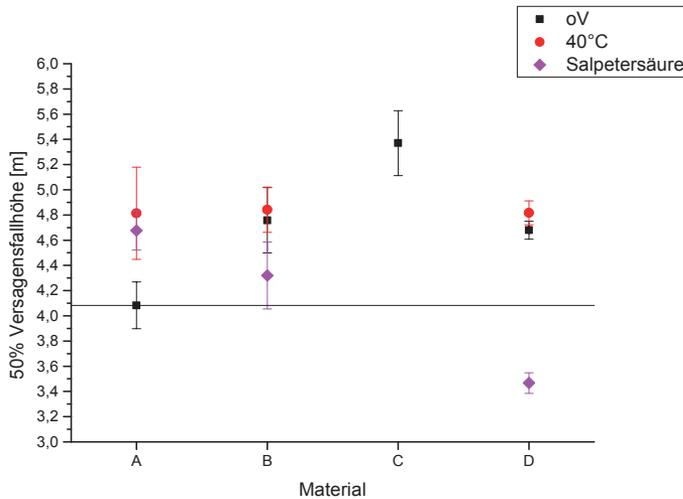


Abbildung 4.17: Veränderung der mittleren Versagensfallhöhe der Werkstoffe durch die Vorlagerungen

Die Konditionierung bei 40 °C für 21 d führt zu einer Erhöhung der mittleren Versagensfallhöhe. Die Vorlagerung mit Salpetersäure reduziert diese. Nach der Vorlagerung mit Salpetersäure ist die mittlere Versagensfallhöhe immer geringer als nach der Konditionierung bei 40 °C für 21 d, jedoch nicht immer geringer als ohne Vorlagerung. Besonders bei dem Kanister aus Material D reduziert sich die mittlere Versagensfallhöhe enorm, siehe *Abbildung 4.17*. Die durchgezogene Linie zeigt die 50 % Versagensfallhöhe des Kanisters aus Material A, die als Referenz für die zu vergleichenden Werkstoffe dient.

Bestimmung der lokalen Geschwindigkeit

Die Highspeedaufnahmen, siehe *Abbildung 4.15*, wurden durchgeführt, um die Auftreffposition zu überprüfen und die Versagensstelle lokal mittels computergestützter Punktverfolgung zu analysieren. Die Aufzeichnungsrate lag bei 4000 fps. Es wurde ein Punkt verwendet (TP01) der nahe am Riss lag und bis zum Versagen des Materials sichtbar war. Weiterhin wurde zu Vergleichszwecken ein Punkt (TP02) verfolgt, der in einer weniger

stark beanspruchten Region des Kanisters lag. Die Auslösehöhe lag bei 7,5 m. Eine Aufprallgeschwindigkeit von 10,2 m/s wurde gemessen, dies entspricht einer Freifallhöhe von 5,3 m.

Eine zu den Hauptbeanspruchungsrichtungen senkrechte oder parallele Ausrichtung der Highspeed-Kamera war nicht möglich. Zur Kalibrierung des Trackingdatensystems wurde der auf der Behälteroberseite aufgebrachte Maßstab unter Berücksichtigung des Tiefenwinkels zwischen der Beobachtungsachse der Kamera und der Ebene 02 von $-12,7^\circ$ verwendet, siehe *Abbildung 4.18*.

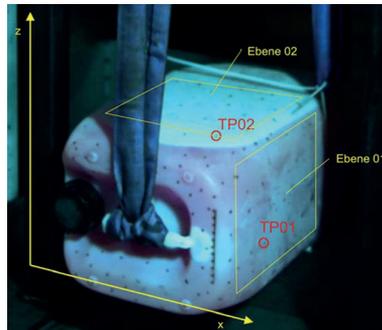


Abbildung 4.18: Koordinatensystem des Kanisters bei der Punktverfolgung

Der Aufprall erfolgt 0,01150 s nach Messbeginn. Der Riss beginnt 0,00475 s nach dem Aufprall. Die Verläufe der lokalen Geschwindigkeitskomponenten sind in *Abbildung 4.19* und die Weg- und Beschleunigungskomponenten im Anhang, in *Abbildung A.9* zu sehen, siehe Koordinatensystem (KOS) in *Abbildung 4.18*. Durch rote Kurvenabschnitte wird nacheinander „Aufprall“, „Beginn des Risses“ und „Versagen“ markiert. Kritisch für das Versagen ist die Bewegung von TP1 in x-Richtung. Die Geschwindigkeit in dieser Bewegungsrichtung schwankt im Bereich von 10 m/s. Es gibt eine Verschiebung von 31 mm, bevor der Riss beginnt. In z-Richtung verschiebt sich der Punkt um -158 mm. Die gemessenen Geschwindigkeiten werden auch als Grundlage für die Kerb-Schlagzugversuche mit der Hochgeschwindigkeits-Zugprüfmaschine verwendet.

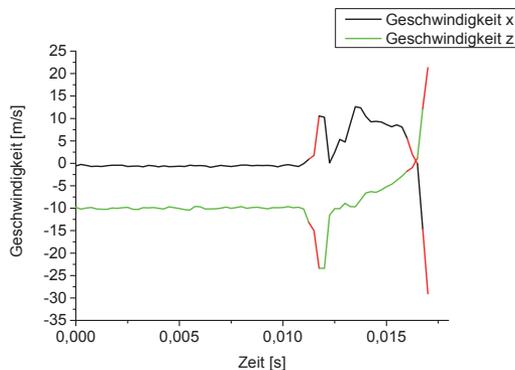


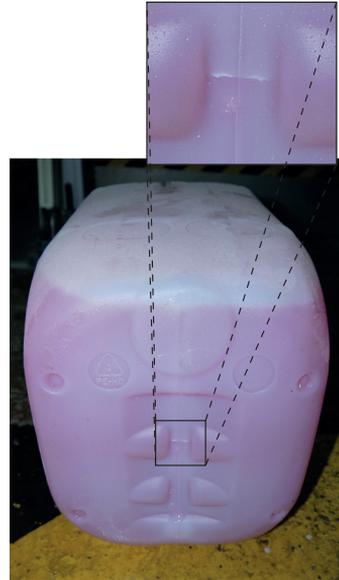
Abbildung 4.19: Geschwindigkeit-Zeit-Diagramm von TP1

Schadensbilder

Ein charakteristisches Schadensbild ist in *Abbildung 4.20* dargestellt, das die Kanister aus den Werkstoffen A-C aufwiesen. Bei den Kanistern aus Werkstoff D trat das Versagen hauptsächlich am Boden, quer zur Quetschnaht, auf.



(a) Charakteristische Bruchfläche – Kanister hergestellt aus Material B (gleiches Verhalten für Kanister aus Material A, C)



(b) Charakteristische Bruchfläche – Kanister hergestellt aus Material D

Abbildung 4.20: Charakteristische Bruchfläche eines Kanisters

Die Messstellen und die dazugehörige Wanddicke der Kanister an den bei der Fallprüfung kritischen Stellen sind in *Tabelle 4.5* zusammengefasst. Material B (rot dargestellt) hat an allen fünf Messpunkten an der Rückseite des Kanisters die geringste Wanddicke. Die 50 % Versagensfallhöhe von Material B ist aber nicht am geringsten. Die Wanddicke ist für die Fallprüfung zwar wichtig, jedoch nicht so entscheidend wie bei der Innendruckprüfung. Die Pfeile bei den einzelnen Messwerten in *Tabelle 4.5* zeigen wie die Wanddicke der fünf Messpunkt innerhalb eines Materials variiert. Messpunkt 5 hat immer die dickste Wandung (grüner Pfeil). Dort trat nie ein Versagen auf. Die einzelnen Versagensstellen je Vorlagerung und Material bei der Fallprüfung sind im Anhang, in *Tabelle A.3* zu finden.

Analyse der Quetschnaht als Einflussquelle

Da das Versagen beim Kanister aus Material D fast immer an der Quetschnaht am Boden aufgetreten ist, jedoch bei keinem der anderen Werkstoffe, wurde die Quetschnaht der

Tabelle 4.5: Punkte der Wanddickenauswertung bei der Fallprüfung – Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils fünf Kanistern

	1	2	3	4	5
A	↓ 1,69 mm	→ 2,03 mm	↑ 2,17 mm	→ 1,96 mm	↑ 2,23 mm
A Stdabw.	0,02 mm	0,04 mm	0,08 mm	0,08 mm	0,06 mm
B	↓ 1,67 mm	→ 1,93 mm	↑ 2,04 mm	→ 1,95 mm	↑ 2,20 mm
B Stdabw.	0,01 mm	0,06 mm	0,02 mm	0,02 mm	0,01 mm
C	↓ 1,88 mm	→ 2,09 mm	↑ 2,19 mm	↓ 1,98 mm	↑ 2,25 mm
C Stdabw.	0,02 mm	0,06 mm	0,02 mm	0,01 mm	0,01 mm
D	→ 2,14 mm	↑ 2,39 mm	↓ 2,10 mm	↓ 1,98 mm	↑ 2,42 mm
D Stdabw.	0,03 mm	0,10 mm	0,04 mm	0,03 mm	0,01 mm



vier Werkstoffe miteinander verglichen. Dabei wurde sie an je einem Kanister aus den vier Werkstoffen vermessen. Der Verlauf der Quetschnaht zeigt, dass die Kanister aus Material A und B sowie aus Material C und D jeweils ähnlich sind, siehe *Abbildung 4.21*. Die Quetschnaht des Kanisters aus Material D ist dabei am dünnsten.

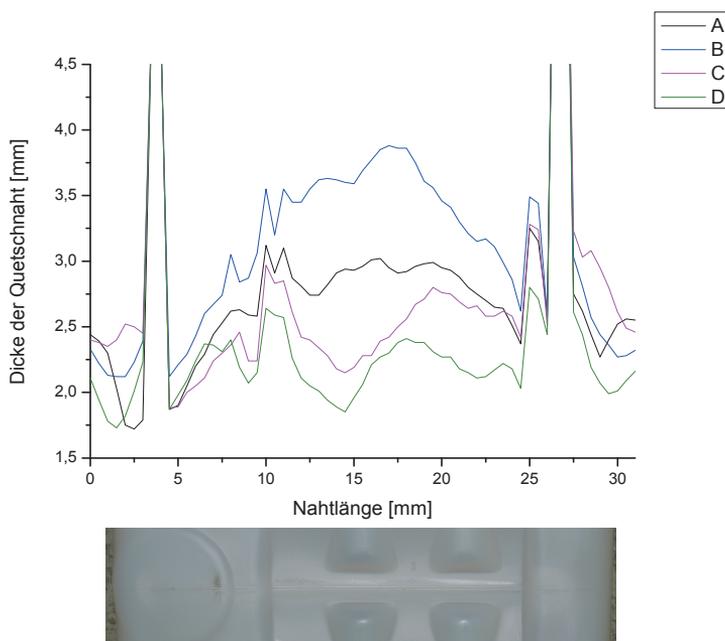
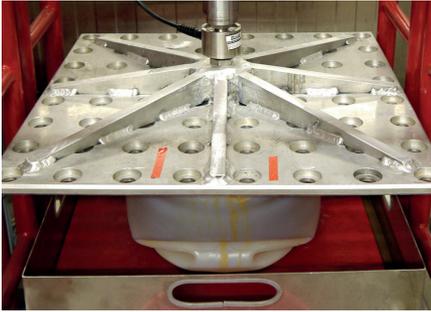


Abbildung 4.21: Dicke der Quetschnaht der vier Werkstoffe, aufgetragen über die Länge der Naht

Die einzigen Parameter, die in [4, S. 308] und [27, S. 558] zur Fehlerbehebung bei einer schlechten Bodenschweißnaht genannt werden und direkt den Werkstoff betreffen sind die Rohstofftemperatur und der Schwellfaktor. Da das Temperaturprofil nicht verändert bzw. angepasst wurde, könnte dies der Grund sein, warum die Schweißnaht des Kanisters aus Material D schlechter ist.

4.1.4 Stapeldruckprüfung

Stapeldruckprüfungen wurden an Kanistern aus Material A und C durchgeführt. *Abbildung 4.22* zeigt die Stapeldruckprüfung von Kanistern aus Material A mit Netzmittellösung und Salpetersäure. Für Netzmittellösung errechnet sich eine Stapellast von 187 kg und für Salpetersäure 217 kg, nach *Gleichung 3.17*, *Abschnitt 3.2.5*.



(a) Kanister gefüllt mit Netzmittellösung



(b) Kanister gefüllt mit Salpetersäure

Abbildung 4.22: Kanister nach der Stapeldruckprüfung

In Voruntersuchungen zur Durchführbarkeit einer Versuchsanzahl, die statistisch abgesicherte Ergebnisse liefert, wurden verschiedene erhöhte Lasten geprüft. Während die Versuche liefen wurde die Last teilweise auch erhöht, da sich nach den entsprechenden Zeiten ein Versagen noch nicht abzeichnete.

Zunächst wurde die Stapeldruckprüfung an Kanistern aus Material A, gefüllt mit Netzmittellösung, durchgeführt. Wie in *Tabelle 4.6* beschrieben wurde die Prüflast schrittweise erhöht, um das Versagen in den Voruntersuchungen zu beschleunigen. Das Versagen trat allerdings lediglich durch Eindringen des Verschlusses durch einen Riss direkt unterhalb ein. Bei den weiteren Versuchen wurde zwischen die flache Platte eine mit glasfaserverstärktem Epoxidharz ausgegossene Kanisterunterseite zur besseren Lasteinleitung verwendet. Allerdings trat auch bei den darauffolgenden Versuchen erst nach relativ langer Zeit ein Riss unterhalb des Verschlusses auf, siehe *Tabelle 4.6*.

Eine Stapeldruckprüfung eines Kanisters aus Material A, vorgelagert mit n-Butylacetat, gefüllt mit 2 % n-Butylacetat gesättigter Netzmittellösung, wurde ebenfalls durchgeführt. Einerseits kann diese Prüfungskonfiguration als besonders kritisch angesehen werden, da die spannungsrissauslösende Flüssigkeit auf ein bereits gequollenes Material wirkt. Andererseits ist der Kanister aus dem gequollenen Material weniger steif und kann so Spannungsspitzen besser abbauen. Da aber auch hier in einem angemessenen Versuchszeitraum kein Schaden nachgewiesen werden konnte, wurden hierzu keine weiteren Untersuchungen durchgeführt, siehe *Tabelle 4.6*.

Da das Material C beim FNCT die geringste Beständigkeit gegen Spannungsrissbildung der vier untersuchten Materialien hat, siehe *Abschnitt 4.2.1* wurde ein Kanister aus diesem Material, gefüllt mit Netzmittellösung ebenfalls untersucht. Auch hier wurde kein Versagen in Form eines charakteristischer Mantel- oder Bodenriss, wie in [6, S. 84 ff.] beschrieben, beobachtet.

Bei allen drei Kanistern aus Material A, gefüllt mit Salpetersäure, und einer Last von 4000 N, trat das Füllgut aus einem kleinen Riss unterhalb des Deckels aus. Dieser Schaden ist besonders begünstigt durch die erhöhte Last, die eine Spannungsspitze durch das tiefe Eindringen des Deckels auslöst, siehe hierzu auch *Abbildung 4.23*. Dieser Schaden ist geometriebedingt ein Teil des Systems Verpackung-Dichtung-Verschluss.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der Voruntersuchung zur Stapeldruckprüfung

Werkstoff:	Standardflüssigkeit:	Gesamtdauer:	1. Laststufe:		2. Laststufe:		3. Laststufe:	
			Dauer:	Last:	Dauer:	Last:	Dauer:	Last:
A	N	27 d	27 d	4 kN	–	–	–	–
A ¹	N	69 d	69 d	4 kN	1 h	6 kN	–	–
A ¹	N	28 d	28 d	5 kN	–	–	–	–
A ^{1, 2}	N + BA	97 d	10 d	4 kN	65 d	5 kN	22 d	6 kN
C ¹	N	40 d	38 d	5 kN	2 d	6 kN	–	–
A	S	77 d	77 d	4 kN	–	–	–	–
A	S	38 d	38 d	4 kN	–	–	–	–
A	S	31 d	31 d	4 kN	–	–	–	–

¹ Verwendung der mit glasfaserverstärktem Epoxidharz ausgegossenen Kanisterunterseite ($m = 833,8 \text{ g}$)

² Abbruch des Versuchs wegen zu langer Zeitdauer

Die erste Voraussetzung für die Spannungsrissbildung ist das Entstehen eines Risses. Die glatte Innenfläche bietet kaum Angriffsmöglichkeiten. Weiterhin ist anzumerken, dass alle vier Materialien hauptsächlich zur Herstellung von IBCs verwendet werden. Auch Kraftstoffbehälter für Fahrzeuge oder Heizöltanks werden daraus hergestellt. Ihre Spannungsrissbeständigkeit ist sehr hoch. Die Herstellung von Kanistern ist dennoch möglich. Diese vier Werkstoffe wurden hier dennoch als Verpackungsmaterial verwendet, da die Materialien B, C und D, ausgehend von Material A, den Toleranzbereich der BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] abdecken, siehe *Abschnitt 1.3.2*.

Ein Problem der Stapeldruckprüfung ist, dass die Beschleunigung des Versagens durch eine Vergrößerung der Last nicht zwangsläufig zum selben Ergebnis führt. Die theoretischen Überlegungen bzgl. der Spannungsrissbildung aus *Abschnitt 2.3.3* besagen, dass bei geringen Spannungen der Einfluss der Chemikalie überwiegt und bei hohen Spannungen die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe für das Versagen entscheidend sind. Wenn also die Prüflast erhöht wird, werden eher die mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe verglichen als der Einfluss der spannungsrissauslösenden Standardflüssigkeit. Die jeweilige Kombination der Einflüsse: Chemikalie + mechanische Spannungen treten nur bei dieser definierten Last auf. Die Lasten „2“ und „3“ in *Abbildung 4.23* entsprechen den Stapellasten von Netzmittellösung und Salpetersäure wie weiter oben in *Abschnitt 4.1.4* beschrieben. Eine starke Lasterhöhung (Bild 4 in *Abbildung 4.23* wie diese auch teilweise in *Tabelle 4.6* beschrieben ist) führt zu anderen, deutlich höheren Spannungen und demnach auch zu einem veränderten Spannungsriss- bzw. Versagensverhalten.

Höhere Prüftemperaturen verändern das Polymergefüge und damit auch das Alterungsverhalten [48].

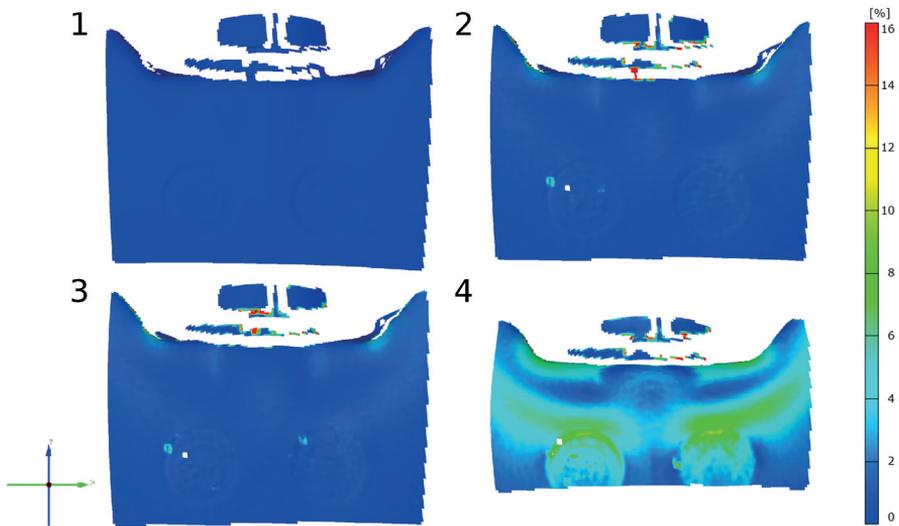


Abbildung 4.23: Unterschiedliche Verformungen des Deckelbereiches bei der Stapeldruckprüfung, bestimmt mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren – Kanister unbelastet (1) und Kanister belastet mit ca. 1,8 kN (2), 2,1 kN (3) und 6,0 kN (4), bei 23 °C Umgebungstemperatur

Vorversuche führten zu dem Schluss, dass für die Überprüfung der Übertragbarkeit von Kennwerten Langzeituntersuchungen notwendig sind. Eine Beschleunigung der Vorgänge bei der Spannungsrissauslösung durch Temperatur- oder Lasterhöhung ist nicht zielführend.

Schadensbilder

Bei keinem der untersuchten Materialien wurde ein Versagen in Form eines Mantel- oder Bodenrisses, wie als charakteristisches Versagen bei der Stapeldruckprüfung in [6, S. 84 ff.] beschrieben, beobachtet. Das Füllgut trat durch einen Riss, der durch Eindrücken des Verschlusses entstand, aus. Das Versagen entstand durch das Zusammenwirken der Komponenten im System: Verpackung-Dichtung-Verschluss.

Abbildung 4.24 entstand 162 d nach Ende des Versuchs aufgrund eines Lecks und damit insgesamt 202 d nach Versuchsbeginn. Nachdem das Leck auftrat wurde die Last entfernt, es wirkte für die restliche Zeit keine äußerer Last, sondern lediglich die Spannungen durch die bleibende Verformung bzw. Falten (siehe oben rechts im Bild). Die Spannungsrissbildung ist also die charakteristische Schädigung für das Versagen bei der Stapeldruckprüfung.



Abbildung 4.24: Spannungsriß bei der Stapeldruckprüfung, Kanister aus Material C, 202 d nach Versuchsbeginn

4.2 Ergebnisse und Diskussion der Probenuntersuchungen

Für den Vergleich von HDPE als Werkstoff für Gefahrgutverpackungen und Großpackmittel (IBC) wurden zusätzlich zu den Verpackungsuntersuchungen die in *Abschnitt 3.2.1* beschriebenen Werkstoffuntersuchungen durchgeführt.

Es wurden sowohl aus dem Kanister entnommene Proben, als auch solche, die aus gepressten Platten herausgearbeitet wurden, untersucht. Das Granulat für beide Produkte stammte dabei aus derselben Charge. Dass die Granulatkörner durch das Verpressen gut verbunden wurden, zeigten Zugversuche von Probekörpern aus der dicksten verwendeten Platte (6 mm). Die Proben schnürten ein und verstreckten sich stark, siehe *Abbildung A.10* im Anhang.

4.2.1 Mechanische Probenuntersuchungen

Zunächst werden mechanische Probenuntersuchungen beschrieben. Es sollen damit Kennwerte für die numerischen Untersuchungen (siehe *Kapitel 5*) ermittelt und Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Verpackungen (siehe *Kapitel 6*) gezogen werden.

Messung des E-Moduls

Bei der Messung des E-Moduls wird, wie in *Abbildung 4.25* zu sehen ist, zwischen Proben, die aus gepressten Platten und aus Kanistern entnommen wurden, unterschieden. Die E-Moduli der Proben aus den gepressten Platten waren dabei immer höher als die der Proben aus den Kanistern. Dieser Unterschied war bei allen vier Werkstoffen in der gleichen Größenordnung. Der Unterschied zwischen den Vier Werkstoffen stimmt gut mit dem Kristallisationsgrad, siehe *Abbildung 4.36*, überein.

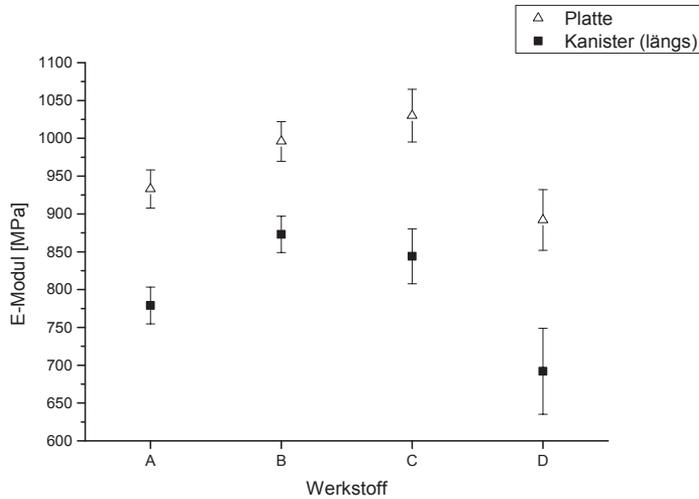


Abbildung 4.25: E-Modul von Werkstoff A-D: ohne Vorlagerung; Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten

Die E-Moduli der Werkstoffe A und B wurden sowohl nach der Konditionierung für 21 d bei 40 °C ohne Chemikalien als auch nach der 21-tägigen Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch und n-Butylacetat bestimmt. Die untersuchten Proben wurden längs und quer zur Extrusionsrichtung aus den Kanisterseitenwänden entnommen. Weitere Entnahmewinkel wurden aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Proben längs und quer zur Extrusionsrichtung nicht untersucht. Da nicht erwartet wird, dass die Untersuchung der Werkstoffe C und D diesbezüglich weitere Erkenntnisse bringt, wurde dies nicht in Erwägung gezogen.

In *Abbildung 4.26* ist zu erkennen, dass die E-Moduli von Platte A und B abnehmen, je stärker die Quellung ist. Durch die Verarbeitungsform (Pressen oder Extrusionsblasformen) änderte sich der Wert des E-Moduls, die Abnahme durch die Quellung ist jedoch in der gleichen Größenordnung [34]. Sämtliche E-Modul-Messwerte sind im Anhang, in *Tabelle A.5* zusammengefasst. Der Grund für den Rückgang des E-Moduls der Platte durch die Lagerung bei 40 °C für 21 d liegt wahrscheinlich in dem Abbau von Eigenspannungen während dieser Zeit.

Zugversuch

Beim Zugversuch wurde die Streckgrenze untersucht. Das anschließende Einschnüren und Auslängen bis zu einer nominellen Dehnung von mehreren 100 % wurde nicht betrachtet. In *Abbildung 4.27* sind die Kurven von Material A-D, gemessen an gepressten Platten und an Kanisterausschnitten, dargestellt. Die exakten Werte sind im Anhang, in *Tabelle A.6* sowie in *Abbildung A.11* zusammengestellt. Es ist zu erkennen, dass die Streckspannung und -dehnung bei den Proben aus den gepressten Platten höher ist als bei den Proben aus der Kanisterseitenwand. Die Rangfolge der Werkstoffe ist unabhängig von der

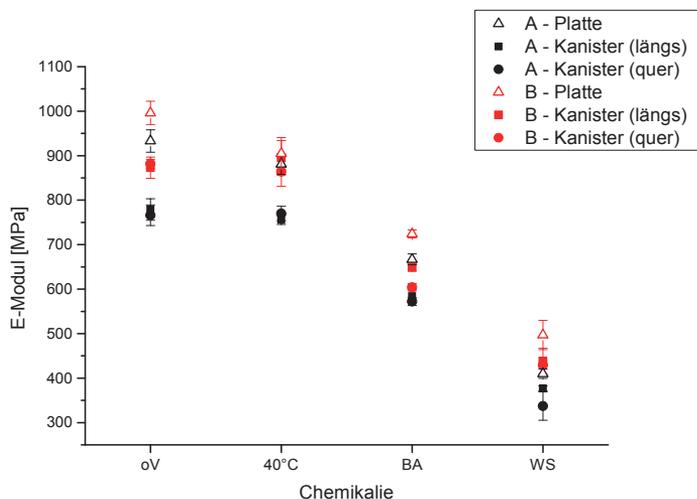


Abbildung 4.26: E-Modul von Werkstoff A und B: ohne Vorlagerung / 40 °C / n-Butylacetat (BA) / Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS); Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten

Verarbeitung. Die geringen Unterschiede zwischen Material A und D liegen an den sehr ähnlichen Dichten. Material B hat sowohl bei den Proben aus den Platten als auch aus den Kanistern die höchste Streckspannung. Der Zusammenhang mit der Dichte und damit mit dem Kristallisationsgrad ist beim Vergleich von *Abbildung 4.36* und *Abbildung A.11* deutlich zu erkennen. Eine höhere Dichte (Kristallisationsgrad) führt zu einer höheren Streckspannung. Innerhalb der Prüferien Platte / Kanister führt eine höhere Dichte zu einer geringeren Streckdehnung. Der Vergleich von Platte und Kanister zeigt aber, dass sich die Platten bis zur Streckgrenze stärker dehnen.

Neben dem Kurzzeitverhalten wurde auch das Langzeitverhalten unter Zugbeanspruchung untersucht. Hierzu wurden Zeitstand-Zugversuche durchgeführt.

Zeitstand-Zugversuch – Kriechversuch

Der Kriechversuch zeigte, dass sich die Proben, die aus den Kanisterseitenwänden entnommen wurden, schneller dehnen als die Proben, die aus den gepressten Platten entnommen wurden. Die Einschnürung geschieht bei den Proben aus den Kanisterseitenwänden ebenfalls zu einem früheren Zeitpunkt. Die Konditionierung für 21 d bei 40 °C erhöhte die Einschnürungszeit bei den Proben aus den Kanisterseitenwänden, wohingegen die Konditionierung für die Proben aus den gepressten Platten keinen Einfluss hatte. Die Temperung der Platten für 3 h bei 100 °C hat die verbessernden Effekte durch Nachkristallisation und Abbau von Eigenspannungen schon vorweggenommen. Die Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS) erhöhte die Kriechgeschwindigkeit enorm und verkürzte die Zeit, bis die Einschnürung beginnt, siehe *Abbildung 4.28* und [34].

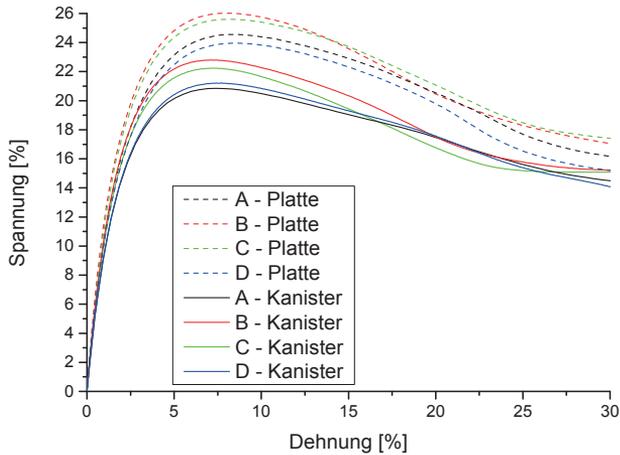


Abbildung 4.27: Streckspannung von Werkstoff A-D; Proben aus Kanistern (längs) und aus gepressten Platten

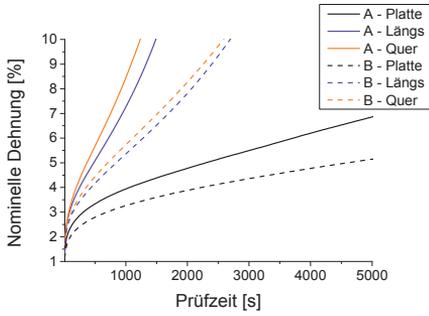
Die Kriechneigung eines teilkristallinen Polymers hängt mit der Dichte und damit auch mit dem Kristallisationsgrad zusammen. Dies wird beim Vergleich von *Abbildung 4.36* und *Tabelle 4.7* deutlich.

Tabelle 4.7: Zeit bis zur nominellen Dehnung von 10 % (Kriechversuch mit 14 MPa)

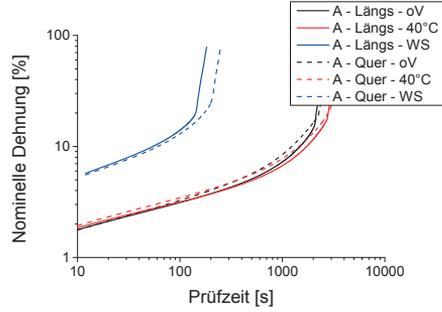
Werkstoff:	Zeit – Platte [s]:	Zeit – Kanister (längs) [s]:	Zeit – Kanister (quer) [s]:
A	9187	1653	1243
A – Stdabw.	1613	418	107
B	16874	2627	2487
B – Stdabw.	1614	315	183
C	14741	1605	–
C – Stdabw.	1206	361	–
D	8732	1199	–
D – Stdabw.	1044	177	–

Die Proben quer zur Extrusionsrichtung dehnen sich schneller als die längs zur Extrusionsrichtung, siehe *Abbildung 4.28(a)*, *Abbildung 4.28(b)* und *Tabelle 4.7*. Im Vergleich zum Unterschied Platte / Kanister bzw. ohne Vorlagerung / vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch sowie auch beim Vergleich zwischen den Materialien wurde dieser Unterschied als gering eingeschätzt und die Simulation, siehe *Kapitel 5*, mit der Annahme eines isotropen Körpers durchgeführt.

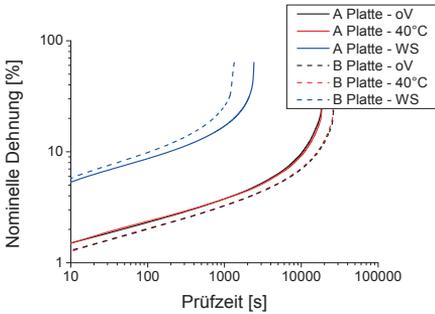
Als Kennwert für den Vergleich mit der Innendruckprüfung wurde die Zeit bis zu einer nominellen Dehnung von 10 % verwendet. Sie ist in *Tabelle 4.7* aufgeführt.



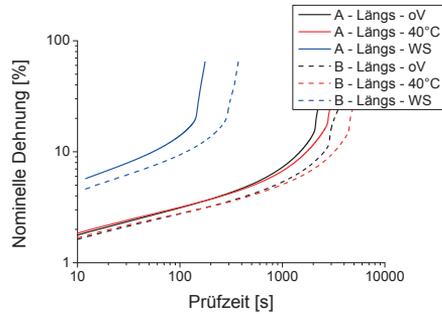
(a) Material A und B im Zeitstandversuch, Verarbeitet mit Pressformen (Platte) und Extrusionsblasformen (Kanister – längs und quer zur Extrusionsrichtung)



(b) Material A – Proben aus der Seitenwand des Kanisters längs und quer zur Extrusionsrichtung entnommen



(c) Pressgeformte Proben vor und nach der Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten



(d) Proben ausgeschnitten aus der Kanisterseitenwand vor und nach der Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten

Abbildung 4.28: Zeitstand-Zugversuch – Vergleich verschiedener Konfigurationen

Außerdem wurden Zeitstand-Zugversuche bei verschiedenen Spannungen durchgeführt, um sie für die Anpassung des Materialmodells bei der numerischen Untersuchung verwenden zu können, siehe *Abbildung A.13*, *Abbildung A.14* und *Abbildung A.15* im Anhang.

Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit

Für die Messung der Kerbschlagzähigkeit wurde ein Pendelschlagwerk mit halbautomatischer Temperier- und Zufuhreinheit verwendet. Die Ergebnisse der Kerbschlagbiegeprüfung sind in *Abbildung 4.29* dargestellt sowie detailliert *Tabelle A.7* im Anhang zu entnehmen. Es ist nicht vorgeschrieben, dass die Platten vor der Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit getempert werden müssen. Allgemein bekannt ist, dass sich durch Tempern die Kerbschlagzähigkeit erhöht. Es ist allerdings nicht bekannt, ob dies bei allen hier verwendeten Werkstoffen im gleichen Ausmaß geschieht. Bei den Werkstoffen A und B erhöhen sich die Kerbschlagzähigkeiten in ähnlichem Ausmaß. Werkstoff C hingegen hat auch im ungetemperten Zustand eine hohe Kerbschlagzähigkeit, die in geringerem

Maße gesteigert wird. Das Tempern hat auf Werkstoff *D* hingegen annähernd keinen Einfluss. Die Kerbschlagzähigkeit ist beide Male sehr ähnlich. Der Wert des Ausgangswerkstoffes A ist in *Abbildung 4.29* jeweils mit einer durchgezogenen Linie dargestellt und die laut BAM-GGR 003 [2] und DIN EN 15507 [3] zulässige Toleranz von 10 % gestrichelt.

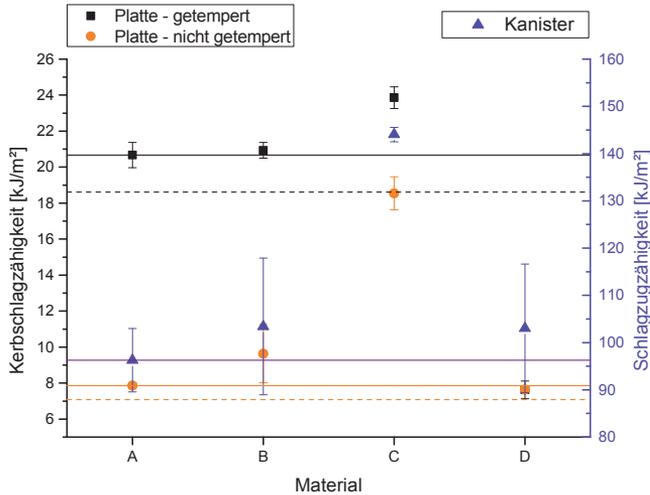


Abbildung 4.29: Kerbschlagzähigkeit von Proben aus getemperten und nicht getemperten Platten sowie Kerbschlagzugzähigkeit von Proben aus Kanisterseitenwänden – Material A-D

Um zu überprüfen, wie groß neben dem Tempern der Einfluss des Verarbeitungsverfahrens auf die Zähigkeit bei schlagartig auftretender Belastung ist, wurden auch Kanister untersucht. Aus diesen können aber keine Kerbschlagbiegeproben entnommen werden. Die Untersuchung von verschiedenen veränderten Probengeometrien, siehe *Abschnitt 3.3.2*, aus dem Kanister aus Werkstoff A ergab, dass keine der Proben spröde brechen und deshalb für die Kerbschlagbiegeprüfung nicht ausgewertet werden können. Aus diesem Grund wurden Kerbschlagzugzähigkeitsversuche durchgeführt.

Bestimmung der Kerbschlagzugzähigkeit

Die Ergebnisse der Schlagzugzähigkeitsprüfung von gekerbten Prüfkörpern sind ebenfalls in *Abbildung 4.29* dargestellt, sowie in *Tabelle A.9* im Anhang zusammengefasst. Sie zeigen die gleiche Rangfolge der Materialien wie bei der Kerbschlagbiegeprüfung. Der Zusammenhang ist annähernd linear, obwohl die Prüfkörper für die Kerbschlagbiegeprüfung aus gepressten Platten und die Prüfkörper für die Kerbschlagzugprüfung aus den Seitenwänden der extrusionsgeblasenen Kanister entnommen wurden. Bei Betrachtung des Risses der Schlagzugprüfung und des Risses der Fallprüfung ist zu erkennen, dass der Versagensmechanismus derselbe ist. Die zahnartige Oberfläche (*Abbildung 4.30(a)* und *Abbildung 4.30(b)*) zeigt viele kleine eingeschnürte Bereiche. Die weißen

Punkte in *Abbildung 4.30(a)*, die noch in etwa die Form der unbelasteten Probe zeigen, sind Eiskristalle, die sich durch das Abkühlen auf der Probenoberfläche gebildet haben.

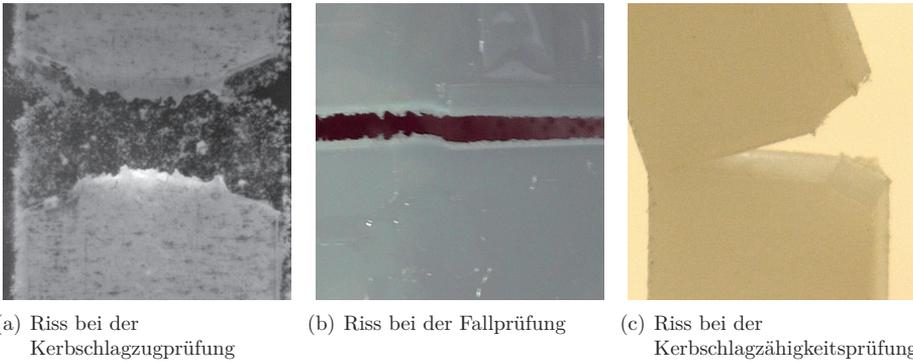


Abbildung 4.30: Risse bei der Kerbschlagzugprüfung (a), bei der Fallprüfung (b) und bei der Kerbschlagbiegeprüfung (c) – Material B

Bestimmung der Spannungsrissempfindlichkeit (FNCT)

Der FNCT wurde, wie in *Abschnitt 3.3.2* beschrieben, durchgeführt. Mittels linearer Regression wurde die Versagensdauer bei 9 MPa ermittelt. In *Abbildung 4.31* bzw. in *Tabelle A.10* im Anhang sind die Ergebnisse der Messungen der Spannungsrissempfindlichkeit zusammengestellt.

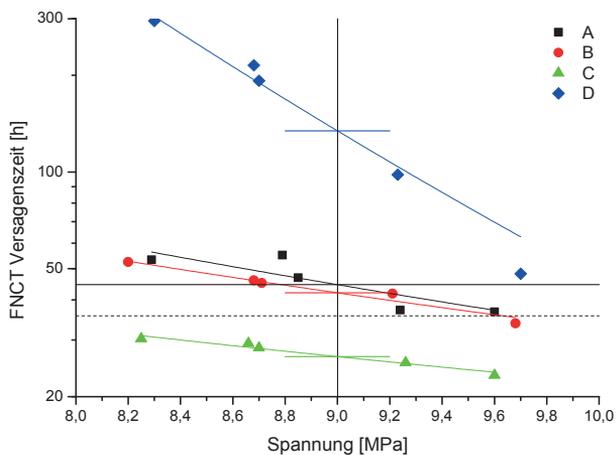


Abbildung 4.31: Bestimmung der Spannungsrissempfindlichkeit

Die Ordinate des Diagramms in *Abbildung 4.31* ist logarithmisch aufgetragen. Die Spannungsrissempfindlichkeit von Material D ist deutlich geringer (höhere Versagenszeit beim FNCT) als die der Materialien A-C. Wird der Ausgangswerkstoff A betrachtet (durchgezogene, horizontale, schwarze Linie), liegt Werkstoff B noch in der nach BAM-GGR 003 [2] und DIN EN 15507 [3] gültigen Toleranz (gestrichelte Linie) für eine vergleichende Werkstoffprüfung, Werkstoff C allerdings nicht.

4.2.2 Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung

Neben den mechanischen Eigenschaften gibt es eine Vielzahl an weiteren Möglichkeiten die Eigenschaften von HDPE zu charakterisieren. In der BAM-GGR 003 [2] und der DIN EN 15507 [3] sind die Dichte, die Schmelze-Massefließrate und die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau als nicht-mechanische-Kennwerte festgelegt. Kerbschlagzähigkeit und FNCT sind die einzigen mechanischen Kennwerte, die erwähnt werden.

Dichte

Die Ergebnisse der Dichtebestimmung der vier Werkstoffe bei 23 °C mittels Auftriebsverfahren ist in *Abbildung 4.32*, sowie in *Tabelle A.12* im Anhang, dargestellt. Die Dichte des Ausgangswerkstoffs A, ermittelt an Ausschnitten aus einer gepressten, getemperten Platte, ist im Diagramm mit einer durchgezogenen Linie dargestellt. Die Toleranz von $-0,002 \text{ g/cm}^3$, die nach BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] für eine vergleichende Werkstoffprüfung herangezogen wird, ist mit einer gestrichelten Linie dargestellt. Um unterschiedliche Presseinflüsse auszuschließen wurde für die Dichtemessung je Werkstoff eine Platte verwendet. Eine Hälfte wurde getempert und die andere Hälfte wurde nicht getempert. Da die Abkühlung und Haltezeit entscheidend ist, kann schon eine geringe Abweichung zu Unterschieden führen.

Bei den Dichten der getemperten, gepressten Platten gilt: $\rho_A < \rho_D < \rho_C < \rho_B$. Diese Reihenfolge der Dichten der Werkstoffe ändert sich nicht durch Veränderung der Verarbeitungsform oder durch die Konditionierung bei erhöhter Temperatur, jedoch deren Größe. Material A hat beispielsweise eine Dichte⁶ von $\rho_{AK-oV} = 0,9390 \text{ kg/cm}^3$, wenn die Probe aus dem Kanister ohne Vorlagerung entnommen wurde. Durch die Konditionierung für 21 d bei 40 °C erhöht sich die Dichte auf $\rho_{AK-40^\circ C} = 0,9419 \text{ kg/cm}^3$. Weiterhin ist festzustellen, dass der Ausschnitt aus der gepressten Platte eine Dichte von $\rho_{AP-NT} = 0,9459 \text{ kg/cm}^3$ hat. Wird diese Platte getempert, erhöht sich die Dichte von Material A auf $\rho_{AP-T} = 0,9477 \text{ kg/cm}^3$. Diese Veränderungen deuten jeweils auf eine Nachkristallisation hin. Diese These wird im Unterabschnitt „Bestimmung des Kristallisationsgrades“ genauer betrachtet.

Schmelze-Massefließrate (MFR)

Die Schmelze-Massefließrate MFR wird bei 190 °C mit einer Last von 21,6 kg, wie in DIN EN ISO 1133 [17] beschrieben, angegeben. Als Probenmaterial werden die Granula-

⁶Die Abkürzungen in den Indices bedeuten: A-D=Werkstoffe A-D, K=Kanister, oV=ohne Vorlagerung, 40°C=Bei 40 °C für 21 d konditioniert, P=Platte, T=Getempert, NT=Nicht Getempert

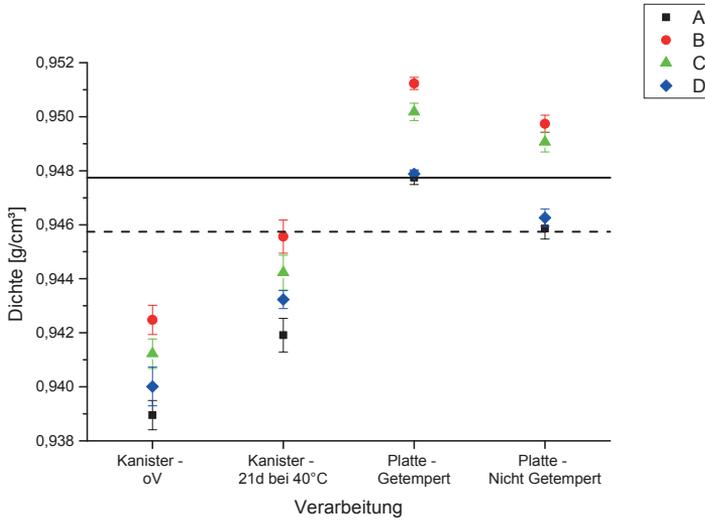


Abbildung 4.32: Dichte der Werkstoffe

te im Anlieferungszustand, gepresste Platten sowie Proben, die aus den Kanistern entnommen wurden, verwendet. Diese Ergebnisse sind in *Abbildung 4.33* dargestellt bzw. *Tabelle A.13* im Anhang zu entnehmen.

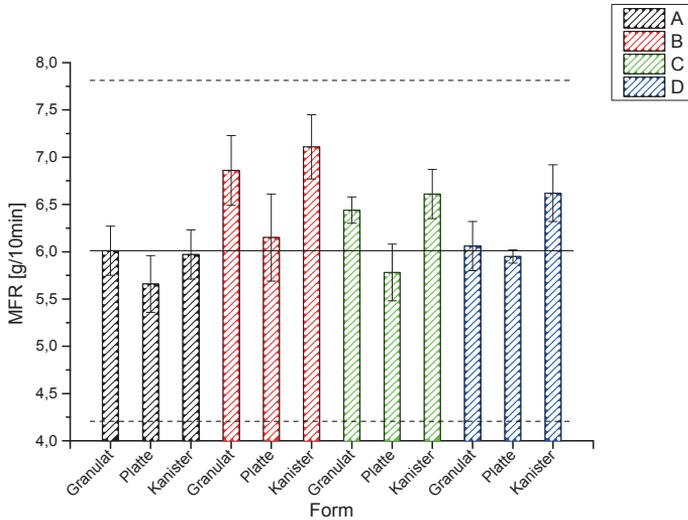


Abbildung 4.33: Schmelze-Massefließrate (MFR) der Werkstoffe

Der Wert des Ausgangswerkstoffs A (Granulat) ist in *Abbildung 4.33* mit einer durchgezogenen Linie hervorgehoben und die nach BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] geltenden Toleranzen von $\pm 30\%$ sind gestrichelt dargestellt. Alle gemessenen Werte liegen innerhalb dieses Bereiches. Es ist zu erkennen, dass diese Toleranz einen großen Bereich

abdeckt. Dieser Toleranzbereich wäre bei einem höheren MFR-Wert des Ausgangswerkstoffes ebenfalls größer.

Empfindlichkeit gegen molekularen Abbau (Ox)

Für die Bestimmung der Empfindlichkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) wird das Verfahren C1, siehe [1], Messung der Schmelze-Massefließrate (MFR) nach DIN EN ISO 1133 [17] vor und nach der Lagerung der Proben in 55 %iger Salpetersäure bei 40 °C angewendet. Die Abschlagsdauer bei der Untersuchung musste im Laufe der Vorlagerung reduziert werden, da sonst die Strangabschnitte zu lang geworden wären. Die Ergebnisse sind *Abbildung 4.34* bzw. *Tabelle A.14* im Anhang angegeben.

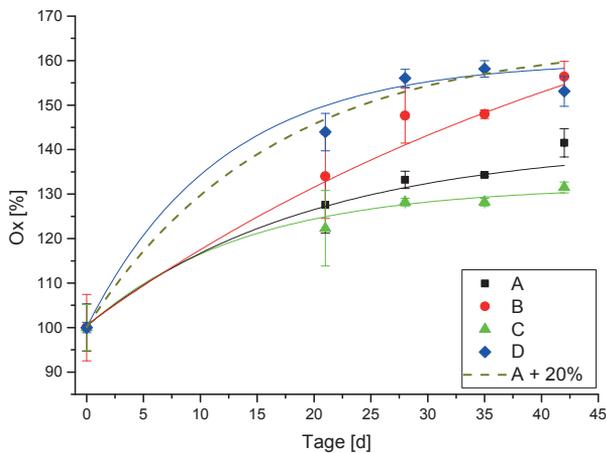


Abbildung 4.34: Empfindlichkeit gegen oxidativen Abbau (Ox)

Die Dauer der Vorlagerung in Tagen ist auf der Abszissenachse und die Schmelze-Massefließrate auf der Ordinatenachse in % aufgetragen, wobei der Ausgangswert des jeweiligen Werkstoffes 100 % entspricht. Die Grafik zeigt, wie der MFR-Wert durch die Vorlagerung mit Salpetersäure in der untersuchten Zeitspanne von 42 d ansteigt. Eine Toleranz von +20 % im Vergleich zum Ausgangsmaterial A, wie sie laut BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] für einen vergleichbaren Werkstoff gilt, ist gestrichelt eingetragen. Werkstoff B und C lassen sich demnach mit dem Ausgangswerkstoff A vergleichen, wohingegen der Werkstoff D an der Grenze dieser Toleranz liegt. Der Abfall beim molekularen Abbau von Material D am Ende, nach 42 d, kommt vermutlich dadurch zustande, dass diese beiden kreisrunden Probenplatten separat in einem eigenen Behälter lagerten. Während der 42 Tage Vorlagerung wurde dieses Gefäß nicht bewegt. Die anderen Proben wurden regelmäßig bewegt und die Salpetersäure im Gefäß durchmischt, als die vorherigen nach 21 d, 28 d bzw. 35 d entnommen wurden. Es hat sich möglicherweise eine Schicht mit einem reduzierten Abbaueffekt an der Oberfläche des Kunststoffes gebildet. Dies wird in [133] bereits für quellend und spannungsrisseauslösend wirkende Medien als mögliche Einflussquelle untersucht. Larsson konnte jedoch durch Bewegung des Mediums keine stark

beschleunigte Quellung oder Verringerung der maximalen Dehnung beim Zugversuch feststellen. Oxidativer Abbau wurde von ihm jedoch nicht berücksichtigt. Die Veränderung beim oxidativen Abbau durch Bildung einer Schicht, die das Eindringen von Salpetersäure verlangsamt, ist also eine mögliche Erklärung.

Betrachtung des oxidativen Abbaus mittels ATR-Infrarotspektroskopie

Laut Gulmine et al. sind vor allem die Banden bei 2919 cm^{-1} (CH_2 asymmetrisches Strecken), 2851 cm^{-1} (CH_2 symmetrisches Strecken), sowie 1473 cm^{-1} und 1463 cm^{-1} (Biegeverformung) für Polyethylen charakteristisch [134].

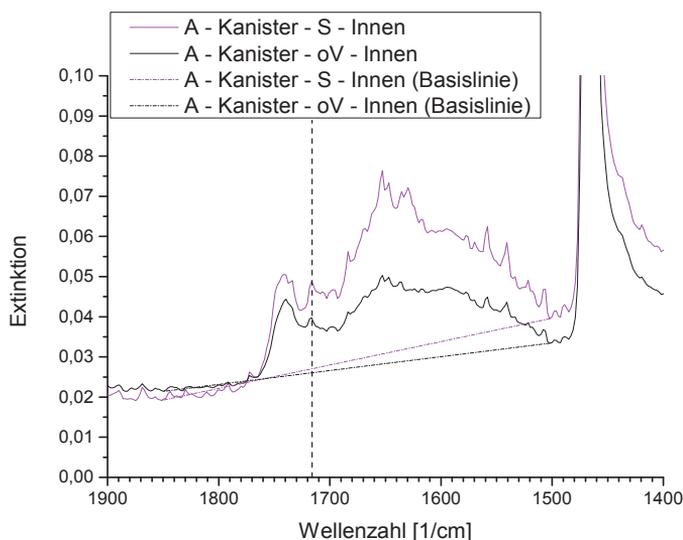


Abbildung 4.35: ATR-Banden von Kanistern aus Material A, Innenseite, ohne Vorlagerung (oV) und vorgelagert mit Salpetersäure (S)

Charakteristische Impulse zeigen auch die Abbauprodukte durch die Vorlagerung mit Salpetersäure (HNO_3). In *Abbildung 4.35* ist zum einen die erhöhte Bande der Streckschwingung der durch Kettenbrüche vermehrten $\text{C}=\text{C}$ Doppelbindungen bei 1630 cm^{-1} [6, S. 106] zu sehen. Ein deutlicher Anstieg des Peaks bei 1716 cm^{-1} ist außerdem zu erkennen. Dieser wird der Carbonylbande zugeordnet. Diese für den oxidativen Abbau charakteristische Carbonylgruppe wird in [14, S. 222 ff.] und [43] bei 1720 cm^{-1} beschrieben.⁷ Die Kurven sind jedoch stark verrauscht.

Die Oberfläche hat einen Einfluss, da der Diamant in diese gedrückt wird und der Kristallisationsgrad dort nur lokal bestimmt werden kann. Nur Messungen von der „Innenseite“, „Außenseite“ sowie „Platte“ können untereinander verglichen werden, da sie den

⁷In [37, S. 93] wird die Carbonylbande detaillierter beschrieben und erwähnt dass sie „im Allgemeinen breit (ist) und von leicht variierendem Maximum, da sie keiner einheitlichen Struktur zuzuordnen ist, sondern von CO-Gruppen in Carbonsäure- und Carbonsäureester-Gruppierungen sowie Oxo-Strukturen (Ketone, Aldehyde) gemeinsam stammt“.

gleichen Oberflächencharakter haben. Die quantitative Auswertung der sich durch Reaktionsprodukte verändernden Banden, siehe *Abbildung 4.35* und *Abschnitt 3.3.3*, ist zwar theoretisch möglich wird aber aufgrund des stark verrauschten Signals nicht durchgeführt.

Bestimmung des Kristallisationsgrades

Der Kristallisationsgrad wird mit verschiedenen Verfahren bestimmt. Zunächst wird die Dichte verwendet, um Rückschlüsse auf den Kristallisationsgrad zu ziehen. Anschließend werden die Kurven der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) ausgewertet. Danach wird die ATR-Infrarotspektroskopie betrachtet. Die Ergebnisse dieser drei Messmethoden werden miteinander verglichen, da die Einflüsse auf den Kristallisationsgrad durch die Vorlagerung bei 40 °C gering sind, aber dennoch bei den Verpackungsuntersuchungen einen Einfluss haben.

Die Zykluszeit eines Kanisters (von „Beginn Schlauchausstoß“ bis zum „Beginn des nächsten Schlauchausstoßes“) beträgt 45 s. Bei der Maschine, an der die verwendeten Kanister hergestellt werden, kommen zwei verschiedene Formen, die von einem Extruder und einer Düse gespeist werden, zum Einsatz. Somit werden 160 Stück pro Stunde produziert. Die Blaszeit (etwa gleich der Kühlzeit) beträgt 33 s. Bei den gepressten Platten dauert die Abkühlung von 180 °C auf 40 °C 10 min. Der extrusionsgeblasene Kanister wird also deutlich schneller abgekühlt als die gepresste Platte.

Dichte: Der mit Hilfe der Dichte bestimmte Kristallisationsgrad wird nach *Gleichung 2.1* berechnet und ist in *Abbildung 4.36*, bzw. im Anhang in *Tabelle A.11*, aufgeführt.

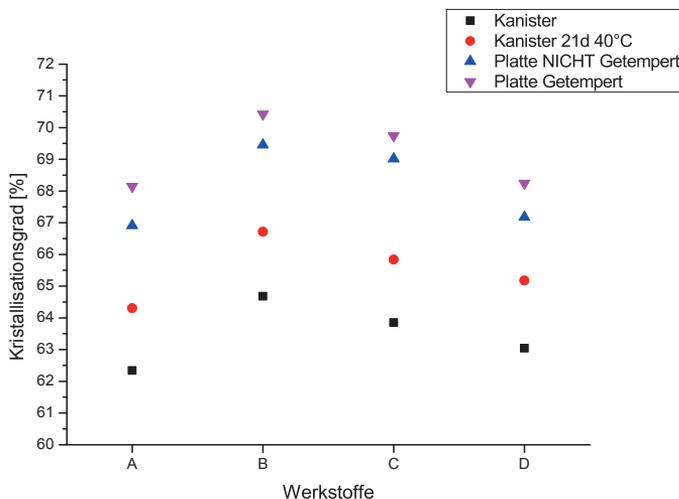


Abbildung 4.36: Kristallisationsgrad, anhand der Dichte bestimmt

Der Kristallisationsgrad nimmt beim Kanister durch die Konditionierung für 21 d bei 40 °C im Mittel um 2,0 % zu (Stdabw. 0,1 %). Das Tempern der Platten für 3 h bei 100 °C erhöht die Kristallisationsgrade der vier Werkstoffe im Mittel um 0,8 % (Stdabw. 0,2 %). Weiterhin ist der Kristallisationsgrad bei getemperten Platten im Mittel um 5,7 % höher als bei den Kanistern ohne Vorlagerung (Stdabw. 0,3 %).

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC): Der Kristallisationsgrad wurde mittels DSC an gepressten getemperten Platten (3 h bei 100 °C) und an Ausschnitten aus den Kanistern ohne Vorlagerung, konditioniert für 21 d bei 40 °C, sowie vorgelagert mit Salpetersäure gemessen. Die Temperung der Platten ist bei der ersten Heizkurve durch eine Schwingung kurz oberhalb 100 °C zu erkennen, siehe *Abbildung 4.37*.

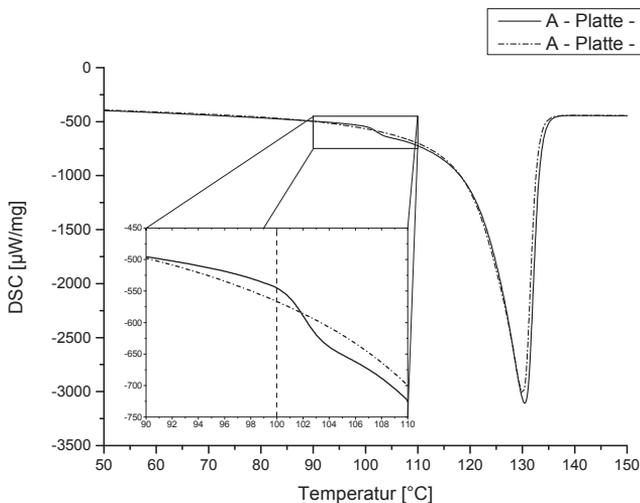


Abbildung 4.37: Vergleich vom 1. und 2. Heizen einer getemperten Platte aus Material A

Beim ersten Heizen, wenn der thermische Einfluss der Vorgeschichte der Proben noch vorhanden ist, ist zu sehen, dass der Kristallisationsgrad von gepressten Platten (ungefähr 74 %) höher ist als der von Proben aus dem Kanister (ungefähr 60 %). Grund ist die unterschiedliche Verarbeitung des Materials und die damit zusammenhängende Abkühlungszeit.

Beim zweiten Heizen, wenn die thermische Vorgeschichte eliminiert ist, zeigt sich, dass die Proben einen Kristallisationsgrad zwischen 65 % und 70 % haben. Signifikante Unterschiede in Onset- und Peak-Temperatur sowie in der Peakbreite sind nicht erkennbar. Außerdem sind Veränderungen durch die Konditionierung bei 40 °C für 21 d sowie durch die Vorlagerung mit Salpetersäure nicht erkennbar, da die Werte schwanken, siehe *Tabelle A.15*. Die Vorlagerung mit Salpetersäure verändert den Schmelzvorgang beim Erhitzen der Proben kaum. Auch Tisinger stellt dies in [41] fest.

ATR-Infrarotspektroskopie: Die nach *Gleichung 3.35* berechneten Kristallisationsgrade ergeben Werte, die allgemein zu hoch sind, wenn sie mit Literaturwerten von HDPE, die in [12, S. 397] zwischen 60 % und 80 % angegeben werden, verglichen werden. Die Kristallisationsgrade, die aus den Intensitäten der Banden bei 730 cm^{-1} und 720 cm^{-1} berechnet wurden (ungefähr 80 % - 90 %) sind geringer als die, die aus den Intensitäten der Banden 1475 cm^{-1} und 1464 cm^{-1} berechnet wurden (ungefähr 90 % - 102 %), siehe *Tabelle A.16*. Ein Grund für die hohen Kristallisationsgrade könnte in der Tatsache liegen, dass die zur Berechnung herangezogene *Gleichung 3.35* bzw. die darin enthaltene Konstante für Transmissionsmessungen ermittelt wurden. Für die Beurteilung der Alterung ist ATR jedoch interessanter, da hier an der Oberfläche, der Angriffsstelle der Chemikalien, gemessen werden kann. In *Tabelle A.16* ist außerdem zu erkennen, dass die Kristallisationsgrade an der Außenseite niedriger sind als an der Innenseite, da die Kühlung des Kanisters von außen geschieht und die Moleküle an der Innenseite mehr Zeit haben sich auszurichten und sich so ein höherer Kristallisationsgrad ergibt.

Die Messungen zeigten außerdem, dass die Konditionierung bei 40 °C für 21 d ohne Chemikalien den Kristallisationsgrad um ungefähr 1,3 % erhöht, wohingegen die Vorlagerung mit Salpetersäure und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS) keine eindeutige Schlussfolgerung zulassen, da die lokal gemessenen Werte streuen und aufgrund des Oberflächeneinflusses unterschiedlich beim Vergleich zwischen Kanisterinnenseite, Kanisteraußenseite und Platte sind.

Widerstand gegen Absorption

Der Widerstand gegen Absorption, siehe *Abbildung 4.36*, steht sowohl bei Platten als auch bei Kanistern mit der Dichte und damit auch mit dem Kristallisationsgrad der Proben im Zusammenhang. Die Chemikalie diffundiert in die amorphen Bereiche des teilkristallinen Thermoplasts. Wenn die Dichte höher ist gibt es weniger amorphe Bereich in die die Chemikalie diffundieren kann.

Tabelle 4.8: Quellung der vier Materialien (Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit WS) und n-Butylacetat (BA)), ermittelt Proben aus Kanistern und an Proben aus gepressten Platten, jeweils nach 21 d

Chemikalie:	Quellung [%]:			
	A	B	C	D
Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS) – Kanister	6,2	5,9	6,1	6,1
n-Butylacetat (BA) – Kanister	3,2	3,1	3,2	3,2
Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS) – gepresste Platten	6,0	5,8	5,8	5,9
n-Butylacetat (BA) – gepresste Platten	3,1	3,0	3,1	3,0

Der Unterschied dieser Messung zu dem Wiegen der Kanister, siehe *Tabelle 4.3*, besteht darin, dass die quellend wirkende Standardflüssigkeit von allen Seiten auf die Probekörper einwirkt. Bei den Verpackungen wirkt die Standardflüssigkeit nur einseitig und wird auf der Anderen an die Umgebung abgegeben, sodass die quellende Wirkung auf die Verpackung geringer ist, als auf die Proben.

In *Abbildung 4.38* ist deutlich zu erkennen, dass durch die Vorlagerung mit einem quellenden Medium (Kohlenwasserstoffgemisch) schnell ein Grenzwert erreicht ist. Nach der Auslagerung nimmt dieser Wert allerdings schnell wieder ab. Dies macht es notwendig, dass alle Versuche zeitnah nach der Auslagerung gemacht werden.

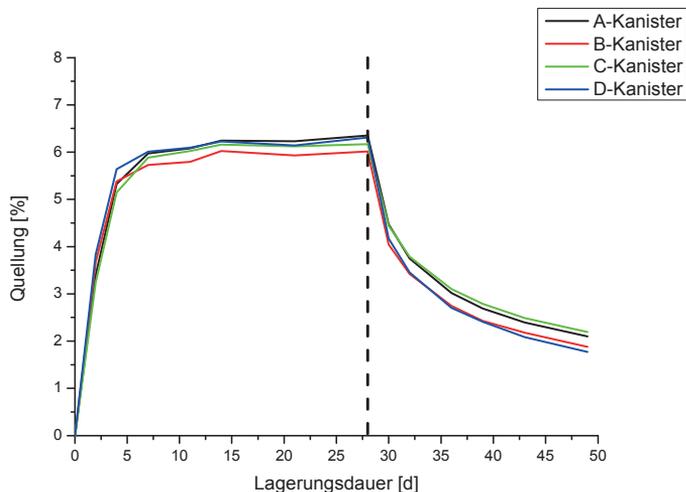


Abbildung 4.38: Absorption von Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) bei 40 °C und Abbau der Quellung bei 23 °C nach der Auslagerung

Um den Kristallisationsgrad zu messen ist die Bestimmung der Dichte die praktikabelste Methode. Der oxidative Abbau lässt sich am einfachsten durch Messung des MFR bestimmen, da der Kristallisationsgrad und das Schmelzverhalten durch die Salpetersäure kaum beeinflusst wird.

4.2.3 Einfluss der Verarbeitung auf die Ergebnisse der Probenuntersuchungen

Der Einfluss der Verarbeitung ist beim Vergleich von Proben, die aus gepressten Platten hergestellt wurden und solchen, die aus Kanisterseitenwänden entnommen wurden, deutlich zu erkennen. Die Standardflüssigkeiten beeinflussen das HDPE jedoch auf die gleiche Weise, unabhängig von der Verarbeitungsform. Der Kristallisationsgrad der Materialien wird durch die Verarbeitung bzw. durch die Konditionierung in gleicher Weise beeinflusst, sodass der Unterschied zwischen den Materialien in etwa gleich bleibt, siehe *Abbildung 4.36*.

5 Numerische Simulationen

Der bei den Verpackungsuntersuchungen festgestellte enorme Einfluss der Wanddicke, wurde auch rechnerisch überprüft. Außerdem wurde untersucht, wie sich Unterschiede bei den Materialdaten auf die Verformung und Dehnung auswirkten. ANSYS® (ANalysis SYStem) ist eine Finite-Elemente-Software, die in der Version 14 für diese Untersuchung zum Einsatz kam.

Die Simulation von Kunststoffhohlkörpern ist Stand der Technik. Van Dijk betrachtete die Auswirkung von Massenreduktion auf die Längsdeformation von Flaschen in denen Vakuum herrscht, aufgrund einer Last in Längsrichtung [135]. In [136] beschreibt er, wie die Füllung und das eingeschlossene Gasvolumen den dünnwandigen Hohlkörper stützen. Bei der Stapeldruckprüfung ist dies beispielsweise der Fall. Bei der Innendruckprüfung wird die beinhaltete Flüssigkeit jedoch dazu genutzt, die Last aufzubringen.

Kwon und Jar betrachten in [137] besonders die Einschnürung von Proben. Sie zeigen, dass es möglich ist, die Kraft-Verformungs-Kurve des Zugversuchs rechnerisch nachzubilden, betrachten aber keine Dehnraten- oder Temperaturabhängigkeit. Das Ziel der Verformungsanalyse bei dieser Arbeit ist allerdings die Zeit, bevor die Einschnürung beginnt, sowie der Einfluss der Standardflüssigkeiten auf diesen Prozess.

Zunächst wurde das Verpackungsverhalten bei der Innendruckprüfung mit linear-elastischem Materialverhalten betrachtet. Der E-Modul E wurde entsprechend den Messungen variiert. Die Querkontraktionszahl (Poisson-Zahl) wurde konstant bei $\nu = 0,35$ gehalten. Combined Time Hardening wurde in einem zweiten Schritt verwendet, um das primäre und sekundäre Kriechen abzubilden. Der Arrheniusansatz, der typischerweise dazu verwendet wird, den Temperatureinfluss auf ein Material zu beschreiben, wurde genutzt, um den Chemikalieneinfluss durch Anpassung der Koeffizienten an die Messungen nachzubilden. Verschiedene fiktive Temperaturen wurden für verschiedene „Grade der Quellung“, je nach Vorlagerung, verwendet. Die Verpackungen wurden dabei sowohl ohne Vorlagerung, als auch vorgelagert mit n-Butylacetat (etwa 3 % quellend) und Kohlenwasserstoffgemisch (etwa 6 % quellend) untersucht. Der Einfluss der Wanddickenverteilung wurde dabei ebenfalls berücksichtigt, indem sowohl eine ideale als auch eine reale, gemessene vertikale Kante des Kanisters betrachtet wurde.

5.1 Modellierung der Geometrie

Das CAD-Modell wurde zunächst vereinfacht, um ein besseres Netz generieren zu können, mit dem schneller und stabiler gerechnet werden kann. Daraus wurde sowohl ein Volumen- als auch ein Schalenmodell mit einer konstanten Wanddicke abgeleitet. Im nächsten Schritt wurde die aus der Vermessung stammende Kanistergeometrie aufbereitet.

Das Modell der vertikalen Kante „hinten links“⁴¹ des Kanisters wurde verwendet, da an dieser Stelle bei dem Kanister aus dem Ausgangswerkstoff A das Versagen aufgetreten ist.

5.1.1 Konstante Wanddicke

Die vom Hersteller der Kanister zur Verfügung gestellten CAD-Daten wurden in ANSYS importiert. Die Geometrie des Kanisters, siehe *Abbildung 5.1(a)*, wurde vereinfacht, indem die Füllstandsanzeigen sowie die Etikettknoppen entfernt wurden. Dies ermöglicht eine deutlich einfachere Vernetzung. Ober- und Unterseite des Kanisters wurden abgeschnitten, da das Versagen an einer vertikalen Kante auftritt. Um die Rechenzeit weiter zu verkürzen wird aufgrund der vorhandenen Symmetrien nur ein Viertel des Kanisters betrachtet. Die mit ANSYS® DesignModeler™, das in ANSYS® Workbench™ enthalten ist, abgeleitete Kante ist in *Abbildung 5.1(b)* zu sehen. Es wird eine konstante Wanddicke von 2,0 mm angenommen. Dieser Wert ist das Maß laut CAD-Modell und somit der Soll-Wert².

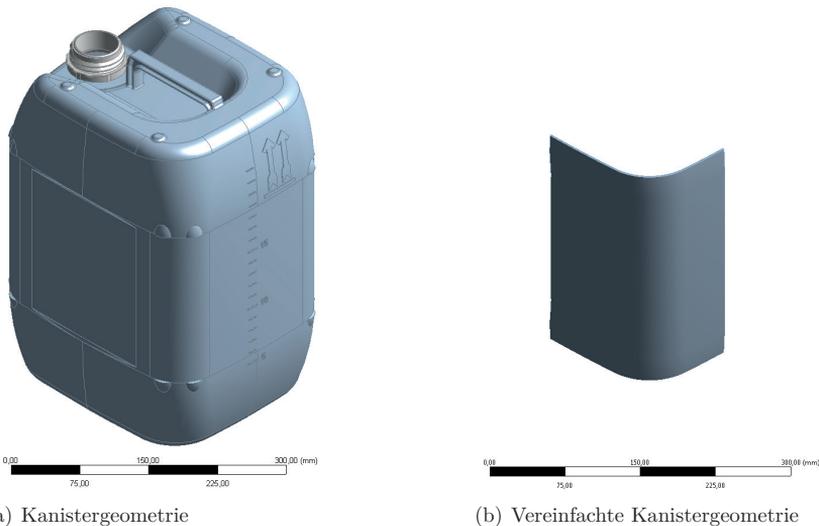


Abbildung 5.1: Geometrie der untersuchten Verpackung sowie deren Vereinfachung

Für das Volumenmodell wurde die Seitenwand und für das Schalenmodell nur die Außenfläche des Kanisters verwendet.

¹Betrachtung von oben, der Verschluss zeigt nach vorn.

²Die Häufigkeitsverteilung der Wanddicke der Mantelfläche zeigt das Maximum bei etwa 2,2 mm, siehe [89]. In der Mitte der vertikalen Kante wird eine mittlere Wanddicke von 1,7 mm gemessen. Dies betrifft jeweils Kanister aus Material A.

Verwendete Elementarten

Die vereinfachte Geometrie mit einer Wanddicke von 2,0 mm wird im nächsten Schritt in ANSYS® Mechanical™, das in ANSYS® Workbench™ enthalten ist, vernetzt. Bei der Betrachtung des dünnwandigen Bauteils wird die Berechnung sowohl mit Volumenelementen als auch mit Schalenelementen durchgeführt.

Als Volumenelemente wurden „SOLID186“ verwendet. Dieses 3D Element hat 20 Knoten und eine quadratische Ansatzfunktion. Die 20 Knoten haben jeweils drei Freiheitsgrade³ [138].

Mit Schalenelementen vernetzte Bauteile benötigen weniger Rechenzeit. Für die Vernetzung mit Schalenelementen kamen „SHELL181“-Elemente zum Einsatz. Das Element SHELL181 eignet sich mit seinen vier Knoten und sechs Freiheitsgraden bei jedem Knoten⁴, um dünne Schalenstrukturen zu analysieren. Diese Elemente eignen sich zur nicht-linearen Analyse [138].

Die Aufbringung der Randbedingungen geschieht über Surface-Elemente. Die Last „pressure“ wird mittels „SURF154“-Elementen aufgebracht. Diese Elemente können für verschiedene Lasten und Oberflächeneffekte, die gleichzeitig auftreten können, verwendet werden. Dabei überlagern die SURF154 Elemente die vorhandene Oberfläche. Das Element kann bei der 3D Strukturanalyse genutzt werden [138].

Die Elementgröße war bei allen Rechnungen, sowohl bei der konstanten als auch bei der gemessenen Wandung, 3 mm.

5.1.2 Gemessene Wanddicke

Das Herstellungsverfahren, mit dem die Kanister produziert werden, das Extrusionsblasformen, bedingt eine inhomogene Wanddicke. Um diesen Unterschied auf die numerische Berechnung zu untersuchen, wurde ein Kanistermodell aus den Daten des Streifenprojektionsverfahrens, siehe *Abschnitt 4.1.1* erstellt.

Aufbereitung der Messung

Die digitalisierte Kanisterwandung wurde aus ATOS™ Professional als STL-Datei exportiert. In ANSYS® ICEM CFD™ wurde die Geometrie importiert, angepasst und exportiert, um sie in ANSYS® Mechanical™ zu verwenden.

Durch Reverse Engineering wurde ein Netz mit einer sich verändernden Wanddicke erzeugt, der eines vermessenen Kanisters. Die Vernetzung geschah mit Volumenelementen, da die Dickeninformation an jeder Stelle erhalten bleiben muss.

³Translation in x, y, und z Richtung der Knoten.

⁴Translation in x, y und z Richtung sowie Rotation um die x, y, und z-Achsen.

Verwendete Elementart

Es wurden für die gemessene Wandung ebenfalls die Elemente „SOLID186“, wie bei der konstanten Wanddicke, verwendet. Die Aufbringung der Randbedingungen geschah auch hier mittels Surface-Elementen („SURF154“).

5.2 Lasten, Ersatzlasten und Randbedingungen

Wie bereits in *Abschnitt 5.1* beschrieben, wird nur ein Viertel des Kanistermantels für die Simulation der Innendruckprüfung verwendet. Das Modell der vertikalen Kante des Kanisters wird mit einem Druck von $p = 2,17 \text{ bar} = 0,217 \text{ MPa}$, wie er auch bei der Innendruckprüfung, siehe *Abschnitt 3.2.3*, verwendet wurde, belastet. Verschiedene weitere Annahmen müssen zur Vereinfachung getroffen werden. Die vertikale Kante wird als symmetrisch angenommen. Eine Verschiebung des unteren Randes der Kante wird verhindert. Sowohl der obere als auch der untere Rand der vertikalen Kanisterkante werden als starr angenommen, da sie in der Nähe einer Ecke des Kanisters, die versteifend wirkt, wären. Der obere Rand der Kante wird mit einer Kraft belastet, die als Ersatz für den Innendruck, der auf die Oberseite des Kanisters wirkt, die abgetrennt wurde, berechnet wurde. Sie beträgt $F = 2765 \text{ N}$. Außerdem wurde für diesen Rand nur eine vertikale Verschiebung zugelassen. Da an den Rändern der Kante keine Ergebnisse ausgewertet werden und bis zur Mitte der Kante, dem interessanten Bereich, diese Einflüsse abgeklungen sind, werden die oben beschriebenen Vereinfachungen angewandt. Der Einfluss des hydrostatischen Drucks durch das Füllgut wird vernachlässigt.

5.3 Beschreibung von HDPE

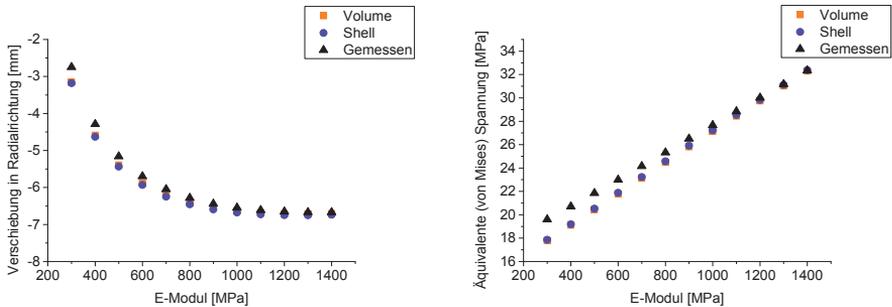
Der Werkstoff wird als homogen und isotrop betrachtet. In erster Näherung wird das Verhalten von HDPE als linear-elastisch angenommen. Nach der Durchführung der Messungen des E-Moduls und der Zeitstandzugversuche, jeweils abhängig von der Vorlagerung mit Chemikalien, siehe *Abschnitt 4.2.1*, werden diese Daten für die Modellierung des Verhaltens von HDPE verwendet.

5.3.1 Linear-elastische Betrachtung

Bei dem linear-elastischen Werkstoffverhalten wurde der E-Modul variiert, um die Verringerung des E-Moduls durch Quellung nachzubilden, sowie um den Einfluss der unterschiedlichen Module von Platte und Kanister bzw. der Werkstoffe zu untersuchen. Der E-Modul wurde in einem Bereich von $E = 300 \text{ MPa}$ bis $E = 1400 \text{ MPa}$, wie dies die Messungen in *Abschnitt 4.2.1* gezeigt haben, in Schritten von 100 MPa variiert.⁵ Die Querkontraktionszahl (auch Poissonzahl genannt) von $\nu = 0,35$ wurde konstant gehalten.

⁵In [12, S. 403] wird für HDPE eine Spanne des E-Moduls von $E = 600 \text{ MPa}$ bis $E = 1400 \text{ MPa}$ genannt. Der größere untersuchte Bereich kommt durch die quellende Wirkung der Vorlagerung zustande.

Bei der Auswertung wurde die Mitte des zylinderförmigen Stücks der vertikalen Kante untersucht. An diesem Punkt wird die Verschiebung in radialer Richtung und die von-Mises Spannung verglichen. Der Verlauf der beiden Kennwerte ist in *Abbildung 5.2* über dem E-Modul aufgetragen.



(a) Radiale Verschiebung, aufgetragen über dem E-Modul (b) Äquivalente Spannung (von Mises), aufgetragen über dem E-Modul

Abbildung 5.2: Verlauf der Verschiebung in radialer Richtung und der Äquivalenten Spannung (von-Mises) (linear elastisch), aufgetragen über dem E-Modul

Es ist deutlich zu sehen, dass sich sowohl Schalen- als auch Volumenmodell sowie die gemessene Wandung sehr ähnlich verhalten. Bei steigendem E-Modul verschiebt sich die vertikale Kante stärker nach innen. Die äquivalente Spannung (von-Mises) steigt mit steigendem E-Modul linear an. Die äquivalente Dehnung verringert sich bei steigendem E-Modul. Die äquivalente Spannung (von-Mises) für das Volumenmodell mit konstanter Wanddicke ist in *Abbildung B.1* und für die gemessene Kanisterwandung in *Abbildung B.2* dargestellt. Sie zeigen, dass die Werte im Zentrum ähnlich sind, der Verlauf über die Seitenwand jedoch unterschiedlich. Bei beiden Berechnungen ist zu erkennen, dass die höchste Spannung nicht im Zentrum der vertikalen Kante auftritt, sondern in Richtung der breiteren Seite verschoben ist. Bei der gemessenen Kanisterkante ist der Bereich der hohen Spannung breiter, entsprechend der dünneren Bereiche des Kanisters. Es sind ebenfalls Spannungskonzentrationen bei den Etikettknoppen zu sehen, an denen das Versagen häufig auftritt.

5.3.2 Implementierung des Kriechens

Combined Time Hardening, siehe *Abschnitt 2.5.2*, wurde verwendet, um das Kriechverhalten zu beschreiben. Bei einem ersten Schritt wurden die Koeffizienten $C_4 = 0$ und $C_7 = 0$ gesetzt. Somit wird das Material ohne Temperatureinfluss und damit auch ohne Einfluss von quellend wirkenden Chemikalien (ohne Vorlagerung) betrachtet. Der Unterschied zwischen konstanter und gemessener Wandung kann beurteilt werden. Die restlichen Koeffizienten des Combined Time Hardening wurden durch Kriechversuche (Zeit und äquivalente Kriechdehnung) von gepressten Platten und Proben, die aus dem Kanister ausgeschnitten

wurden, bei verschiedenen äquivalenten Spannungen angepasst. Die verwendeten Spannungen waren 14 MPa, 17 MPa und 20 MPa. Außerdem wurde der Unterschied zwischen Volumen- und Schalenelementen auf die Berechnungen ausgewertet.

Stark schwankende Werte der Koeffizienten wurden, je nach Anfangswert des mit ANSYS® durchgeführten Curve-fits, ermittelt. Die Parameter C_2 und C_6 verändern den Abstand der Kurven zueinander bei unterschiedlichen Spannungen. Der Parameter C_3 bestimmt den zeitlichen Einfluss des primären Kriechens. Über die Parameter C_4 und C_7 wird der Einfluss der Temperatur, bzw. hier des Chemikalieneinflusses angepasst. Durch Verändern der Parameter C_1 und C_5 wird die so entstandene Kurvenform an die Höhe der Dehnungen angepasst.

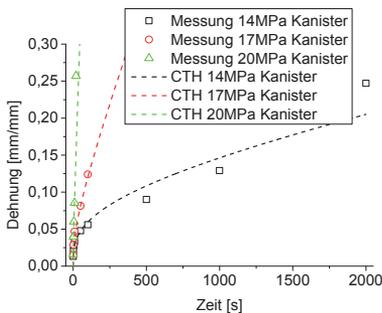
Tabelle 5.1: Konstanten, angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Material A

C_1	= 2,65625269722E-04	C_1	= 2,60448449472E-05
C_2	= 1,04542369471	C_2	= 1,78312225628
C_3	= -0,689970545674	C_3	= -0,748163108306
C_4	= 0	C_4	= 0
C_5	= 1,02024559698E-21	C_5	= 4,03479580293E-28
C_6	= 14,3830925863	C_6	= 18,5664697031
C_7	= 0	C_7	= 0

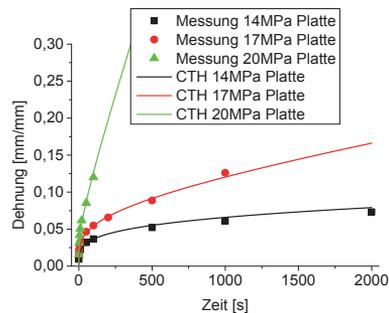
Proben aus Kanisterseitenwänden

Proben aus gepressten Platten

Die für Platten und Kanister ermittelten Koeffizienten sind in *Tabelle 5.1* genannt. Die sich daraus ergebenden Kurven sind in *Abbildung 5.3* dargestellt. Die für die Anpassung verwendeten Messpunkte sind ebenfalls zu erkennen.



(a) Kriechkurven der Kanister – Material A



(b) Kriechkurven der Platten – Material A

Abbildung 5.3: Kriechkurven von Platten und Kanistern: Combined Time Hardening – Material A

In *Tabelle 5.2* sowie im Anhang, in *Tabelle B.1* und *Tabelle B.2* sind die Konstanten der anderen drei Werkstoffe zusammengestellt.

Die sich aus den in *Tabelle 5.2* genannten Konstanten, die an Material B angepasst wurden, ergebenden Kurven sind in *Abbildung 5.4* mit den verwendeten Messpunkten dargestellt.

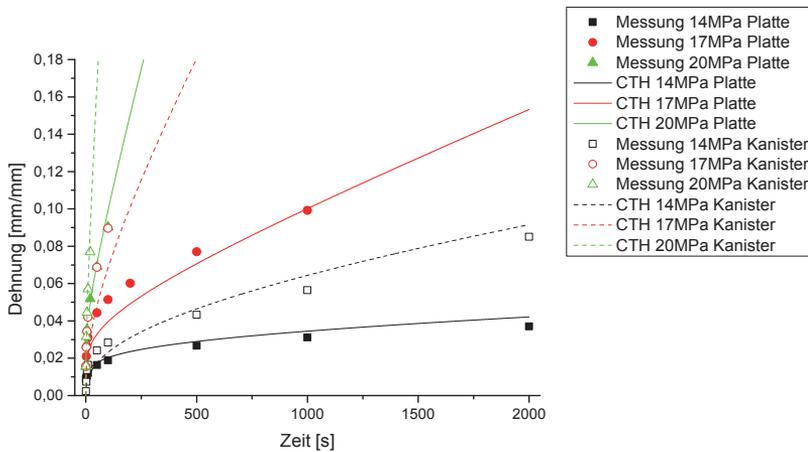
Tabelle 5.2: Konstanten, angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Material B

$C_1 = 1,62192031800E-08$	$C_1 = 7,90098528106E-07$
$C_2 = 4,31915074981$	$C_2 = 2,88279616271$
$C_3 = -0,615366560378$	$C_3 = -0,803380311029$
$C_4 = 0$	$C_4 = 0$
$C_5 = 5,21877216240E-22$	$C_5 = 3,42000636054E-22$
$C_6 = 14,2350270366$	$C_6 = 13,9133616709$
$C_7 = 0$	$C_7 = 0$

Proben aus Kanisterseitenwänden

Proben aus gepressten Platten

Für Material C und D sind die Kurven im Anhang, in *Abbildung B.3* und *Abbildung B.4*, zu finden.

**Abbildung 5.4:** Kriechkurven von Platten und Kanistern: Combined Time Hardening – Material B

Beim Vergleich der Parameter der vier Werkstoffe, jeweils von Platte und Kanister, ist zu sehen, dass sich kein einheitlicher Übergangsfaktor, entsprechend *Gleichung 5.1*, von Platte zu Kanister finden lässt.

$$C_{K_i} = C_{P_i} * F_{C_i} \quad (5.1)$$

Durch den Curve-fit werden die Kriechanteile bei den verschiedenen Anpassungen unterschiedlich zwischen primärem und sekundären Kriechthermen verteilt, je nachdem wie es am besten zur aktuellen Messung passt. Aus allen vier Werkstoffen lässt sich allerdings auch ein gemeinsamer Parametersatz generieren, siehe *Tabelle 5.3*. Damit ließen sich nun zwar Übergangsfaktoren ermitteln, deren Anwendung aber, aufgrund der möglichen Ab-

weichungen bei der Bestimmung der Ausgangsfaktoren an Proben aus gepressten Platten, nicht sinnvoll ist.

Tabelle 5.3: Konstanten, angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Angepasst an alle vier Materialien A-D

$C_1 = 5,89669756549\text{E-}08$	$C_1 = 1,22181837837\text{E-}06$
$C_2 = 3,97271163291$	$C_2 = 2,77310786709$
$C_3 = -0,600443650280$	$C_3 = -0,784608437011$
$C_4 = 0$	$C_4 = 0$
$C_5 = 3,26844319358\text{E-}24$	$C_5 = 5,73396505440\text{E-}23$
$C_6 = 15,9494010140$	$C_6 = 14,5509025338$
$C_7 = 0$	$C_7 = 0$
Proben aus Kanisterseitenwänden – Materialien A-D	Proben aus gepressten Platten – Materialien A-D

Die weitere Rechnung und die Simulation des Chemikalieneinflusses geschehen aus diesem Grund mit den Parametern, die direkt an die Messungen des Kanisters (aus Material A) angepasst wurden.

5.3.3 Implementierung des Kriechens mit „Temperaturabhängigkeit“

In einem zweiten Schritt wurden die Koeffizienten C_4 und C_7 frei gelassen und sämtliche Koeffizienten an die Kriechkurven angepasst, siehe *Tabelle 5.4*. Die Messdaten stammten dabei aus den Versuchen von Proben, die aus dem Kanister ausgeschnitten wurden. Die Versuche wurden bei 14 MPa, 17 MPa und 20 MPa sowie vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) (14 MPa) durchgeführt.

Die verwendete, angenommene Temperatur beträgt 296 K für die Versuche ohne Vorlagerung. Für die Berechnung nach der Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch wurde eine fiktive Temperatur von 373 K angenommen. Die Temperaturwerte wurden frei gewählt, da ihre Auswirkung auf das Materialverhalten mit den Parametern C_4 und C_7 angepasst wird.

Tabelle 5.4: Konstanten gefittet an Proben aus Kanistern (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) sowie vorgelagert mit WS (14 MPa) – Material A

$C_1 = 1,49839947201\text{E-}03$
$C_2 = 1,03127090413$
$C_3 = -0,671866871542$
$C_4 = 481,982783592$
$C_5 = 5,61621428948\text{E-}17$
$C_6 = 15,3800750957$
$C_7 = 4105,94697753$

Die Anzahl der Substeps der linear elastischen Analyse im ersten Lastschritt wurde auf 100 eingestellt. In einem zweiten Lastschritt, nachdem die Lasten im ersten in 0,01 s

aufgebracht wurden, wurde „Kriechen“ aktiviert. Dies ist notwendig, da die Zeit bei dem Kriechgesetz linear sowie exponentiell (mit dem Faktor $C_3 + 1$) eingeht. Daher ist es wichtig, dass die Zeit bei der Berechnung zumindest näherungsweise mit 0 s beginnt. Beim zweiten Lastschritt wurde eine anfängliche Zahl von Substeps von $1E5$ gewählt, da die Dehnung beim primären Kriechen zu Beginn sehr hoch ist. Eine automatische Anpassung der Substeps wurde zugelassen, sodass die Zeitschrittweite im Laufe der Berechnung größer wurde.

5.4 Ergebnisse und Validierung

Die wichtigste Frage der FE-Analyse gilt der Richtigkeit der Ergebnisse, siehe [139, S. 8 ff.]. Die Verschiebungen und Dehnungen des Kanisters wurden mittels Stereo-Bildkorrelationsverfahren, siehe *Abschnitt 3.2.3*, erfasst.

Mit der Kesselformel wurde die Tangentialspannung σ_t (siehe *Gleichung 3.4*) und Axialspannung σ_a (siehe *Gleichung 3.5*) aus dem Druck p , dem mittleren Durchmesser D und der Wanddicke s_W abgeschätzt, siehe *Abschnitt 4.1.2*. Es wurde eine Tangentialspannung $\sigma_t = 10,3$ MPa und eine Axialspannung $\sigma_a = 5,2$ MPa berechnet. Diese liegen in der gleichen Größenordnung, wie die mittels FEM berechneten.

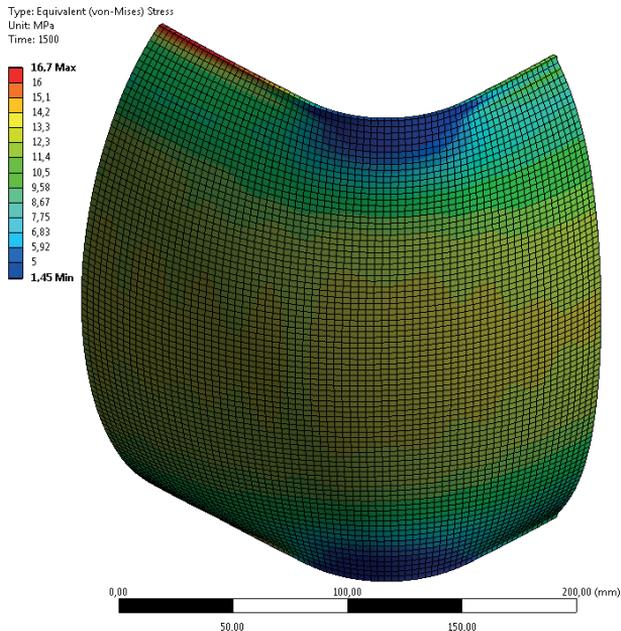


Abbildung 5.5: Von-Mises Vergleichsspannung, berechnet mit konstanter Wanddicke (Volumenelemente)

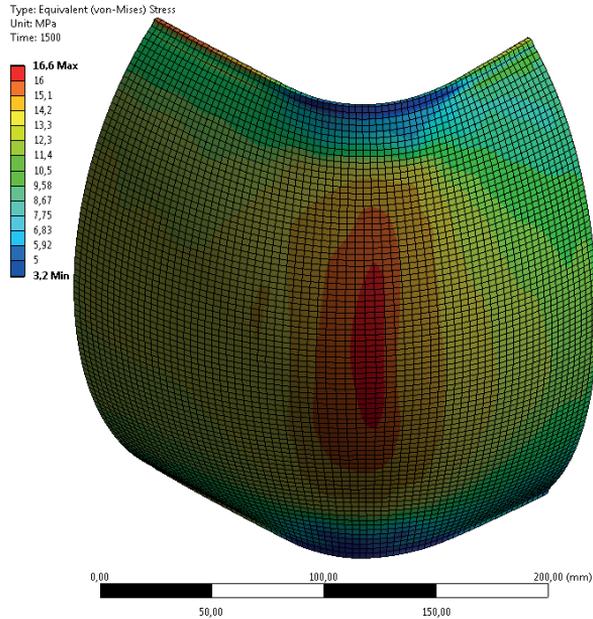


Abbildung 5.6: Von-Mises Vergleichsspannung, berechnet mit gemessener Wanddicke (Volumenelemente)

Bei der Simulation mit konstanter Wanddicke zieht sich die hohe Spannung bis in die Seitenwand, siehe *Abbildung 5.5* und *Abbildung 5.6*. Bei der gemessenen Kanisterkante ist nach 1500 s hingegen eine deutliche Spannungskonzentration in der Mitte der vertikalen Kante zu sehen. An dieser Stelle ist die Wanddicke geringer und es tritt beim Versuch eine Einschnürung auf.

5.4.1 Vergleich der Berechnung mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren

Die Dehnung in der Mitte der vertikalen Kante wird bei dem Vergleich von Berechnung und Messung eingesetzt, da hier an einer Dünnstelle das Versagen auftritt. Die Verschiebung in radialer Richtung wird außerdem als Vergleichsgröße eingesetzt, da sie am besten mit der Messung der Massenzunahme des Kanisters übereinstimmt. *Abbildung 5.7* zeigt, dass die gemessene Geometrie die äquivalente Dehnung der vertikalen Kante besser nachbildet und die Steigung im mittleren Bereich gut mit der Messung übereinstimmt. Die Berechnung mit Schalen- und Volumenelementen sehen beide sehr ähnlich aus, weichen aber von der Messung und der Berechnung mit der gemessenen Kante ab.

Die Berechnungen mit dem aus der CAD-Datei abgeleiteten Volumen- bzw. Schalenmodell berücksichtigen nicht die tatsächliche Wanddickenverteilung. Wie im Anhang, in *Abbildung B.5*, zu sehen ist, verändert sich die Dehnung stark mit der Wanddicke. Bei einer Wanddicke von 1,7 mm, wie sie etwa in der Mitte der vertikalen Kante auftritt, ist der

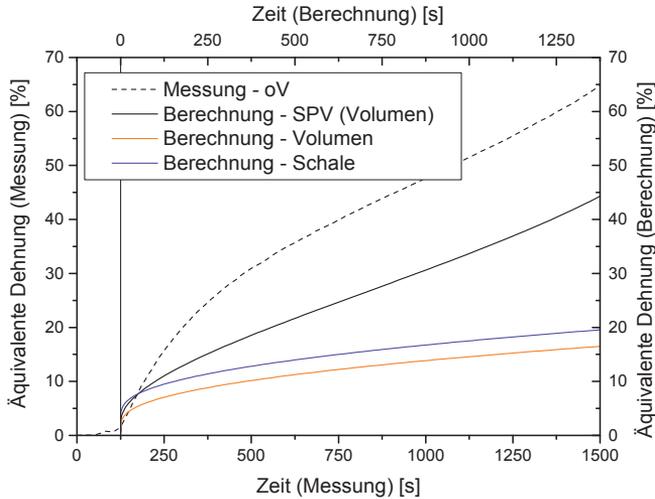


Abbildung 5.7: Äquivalente Dehnung – Vergleich von Geometrien und Netzen ohne Einfluss von Chemikalien; *SPV (Volumen)* bezeichnet die gemessene Wandung und *Volumen* bzw. *Schale* bezeichnet die konstante Wandung (2,0 mm); vernetzt mit Volumen- bzw. Schalelementen

Verlauf ähnlich wie bei der gemessenen Wandung. Die Berechnung der Verformung bzw. der Vergleich an anderen Stellen ist jedoch nicht sinnvoll, da die konstante Wanddicke an anderen Stellen zu unterschiedlichen Dehnungen im Vergleich zur gemessenen Wandung führt und sich die Gesamtverformung somit stark ändert.

Der Chemikalieneinfluss wurde mit der gemessenen vertikalen Kanisterkante mittels numerischer Simulation betrachtet. Es wird ein linearer Zusammenhang zwischen dem Anquellen und den angenommenen Temperaturen verwendet, siehe *Tabelle 5.5*.

Tabelle 5.5: Zusammenhang zwischen dem Anquellen und den angenommenen Temperaturen

Standardflüssigkeit:	Anquellung nach 21 d bei 40°C:	Angenommene Temperatur:
Ohne Vorlagerung	0 %	296 K
n-Butylacetat	etwa 3 %	335 K
Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit)	etwa 6 %	373 K

In *Abbildung 5.8* und *Abbildung 5.9* ist der Vergleich von Berechnung und Messung zu sehen. Durch die Vorlagerungen treten höhere Steigungen auf. Die Dehnungen (bzw. Verschiebungen) von Messung und Berechnung sind dabei bei allen drei Temperaturen bzw. Vorlagerungen ähnlich. Bei der mittleren Temperatur von 335 K (Vorlagerung mit n-Butylacetat entsprechend) wurden keine Messungen zur Anpassung des Materials (Parameter $C_{1,\dots,7}$) verwendet.

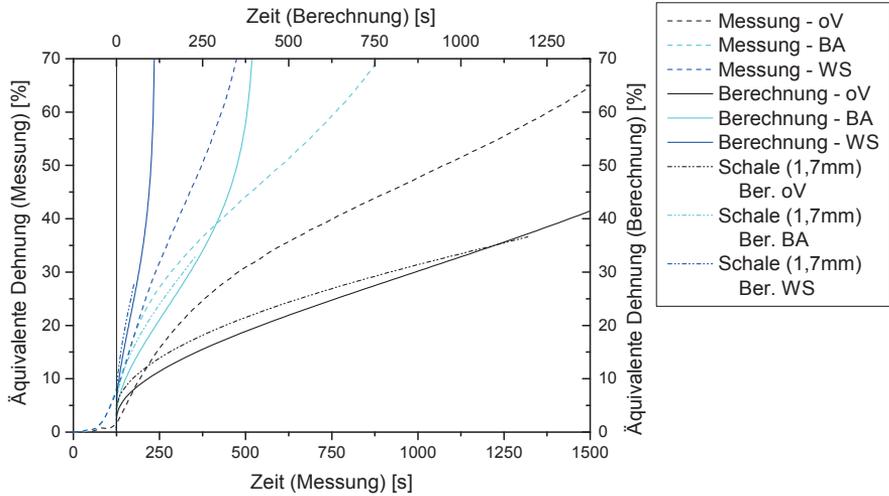


Abbildung 5.8: Äquivalente Dehnung – Einfluss von Chemikalien aufgebracht als fiktive Temperatur – Vergleich von Berechnung und Messung mittels Stereo-Bildkorrelation, Material A

Auch bei der Betrachtung des Chemikalieneinflusses stimmt die Dehnung der konstanten Wanddicke in der Mitte der vertikalen Kanisterkante (1,7 mm), die mittels Schalenelementen modelliert wurde, gut mit der Berechnung der gemessenen Geometrie derselben Wanddicke überein, siehe *Abbildung 5.8*.

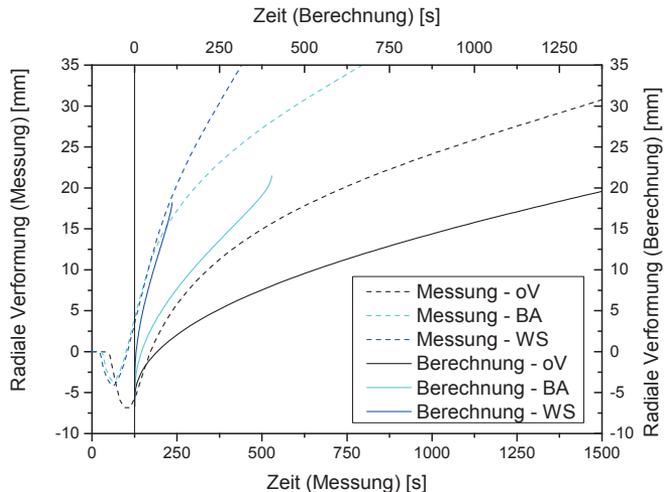


Abbildung 5.9: Verschiebung in radialer Richtung – Einfluss von Chemikalien aufgebracht als fiktive Temperatur – Vergleich von Berechnung und Messung mittels Stereo-Bildkorrelation, Material A

Im Bereich des primären Kriechens ist kaum ein Unterschied in der Verformung und Dehnung des Kanisters mit n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch zu erkennen. Ein Unterschied zwischen dem Zustand ohne Vorlagerung besteht allerdings deutlich. Dies kann von der Simulation nicht nachgebildet werden.

Die Abweichungen haben viele Gründe: Der Einfluss eines isotrop angenommenen Materials ist sicher groß. Die vorhandene Vorzugsrichtung und die verringerte Festigkeit quer zu dieser wurde nicht berücksichtigt. Weiterhin hat die Wanddicke einen Einfluss, da nicht der vermessene Kanister untersucht wurde und auch zwischen den Kanistern desselben Werkstoffs Schwankungen auftraten. Der hydrostatische Druck des Füllguts wurde außerdem nicht berücksichtigt. Ein weiterer wichtiger Grund liegt in der Ermittlung der Konstanten des verwendeten Materialgesetzes. Schon geringe Schwankungen verändern die berechnete Dehnung stark.

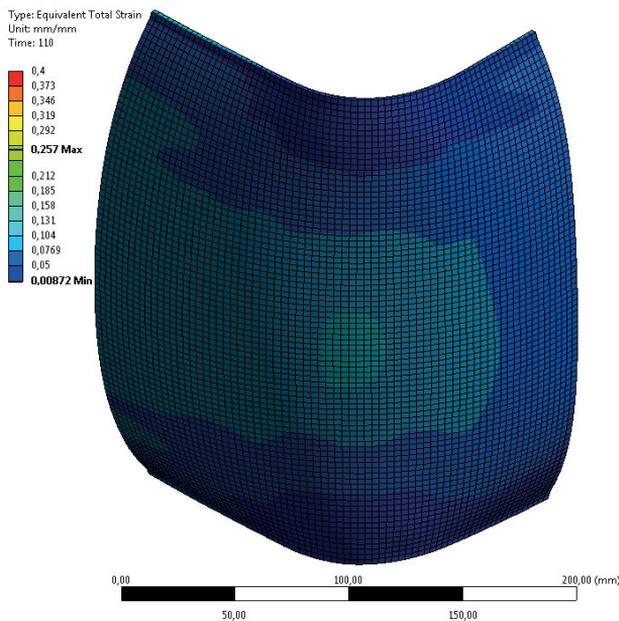
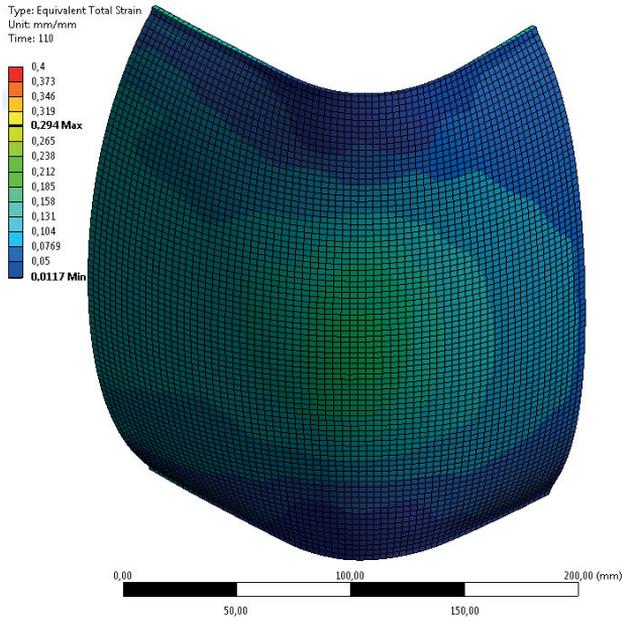
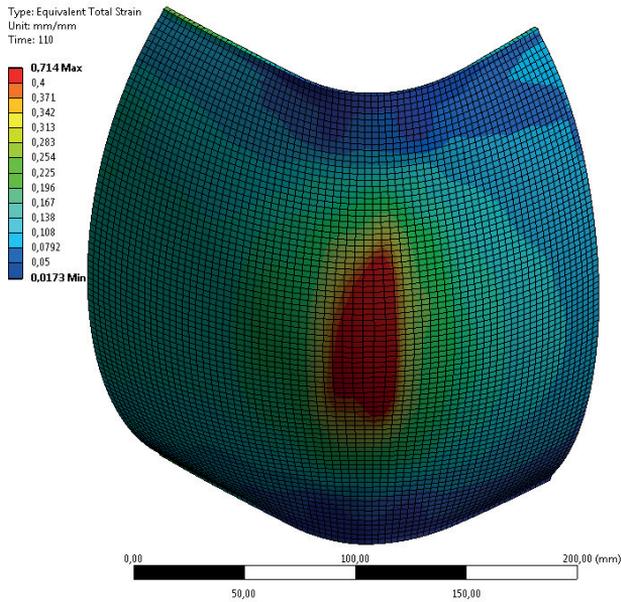


Abbildung 5.10: Dehnungen in [mm/mm] des gemessenen Kanisters nach 110 s – Ohne Vorlagerung – 296 K – Quellung als Temperatureinfluss angenommen

In *Abbildung 5.10*, *Abbildung 5.11(a)* und *Abbildung 5.11(b)* sind die Dehnungen nach 110 s dargestellt. Die verwendeten Temperaturen und die entsprechenden Vorlagerungen sind bei dem jeweiligen Bild genannt. Im frühen Bereich ist die Übereinstimmung von Messung und Berechnung besser als dies bei längeren Zeiten der Fall ist, siehe *Abbildung 5.8*. Es ist zu erkennen, dass die Temperaturerhöhung zu einer höheren Dehnung führt, die in der Mitte bei geringer Wanddicke, am ausgeprägtesten ist.



(a) Vorgelagert mit n-Butylacetat – 335 K



(b) Vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) – 373 K

Abbildung 5.11: Dehnungen in [mm/mm] des gemessenen Kanisters nach 110 s – Quellung als Temperatureinfluss angenommen

5.4.2 Aussagesicherheit der FE-Analyse

Van Dijk betont in [135], dass die FE-Berechnungen stark von den eingegebenen Materialdaten und bei dünnwandigen Strukturen auch von der Dicke des Materials abhängen. FEM ist ein Näherungsverfahren, das abhängig von verschiedenen Einflüssen mehr oder weniger genaue Ergebnisse liefert. Eine weitere Schwierigkeit ist die passende Definition der Randbedingungen und Lasten. Das Netz und dessen Qualität sind außerdem sehr wichtig für die Ergebnisse. Die gewählten Elemente müssen in der Lage sein, die Verformungen zu beschreiben, außerdem muss die Elementgröße passend sein. Wenn die Geometrie zu sehr vereinfacht ist oder das verwendete Materialmodell das Materialverhalten zu sehr vereinfacht, führt dies zu falschen Ergebnissen. Sogar wenn alle Annahmen passend sind, hängt das Ergebnis von der Netzqualität ab [139, S. 8-10].

6 Zusammenhänge zwischen den einzelnen Untersuchungen

Die gemessenen Kennwerte werden in Korrelation mit dem Verpackungsverhalten bei den einzelnen Prüfungen gesetzt und die ausschlaggebenden Kriterien ermittelt. Dabei wird darauf geachtet, ob die Aussagen der Kennwerte der Proben aus den Kanistern mit denen aus den gepressten Platten übereinstimmen.

Die Untersuchungen, die in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurden, haben gezeigt, dass der bei einigen Prüfungen beobachtete verstärkende Effekt nach der Vorlagerung aufgrund der Konditionierung bei erhöhter Temperatur und der dabei stattfindenden Nachkristallisation und durch den Abbau von Eigenspannungen geschieht.

6.1 Innendruckprüfung und ausschlaggebende Werkstoffkennwerte

Wie in *Abschnitt 4.2.1* bereits ausgeführt, hängt die Neigung zum Kriechen mit dem Kristallisationsgrad zusammen. Auch der direkte Vergleich der Dichte und der Zeit bis zur Einschnürung und bis zum Versagen zeigt die Tendenz, dass eine höhere Dichte zu längeren Zeiten bis zur Einschnürung und bis zum Versagen führt, siehe *Abbildung 6.1*.

Wie in [67] beschrieben, ist für HDPE bei duktilem Versagen der Kristallisationsgrad ausschlaggebend. Für das duktile Versagen der extrusionsgeblasenen Kanister aus den vier untersuchten Werkstoffen konnte dieser Zusammenhang trotz des enormen Einflusses der Wanddicke gezeigt werden.

Die nachfolgend beschriebenen Kennwerte hängen ebenfalls von der Dichte ab. Alle Kennwerte: 10 % nomineller Dehnung, Streckspannung bzw. -dehnung und E-Modul zeigten starke Streuungen. Der Vergleich von 10 % nomineller Dehnung, die beim Zeitstand-Zugversuch ermittelt wurde, siehe *Abbildung A.6* im Anhang, zeigt die Tendenz, dass eine höhere Zeitdauer bis zum Erreichen von 10 % nomineller Dehnung von Proben aus der Kanisterseitenwand und aus gepressten Platten mit einer höheren Zeit bis zur Einschnürung und bis zum Versagen zusammenhängt. Der Vergleich der Zeiten und Massen mit der Streckspannung beim Zugversuch in *Abbildung A.4* und mit der Streckdehnung in *Abbildung A.5* dargestellt. Bei der Streckspannung und -dehnung sind die Trends zu erkennen, dass eine höhere Streckspannung sowie eine geringere Streckdehnung eine längere Versagensdauer zur Folge hat. Der Vergleich der Zeiten und Massen mit dem E-Modul ist im Anhang, in *Abbildung A.3* zu sehen. Reduzierte Eigenspannungen führen zu einem geringeren E-Modul [22, S. 21]. Dies kann die Messwerte zusätzlich beeinflussen. Bei der Messung

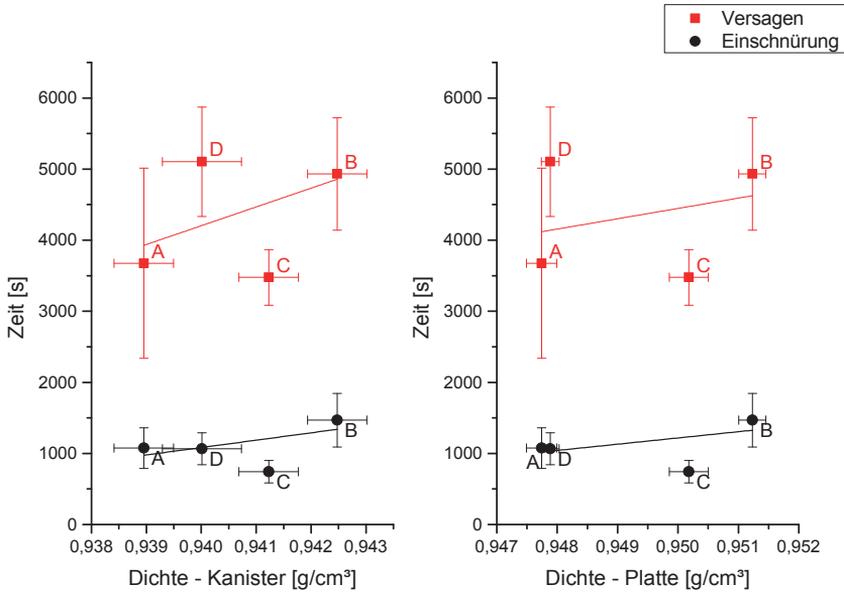


Abbildung 6.1: Veränderung der Einschnürungs- und der Versagenszeit im Vergleich zur Dichte

des E-Moduls sind die Streuungen so hoch, dass hier der Trend nicht zu erkennen ist, dass ein höherer E-Modul zu einem besseren Bauteilverhalten führt.

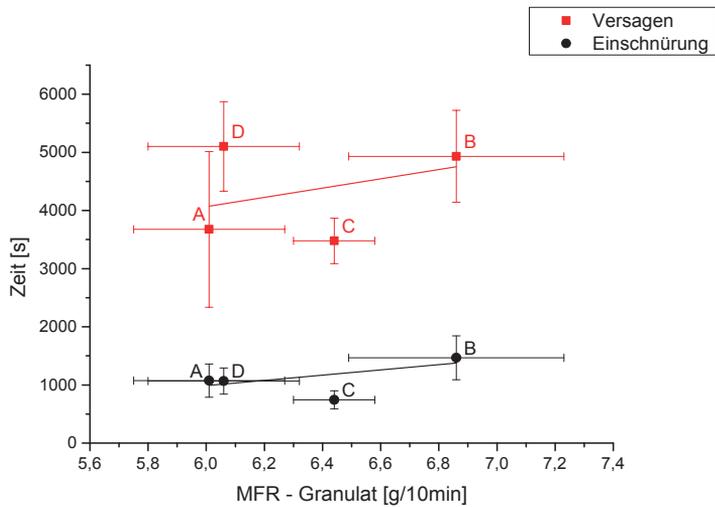


Abbildung 6.2: Die Schmelze-Massefließrate und deren Zusammenhang mit den charakteristischen Punkten bei der Innendruckprüfung

Der Zusammenhang von MFR und der Zeit bis zur Einschnürung sowie bis zum Versagen ist in *Abbildung 6.2* zu sehen. Die MFR-Werte liegen eng beieinander und deren Streuungen sind groß.

Das Verhalten bei der Innendruckprüfung, bei gleicher Geometrie und Wanddickenverteilung, hängt beim Vergleich aller vier Werkstoffe von der Dichte des Materials ab und diese kann auch an gepressten Platten ermittelt werden. Die Messwerte streuen jedoch stark.

Bei den Versuchen zur Innendruckprüfung wurde festgestellt, dass die Vorlagerung mit quellenden Medien als kritischstes Szenario anzusehen ist, da die Verkürzung der Einschnürungs- und Versagenszeit der Kanister durch die Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) am ausgeprägtesten ist, im Vergleich zur Veränderung durch die Vorlagerung mit den anderen untersuchten Chemikalien. Der Vergleich der Quellung, gemessen an gepressten Platten, mit der Veränderung der charakteristischen Punkte der Innendruckprüfung¹, siehe *Abbildung 6.3*, zeigt, dass sich die Zeiten bis zum Erreichen der Einschnürung und bis zum Versagen verkürzen. Die Massen und damit die Gesamtverformung bei der Einschnürung und beim Versagen erhöhen sich. Besonders die Versagenszeit ist als charakteristische Kenngröße für die Prüfung von Gefahrgutverpackungen relevant. Es ist deutlich zu sehen, dass sich die Versagenszeit für alle HDPE-Sorten in gleichem Maße (um ca. 76 %), durch Vorlagerung mit einer 6 % quellenden Flüssigkeit, drastisch reduziert.

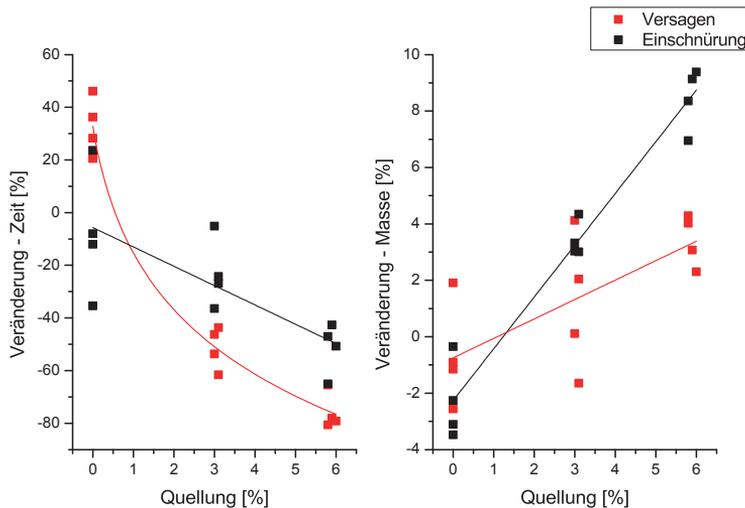
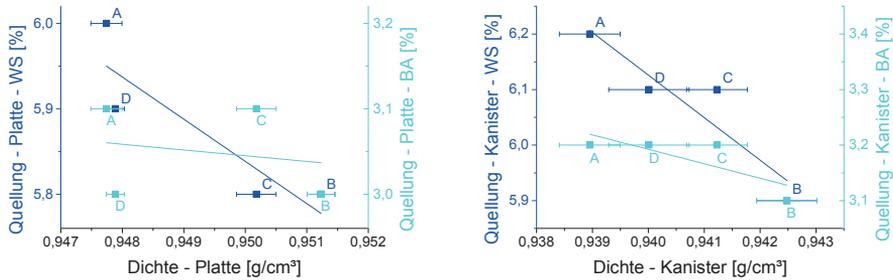


Abbildung 6.3: Veränderung der Einschnürungs- und der Versagenszeit durch Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch und n-Butylacetat verglichen mit der Quellung des Materials

Die quellende Wirkung von n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch führt ebenfalls zu einer Reduktion des E-Moduls und dem Widerstand gegen Kriechen. Die Streckspan-

¹Zeit bis zur Einschnürung und Masse bei der Einschnürung (Entspricht Gesamtverformung) sowie Versagenszeit und Masse beim Versagen

nung wird abgesenkt und die Streckdehnung erhöht. Diese Phänomene wurden sowohl bei gepressten Platten als auch an Proben, die aus dem Kanister ausgeschnitten wurden, beobachtet. Der Widerstand gegen Absorption steht mit der Dichte im Zusammenhang, die ebenfalls an gepressten Platten ermittelt werden kann, siehe *Abbildung 6.4*. Die quellend wirkenden Substanzen lagern sich in den amorphen Bereichen ein. Eine höhere Dichte von HDPE hängt mit einem höheren Kristallisationsgrad (weniger amorphe Bereiche) zusammen.



(a) Dichte und Quellung von gepressten Platten

(b) Dichte und Quellung von Proben, die aus extrusionsgeblasenen Kanistern entnommen wurden

Abbildung 6.4: Zusammenhang zwischen Dichte und Widerstand gegen Absorption gemessen an Platte und Kanister

Die Untersuchungen führen zu dem Schluss, dass die Dichte, bei gleicher Wanddickenverteilung des Bauteils, das Bauteilverhalten bei der Innendruckprüfung beeinflusst. Dies gilt auch für das Verhalten nach der Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch. Ein Material mit höherer Dichte neigt weniger zum Quellen und verhält sich somit besser bei der Innendruckprüfung.

Aufgrund der starken Streuung ist zu empfehlen, dass der Einfluss der Wanddickenverteilung mit berücksichtigt werden sollte. Der Nachweis einer Mindestwanddicke sollte erbracht werden. Alternativ kann durch eine Innendruckprüfung mit Wasser einfach festgestellt werden, wo sich Dünnstellen befinden. Eine Vorlagerung ist hierfür nicht notwendig. Eine gleiche Wanddickenverteilung bei verschiedenen verarbeiteten Materialien ist nicht zu erreichen. Es ist allerdings auch anzumerken, dass die Wanddicke und somit auch der Versagensort innerhalb einer Serie schwankte. Die Schmelze-Massefließrate des Granulats verändert sich sowohl innerhalb einer Charge als auch zwischen den Chargen in einem Toleranzbereich von beispielsweise $\pm 10\%$.

6.2 Fallprüfung und ausschlaggebende Werkstoffkennwerte

In *Abschnitt 2.1.2* ist bereits beschrieben, dass eine höhere Dichte eine höher Schlagzähigkeit zur Folge hat. In *Abbildung 6.5* ist die Gegenüberstellung der beiden Kenngrößen:

„mittlere Fallhöhe“ und „Dichte“ zu sehen. Die mit einer angepassten Gerade dargestellte Tendenz zeigt, dass eine höhere Dichte eine höhere mittlere Versagensfallhöhe zur Folge hat. Die Punkte zeigen jedoch eine große Streuung.

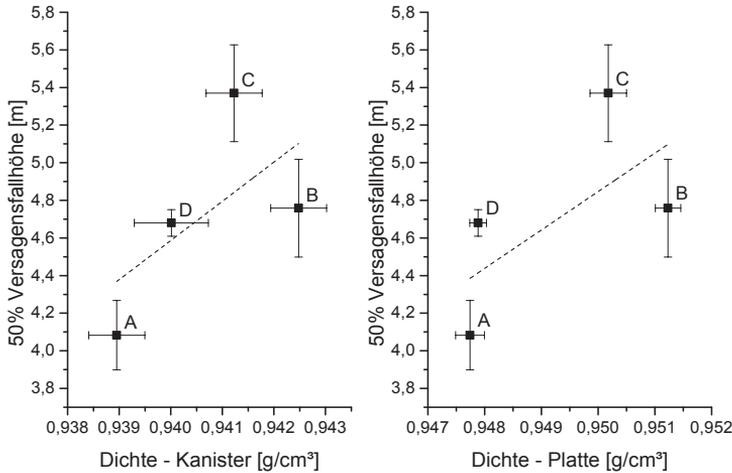


Abbildung 6.5: Die Dichte und deren Einfluss auf die mittlere Versagensfallhöhe

Ein höherer Polymerisationsgrad und damit eine geringere Schmelze-Massefließrate hängen mit einer höheren Schlagzähigkeit zusammen, siehe *Abschnitt 2.1.2. Abbildung 6.6* zeigt den Zusammenhang von MFR und mittlerer Fallhöhe. Der erwartete Zusammenhang ist nicht zu erkennen. Möglicherweise liegt es daran, dass die MFR-Werte eng zusammen liegen, große Streuungen aufweisen und deshalb hier eine höhere MFR nicht zu einer höheren mittleren Versagensfallhöhe führt. Außerdem werden hier Kennwerte, die bei extrem unterschiedlichen Temperaturbereichen ermittelt wurden, miteinander verglichen. Weiterhin ist es möglich, dass teilweise Additive zugegeben werden, die die Schlagzähigkeit und Kerbempfindlichkeit der Materialien verändern. Ein weiterer Kennwert wird benötigt, um dies zu beurteilen.

Aus *Abschnitt 4.2.1* ist bekannt, dass die Kerbschlagzähigkeit einer ungetemperten Probe aus einer gepressten Platte und die Kerb-Schlagzugzähigkeit einer Probe aus der Kanisterseitenwand eine sehr ähnliche Anordnung der vier Werkstoffe im Diagramm haben. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die getemperten Kerbschlagbiegeproben eine andere Anordnung haben, als die hier verglichenen nicht getemperten, siehe hierzu *Abbildung 4.29*. Die Aufnahmen der Risse, von Fallprüfung und Kerb-Schlagzugzähigkeit der Probe aus der Kanisterseitenwand, zeigen eine ähnliche Bruchfläche, siehe *Abbildung 4.30*.

Bei der Fallprüfung tritt eine stoßartige Belastung beim Aufprall auf. Das Versagen tritt bei Werkstoff A-C an einer Kerbstelle (aufgeprägte Füllstandsanzeige, Logo oder Richtungsmarkierung), durch die Spannungsüberhöhung an den Kerben auf. Die Verformung und der Versagenspunkt sowie die Prüfung bei niedrigen Temperaturen legen einen Zusammenhang mit der Kerbschlagzähigkeit des Werkstoffs nahe. In *Abbildung 6.7*

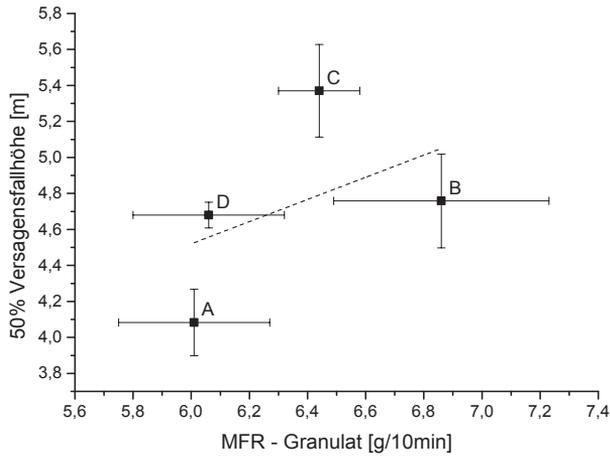


Abbildung 6.6: Die Schmelze-Massefließrate und deren Zusammenhang mit der mittleren Versagensfallhöhe

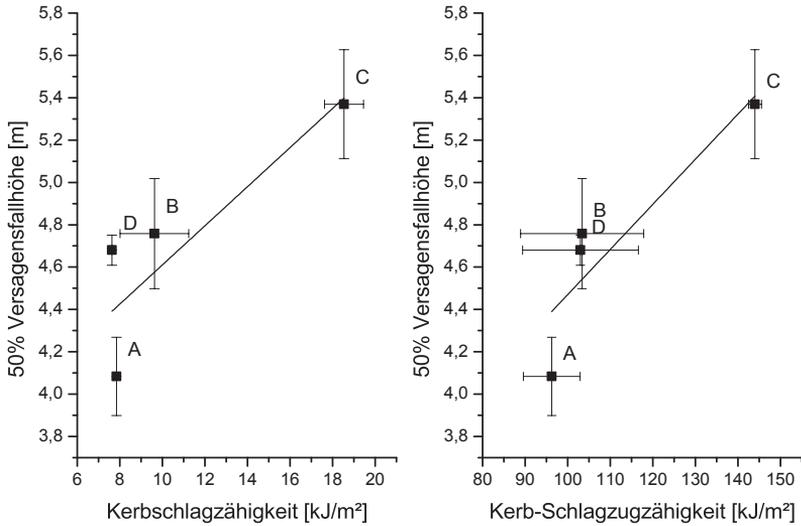


Abbildung 6.7: Mittlere Versagensfallhöhe verglichen mit Kerbschlagzähigkeit von Proben aus gepressten, ungetemperten Platten sowie mit Kerb-Schlagzugzähigkeit von Proben aus Kanisterseitenwänden

ist ein deutlicher Trend zu erkennen, dass höhere Kerbschlagzähigkeiten sowie Kerb-Schlagzugzähigkeiten mit einer höheren mittleren Versagensfallhöhe zusammenhängen.

Sowohl aus der Kanisterseitenwand ausgeschnittene Proben als auch solche, die aus gepressten Platten entnommen wurden, führten zur gleichen Aussage. Die Anordnung der Materialien in den beiden Diagrammen ist ähnlich, obwohl die Kerbschlagbiegeprüfungen an Proben aus ungetemperten, gepressten Platten durchgeführt wurden und die Schlagzugzähigkeitsprüfung an Proben, die aus der Kanisterseitenwand entnommen wurden. Die Werte streuen zwar, allerdings deutlich weniger als bei der Innendruckprüfung. Die Position von Material D passt ins Gesamtbild, obwohl das Versagen an einer anderen Stelle auftrat als das der Materialien A-C. Der Einfluss der Wanddicke auf das Verhalten der Verpackung darf nicht vernachlässigt werden.

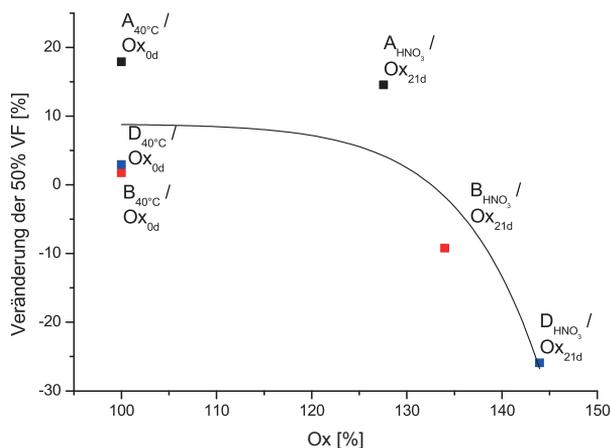


Abbildung 6.8: Zusammenhang der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) und der mittleren Versagensfallhöhe

Bei der Fallprüfung wurde festgestellt, dass die Schädigung durch oxidativen Abbau am kritischsten für diesen Lastfall ist. Die Betrachtung der Veränderung der mittleren Versagensfallhöhe desselben Materials aufgrund des oxidativen Abbaus, siehe *Abbildung 6.8*, zeigt, dass die Vorlagerung bei erhöhter Temperatur (21 d bei 40 °C) für Materialien mit einer hohen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (geringer Ox) überwiegt. Der reine Temperatureffekt auf die mittlere Versagensfallhöhe durch Nachkristallisation bzw. Spannungsabbau, ohne schädigende Wirkung, wird als Ox=100 % in *Abbildung 6.8* dargestellt. Bei geringer Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (hoher Ox) nimmt die mittlere Versagensfallhöhe drastisch ab. Die Schädigung durch die Salpetersäure ist bei manchen Werkstoffen nicht stark genug, um die mittlere Versagensfallhöhe unter das Niveau „ohne Vorlagerung“ zu bringen. Wie in *Abschnitt 2.3.2* beschrieben, verlangsamen Stabilisatoren den oxidativen Abbau. Wenn keine Stabilisatoren vorhanden sind, diese migrieren oder durch die Säure blockiert werden, läuft der Abbau schneller ab. Über die Zugabe von Stabilisatoren werden von den Herstellern keine Angaben gemacht. Ob diese vorhanden sind, kann jedoch mit der Bestimmung der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau überprüft werden.

6.3 Stapeldruckprüfung und ausschlaggebende Werkstoffkennwerte

Die vier verwendeten Werkstoffe hatten eine hohe Spannungsrisssbeständigkeit und die Verpackungen waren dickwandig ausgeführt. Es wurde gezeigt, dass sich eine Erhöhung der Last nicht eignet, um ein Versagen beschleunigt herbeizuführen. Es konnte keine Aussage getroffen werden, ob oxidativer Abbau oder Spannungsrisssbildung am kritischsten einzustufen sind. Bei höherer Last wird die Verpackung allerdings eher mechanisch als „Innendruckprüfung“ getestet, als dass der Widerstand gegen Spannungsrisssbildung ermittelt wird. Der Einfluss der Last ist stark geometrieabhängig da es zu Faltenbildung und Spannungsspitzen kommt, die sich schon bei geringfügiger Erhöhung der Last stark verändern können.

Die Eignung des FNCT, um die Spannungsrisssbeständigkeit zu überprüfen, wird in einigen Literaturstellen bekräftigt [6, 122], in anderen wird die Übertragbarkeit der Kennwerte gekerbter Proben aus gepressten Platten auf das Bauteilverhalten infrage gestellt [46, 65, 67]. Für die Beurteilung der Übertragbarkeit des Widerstandes gegen Spannungsrisssauslösung von gepressten Platten auf das Bauteilverhalten sind Langzeitstudien notwendig. Der Rissinitiierungswiderstand sollte an gepressten Platten und am Kanister bestimmt werden, da der FNCT beispielsweise durch das Einbringen der Kerbe mittels einer Klinge keine Aussage darüber zulässt. Weiterführende Untersuchungen sollten hierzu angestrebt werden.

Eine höhere Dichte wirkt sich auf die Innendruckprüfung und auf die Fallprüfung zwar positiv aus, in *Abschnitt 2.1.2* wird allerdings beschrieben, dass eine höhere Dichte die Spannungsrisssbeständigkeit negativ beeinflusst.

6.4 Prozessbedingungen und Chargeneinflüsse

Eine Verallgemeinerung der gewonnenen Erkenntnisse im Hinblick auf Prozessbedingungen und Bauteileinschränkungen wie Artikelgewicht oder Wanddickenverteilung oder Verstreckungsfaktor von Vorformling zu Verpackungsgeometrie konnte nicht direkt geprüft werden, da nur eine Geometrie und ein Prozess betrachtet wurde. Der Zusammenhang von Dichte und dem duktilen Versagen von Rohren unter Innendruck wurde in [67] beschrieben. Dieses Erkenntnis konnte bei extrusionsgeblasenen Kanistern unter Innendruck bestätigt werden. Der Zusammenhang von Quellung und Dichte wurde unabhängig von der Geometrie an Platten und Ausschnitten aus den Kanistern gezeigt. Die Fallprüfung und der Zusammenhang mit der Kerbschlagzähigkeit wurde durch den Vergleich mit Proben aus der Kanisterseitenwand bestätigt. Die Beständigkeit gegen oxidativen Abbau hängt von den zugegebenen Stabilisatoren ab und kann auch an gepressten Platten ermittelt werden. Daher ist davon auszugehen, dass auch für andere HDPE-Sorten und andere Geometrien die gleichen Schlussfolgerungen gezogen werden können.

Die Chargengröße von HDPE, das für Extrusionsblasformen verwendet wird, beträgt je nach Hersteller in etwa 100 t bis 400 t. Von dem Kanisterproduzenten wird üblicherweise eine Menge von 25 t abgenommen. Innerhalb einer Charge werden bei diesem auch Schwankungen festgestellt. Einer schwankenden Schmelze-Massefließrate (MFR)

wird hauptsächlich mit einem Nachstellen des axialen Wanddickenprofils entgegengewirkt. Durch veränderte Fließeigenschaften muss die Schlauchlänge korrigiert werden. Die radialen Einstellungen müssen üblicherweise nur leicht angepasst werden. Schwankungen an Werkstoffparametern, die vertretbar sind, werden durch Spezifikationen der jeweiligen HDPE-Hersteller abgedeckt. Diese liegen beispielsweise in etwa bei dem MFR $\pm 10\%$ und bei der Dichte $\pm 0,002\text{ g/cm}^3$.

6.5 Rückschlüsse auf BAM-GGR 003 / DIN EN 15507

Das in der Gefahrgutregel 003 der BAM – Verfahrensregeln zum Eignungsnachweis alternativer Kunststoff-Formstoffe von Verpackungs- und Großpackmitteln (IBC) zur Beförderung gefährlicher Güter (BAM-GGR 003) [2] beschriebene Vorgehen wurde in Abstimmung mit europäischen Verbänden, Experten aus der Industrie (Formstoffhersteller, Kunststoffverarbeiter) sowie den zuständigen Prüfstellen und Behörden festgelegt. Auf dieser Grundlage ist die DIN EN 15507 – Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten [3] entstanden. Sie beschreiben unter welchen Voraussetzungen und mit welchen Konsequenzen alternative Formstoffe für die Fertigung von Verpackungen und Großpackmitteln aus Kunststoff eingesetzt werden können.

Indem die BAM-GGR 003 bzw. DIN EN 15507 für die Werkstoffauswahl, verwendet wurde, siehe *Abschnitt 1.3.2*, wurde eine Überprüfung, ob eine Übertragbarkeit von Kennwerten aus der Formstoffprüfung von HDPE auf das Bauteilverhalten von Verpackungen aus diesen Formstoffen möglich ist, durchgeführt. Mit diesen Regelwerken werden keine absoluten Aussagen getroffen, sondern nachgewiesen, ob sich ein anderer Werkstoff mindestens genauso gut eignet wie der ursprünglich verwendete. Die betreffende Geometrie hat mit dem Ausgangswerkstoff bereits eine Zulassung erhalten.

Anhand der Versuchsreihen ausgewählter HDPE Formstoffe wurde gezeigt, dass das Ranking der Eigenschaften der Formstoffe, die aufgrund der Bewertung nach BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] an gepressten Platten ermittelt wurden, und das Ranking der Versagensgrenzen bei den Verpackungsprüfungen² von extrusionsgeblasenen Verpackungen aus diesen Formstoffen zusammenhängt. Dies gilt sowohl für die Prüfungen ohne Vorlagerung als auch für die Vorlagerung (21 d bei 40 °C) mit den Standardflüssigkeiten.

Die untersuchte Kanistergeometrie hat mit einem anderen Werkstoff bereits eine Zulassung als Gefahrgutverpackung erhalten. Die Ergebnisse aller Untersuchungen legen nahe, dass diese Geometrie auch mit den vier untersuchten Werkstoffen eine Zulassung erhalten hätte.

Da die Wanddickensteuerung stark angepasst werden muss, um etwa dieselbe Geometrie zu erzeugen und die Hersteller möglichst wenig Kunststoff für die Verpackungen verwenden wollen, ist es sinnvoll, Prüfungen ohne Vorlagerung durchzuführen. Die Chemikalienbeständigkeit kann mit den Kennwerten aus den Platten nachgewiesen werden.

²Innendruckprüfung und Fallprüfung von Kunststoffverpackungen aus HDPE

Die in den Regelwerken angegebenen Toleranzen von $\rho - 0,002 \text{ g/cm}^3$ und $\text{MFR} \pm 30 \%$ sind sinnvoll, vor dem Hintergrund, da diese auch innerhalb einer Charge bzw. zwischen den Chargen, je nach Toleranz des Herstellers, schwanken. Durch den Kanisterhersteller wird versucht die Veränderung des MFR durch die Anpassung des Wanddickenprofils zu kompensieren. Da die Innendruckprüfung stark von der Wanddicke abhängt muss die Verpackung aus dem neuen Werkstoff mindestens die Wanddicke des alten Werkstoffs haben. Wenn sich die Verpackung allerdings schon an den Grenzen der Belastbarkeit befindet und eine Toleranz der Kerbschlagzähigkeit $\text{NIS} - 10 \%$ und gleichzeitig die Toleranz von $\text{Ox} + 20 \%$ in einem kritisch hohen Bereich des oxidativen Abbaus der Werkstoffe auftritt, ist nicht sichergestellt, ob der Behälter die Prüfung besteht. Eine Obergrenze für Ox könnte hier Abhilfe schaffen.

6.6 Die Anwendung neuronaler Netze als alternative Möglichkeiten für den Vergleich von Werkstoff- und Chemikalieneinfluss

Ein künstliches neuronales Netzwerk muss zuerst trainiert werden, um einen bestimmten Zusammenhang nachbilden zu können. Bei werkstoffwissenschaftlicher Verwendung geschieht dieses Training mittels Ergebnisdaten, die beispielhaft verwendet werden. Nachdem sich das Netz selbst angepasst hat, um diese Ergebnisdaten mit Hilfe der Eingangsparameter nachbilden zu können, kann es verwendet werden, um anhand neuer Parameter neue Ergebnisse voraussagen zu können [22, S. 230 f.].

In [140] beschreiben Zhang und Friedrich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten von neuronalen Netzen bei der Entwicklung von Verbundwerkstoffen. Sie beschreiben Anwendungsmöglichkeiten bei der Prozessoptimierung und der Ermittlung von Eigenschaften des Verbundwerkstoffs, schon bevor dieser hergestellt wurde. Sie verweisen aber auch darauf, dass die tatsächliche praktische Anwendung erst bei den Grundlagen ist und weiteren Forschungsbedarf hat.

Am Beispiel von Polyamid untersucht Fuchs in [141], ob es möglich ist, das Materialverhalten anhand verschiedener Einflussgrößen mit Hilfe neuronaler Netze standardisiert zu beschreiben. Mit Hilfe der Daten konnte das neuronale Netz das Materialverhalten darstellen. In den Bereichen nicht ausreichender Messdaten traten jedoch Probleme auf. Weiterhin wurde festgestellt, dass sich eine Verringerung von Trainingsdaten sehr negativ auf die Materialbeschreibung auswirkt. Innerhalb der Trainingsdaten konnten die Ergebnisse gut reproduziert werden, eine Extrapolation führte jedoch zu hohen Abweichungen.

In [142] wird beschrieben wie neuronale Netze dazu verwendet werden können, den Düsenspalt beim Extrusionsblasformen optimal einzustellen.

Neuronale Netze können einen Zusammenhang jedoch nur lernen, wenn ein solcher auch besteht, ansonsten lernen sie eine zufällige Abhängigkeit nachzubilden, der für weitere Parameter keine Aussagekraft hat. Vor diesem Hintergrund ist diese grundlegende Arbeit zur Klärung des Zusammenhangs unerlässlich.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Am Beispiel von Gefahrgutverpackungen wurde die Veränderung der mechanischen Eigenschaften von Polyethylen hoher Dichte (HDPE) unter dem Einfluss verschiedener Chemikalien untersucht. Die sogenannten Standardflüssigkeiten, die exemplarisch für viele Stoffe bestimmte Schädigungen auslösen (Netzmittellösung – spannungsrisa auslösend, Essigsäure – spannungsrisa auslösend, n-Butylacetat – quellend, Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) – quellend, Salpetersäure – oxidierend), wirken je nach Prüfanforderung vor oder während der Lasteinwirkung.

Alle Kanister aus den vier verschiedenen Werkstoffen wurden speziell hergestellt, um differenzierte Aussagen über die Werkstoffeigenschaften treffen zu können. Das Granulat, aus dem die Probenplatten gepresst und die Kanister hergestellt wurden, stammte aus derselben Charge, um Schwankungen zwischen den Chargen als Einflussquelle ausschließen zu können.

Ein Prüfprogramm mit vier verschiedenen Sorten HDPE wurde auf der Grundlage von Vorarbeiten aufgestellt. Nach der Auswahl der vier verschiedenen Polyethylensorten und der Festlegung eines Kanisters als exemplarischer Untersuchungsgegenstand, wurden praktikable Werte, die in der Praxis einfach zu ermitteln sind, definiert und bestimmt. Sie sollen an gepressten Platten bestimmt werden können und einen Rückschluss auf das Verhalten der Verpackungen ermöglichen. Nicht absolute Aussagen über die Versagensdauer bei der Innendruckprüfung oder die mittlere Versagensfallhöhe sollen getroffen werden, sondern Veränderungen der vorher genannten Verpackungskennwerte, die durch einen Werkstoffwechsel entstehen, ermittelt werden. Die Werkstoffkennwerte wurden dabei sowohl an Proben aus gepressten Platten als auch an aus Seitenwänden der Kanister entnommen ermittelt, um die Frage zu klären, wie der Verarbeitungsprozess die Kennwerte verändert. Bei den Proben aus den Kanisterseitenwänden geschah die Entnahme längs und quer zur Extrusionsrichtung. Die Untersuchungen wurden mit und ohne Vorlagerung durchgeführt. Um den rein thermischen Einfluss zu bestimmen, wurden Proben und Verpackungen ohne Einfluss von Chemikalien für 21 d bei 40 °C konditioniert und untersucht.

Die Wanddicke ist entscheidend für das Verhalten der Verpackungen. Aus diesem Grund wurden zwei verschiedene 3D Messmethoden mit dem magnetostatischen Messverfahren verglichen. Das erste Verfahren ist die Messung mit dem Computertomographen. Die Gegenüberstellung der ermittelten Wanddicke eines Kanisters aus dem Ausgangswerkstoff mit der eines Kanisters aus einem zu vergleichenden Werkstoff zeigte, dass sich die Wanddicke unterscheidet. Das zweite Verfahren ist das Streifenprojektionsverfahren. Durch dieses optische Verfahren war eine bessere digitale Reproduktion des Kanisters möglich, weswegen dieses geometrische Modell für die Simulation der Innendruckprüfung verwendet wurde. Das exakte geometrische Modell ermöglichte es, Abweichungen durch die Wanddicke als Einflussquelle auszuschließen. Sowohl das Materialverhalten als auch

die Veränderungen durch den Chemikalieneinfluss wurden bestimmt und dabei die Proben und die Verpackungen 21 d bei 40 °C mit der schädigenden Flüssigkeit vorgelagert sowie anschließend geprüft. Nachdem der erste Werkstoff, der sogenannte Ausgangswerkstoff A, charakterisiert war, wurden die drei anderen HDPE-Sorten (B, C und D) untersucht. Es wurde darauf geachtet, wo und in welchem Ausmaß Veränderungen gegenüber dem Ausgangswerkstoff auftraten.

Das Verformungsverhalten der Kunststoffhohlkörper unter Chemikalieneinfluss wurde unter dem Lastfall der Innendruckprüfung numerisch mittels der Finiten-Elemente-Methode (FEM) berechnet und die dafür benötigten Werkstoffkennwerte an Proben ermittelt. Der Einfluss der Wanddicke (konstante und variierende Wanddicke) sowie der Einfluss der quellend wirkenden Chemikalien n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) wurde bei dieser Simulation rechnerisch untersucht. Bei der Berechnung der Verformung der Verpackung bei der Innendruckprüfung wurde neben dem linear-elastischen Materialverhalten auch das Kriechverhalten abgebildet. Das Kriechgesetz „Combined Time Hardening“ wurde an die Ergebnisse der Werkstoffprüfungen angepasst. Es wurde hierfür zuerst das Material ohne Vorlagerung betrachtet und im nächsten Schritt die quellende Wirkung über die Temperatur im Materialmodell nachgebildet.

Die Verformung bei der Innendruckprüfung wurde bei mehreren Kanistern aus zwei verschiedenen Werkstoffen und nach verschiedenen Vorlagerungen mittels Stereo-Bildkorrelationsverfahren vermessen. Somit konnte die Verschiebung in radialer Richtung sowie die äquivalente Dehnung ausgewertet und als Verifizierung der numerischen Analyse verwendet werden. Die Abhängigkeit der Verformung und Dehnung von den Wanddicken konnte gezeigt und außerdem die Beschleunigung durch die Vorlagerung mit quellend wirkenden Medien durch die Verwendung einer fiktiven Temperatur nachgebildet werden. Die getroffenen Vereinfachungen führten jedoch zu Abweichungen der Berechnungen im Vergleich zu den Messungen. Die Massenzunahme und damit die Vergrößerung des Volumens der Verpackung durch nachfließendes Wasser wurde bei der Innendruckprüfung als Parameter der Gesamtverformung bestimmt. Ebenso wurden die Einschnürungs- und Versagenszeit bestimmt und ein Vergleich zwischen den Werkstoffen bzw. Vorlagerungen durchgeführt.

Durch die Konditionierung der Kanister bei erhöhter Temperatur wurde eine Verringerung der Dehnungsgeschwindigkeit der Kanister und somit eine Verlängerung der Versagenszeit festgestellt. Der Grund dafür ist die bei der Lagerung bei erhöhter Temperatur stattfindende Nachkristallisation und der Abbau von Eigenspannungen. Der Einfluss der erhöhten Temperatur bei der Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten wird von deren schädigender Wirkung teilweise überlagert. Die Wirkung von Netzmittellösung, Essigsäure und Salpetersäure ist dabei nicht stark genug, um die Dehnungsgeschwindigkeit deutlich zu verringern bzw. die Versagenszeit unter das Niveau ohne Vorlagerung zu bringen. Bei der Vorlagerung wirken außer den Eigenspannungen und den Spannungen durch den hydrostatischen Druck des Füllguts keine weiteren Spannungen auf die Verpackung. Die spannungsrisssauslösende Wirkung kann also bei der Vorlagerung kaum Einfluss nehmen, weswegen die Vorlagerung mit einem spannungsrisssauslösenden Medium nicht als kritisch für die Innendruckprüfung und die Fallprüfung eingeschätzt wird. Entscheidend wurde das Versagensverhalten jedoch durch quellend wirkende Medien beeinflusst. Das n-Butylacetat (etwa 3 % quellend) und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) (etwa 6 % quellend) erhöhen die Dehnungsgeschwindigkeit und verkürzen so die Versagensdauer.

er um bis zu etwa 76 % nach der Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch. Da Quellung die Versagenszeit bei der Innendruckprüfung am stärksten verkürzt und erwartet wird, dass dies für alle HDPE gilt, wurden die Innendruckprüfungen der Kanister aus den drei zu vergleichenden Werkstoffen ohne Vorlagerung, nach der Konditionierung für 21 d bei 40 °C ohne Chemikalien sowie vorgelagert mit n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch durchgeführt.

Der Widerstand gegen Innendruck hängt von der Neigung zum Kriechen ab und diese wiederum von der Dichte. Auch der Widerstand gegen Absorption des Quellmediums hängt von der Dichte des Werkstoffs ab. Die Veränderung der Dichte zwischen den Werkstoffen kann durch Betrachtung gepresster Platten beurteilt werden und gibt einen Rückschluss auf die Veränderungen bei den Kanistern. Eine höhere Dichte führt zu einem besseren Bauteilverhalten unter Innendruck.

Die Versagensdauern streuen jedoch stark. Dies zeigt auch den enormen Einfluss der Wanddicke, die auch innerhalb einer Serie schwankt. Die Wanddickensteuerung muss an unterschiedliche MFR angepasst werden. Diese schwanken jedoch innerhalb einer Charge bzw. zwischen den Chargen (beispielsweise eine Toleranz des MFR von $\pm 10\%$), sodass auch hier die Wanddickensteuerung nachgestellt werden musste. Eine ausreichende Wanddicke muss sichergestellt werden.

Die mittlere Versagensfallhöhe (bei der bei 50 % der Verpackungen ein Versagen auftritt) wurde nach dem „Bruceton-Verfahren“, einem Treppenstufenverfahren mittels einer geführten Fallprüfung ermittelt. Eine Veränderung dieser mittleren Versagensfallhöhe durch die Konditionierung der Verpackungen für 21 d bei 40 °C ohne Chemikalieneinfluss sowie der Einfluss der quellenden Wirkung von Kohlenwasserstoffgemisch und der oxidierenden Wirkung von Salpetersäure wurde ermittelt.

Der Unterschied zwischen den Werkstoffen bei der Fallprüfung hängt von der Beständigkeit gegen schlagartige Beanspruchung ab. Die mittlere Versagensfallhöhe der Kanister aus den vier verschiedenen Werkstoffen steht mit der Schlagzugzähigkeit gekerbter Proben aus den Seitenwänden der Kanister und auch mit der Kerbschlagzähigkeit von gepressten Platten im Zusammenhang. Eine höhere Kerbschlagzähigkeit führt zu einer höheren mittleren Versagensfallhöhe. Somit kann hier bei einem Werkstoffwechsel von dem Verhalten gepresster Platten auf das Verpackungsverhalten geschlossen werden.

Die Vorlagerung mit einem quellend wirkenden Medium lässt die mittlere Versagensfallhöhe stark ansteigen, bei Werkstoff A von einer Ausgangsfallhöhe ohne Vorlagerung von $H_{50\% \text{ oV}} = 4,08 \text{ m}$ auf $H_{50\% \text{ WS}} > 6,20 \text{ m}$ nach der Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit). Aus diesem Grund wurde die Vorlagerung mit einem quellend wirkenden Medium nicht weiter betrachtet.

Der oxidative Abbau ist hingegen kritisch für die Fallprüfung. Bei einer hohen Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (geringer Wert für Ox) ist die Schädigung durch die Vorlagerung nicht stärker als der positive Effekt von Nachkristallisation bzw. Abbau von Eigenspannungen. Erst höhere Werte für Ox senken die mittlere Versagensfallhöhe drastisch. Der oxidative Abbau kann an gepressten Platten ermittelt werden und erlaubt einen Rückschluss auf das Verhalten der Verpackung nach der Konditionierung mit oxidierend wirkenden Chemikalien.

Bei der Stapeldruckprüfung konnten keine statistisch abgesicherten Aussagen bzw. ein Vergleich mit dem FNCT durchgeführt werden, da die Spannungsrissbeständigkeit der vier untersuchten Werkstoffe sehr hoch ist und die Verpackungen dickwandig ausgeführt waren. Für die Beurteilung der Spannungsrissbeständigkeit sind Langzeitstudien notwendig. Da über den FNCT keine Aussage gefunden wurde, sind weiterführende Untersuchungen hierzu notwendig. Die Rissfortschrittsgeschwindigkeit sowie der Widerstand gegen Rissinitiierung von Proben aus gepressten Platten und von Ausschnitten aus der Seitenwand der Kanister im spannungsrissauslösenden Medium könnte gemessen werden. So könnte die Übertragbarkeit von Kennwerten aus gepressten Platten auf das Bauteilverhalten besser beschrieben werden.

Die Toleranzen der vorhandenen Regelwerke BAM-GGR 003 [2] bzw. DIN EN 15507 [3] von $\rho - 0,002 \text{ g/cm}^3$ und $\text{MFR} \pm 30 \%$ sind sinnvoll, vor dem Hintergrund, da diese auch innerhalb einer Charge bzw. zwischen den Chargen, je nach Toleranz des Herstellers, in diesen Größenordnungen schwanken. Da die Wanddicke einen starken Einfluss auf die Innendruckprüfung hat, muss diese für die Verpackung aus dem neuen Werkstoff mindestens genauso groß sein. Eine Innendruckprüfung ohne Chemikalien wäre sinnvoll, um dies nachzuweisen. Eine Vorlagerung wäre nicht notwendig, da der Widerstand gegen Absorption durch die Dichte überprüft wird.

Eine Toleranz der Kerbschlagzähigkeit von $\text{NIS} - 10 \%$ und die gleichzeitige Toleranz von $\text{Ox} + 20 \%$ in einem kritisch hohen Bereich des oxidativen Abbaus der Werkstoffe könnte, wenn sich die Belastbarkeit der Verpackung aus dem Ausgangswerkstoff schon an den Grenzen befindet, zu einem Versagen der Verpackung aus dem Vergleichswerkstoff bei der Fallprüfung führen. Eine Obergrenze für Ox oder eine Verringerung der Toleranzen könnte sicherstellen, dass der Behälter aus dem Vergleichswerkstoff die Prüfung besteht und damit sicher eingesetzt werden kann.

Nachhaltiges, langfristiges Ziel dieser Dissertation ist die Erhöhung der Sicherheit beim Transport und beim Umschlag verpackter gefährlicher Güter.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Kanistergeometrie; CAD-Modell (Mauser-Werke GmbH)	3
1.2	Außenabmessungen des Kanisters (Mauser-Werke GmbH)	4
2.1	Struktur von amorphen und teilkristallinen Kunststoffen, [15]	9
2.2	Aufbau von teilkristallinen Polymeren	12
2.3	Grundsätzliche Verfahrensschritte beim Extrusionsblasformen	17
2.4	Blasformmaschine (Mauser-Werke GmbH)	18
2.5	Düsenkopf mit Wanddickensteuerung, nach [4, S. 49 f.], [30]	19
2.6	Stadien der plastischen Verformung im molekularen Maßstab	30
3.1	Computertomograph für die zerstörungsfreie Vermessung der Verpackung [88]	39
3.2	Vermessung einer Kanisterhälfte mittels Streifenprojektionsverfahren, siehe [89]	40
3.3	Versuchsaufbau der Innendruckprüfung	46
3.4	Aufbau beim Messen mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren	48
3.5	Diagramm zur Abschätzung der Standardabweichung s nach Hück [108]	50
3.6	Ausgerichteter Kanister mit Zuggeschirr und Führungswagen im Fallprüf- stand	53
3.7	Verschiedene Zonen beim Zugversuch, vergleiche [22, S. 127 ff.] und [29, S. 56] – Die gestrichelten Linien grenzen die sieben Bereiche voneinander ab.	58
3.8	Abgewandelte Probe für die Bestimmung der Schlagzugzähigkeit	61
4.1	Wanddicke eines Kanisters aus Material <i>A</i> (links) und eines Kanisters aus Material <i>B</i> (rechts), [88]	70
4.2	Messpunkte: Vergleich von CT und SPV mit dem magnetostatischen Mess- verfahren von Kanistern aus Material <i>A</i> , siehe [88, 89] sowie <i>Tabelle 4.1</i>	71
4.3	Stadien bei der Innendruckprüfung, Kanister aus Material <i>A</i> , siehe [88]	72
4.4	Kurve eines Kanisters aus dem Werkstoff <i>A</i> – ohne Vorlagerung	73
4.5	Tangentialdehnung des Kanisters aus Material <i>A</i> – ohne Vorlagerung	74
4.6	Tangentialdehnung, Radialverschiebung und Masse, aufgetragen über der Zeit, ohne Vorlagerung und vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS)	75
4.7	Werkstoffvergleich bei der Einschnürung und beim Versagen	76
4.8	Massekurven der Innendruckprüfung, Werkstoff <i>A</i> : ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / Standardflüssigkeiten	78
4.9	Vergleich der Massekurven bei der Innendruckprüfung; Werkstoffe <i>A-D</i> : ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS)	79
4.10	Dehnung in Umfangsrichtung des Kanisters aus Material <i>A</i> – Vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (WS)	79

4.11	Auswertung des Bildkorrelationsverfahrens für Material A – Konditioniert bei 40 °C sowie vorgelagert mit n-Butylacetat (BA) und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS)	80
4.12	Der Einschnürungspunkt der Materialien A-D unter Chemikalieneinfluss	81
4.13	Der Versagenspunkt der Materialien A-D unter Chemikalieneinfluss	81
4.14	Schadensbilder bei der Innendruckprüfung – Material B ohne Vorlagerung	83
4.15	Highspeedaufnahmen des Aufpralls des Kanisters aus Werkstoff B bei der geführten Fallprüfung	86
4.16	Bestimmung der mittleren Versagensfallhöhe mit dem Treppenstufenverfahren (Bruceton-Verfahren)	86
4.17	Veränderung der mittleren Versagensfallhöhe der Werkstoffe durch die Vorlagerungen	88
4.18	Koordinatensystem des Kanisters bei der Punktverfolgung	89
4.19	Geschwindigkeit-Zeit-Diagramm von TP1	89
4.20	Charakteristische Bruchfläche eines Kanisters	90
4.21	Dicke der Quetschnaht der vier Werkstoffe, aufgetragen über die Länge der Naht	91
4.22	Kanister nach der Stapeldruckprüfung	92
4.23	Unterschiedliche Verformungen des Deckelbereiches bei der Stapeldruckprüfung, bestimmt mit dem Stereo-Bildkorrelationsverfahren – Kanister unbelastet (1) und Kanister belastet mit ca. 1,8 kN (2), 2,1 kN (3) und 6,0 kN (4), bei 23 °C Umgebungstemperatur	94
4.24	Spannungsriss bei der Stapeldruckprüfung, Kanister aus Material C, 202 d nach Versuchsbeginn	95
4.25	E-Modul von Werkstoff A-D: ohne Vorlagerung; Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten	96
4.26	E-Modul von Werkstoff A und B: ohne Vorlagerung / 40 °C / n-Butylacetat (BA) / Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit, WS); Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten	97
4.27	Streckspannung von Werkstoff A-D; Proben aus Kanistern (längs) und aus gepressten Platten	98
4.28	Zeitstand-Zugversuch – Vergleich verschiedener Konfigurationen	99
4.29	Kerbschlagzähigkeit von Proben aus getemperten und nicht getemperten Platten sowie Kerbschlagzugzähigkeit von Proben aus Kanisterseitenwänden – Material A-D	100
4.30	Risse bei der Kerbschlagzugprüfung (a), bei der Fallprüfung (b) und bei der Kerbschlagbiegeprüfung (c) – Material B	101
4.31	Bestimmung der Spannungsrissempfindlichkeit	101
4.32	Dichte der Werkstoffe	103
4.33	Schmelze-Massefließrate (MFR) der Werkstoffe	103
4.34	Empfindlichkeit gegen oxidativen Abbau (Ox)	104
4.35	ATR-Banden von Kanistern aus Material A, Innenseite, ohne Vorlagerung (oV) und vorgelagert mit Salpetersäure (S)	105
4.36	Kristallisationsgrad, anhand der Dichte bestimmt	106
4.37	Vergleich vom 1. und 2. Heizen einer getemperten Platte aus Material A	107
4.38	Absorption von Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) bei 40 °C und Abbau der Quellung bei 23 °C nach der Auslagerung	109

5.1	Geometrie der untersuchten Verpackung sowie deren Vereinfachung	112
5.2	Verlauf der Verschiebung in radialer Richtung und der Äquivalenten Spannung (von-Mises) (linear elastisch), aufgetragen über dem E-Modul	115
5.3	Kriechkurven von Platten und Kanistern: Combined Time Hardening – Material A	116
5.4	Kriechkurven von Platten und Kanistern: Combined Time Hardening – Material B	117
5.5	Von-Mises Vergleichsspannung, berechnet mit konstanter Wanddicke (Volumenelemente)	119
5.6	Von-Mises Vergleichsspannung, berechnet mit gemessener Wanddicke (Volumenelemente)	120
5.7	Äquivalente Dehnung – Vergleich von Geometrien und Netzen ohne Einfluss von Chemikalien	121
5.8	Äquivalente Dehnung – Einfluss von Chemikalien aufgebracht als fiktive Temperatur – Vergleich von Berechnung und Messung mittels Stereo-Bildkorrelation, Material A	122
5.9	Verschiebung in radialer Richtung – Einfluss von Chemikalien aufgebracht als fiktive Temperatur – Vergleich von Berechnung und Messung mittels Stereo-Bildkorrelation, Material A	122
5.10	Dehnungen in [mm/mm] des gemessenen Kanisters nach 110 s – Ohne Vorlagerung – 296 K – Quellung als Temperatureinfluss angenommen	123
5.11	Dehnungen in [mm/mm] des gemessenen Kanisters nach 110 s – Quellung als Temperatureinfluss angenommen	124
6.1	Veränderung der Einschnürungs- und der Versagenszeit im Vergleich zur Dichte	128
6.2	Die Schmelze-Massefließrate und deren Zusammenhang mit den charakteristischen Punkten bei der Innendruckprüfung	128
6.3	Veränderung der Einschnürungs- und der Versagenszeit durch Vorlagerung mit Kohlenwasserstoffgemisch und n-Butylacetat verglichen mit der Quellung des Materials	129
6.4	Zusammenhang zwischen Dichte und Widerstand gegen Absorption gemessen an Platte und Kanister	130
6.5	Die Dichte und deren Einfluss auf die mittlere Versagensfallhöhe	131
6.6	Die Schmelze-Massefließrate und deren Zusammenhang mit der mittleren Versagensfallhöhe	132
6.7	Mittlere Versagensfallhöhe verglichen mit Kerbschlagzähigkeit von Proben aus gepressten, ungetemperten Platten sowie mit Kerb-Schlagzugzähigkeit von Proben aus Kanisterseitenwänden	132
6.8	Zusammenhang der Beständigkeit gegen oxidativen Abbau (Ox) und der mittleren Versagensfallhöhe	133
A.1	Auswertung der Bildkorrelation für Werkstoff A und B	164
A.2	Massen und Zeiten bei der Einschnürung – Materialien A-D, größere Skalierung als im Fließtext	165
A.3	Einschnürungs- und Versagenszeit sowie Einschnürungs- und Versagensmasse im Vergleich zum E-Modul	166
A.4	Einschnürungs- und Versagenszeit sowie Einschnürungs- und Versagensmasse im Vergleich zur Streckspannung	166

A.5	Einschnürungs- und Versagenszeit sowie Einschnürungs- und Versagensmasse im Vergleich zur Streckdehnung	167
A.6	Veränderung der Einschnürungs- und der Versagenszeit im Vergleich zur Zeit bei 10 % nomineller Dehnung	167
A.7	Tangentialdehnung des Kanisters aus Material B – Ohne Vorlagerung . . .	168
A.8	Tangentialdehnung des Kanisters aus Material B – Vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (WS)	169
A.9	Weg und Beschleunigungsverlauf von TP1	169
A.10	Zugproben aus gepressten Platten, Dicke: 6 mm	171
A.11	Streckspannung von Werkstoff A-D; Proben aus Kanistern (längs) und aus gepressten Platten	173
A.12	Zugversuch von Werkstoff D; Proben aus Kanistern (längs) – ohne Vorlagerung sowie vorgelagert mit Salpetersäure und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit)	173
A.13	Dehnungs-Zeit-Diagramm von Platten und Kanistern bei verschiedenen Spannungen für Material A	174
A.14	Dehnungs-Zeit-Diagramm von Platten bei verschiedenen Spannungen; ohne Vorlagerung sowie vorgelagert mit n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Sprit, WS) für Material A	174
A.15	Dehnungs-Zeit-Diagramm von Proben aus der Kanisterseitenwand bei verschiedenen Spannungen; ohne Vorlagerung sowie vorgelagert mit n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Sprit, WS) für Material A . . .	175
A.16	Zeitstand-Zugversuch von Werkstoff D; Proben aus Kanistern (längs) – ohne Vorlagerung sowie vorgelagert mit Salpetersäure	175
B.1	Von-Mises Vergleichsspannung, berechnet mit konstanter Wanddicke (Volumenelemente) – linear-elastisch	181
B.2	Von-Mises Vergleichsspannung, berechnet mit gemessener Wanddicke (Volumenelemente) – linear-elastisch	182
B.3	Kriechkurven von Platten und Kanistern: Combined Time Hardening – Material C	183
B.4	Kriechkurven von Platten und Kanistern: Combined Time Hardening – Material D	184
B.5	Dehnung von gemessener Wandung, Volumenmodell und Schalenmodell mit verschiedenen Wanddicken von 1,5 mm - 2,0 mm	184

Tabellenverzeichnis

1.1	Dichte und Schmelze-Massefließrate der verwendeten Formstoffe laut Datenblätter der Hersteller, sowie die Abweichung im Vergleich zum Ausgangswerkstoff A	5
3.1	International bzw. in Europa und Deutschland geltende Gefahrgutvorschriften [91]	41
4.1	Vergleich der gemessenen Wanddicken von Kanistern aus Material A – Einheiten in [mm], siehe <i>Abbildung 4.2</i> , [88, 89]	71
4.2	Wanddicke an den vier Ecken im Vergleich sowie Unterschied zwischen den Werkstoffen; geringe Wanddicken sind rot dargestellt	77
4.3	Quellung der vier Materialien durch n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit), ermittelt an den Kanistern die für die Innendruckprüfung verwendet wurden	82
4.4	Mittlere Versagensfallhöhe und Standardabweichung – Werkstoff A-D, ohne Vorlagerung, bestimmt nach [10] sowie nach [108]	87
4.5	Punkte der Wanddickenauswertung bei der Fallprüfung – Mittelwerte und Standardabweichungen von jeweils fünf Kanistern	91
4.6	Ergebnisse der Voruntersuchung zur Stapeldruckprüfung	93
4.7	Zeit bis zur nominellen Dehnung von 10 % (Kriechversuch mit 14 MPa)	98
4.8	Quellung der vier Materialien (Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit WS) und n-Butylacetat (BA)), ermittelt Proben aus Kanistern und an Proben aus gepressten Platten, jeweils nach 21 d	108
5.1	Konstanten, angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Material A	116
5.2	Konstanten, angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Material B	117
5.3	Konstanten, angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Angepasst an alle vier Materialien A-D	118
5.4	Konstanten gefittet an Proben aus Kanistern (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) sowie vorgelagert mit WS (14 MPa) – Material A	118
5.5	Zusammenhang zwischen dem Anquellen und den angenommenen Temperaturen	121
A.1	Vergleich des Versagensorts bei der Innendruckprüfung	165
A.2	Widerstand gegen Absorption der vier Werkstoffe nach Vorlagerung mit verschiedenen Standardflüssigkeiten – Mittelwert aus 10 Messungen	168
A.3	Vergleich des Versagensorts bei der Fallprüfung	170

A.4	Mittlere Versagensfallhöhe (50 %) und Standardabweichung – Werkstoff A-D – oV (ohne Vorlagerung); 40 °C; Salpetersäure (Angegeben ist die Freifallhöhe)	170
A.5	Ergebnisse der Messungen des E-Moduls [MPa]	172
A.6	Ergebnisse des Zugversuchs, Proben entnommen aus Kanisterseitenwänden und aus gepressten, getemperten Platten	172
A.7	Ergebnisse der Kerbschlagbiegeprüfung; Probenplatten getempert	176
A.8	Ergebnisse der Kerbschlagbiegeprüfung; Probenplatten nicht getempert	176
A.9	Ergebnisse der Kerb-Schlagzugzähigkeitsprüfung	176
A.10	Standzeit der einzelnen Werkstoffe beim FNCT	177
A.11	Mit Hilfe der Dichte bestimmter Kristallisationsgrad	177
A.12	Dichte der vier Werkstoffe – unterschiedliche Verarbeitung und Konditionierung	178
A.13	Schmelze-Massefließrate der Werkstoffe	179
A.14	Oxidativer Abbau der einzelnen Werkstoffe	179
A.15	Onset und Peak Temperatur sowie Kristallisationsgrad (aus DSC)	180
A.16	Kristallisationsgrad berechnet aus den Intensitäten der entsprechenden IR-Banden, siehe <i>Abschnitt 3.3.3</i>	180
B.1	Konstanten angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Material C	182
B.2	Konstanten angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Material D	183

Literaturverzeichnis

- [1] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 16101: *Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Verträglichkeitsprüfung für Kunststoffverpackungen*. Berlin : Beuth, 2004
- [2] BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG — BAM-GGR 003: *Verfahrensregeln zum Eignungsnachweis alternativer Kunststoff-Formstoffe von Verpackungen und Großpackmitteln (IBC) zur Beförderung gefährlicher Güter*. http://www.bam.de/de/service/amt1_mitteilungen/gefahrgutrecht/gefahrgutrecht_medien/ggr-003deu.pdf. Version: 1. Rev., Berlin, 05.03.2002. – Abgerufen am: 11.01.2010
- [3] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN 15507: *Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Vergleichende Werkstoffprüfung von Polyethylensorten*. Berlin : Beuth, 2009
- [4] THIELEN, Michael ; HARTWIG, Klaus ; GUST, Peter: *Blasformen von Kunststoff-hohlkörpern*. München : Hanser, 2006. – ISBN 3446226710
- [5] DOMININGHAUS, Hans ; ELSNER, Peter ; EYERER, Peter ; HIRTH, Thomas: *Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften*. 6. Auflage. Berlin : Springer, 2005. – ISBN 3540214100
- [6] WELTSCHEV, Margit: *Vergleich der Materialkennwerte von Formstoffen aus Polyethylen hoher Dichte mit dem Baumsterverhalten von Gefahrgutverpackungen*. Wuppertal, Bergische Universität Wuppertal, Diss., 2009
- [7] WELTSCHEV, Margit ; NIEBERGALL, Ute ; HAUFE, Manuela ; HEYER, Martina: *Vergleich der Materialeigenschaften von Polyethylenformstoffen und der Baumusterprüfungen von Gefahrgutverpackungen in Abhängigkeit von der Vorlagerungsdauer mit 55%-iger Salpetersäure*. http://www.bam.de/de/service/publikationen/publikationen_medien/fb293_vt.pdf. Forschungsbericht 293 – BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, 2010, ISSN 0938-5533, ISBN 9783981385335. – Abgerufen am 10.07.2012
- [8] KOCINSKI, Lilianna: *Numerische Studie zur Integritätsbewertung von Gefahrgutverpackungen*. Berlin : Beuth Hochschule für Technik, 2009. – Bachelorarbeit
- [9] PAULSEN, Kim-Thore: *Einfluss der Vorlagerung mit Standardflüssigkeiten auf Gefahrgutverpackungen aus High Density Polyethylen (HDPE)*. Berlin : Beuth Hochschule für Technik, 2010. – Masterarbeit
- [10] BAM BUNDESANSTALT FÜR MATERIALFORSCHUNG UND -PRÜFUNG: *Empfehlungen für die BEFÖRDERUNG GEFÄHRLICHER GÜTER – Handbuch über Prüfungen und Kriterien*. <http://www.bam.de/de/service/publikationen/>

- publikationen_medien/handbuch_befoerderung_gefaehrlicher_gueter.pdf.
Version: New York und Genf, 2009 – Deutsche Übersetzung, 2009. – Abgerufen am 10.12.2010
- [11] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 16104: *Verpackung – Verpackungen zur Beförderung gefährlicher Güter – Prüfverfahren*. Berlin : Beuth, 2003
- [12] OBERBACH, Karl ; PABST, Franz ; SAECHTLING, Hansjürgen: *Kunststoff-Taschenbuch*. 28. Auflage. München : Hanser, 2001. – ISBN 3446216057
- [13] BEALL, Glenn L. ; THRONE, James L.: *Hollow Plastic Parts: Design And Manufacture*. Hanser, 2004. – ISBN 9781569903681
- [14] EHRENSTEIN, Gottfried W.: *Kunststoff-Schadensanalyse: Methoden und Verfahren*. München : Hanser, 1992. – ISBN 3446173293
- [15] PONGRATZ, Sonja: *Alterung von Kunststoffen während der Verarbeitung und im Gebrauch*, Universität Erlangen-Nürnberg, Diss., 2000
- [16] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 1183-1: *Kunststoffe – Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen – Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titationsverfahren*. Berlin : Beuth, 2004
- [17] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 1133-1: *Kunststoffe – Bestimmung der Schmelze-Massefließrate (MFR) und der Schmelze-Volumenfließrate (MVR) von Thermoplasten – Teil 1: Allgemeines Prüfverfahren*. Berlin : Beuth, 2012
- [18] HELLERICH, Walter ; HARSCH, Günther ; HAENLE, Siegfried: *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*. 8. Auflage. München : Hanser, 2001. – ISBN 3446214372
- [19] FRICK, A. ; STERN, C.: *DSC-Prüfung in der Anwendung*. München : Hanser, 2006. – ISBN 9783446405639
- [20] MENGES, Georg: *Werkstoffkunde Kunststoffe*. 5. Auflage. München : Hanser, 2005. – ISBN 3446212574
- [21] SCHWARZL, Friedrich R.: *Polymermechanik: Struktur und mechanisches Verhalten von Polymeren*. Berlin : Springer, 1990. – ISBN 3540519653
- [22] GRELLMANN, Wolfgang ; SEIDLER, Sabine ; ALTSTÄDT, Volker: *Kunststoffprüfung*. München : Hanser, 2005. – ISBN 3446220860
- [23] FLEISCHER, G. ; ECKHARDT, G. ; BRAUER, E.: Die Quellung von Polyethylen in Alkanen und deren Einfluß auf die amorphen Bereiche im Polyethylen. In: *Acta Polymerica* 36 (1985), Nr. 4, S. 215–220. <http://dx.doi.org/10.1002/actp.1985.010360409>. – DOI 10.1002/actp.1985.010360409
- [24] ELIAS, Hans-Georg: *Makromoleküle*. 6. Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2003

- [25] HEINZMANN, Gerhard ; TARTSCH, Bernd: *Polyolefine: Bestimmung von Molekulargewichten und Verzweigungsstrukturen mit der GPC/SEC*. <http://www.analytica-world.com/de/whitepaper/83205/polyolefine-bestimmung-von-molekulargewichten-und-verzweigungsstrukturen-mit-der-gpc-sec.html>. – Abgerufen am 14.08.2012
- [26] BEERBAUM, Heike: *Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen an Polyethylen-Werkstoffen*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 1999. <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/99/00H071/prom.pdf>. – Abgerufen am 10.07.2012
- [27] ROSATO, Dominick V. ; ROSATO, Andrew V. ; DiMATTIA, David P.: *Blow molding handbook: Technology, performance, markets, economics ; the complete blow molding operation*. 2. Auflage. Cincinnati : Hanser and Hanser Gardner, 2004. – ISBN 1569903433
- [28] LEE, Norman C.: *Understanding blow molding*. 2. ed. München : Hanser, 2007. – ISBN 9783446412651
- [29] BONNET, Martin: *Kunststoffe in der Ingenieur Anwendung: Verstehen und zuverlässig auswählen*. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2009. – ISBN 3834803499
- [30] GUST, Peter: *Prozess-Simulation des Extrusionsblasformens von Kunststoffhohlkörpern*. Bonn, Universität Siegen, Diss., 2001
- [31] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 293: *Kunststoffe – Formgepresste Probekörper aus Thermoplasten*. Berlin : Beuth, 2005
- [32] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 1872-2: *Kunststoffe – Polyethylen (PE)-Formmassen – Teil 2: Herstellung von Probekörpern und Bestimmung von Eigenschaften*. Berlin : Beuth, 2007
- [33] SCHWARZ, O. ; EBELING, F.W. ; FURTH, B.: *Kunststoffverarbeitung*. 11. Auflage. Würzburg : Vogel, 2009. – ISBN 9783834331199
- [34] NICODEMUS, Nadja: *Charakterisierung des Zeitstandverhaltens verschiedener PE-HD Sorten in Abhängigkeit der Schädigung durch verschiedene Chemikalien*. Berlin : Beuth Hochschule für Technik, 2011. – Bachelorarbeit
- [35] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN 50035: *Begriffe auf dem Gebiet der Alterung von Materialien - Polymere Werkstoffe*. Berlin : Beuth, 2012
- [36] ZWEIFEL, H.: *Stabilization of Polymeric Materials*. Berlin : Springer, 1997
- [37] PONGRATZ, Sonja: *Die Alterung von Thermoplasten*. Erlangen-Nürnberg : Univ., Habil.-Schr., 2005
- [38] HEPPELE, J.: *Schädigungsmechanismen bei Polymeren*. In: *Polymeraufbereitung 2002 – Technischer Fortschritt zur Steigerung von Leistung und Produktqualität*. Düsseldorf : VDI-Verlag, 2002

- [39] AFFOLTER, Samuel: *Langzeitverhalten von Thermoplasten*. Interstaatliche Hochschule für Technik, NTB, Buchs, Schweiz. http://institute.ntb.ch/fileadmin/Institute/MNT/pdf/NTB_MNT_Polymeric_Alterung_SA.pdf. – Abgerufen am: 20.04.2010
- [40] HINRICHSSEN, Jürgen: *Morphologie und Bruchverhalten medienbeaufschlagter Überlappschweißnähte aus Polyethylen hoher Dichte*. Braunschweig, Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig, Diss., 2003. http://deposit.ddb.de/cgi-bin/dokserv?idn=975298747&dok_var=d1&dok_ext=pdf&filename=975298747.pdf
- [41] TISINGER, Louis G. ; JR., Charles E. C.: Nitric Acid Induced Degradation of High Density and Linear Medium Density Polyethylene: Physical Property Sensing Techniques. In: *Geosynthetics: Microstructure and Performance* ASTM STP 1076 (1990), S. 48–56
- [42] ROWE, R.Kerry ; SANGAM, Henri P.: Durability of HDPE geomembranes. In: *Geotextiles and Geomembranes* 20 (2002), Nr. 2, S. 77–95. [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-1144\(02\)00005-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-1144(02)00005-5). – DOI 10.1016/S0266-1144(02)00005-5. – ISSN 0266-1144
- [43] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN 53383-2: *Prüfung der Oxidationsstabilität durch Ofenalterung – Teil 2: Polyethylen hoher Dichte (PE-HD) Infrarotspektroskopische (IR) Bestimmung des Carbonyl-Gehalts*. Berlin : Beuth, 1983
- [44] VOGT, Robert: *Untersuchung und Bestimmung der rheologischen Eigenschaften von Polyethylenschmelzen im konventionellen, kHz und MHz Frequenzbereich*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br., Diss., 2011. http://www.freidok.uni-freiburg.de/volltexte/8492/pdf/Diss_UB_Robert-Vogt_korr.pdf. – Abgerufen am 05.11.2012
- [45] RAMSTEINER, F.: Zur Spannungsrißbildung in Thermoplasten durch flüssige Umgebungsmedien. In: *Kunststoffe* 80 (1990), S. 695–700
- [46] GROSSE-BOES, Reinhold ; KLOTH, Rainer: Das langsame Risswachstum von Polyethylen – Mythos und Wirklichkeit. In: *3R international* 4-5 (2004), Nr. 43, S. 233–236. http://www.nodig-bau.de/praxisberichte/PR_3R_4-2004-Grosse-Boes.pdf. – Abgerufen am 10.04.2010
- [47] MICHLER, G.H.: *Kunststoff-Mikromechanik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*. München : Hanser, 1992. – ISBN 9783446170681
- [48] KOCKS, Hans-Jürgen: Die Spannungsrißbildung von Polyethylen. In: *3R international* 3-4 (2006), Nr. 45, S. 135–142. <http://www.hjkocks.onlinehome.de/Dokumente/Spannungsrisse.pdf>. – Abgerufen am 19.05.2010
- [49] FIEDLER, P. ; BRAUN, D. ; WEBER, G. ; MICHLER, G. H.: Einfluß von molekularer Struktur und Morphologie auf die Spannungsrißbeständigkeit von Polyethylen. In: *Acta Polymerica* 39 (1988), Nr. 9, S. 481–487. <http://dx.doi.org/10.1002/actp.1988.010390904>. – DOI 10.1002/actp.1988.010390904. – ISSN 1521-4044

- [50] HAWARD, R. N. ; MANN, J.: Reinforced Thermoplastics. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 282 (1964), Nr. 1388, S. 120–136
- [51] KRZEMINSKI, J. ; FERENZ, M. ; SASIMOWSKA, J.: Untersuchung zur Verbesserung der Beständigkeit von Polyethlenen gegen Spannungsrißkorrosion durch Bestrahlung. In: *Plaste Kautsch.* 27 (1980), S. 23–25
- [52] RUDD, J. F.: Molecular Weight Dependence of Environmental Stress Cracking in Polystyrene. In: *Polym. Lett.* 1 (1963), Nr. 1, S. 1–5
- [53] TSAI, W. ; CHEN, C. C. ; SAUER, J. A.: Environmental Effects of Silicone Oil on Mechanical Properties of Low and High Molecular Weight. In: *PMMA Journal of Material Science* 19 (1984), S. 3967–3975
- [54] VINCENT, P. J.: *Encyclopedia of Polymer Science*. Bd. 7. New York, London, Sydney : Interscience, 1967
- [55] BUBECK, R. A. ; BAKER, H. M.: The Influence of Branch Length on the Deformation and Microstructure of PE-HD. In: *Polymer* 23 (1982), Nr. 11, S. 1680–1684
- [56] HENRY, L. F.: Prediction and Evaluation of the Susceptibility of Glassy Thermoplastics to Environmental Stress Cracking. In: *Polymer Engineering & Science* 14 (1974), Nr. 3, S. 167–176
- [57] KAMBOUR, R. P. ; GRUNER, C. L.: Effects of Polar Group Incorporation on Crazing of Glassy Polymers. In: *Journal of Polymer Science* 16 (1978), Nr. 4, S. 703–716
- [58] DOI, M. ; EDWARDS, S. F.: Dynamics of Concentrated Polymer Systems. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans II* 16 (1978), S. 1818–1832
- [59] AIBA, Mitsuhiro ; OSAWA, Zenjiro: The role of ultra-high molecular weight species in high-density polyethylenes in creep failure by a surface active agent. In: *Polymer Degradation and Stability* 61 (1998), Nr. 3, S. 389–398. [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00224-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00224-3). – DOI 10.1016/S0141-3910(97)00224-3. – ISSN 0141-3910
- [60] AYYER, R. ; HILTNER, A. ; BAER, E.: Effect of an environmental stress cracking agent on the mechanism of fatigue and creep in polyethylene. In: *Journal of Materials Science* 43 (2008), September, Nr. 18, S. 6238–6253. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2926-1>. – DOI 10.1007/s10853-008-2926-1
- [61] CHOI, Byoung-Ho ; WEINHOLD, Jeffrey ; REUSCHLE, David ; KAPUR, Mridula: Modeling of the fracture mechanism of HDPE subjected to environmental stress crack resistance test. In: *Polymer Engineering & Science* 49 (2009), Nr. 11, S. 2085–2091. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.21458>. – DOI 10.1002/pen.21458
- [62] ASTM D 1693: *Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics*. <http://dx.doi.org/10.1520/D1693-12>. Version: 2012
- [63] PINTER, Gerald ; HAAGER, Markus ; LANG, Reinhold W.: Influence of nonylphenol-polyglycol-ether environments on the results of the full notch creep test. In: *Polymer Testing* 26 (2007), Nr. 6, S. 700–710. <http://dx.doi.org/10.1016/>

- j.polymertesting.2007.01.010. – DOI 10.1016/j.polymertesting.2007.01.010. – ISSN 0142–9418
- [64] KRATOCHVILLA, Heinz Thomas R.and D. Thomas R.and Dragaun ; MUSCHIK, Heinz: Determination of slow crack growth with media-tensile creep test: Influencing parameters and comparability. In: *7th Austrian Polymer Meeting*. TU-Graz, 2005
- [65] LU, Xici ; BROWN, Norman: Abnormal slow crack growth in polyethylene. In: *Polymer* 38 (1997), Nr. 23, S. 5749–5753. [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00130-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00130-4). – DOI 10.1016/S0032–3861(97)00130–4. – ISSN 0032–3861
- [66] LUSTIGER, A. ; CORNELIUSSEN, R. D.: The role of crazes in the crack growth of polyethylene. In: *Journal of Materials Science* 22 (1987), Juli, Nr. 7, S. 2470–2476. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01082132>. – DOI 10.1007/BF01082132
- [67] KRISHNASWAMY, Rajendra K.: Analysis of ductile and brittle failures from creep rupture testing of high-density polyethylene (HDPE) pipes. In: *Polymer* 46 (2005), Nr. 25, S. 11664–11672. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2005.09.084>. – DOI 10.1016/j.polymer.2005.09.084. – ISSN 0032–3861
- [68] INTERNATIONALE ORGANISATION FÜR NORMUNG — ISO 16241: *Zugprüfung an gekerbten Prüfkörpern zur Messung des Widerstandes von Polyethylenwerkstoffen für Rohre und Formstücke gegen langsames Risswachstum (PENT) Originalsprache: en — Notch tensile test to measure the resistance to slow crack growth of polyethylene materials for pipe and fitting products (PENT)*. Berlin : Beuth, 2005
- [69] *Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf der Straße (ADR), zuletzt geändert durch die „21. Verordnung zur Änderung der Anlagen A und B zum ADR-Übereinkommen (21. ADR-Änderungsverordnung – 21. ADRÄndV)“ vom 07.10.2010 (BGBl. II Nr. 28 S. 1134 vom 14.10.2010)*. <http://www.bmvbs.de/cae/servlet/contentblob/60542/publicationFile/31543/adr-2011.pdf>
- [70] LAI, J. ; BAKKER, A.: Analysis of the non-linear creep of high-density polyethylene. In: *Polymer* 36 (1995), Nr. 1, S. 93–99. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)90680-Z](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(95)90680-Z). – DOI 10.1016/0032–3861(95)90680–Z. – ISSN 00323861
- [71] NITTA, Koh-hei ; MAEDA, Hirohito: Creep behavior of high density polyethylene under a constant true stress. In: *Polymer Testing* 29 (2010), Nr. 1, S. 60–65. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymertesting.2009.09.005>. – DOI 10.1016/j.polymertesting.2009.09.005. – ISSN 0142–9418
- [72] RÖSLER, Joachim ; BÄKER, Martin ; HARDERS, Harald: *Mechanisches Verhalten der Werkstoffe*. 2. Auflage. Wiesbaden : Teubner, 2006. – ISBN 3835100084
- [73] LIN, L. ; ARGON, A. S.: Structure and plastic deformation of polyethylene. In: *Journal of Materials Science* 29 (1994), Januar, Nr. 2, S. 294–323. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01162485>. – DOI 10.1007/BF01162485
- [74] KUNA, M.: *Numerische Beanspruchungsanalyse von Rissen: Finite Elemente in der Bruchmechanik*. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2010. – ISBN 9783834810069

- [75] BURNAY, S. G. ; GROVES, G. W.: Deformation mechanisms in oriented high density polyethylene. In: *Journal of Materials Science* 13 (1978), März, Nr. 3, S. 639–646. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00541814>. – DOI 10.1007/BF00541814
- [76] GRELLMANN, Wolfgang: *Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen: (Vortragstexte eines Problemseminars des Instituts für Polymerwerkstoffe e.V. an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)*. Berlin : Springer, 1998. – ISBN 3540636714
- [77] ANSYS, Inc.: *ANSYS Mechanical APDL Theory Reference*. Version: November 2011. http://www1.ansys.com/customer/content/documentation/140/ans_thry.pdf. – Release 14.0, Abgerufen am 12.04.2012
- [78] POPELAR, C. F. ; POPELAR, C. H. ; KENNER, V. H.: Viscoelastic material characterization and modeling for polyethylene. In: *Polymer Engineering & Science* 30 (1990), Nr. 10, S. 577–586. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.760301004>. – DOI 10.1002/pen.760301004
- [79] DALLNER, C. ; EHRENSTEIN, G. W.: Modellierung des Langzeit-Verformungsverhaltens von Kunststoffen. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 34 (2003), Nr. 1, S. 34–38. <http://dx.doi.org/10.1002/mawe.200390013>. – DOI 10.1002/mawe.200390013
- [80] DROZDOV, A.D. ; CHRISTIANSEN, J. deC.: Viscoelasticity and viscoplasticity of semicrystalline polymers: Structure-property relations for high-density polyethylene. In: *Computational Materials Science* 39 (2007), Nr. 4, S. 729–751. <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2006.09.001>. – DOI 10.1016/j.commatsci.2006.09.001. – ISSN 0927–0256
- [81] ANSYS, Inc.: *ANSYS Mechanical APDL Material Reference*. Version: November 2011. http://www1.ansys.com/customer/content/documentation/140/ans_mat.pdf. – Release 14.0, Abgerufen am 12.04.2012
- [82] PENNY, R.K. ; MARRIOTT, D.L.: *Design for Creep*. London : Chapman & Hall, 1995. – ISBN 9780412590405
- [83] SARKAR, A ; UDDANWADIKER, R ; CHARDE, S: Analysis of creep and variable loading of a steam turbine blade and life prediction. Version: Dezember 2008. <http://dx.doi.org/10.1201/9780203882955.ch196>. In: *Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures, Two Volume Set*. London : Taylor & Francis, Dezember 2008. – DOI 10.1201/9780203882955.ch196. – ISBN 9780415485081, S. 1483–1489
- [84] NORTON, F.H.: *The creep of steel at high temperatures*. University of Wisconsin - Madison : McGraw-Hill, 1929
- [85] BAILEY, R. W.: The Utilization of Creep Test Data in Engineering Design. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers* 131 (1935), Nr. 1, S. 131–349
- [86] KANIG, G.: Direkte Beobachtung von Polyäthylen-Feinstrukturen und ihre Veränderungen beim Verstrecken und Tempern. In: *Journal of Crystal Growth* 48 (1980),

- Nr. 2, S. 303–320. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248\(80\)90218-3](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0248(80)90218-3). – DOI 10.1016/0022-0248(80)90218-3. – ISSN 0022-0248
- [87] DUSUNCELI, Necmi ; COLAK, Ozgen U.: The effects of manufacturing techniques on viscoelastic and viscoplastic behavior of high density polyethylene (HDPE). In: *Materials & Design* 29 (2008), Nr. 6, S. 1117–1124. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2007.06.003>. – DOI 10.1016/j.matdes.2007.06.003. – ISSN 0261-3069
- [88] ERHARD, A. ; GOEDECKE, Th. ; MENRAD, A. ; BETHKE, J.: Application of nondestructive testing - methods for packaging examination. In: *25th IAPRI Symposium on packaging (Proceedings)*. Berlin, Germany : Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung (DGZfP), 2011. – ISBN 9783940283313, S. 1–7
- [89] GRÜNDER, K.-P. ; MENRAD, A. ; KADOKE, D.: Bestimmung des Verformungsverhaltens vorgeschädigter Gefahrgutumschließungen aus Kunststoff. In: *16. GMA/ITG-Fachtagung 'Sensoren und Messsysteme'*. Nürnberg, Germany : AMA Service GmbH, 2012, S. 722–729
- [90] *UN Model Regulations – Recommendations on the TRANSPORT OF DANGEROUS GOODS, Seventeenth revised edition, United Nations, New York and Geneva, 2011*
- [91] EIBEN, Mario: *Untersuchungen zu einem alternativen FNCT (Full Notch Creep Test) für den Nachweis der chemischen Verträglichkeit von Gefahrgutverpackungen aus Polyethylen*. Berlin : Beuth Hochschule für Technik, 2011. – Masterarbeit
- [92] *GGBefG – Gefahrgutbeförderungsgesetz (Gesetz über die Beförderung gefährlicher Güter), zuletzt geändert durch das „Zweite Gesetz zur Änderung des Gefahrgutbeförderungsgesetzes“ vom 06.07.2009 (BGBl. I Nr. 39 S. 1704 vom 10.07.2009)*
- [93] *Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt – GGVSEB, zuletzt geändert durch die „Erste Verordnung zur Änderung der Gefahrgutverordnung Straße, Eisenbahn und Binnenschifffahrt“ vom 04.03.2011 (BGBl. I Nr. 9 S. 347 vom 11.03.2011)*
- [94] *Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter (RID), zuletzt geändert durch die "16. RID-Änderungsverordnung" vom 11.11.2010 (BGBl. II Nr. 32 S. 1273 vom 17.11.2010)*
- [95] *Europäisches Übereinkommen über die internationale Beförderung gefährlicher Güter auf Binnenwasserstraßen (ADN), zuletzt geändert durch die „Dritte Verordnung zur Änderung der Anlage zum ADN-Übereinkommen (3. ADN-Änderungsverordnung – 3. ADNÄndV)“ vom 17.12.2010 (BGBl. II Nr. 38 S. 1550 vom 30.12.2010)*
- [96] *IMDG Code – International Maritime Dangerous Goods Code (Internationaler Code für die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen), Amendment 35-10; IMDG Code 2010 Edition, INTERNATIONAL MARITIME ORGANIZATION – IMO, London, Bekanntmachung vom 10.11.2010 (VkBBl. Heft 22 S. 154 vom 30.11.2010)*
- [97] *GGVSee – Gefahrgutverordnung See (Verordnung über die Beförderung gefährlicher Güter mit Seeschiffen), „Zweite Verordnung zur Änderung der Gefahrgutverordnung See“ vom 22.12.2009 (BGBl. I Nr. 81 S. 3967 vom 30.12.2009), Bekanntmachung*

- der Neufassung der Gefahrgutverordnung See vom 22.02.2010 (BGBl. I Nr. 10 S. 239 vom 09.03.2010)
- [98] ICAO TI – *Technical Instructions for the Safe Transport of Dangerous Goods by Air of the International Civil Aviation Organization (Technische Vorschriften der Internationalen zivilen Luftfahrt-Organisation für den sicheren Transport gefährlicher Güter im Luftverkehr)*, Edition 2011-2012
- [99] LuftVG – *Luftverkehrsgesetz, Fassung vom 10.05.2007 (BGBl. I Nr. 20 S. 698 vom 21.05.2007), zuletzt geändert durch Artikel 1 des „Zweiten Gesetzes zur Harmonisierung des Haftungsrechts im Luftverkehr“ vom 05.08.2010 (BGBl. I Nr. 41 S. 1126 vom 10.08.2010)*
- [100] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 16467: *Verpackung – Verpackungen für die Beförderung gefährlicher Güter – Prüfverfahren für IBC*. Berlin : Beuth, 2003
- [101] BEHLER, Ansgar ; WEBER-MUSSMANN, Andrea: *Netzmittel, Dokumentkennung RD-14-00879*. Thieme Römpp Online. <http://www.roempp.com/prod/>. Version: 2012. – Abgerufen am 09.08.2012
- [102] BEHLER, Ansgar ; ANDREA WEBER-MUSSMANN, RÖMPP-Redaktion: *Tenside, Dokumentkennung RD-20-00650*. Thieme Römpp Online. <http://www.roempp.com/prod/>. Version: 2012. – Abgerufen am 09.08.2012
- [103] STRACKELJAN, Jens: *Grundlagen der Festigkeitslehre – Rotationssymmetrische Spannungszustände*. http://www.uni-magdeburg.de/ifme/1-dynamik/grundkurs/Matrikel_11/Semester_2/Vorlesung/festigkeit_s205-232.pdf. Version: 2012. – Abgerufen am 17.09.2012
- [104] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 291: *Kunststoffe – Normalklimate für Konditionierung und Prüfung*. Berlin : Beuth, 2008
- [105] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 7965-2: *Säcke – Stoßprüfung im freien Fall – Teil 2: Säcke aus thermoplastischen Kunststoff-Folien*. Berlin : Beuth, 1996
- [106] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN 27965-1: *Packmittel – Säcke – Stoßprüfung im freien Fall – Teil 1: Papiersäcke*. Berlin : Beuth, 1993
- [107] KALLUS, N.: Prüfen von Kunststoff-Hohlkörpern. In: *Verpackungs-Rundschau (Sonderdruck)* 12/1975 + 01/1976 (1975/1976), 12/1975, S. 93–100 und 1/1976, S. 5–7. <http://www.ticona.com/tools/documents/literature/eu/S076VR01.PDF>. – Abgerufen am 03.02.2010
- [108] HÜCK, M.: Ein verbessertes Verfahren für die Auswertung von Treppenstufenversuchen. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 14 (1983), Nr. 12, S. 406–417. <http://dx.doi.org/10.1002/mawe.19830141207>. – DOI 10.1002/mawe.19830141207
- [109] DIXON, W. J. ; MOOD, A. M.: A Method for Obtaining and Analyzing Sensitivity Data. In: *Journal of the American Statistical Association* 43 (1948), S. 108–126

- [110] LI, Fanfu ; TWEDE, Diana ; GOFF, James W.: Method for deriving the correlation between free fall and shock machine drop height. In: *Packaging Technology and Science* 6 (1993), Nr. 3, S. 139–146. <http://dx.doi.org/10.1002/pts.2770060306>. – DOI 10.1002/pts.2770060306. – ISSN 1099–1522
- [111] SINGH, Jay ; VORST, Keith ; SINGH, S. P. ; LAO, Matt: The Relevance of Drop Tester Accuracy. In: *Journal of ASTM International* 4 (2007), März, Nr. 3. <http://dx.doi.org/10.1520/JAI100745>. – DOI 10.1520/JAI100745
- [112] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN 22248: *Verpackung – Versandfertige Packstücke – Vertikale Stoßprüfung (freier Fall)*. Berlin : Beuth, 1993
- [113] PENZKOFER, J. ; MLETZKO, K.-H.: Zur Problematik der Stoßprüfung an Kunststoffflaschen. In: *Verpackungs-Rundschau* 22 (1971), Nr. 11, S. 89–93. – Techn.-wiss. Beilage
- [114] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 2818: *Kunststoffe – Herstellung von Probekörpern durch mechanische Bearbeitung*. Berlin : Beuth, 1997
- [115] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 527-1: *Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 1: Allgemeine Grundsätze*. Berlin : Beuth, 2012
- [116] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 527-2: *Kunststoffe – Bestimmung der Zugeigenschaften – Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen*. Berlin : Beuth, 2012
- [117] KOCINSKI, Lilianna: *Untersuchung der Alterung von Netzmitteln und dessen Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften von HDPE anhand von Gefährgutkanistern und gepressten Platten*. Berlin : Beuth Hochschule für Technik, 2011. – Masterarbeit
- [118] CRIST, B.: Semicrystalline Polymers: Plastic Deformation. Version: 2001. <http://dx.doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01506-0>. In: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford : Elsevier, 2001. – DOI 10.1016/B0-08-043152-6/01506-0. – ISBN 9780080431529, S. S. 8427–8431
- [119] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 899-1: *Kunststoffe – Bestimmung des Kriechverhaltens – Teil 1: Zeitstand-Zugversuch*. Berlin : Beuth, 2003
- [120] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 22088-2: *Kunststoffe – Bestimmung der Beständigkeit gegen umgebungsbedingte Spannungsrissbildung (ESC) – Teil 2: Zeitstandzugversuch*. Berlin : Beuth, 2006
- [121] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 179-1: *Kunststoffe – Bestimmung der Charpy-Schlageigenschaften – Teil 1: Nicht instrumentierte Schlagzähigkeitsprüfung*. Berlin : Beuth, 2010

- [122] WELTSCHEV, Margit: Comparison between Material Parameters of Polyethylene Grades and the Test Performance Behaviour of Packaging for the Transport of Dangerous Goods. In: *Packaging Technology and Science* 24 (2011), Nr. 6, S. 361–371. <http://dx.doi.org/10.1002/pts.940>. – DOI 10.1002/pts.940. – ISSN 10991522
- [123] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 8256: *Kunststoffe – Bestimmung der Schlagzugzähigkeit*. Berlin : Beuth, 2005
- [124] INTERNATIONALE ORGANISATION FÜR NORMUNG — ISO 16770: *Kunststoffe – Bestimmung der Spannungsrisssbeständigkeit von Polyethylen unter Medieneinfluss (ESC) – Kriechversuch an Probekörpern mit umlaufender Kerbe (FNCT) Originalsprache: en – Plastics – Determination of environmental stress cracking (ESC) of polyethylene – Full-notch creep test (FNCT)*. Berlin : Beuth, 2004
- [125] FLEISSNER, M.: Experience with a full notch creep test in determining the stress crack performance of polyethylenes. In: *Polymer Engineering & Science* 38 (1998), Nr. 2, S. 330–340. <http://dx.doi.org/10.1002/pen.10194>. – DOI 10.1002/pen.10194. – ISSN 1548–2634
- [126] PINTER, G. ; HAAGER, M. ; BALIKA, W. ; LANG, R. W.: Fatigue crack growth in PE-HD pipe grades. In: *Plastics, Rubber and Composites* 34 (2005), Nr. 1, S. 25–33. <http://dx.doi.org/10.1179/174328905X29758>. – DOI 10.1179/174328905X29758
- [127] SARTORIUS AG: *Sartorius: Dichtebestimmungsset Betriebsanleitung*. <http://www.lat-shop.de/pdf/99/bedichte.pdf>. Version: Juni 2001
- [128] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. — DIN EN ISO 11357-1: *Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) – Teil 1: Allgemeine Grundlagen*. Berlin : Beuth, 2010
- [129] EHRENSTEIN, Gottfried W. ; RIEDEL, Gabriela ; TRAWIEL, Pia: *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. München : Hanser, 1998. – ISBN 3446210016
- [130] SCHUBNELL, Markus: Bestimmung der Kristallinität bei Polymeren aus DSC-Messungen. In: *User Com (Mettler Toledo)* 1 (2001), S. 12–13
- [131] ZERBI, Giuseppe ; GALLINO, Germana ; FANTI, N. D. ; BAINI, L.: Structural depth profiling in polyethylene films by multiple internal reflection infra-red spectroscopy. In: *Polymer* 30 (1989), Nr. 12, S. 2324–2327. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90269-3](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(89)90269-3). – DOI 10.1016/0032-3861(89)90269-3. – ISSN 0032–3861
- [132] PAGES, P. ; CARRASCO, F. ; SURINA, J. ; COLOM, X.: FTIR and DSC study of HDPE structural changes and mechanical properties variation when exposed to weathering aging during canadian winter. In: *Journal of Applied Polymer Science* 60 (1996), Nr. 2, S. 153–159. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960411\)60:2<153::AID-APP2>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960411)60:2<153::AID-APP2>3.0.CO;2-R). – DOI 10.1002/(SICI)1097-4628(19960411)60:2<153::AID-APP2>3.0.CO;2-R. – ISSN 1097–4628
- [133] LARSSON, Magnus ; TORSTENSSON, Håkan: *Accelerated conditioning of plastic packaging by agitation*. http://www.msb.se/Upload/Forebyggande/farligt_gods/rapporter/Accelerated%20conditioning%20of%20plastic%20packaging%20by%20agitation.pdf. Version: 2003. – Abgerufen am 15.09.2010

- [134] GULMINE, J.V ; JANISSEK, P.R ; HEISE, H.M ; AKCELRUD, L: Polyethylene characterization by FTIR. In: *Polymer Testing* 21 (2002), Nr. 5, S. 557–563. [http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00124-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00124-6). – DOI 10.1016/S0142-9418(01)00124-6. – ISSN 0142-9418
- [135] DIJK, R. van ; STERK, J. C. ; SGORBANI, D. ; KEULEN, F. van: Lateral deformation of plastic bottles: experiments, simulations and prevention. In: *Packaging Technology and Science* 11 (1998), Nr. 3, S. 91–117. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1522\(199805/06\)11:3<91::AID-PTS420>3.0.CO;2-K](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-1522(199805/06)11:3<91::AID-PTS420>3.0.CO;2-K). – DOI 10.1002/(SICI)1099-1522(199805/06)11:3<91::AID-PTS420>3.0.CO;2-K. – ISSN 1099-1522
- [136] DIJK, R. van ; KEULEN, F. van ; STERK, J.C.: Simulation of closed thin-walled structures partially filled with fluid. In: *International Journal of Solids and Structures* 37 (2000), Nr. 42, S. 6063–6083. [http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7683\(99\)00287-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0020-7683(99)00287-5). – DOI 10.1016/S0020-7683(99)00287-5. – ISSN 0020-7683
- [137] KWON, H.J. ; JAR, P.-Y.B.: On the application of FEM to deformation of high-density polyethylene. In: *International Journal of Solids and Structures* 45 (2008), Nr. 11-12, S. 3521–3543. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2008.02.013>. – DOI 10.1016/j.ijsolstr.2008.02.013. – ISSN 0020-7683
- [138] ANSYS, Inc.: *ANSYS Mechanical APDL Element Reference*. Version: November 2011. http://www1.ansys.com/customer/content/documentation/140/ans_elem.pdf. – Release 14.0, Abgerufen am 12.04.2012
- [139] KLEIN, Bernd: *FEM: Grundlagen und Anwendungen der Finite-Element-Methode im Maschinen- und Fahrzeugbau*. 7. Auflage. Wiesbaden : Vieweg, 2007. – ISBN 3834802964
- [140] ZHANG, Z. ; FRIEDRICH, K.: Artificial neural networks applied to polymer composites: a review. In: *Composites Science and Technology* 63 (2003), Nr. 14, S. 2029–2044. [http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00106-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00106-4). – DOI 10.1016/S0266-3538(03)00106-4. – ISSN 0266-3538
- [141] FUCHS, Peter: *Anwendung von neuronalen Netzen für die Materialdatengenerierung am Beispiel von Polyamid*. Leoben : Institut für Werkstoffkunde und Prüfung der Kunststoffe, Montanuniversität Leoben, 2007. – Diplomarbeit
- [142] YU, Jyh-Cheng ; CHEN, Xiang-Xian ; HUNG, Tsung-Ren ; THIBAUT, Francis: Optimization of extrusion blow molding processes using soft computing and Taguchi's method. In: *Journal of Intelligent Manufacturing* 15 (2004), Nr. 5, S. 625–634. <http://dx.doi.org/10.1023/B:JIMS.0000037712.33636.41>. – DOI 10.1023/B:JIMS.0000037712.33636.41
- [143] MENRAD, Andreas ; GOEDECKE, Thomas ; GRUENDER, Klaus-Peter ; WAGNER, Manfred H.: The Internal Pressure Test in Experiment and Simulation – Influence of the Wall Thickness Variation and the Change of the Packaging Behavior after the Impact of Standard Liquids. In: *Packaging Technology and Science* (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/pts.1983>. – DOI 10.1002/pts.1983. – ISSN 1099-1522. – EARLY VIEW

- [144] EIBEN, Mario ; SCHMIDT, Anita ; MENRAD, Andreas ; JAHNKE, Wolfgang ; GOEDECKE, Thomas: Validation of an Alternative Method for Testing the Chemical Compatibility of Liquids with Polyethylene Packagings for Dangerous Goods. In: *Packaging Technology and Science* (2012). <http://dx.doi.org/10.1002/pts.1989>. – DOI 10.1002/pts.1989. – ISSN 1099–1522. – EARLY VIEW
- [145] LOUGHERY, Zachary ; MENRAD, Andreas ; GOEDECKE, Thomas ; GOODWIN, Daniel: Positional Tolerance of Packagings While Using Guided and Unguided Compression. In: *26th IAPRI Symposium on Packaging*, 2013. – ISBN 9789513874353, S. 98–107

Eigene Veröffentlichungen

Veröffentlicht

1. ERHARD, Anton ; GOEDECKE, Thomas ; MENRAD, Andreas ; BETHKE, John : Application of nondestructive testing – methods for packaging examination. In: 25th IAPRI Symposium on packaging (Proceedings). Berlin, Germany : Deutsche Gesellschaft für Zerstörungsfreie Prüfung (DGZfP), 2011, S. 1-7 – ISBN: 9783940283313 — [88]
2. GRÜNDER, Klaus-Peter ; MENRAD, Andreas ; KADOKE, Daniel : Bestimmung des Verformungsverhaltens vorgeschädigter Gefahrgutumschließungen aus Kunststoff. In: 16. GMA/ITG-Fachtagung „Sensoren und Messsysteme“. Nürnberg, Germany : AMA Service GmbH, 2012, S. 722-729 — [89]
3. MENRAD, Andreas ; GOEDECKE, Thomas ; GRÜNDER, Klaus-Peter ; WAGNER, Manfred H. : The Internal Pressure Test in Experiment and Simulation – Influence of the Wall Thickness Variation and the Change of the Packaging Behavior after the Impact of Standard Liquids. In: Packaging Technology and Science (2012), S. n/a-n/a. <http://dx.doi.org/10.1002/pts.1983>. – DOI 10.1002/pts.1983. – ISSN 1099-1522. – EARLY VIEW — [143]
4. EIBEN, Mario ; SCHMIDT, Anita ; MENRAD, Andreas ; JAHNKE, Wolfgang ; GOEDECKE, Thomas : Validation of an Alternative Method for Testing the Chemical Compatibility of Liquids with Polyethylene Packagings for Dangerous Goods. In: Packaging Technology and Science (2012), S. n/a-n/a. <http://dx.doi.org/10.1002/pts.1989>. – DOI 10.1002/pts.1989. – ISSN 1099-1522. – EARLY VIEW — [144]
5. LOUGHERY, Zachary ; MENRAD, Andreas ; GOEDECKE, Thomas ; GOODWIN, Daniel : Positional Tolerance of Packagings While Using Guided and Unguided Compression, In: 26th IAPRI Symposium on packaging (Proceedings). Espoo, Finland: VTT Technical Research Centre of Finland, 2013, S. 98-107 – ISBN: 9789513874353 — [145]

Angenommen

6. MENRAD, Andreas ; GOEDECKE, Thomas ; WAGNER, Manfred H. : The Drop Test of Plastic Packagings - The Correlation with Material Parameters and the Change of the Packaging Behavior after the Impact of Standard Liquids – Angenommen von: Packaging Technology and Science

A Experimentelle Untersuchungen

Im Anhang sind weiterführende Ergebnisdarstellungen wie Tabellen, Schaubilder und Fotos angefügt, die im Text keinen Platz gefunden haben. Er gliedert sich in „Geometriebestimmung“, „Experimentelle Untersuchungen“ und „Numerische Simulationen“.

A.1 Geometriebestimmung

Folgende Parameter wurden bei der Vermessung des Kanisters mit dem Computertomographen verwendet [88]:

- Hochspannung der Röntgenröhre: 250 kV
- Strom der Röntgenröhre: 0,7 mA
- Vorfilter am Strahlfenster: 3 mm Al
- Anzahl der Detektorpunkte: 1024 x 1024
- Größe eines Detektorpunktes: 0,4 mm x 0,4 mm
- Abstand zwischen Röhre und Detektor: 1500 mm
- Abstand zwischen Röhre und Drehtischmitte: 753 mm
- Belichtungszeit pro Projektion: 1,1 s
- Anzahl der Projektionen (Drehwinkel): 1200
- Größe des zusammengesetzten 3D-Bildes: 1701 x 1701 x 2054 Bildpunkte
- Größe eines Bildpunktes: 0,23 mm³

Die Einstellungen für die Bestimmung der Geometrie mittels Streifenprojektionsverfahren (SPV) waren, siehe [89]:

- Verwendeter Sensor für Streifenprojektion: ATOS II der Fa. GOM
- Bildbreite u. -höhe: 1392 x 1040 Pixel
- Messvolumen: ca. 350 mm x 280 mm x 280 mm
- Umgebungstemperatur: ca. 23 °C
- Referenzpunkte: $\varnothing 3$ mm für die Mehrbild-Fotogrammetrie

A.2 Verpackungsprüfungen

Zunächst werden die Daten der Verpackungsprüfungen aufgelistet, anschließend die der Werkstoffprüfungen von gepressten Platten und Ausschnitten aus den Kanistern.

A.2.1 Innendruckprüfung

Die mittels Stereo-Bildkorrelationsverfahren von den Kanistern aus Material A und B gemessenen Dehnungen und Verschiebungen sind in *Abbildung A.1* dargestellt.

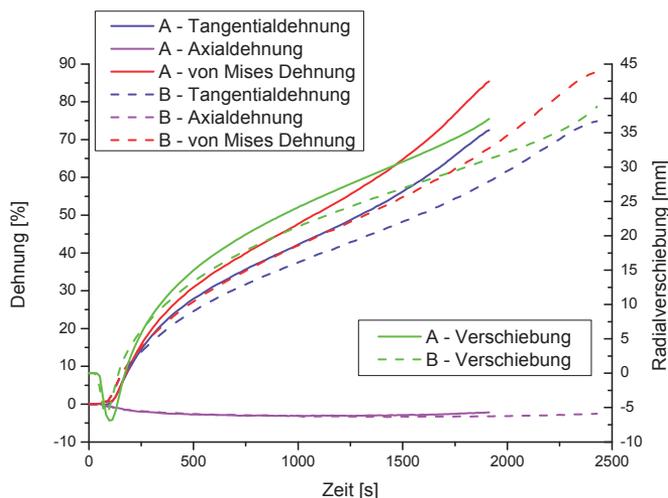
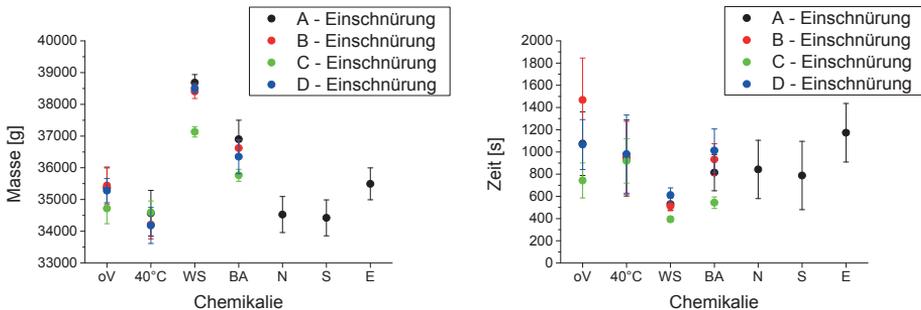


Abbildung A.1: Auswertung der Bildkorrelation für Werkstoff A und B

Bei dieser Vermessung mittels Stereo-Bildkorrelationsverfahren wurden folgende Messparameter verwendet [89]:

- Facettengröße (x, y): 18 x 13 Pixel
- Facettenabstand (x, y): 10 x 10 Pixel
- Facettenanzahl (x, y): ca. 145 x 108 (Stufe 0; Variationen zwischen den Stufen und Messungen)
- Bildbreite u. -höhe: 1624 x 1236 Pixel
- Objektive: jeweils 35 mm
- Messvolumen: ca. 135 mm x 100 mm x 80 mm
- gemessene Probenfläche: ca. 120 mm x 90 mm (Stufe 0)
- Messtemperatur: ca. 25 °C

Die Massen bei der Einschnürung sind in *Abbildung A.2(a)* und die Zeiten bis zur Einschnürung sind in *Abbildung A.2(b)* mit einer größeren Skalierung als im Fließtext zusammengestellt.



(a) Massen bei der Einschnürung – Materialien A-D – Ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / vorgelagert mit den Standardflüssigkeiten
 (b) Zeiten bis zur Einschnürung – Materialien A-D – Ohne Vorlagerung / konditioniert bei 40 °C / vorgelagert mit den Standardflüssigkeiten

Abbildung A.2: Massen und Zeiten bei der Einschnürung – Materialien A-D, größere Skalierung als im Fließtext

Der Vergleich des Versagensorts bei der Innendruckprüfung ist in *Tabelle A.1* kompakt zusammengefasst. Wie bereits in *Abschnitt 4.1.2* beschrieben, ist keine Veränderung des Versagensorts durch die Vorlagerung zu erkennen. Die Veränderung des Versagensorts ist von der Wanddicke abhängig.

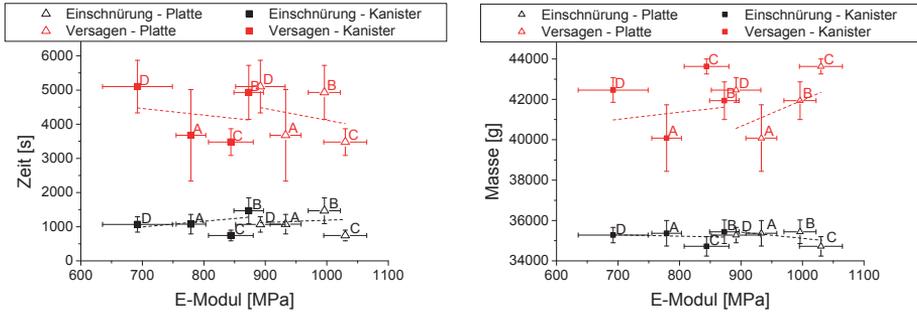
Tabelle A.1: Vergleich des Versagensorts bei der Innendruckprüfung

Vorlagerung:	A:		B:		C:		D:	
oV	13 x HL	4 x Mitte 8 x Noppe 3 1 x Noppe 4	10 x HL	6 x Mitte 2 x Noppe 3 2 x Noppe 4	1 x HL 1 x Noppe 3 7 x HR 4 x VR	1 x Mitte 1 x Noppe 3 7 x Noppe 6 3 x Noppe 7 unten	10 x HL	5 x Mitte 5 x Noppe 3
40°C	17 x HL	17 x Noppe 3	10 x HR	2 x Mitte 4 x Noppe 5 3 x Noppe 6 1 x Noppe 6 unten	2 x HL 7 x HR 1 x VR	2 x Noppe 3 6 x Noppe 6 1 x Mitte unten 1 x Noppe 6 unten	10 x HL	3 x Mitte 7 x Noppe 3
B	10 x HL	10 x Noppe 3	9 x HL 3 x HR	10 x Mitte 1 x Noppe 3 1 x Noppe 6	3 x HR 9 x VR	9 x Mitte 3 x Noppe 6	12 x HL	4 x Mitte 8 x Noppe 3
WS	12 x HL	1 x Mitte 11 x Noppe 3	12 x HL	12 x Mitte	11 x VR	11 x Mitte	12 x HL	8 x Mitte 4 x Noppe 3
E	10 x HL	3 x Mitte 7 x Noppe 3	-	-	-	-	-	-
N	10 x HL	10 x Noppe 3	-	-	-	-	-	-
S	10 x HL	10 x Noppe 3	-	-	-	-	-	-

Die Bezeichnungen in *Tabelle A.1* nennen die Positionen bei Blick von oben auf den Kanister, wenn der Verschluss nach vorn zeigt: VL – Vorne Links, VR – Vorne Rechts, HL – Hinten Links, HR – Hinten Rechts. Die Nummerierung der Etikettknöpfe geschieht bei Blick von oben auf den Kanister gegen den Uhrzeigersinn bei dem Verschluss und geht von 1–8. Die unteren Etikettknöpfe sind gleich nummeriert, haben aber die Zusatzbezeichnung „unten“.

Werkstoffvergleich

Der Vergleich von E-Modul und Zeit bis zur Einschnürung und bis zum Versagen (*Abbildung A.3(a)*) sowie der Vergleich mit der Masse bei der Einschnürung und beim Versagen (*Abbildung A.3(b)*) ist in *Abbildung A.3* zusammengestellt.

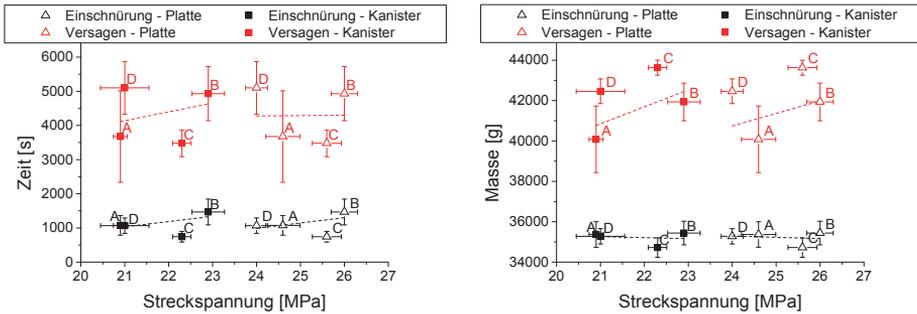


(a) Zeit bis zur Einschnürung und bis zum Versagen, abhängig vom E-Modul

(b) Masse bei Beginn der Einschnürung und beim Versagen, abhängig vom E-Modul

Abbildung A.3: Einschnürungs- und Versagenszeit sowie Einschnürungs- und Versagensmasse im Vergleich zum E-Modul

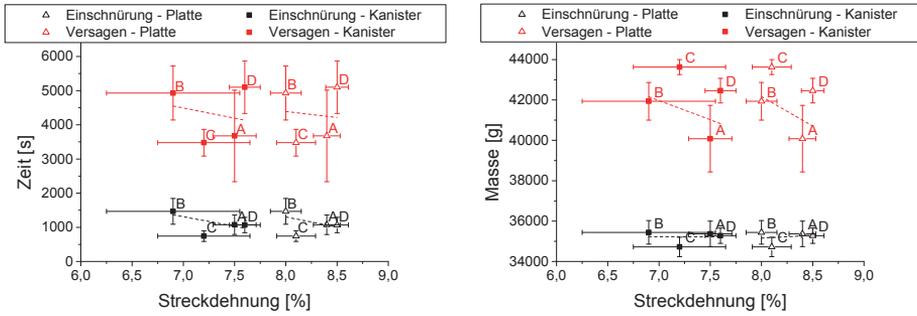
In *Abbildung A.4* sind die Streckspannung und in *Abbildung A.5* die Streckdehnung mit den Zeiten und Massen bei Beginn der Einschnürung und beim Versagen zusammengestellt.



(a) Zeit bis zur Einschnürung und bis zum Versagen, abhängig von der Streckspannung

(b) Masse bei Beginn der Einschnürung und beim Versagen, abhängig von der Streckspannung

Abbildung A.4: Einschnürungs- und Versagenszeit sowie Einschnürungs- und Versagensmasse im Vergleich zur Streckspannung



(a) Zeit bis zur Einschnürung und bis zum Versagen, abhängig von der Streckdehnung

(b) Masse bei Beginn der Einschnürung und beim Versagen, abhängig von der Streckdehnung

Abbildung A.5: Einschnürungs- und Versagenszeit sowie Einschnürungs- und Versagensmasse im Vergleich zur Streckdehnung

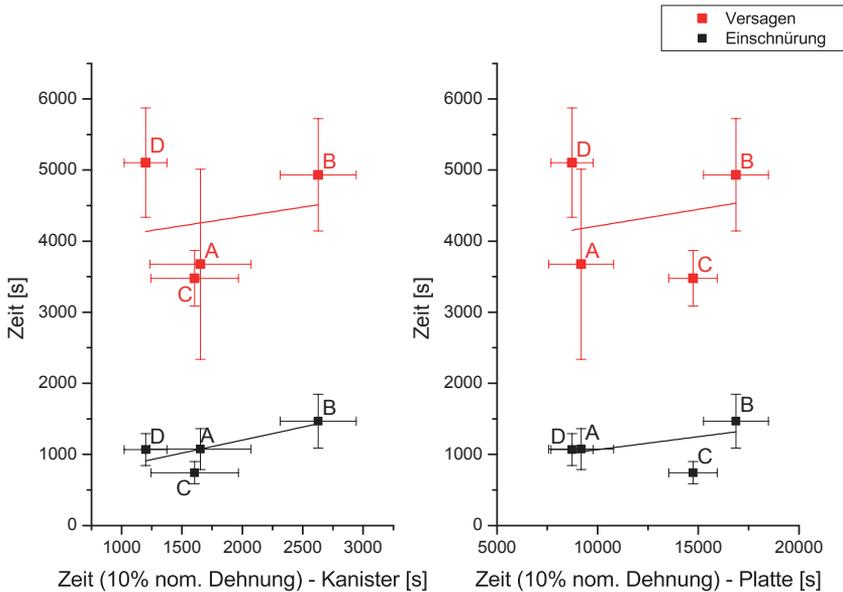


Abbildung A.6: Veränderung der Einschnürungs- und der Versagenszeit im Vergleich zur Zeit bei 10 % nomineller Dehnung

Chemikalienvergleich

Die Vorlagerung mit den Standardflüssigkeiten Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) und n-Butylacetat führt zur Quellung. Die Messwerte der leeren, trockenen Kanister sind in *Tabelle A.2* zusammengestellt.

In *Abbildung A.7* ist die Tangentialdehnung des Kanisters aus Material B ohne Vorlagerung zu sehen.

Tabelle A.2: Widerstand gegen Absorption der vier Werkstoffe nach Vorlagerung mit verschiedenen Standardflüssigkeiten – Mittelwert aus 10 Messungen

Werkstoff:	Standardflüssigkeit:	Masse vor der Vorlagerung:	Masse nach der Vorlagerung:	Grad der Quellung:
A	White Spirit	1008,5 g	1047,6 g	3,9 %
A	n-Butylacetat	1004,0 g	1023,9 g	1,9 %
B	White Spirit	1009,1 g	1051,1 g	4,2 %
B	n-Butylacetat	1007,5 g	1025,4 g	1,8 %
C	White Spirit	999,5 g	1035,9 g	3,6 %
C	n-Butylacetat	999,3 g	1017,1 g	1,8 %
D	White Spirit	1019,6 g	1060,8 g	4,0 %
D	n-Butylacetat	1019,8 g	1037,5 g	1,7 %

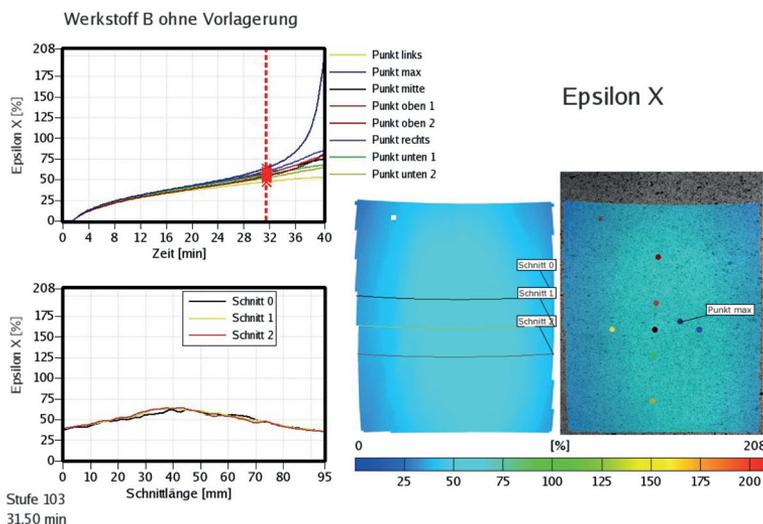


Abbildung A.7: Tangentialdehnung des Kanisters aus Material B – Ohne Vorlagerung

In *Abbildung A.8* ist die Tangentialdehnung des Kanisters aus Material B vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (WS) zu sehen.

Der Aufbau der Bilder ist der Gleiche wie für Material A, siehe *Abschnitt 4.1 – Abbildung 4.5* und *Abbildung 4.10*.

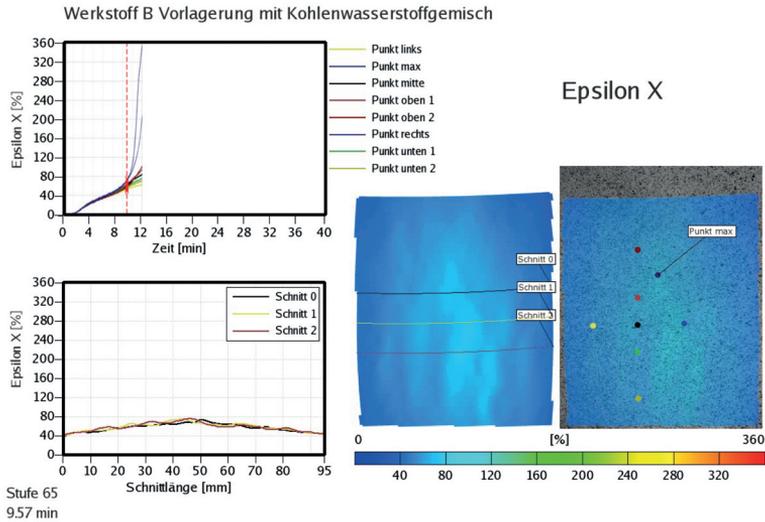
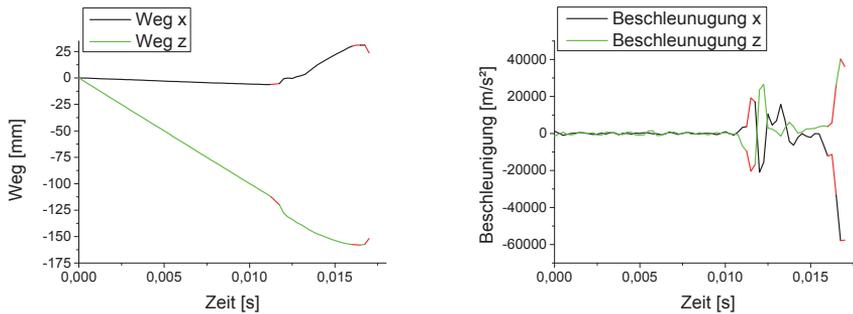


Abbildung A.8: Tangentialdehnung des Kanisters aus Material B – Vorgelagert mit Kohlenwasserstoffgemisch (WS)

A.2.2 Fallprüfung

Die Weg- und Beschleunigungskomponenten, ermittelt durch Punktverfolgung bei der Fallprüfung, sind in *Abbildung A.9* zu sehen, siehe KOS in *Abbildung 4.18*.



(a) Weg-Zeit-Diagramm von TP1 (b) Beschleunigung-Zeit-Diagramm von TP1

Abbildung A.9: Weg und Beschleunigungsverlauf von TP1

Tabelle A.3 zeigt die Versagensorte der Verpackungen bei der geführten Fallprüfung auf die größte Seitenfläche. Die Abkürzungen bezeichnen: R – Rückseite, G – Griff, B – Boden.

In *Tabelle A.4* sind die 50 % Versagensfallhöhen sowie deren Standardabweichung für die Werkstoffe A-D (ohne Vorlagerung, konditioniert bei 40 °C und vorgelagert mit Salpetersäure) dargestellt.

Tabelle A.3: Vergleich des Versagensorts bei der Fallprüfung

Vor- lagerung:	A:		B:		C:		D:	
oV	16 x R	1 x Richtungspfeil 15 x 10 l Markierung	12 x R	10 x Richtungspfeil 2 x 10 l Markierung	12 x R	12 x 10 l Markierung	10 x B	2 x Mitte 8 x Kante
40°C	11 x R	7 x Richtungspfeil 4 x 10 l Markierung	12 x R	12 x Richtungspfeil	-	-	7 x B 2 x G 3 x R	5 x Mitte 2 x Kante 2 x Griff 3 x 15 l Markierung
S	12 x R	6 x Richtungspfeil 6 x 10 l Markierung	15 x R	15 x Richtungspfeil	-	-	16 x B 1 x G	9 x Mitte 7 x Kante 1 x Griff

Tabelle A.4: Mittlere Versagensfallhöhe (50 %) und Standardabweichung – Werkstoff A-D – oV (ohne Vorlagerung); 40 °C; Salpetersäure (Angabe ist die Freifallhöhe)

Chemikalie:	Werkstoff:	mittlere Versa- gensfallhöhe:	Standard- abweichung:
oV	A	4,08 m	0,18 m
	B	4,76 m	0,26 m
	C	5,37 m	0,26 m
	D	4,68 m	0,07 m
40 °C	A	4,81 m	0,37 m
	B	4,84 m	0,18 m
	C	-	-
	D	4,82 m	0,09 m
Salpetersäure	A	4,68 m	0,15 m
	B	4,32 m	0,27 m
	C	-	-
	D	3,47 m	0,08 m

A.2.3 Stapeldruckprüfung

Die eingestellten Parameter bei der Vermessung der Kompression eines Kanisters unter verschiedenen Lasten mittels Stereo-Bildkorrelationsverfahren waren:

- Facettengröße (x, y): 18 x 18 Pixel
- Facettenabstand (x, y): 11 x 11 Pixel
- Facettenanzahl (x, y): ca. 136 x 102 (Stufe 0; Variationen zwischen den Stufen und Messungen)
- Bildbreite u. -höhe: 1624 x 1236 Pixel
- Objektive: jeweils 35 mm
- Messvolumen: ca. 135 mm x 103 mm x 82 mm
- gemessene Probenfläche: ca. 125 mm x 100 mm (Stufe 0)
- Messtemperatur: 23 °C

A.3 Untersuchung von Proben

Die Details der Probenuntersuchungen, hier im Anhang, gliedern sich in „Pressparameter“, „Mechanische Probenuntersuchungen“ und „Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung“.

A.3.1 Pressparameter

Nach dem Vorheizen der Presse auf 180 °C werden folgende Parameter für das Verpressen des Granulats angewandt:

- (1) **Niederdruck 1:** 20 min bei 0,13 MPa
- (2) **Niederdruck 2:** 10 min bei 0,26 MPa
- (3) **Hochdruck:** 10 min bei 3,89 MPa
- (4) **Abkühlen:** 10 min (bis zum Erreichen von 40 °C)
- (5) **Tempern:** bei 100 °C für 3 h getempert (optionaler Schritt)

Je nach Plattendicke wurden folgende Einwaagen verwendet:

2 mm: 80 g – 2 mm Rahmen + 0,2 mm Auflagerahmen

4 mm: 150 g – 4 mm Rahmen + 0,2 mm Auflagerahmen

6 mm: 231 g – 6 mm Rahmen + 0,5 mm Auflagerahmen

Der dünne Auflagerahmen, der auf den eigentlichen Rahmen gelegt wird, dient der Kompensation des Schrumpfes. Außerdem wurden jeweils eine Folie an der Ober- und Unterseite aus Hostaphan® als Haftschutz eingesetzt.



Abbildung A.10: Zugproben aus gepressten Platten, Dicke: 6 mm

Dass die Granulatkörner gut miteinander verbunden wurden, ist in *Abbildung A.10* zu sehen. Sie zeigt zwei Zugproben aus einer 6 mm dicken Platte. Eine Zugprobe ist im Originalzustand und die andere nach der Zugprüfung. Es ist eine Verlängerung von mehreren 100 % zu erkennen.

A.3.2 Mechanische Probenuntersuchungen

E-Modul

In *Tabelle A.5* sind die Ergebnisse der Messungen des E-Moduls zusammengestellt.

Tabelle A.5: Ergebnisse der Messungen des E-Moduls [MPa]

	A:		B:		C:		D:	
	E-Modul	Std-abw. ¹	E-Modul	Std-abw.	E-Modul	Std-abw.	E-Modul	Std-abw.
P ² , oV	933	25	996	26	1030	35	892	40
K ³ , oV (l ⁴)	779	24	873	24	844	36	692	57
K, oV (q ⁵)	766	23	882	9,9	–	–	–	–
P, 40 °C	881	23	905	36	–	–	–	–
K, 40 °C (l)	756	10	895	39	–	–	–	–
K, 40 °C (q)	770	16	864	33	–	–	–	–
P, BA	667	12	724	9,2	–	–	–	–
K, BA (l)	584	14	649	8,7	–	–	–	–
K, BA (q)	572	8,8	604	8,5	–	–	–	–
P, WS	410	10	497	33	–	–	–	–
K, WS (l)	377	5,5	438	29	–	–	–	–
K, WS (q)	337	32	429	2,8	–	–	–	–

¹ Std-abw. = Standardabweichung

² P = Platte

³ K = Kanister

⁴ l = längs

⁵ q = quer

Zugversuch

Die Ergebnisse des Zugversuchs von Proben, entnommen aus der Kanisterseitenwand und aus gepressten, getemperten Platten, sind in *Tabelle A.6* genannt. In *Abbildung A.11* sind die Streckspannungen und die zugehörigen Dehnungen zusammengestellt. *Abbildung A.12* zeigt die Veränderung des Materials D, das die geringste oxidative Beständigkeit aufweist, durch die Vorlagerung mit Salpetersäure.

Tabelle A.6: Ergebnisse des Zugversuchs, Proben entnommen aus Kanisterseitenwänden und aus gepressten, getemperten Platten

Werkstoff:	Streckspannung [MPa]:	Standardabweichung Streckspannung [MPa]:	Streckdehnung [%]:	Standardabweichung Streckdehnung [%]:
A – Kanister	20,9	0,2	7,5	0,2
B – Kanister	22,9	0,4	6,9	0,7
C – Kanister	22,3	0,2	7,2	0,5
D – Kanister	21,0	0,6	7,6	0,2
A – Platte	24,6	0,4	8,4	0,1
B – Platte	26,0	0,3	8,0	0,2
C – Platte	25,6	0,3	8,1	0,2
D – Platte	24,0	0,3	8,5	0,1

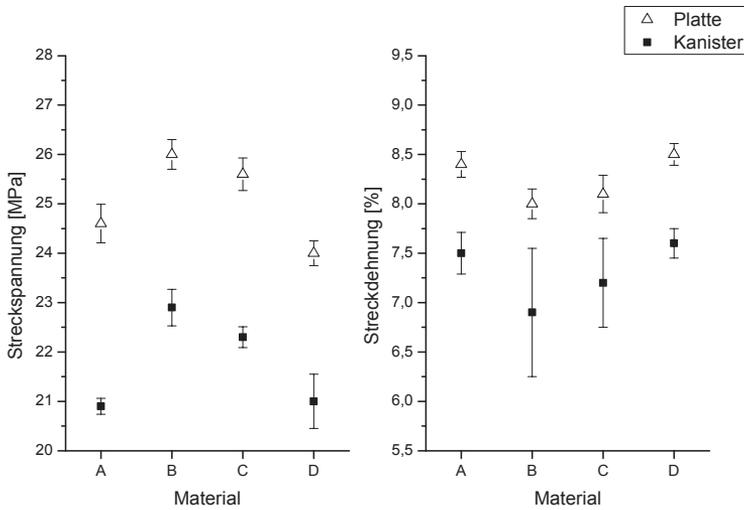


Abbildung A.11: Streckspannung von Werkstoff A-D; Proben aus Kanistern (längs) und aus gepressten Platten

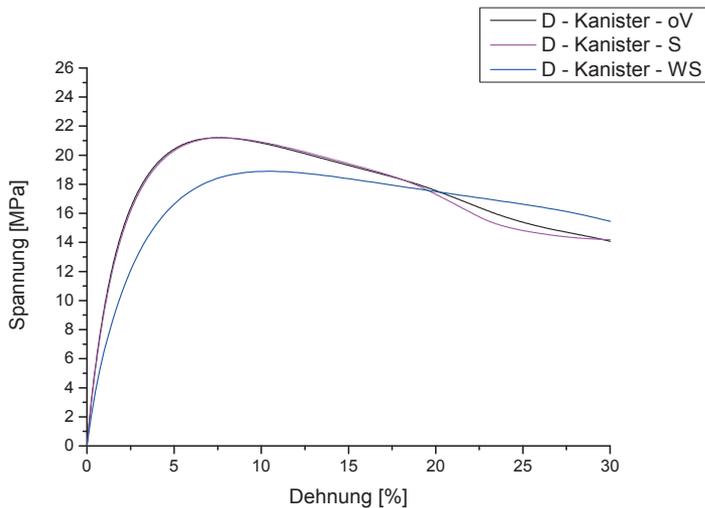


Abbildung A.12: Zugversuch von Werkstoff D; Proben aus Kanistern (längs) – ohne Vorlagerung sowie vorgelagert mit Salpetersäure und Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit)

Zeitstand-Zugversuch

Verschiedene Dehnungs-Zeit-Diagramme sind nachfolgend zusammengestellt. Die Spannungen, bei denen die Kurven aufgenommen wurden, steigt von rechts nach links um

1 MPa von einer Kurve zur anderen an. Die minimalen und maximalen Spannungen der Versuche sind in den Diagrammen genannt.

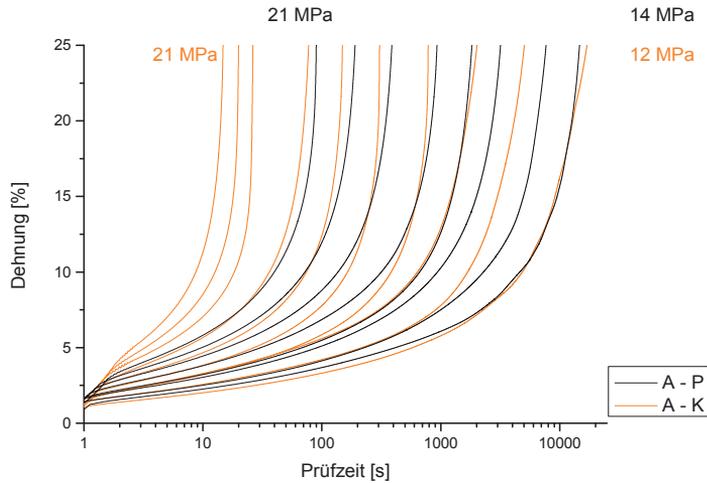


Abbildung A.13: Dehnungs-Zeit-Diagramm von Platten und Kanistern bei verschiedenen Spannungen für Material A

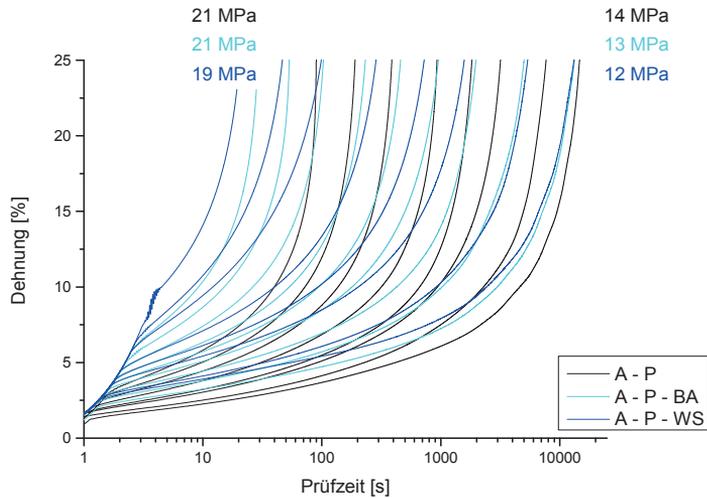


Abbildung A.14: Dehnungs-Zeit-Diagramm von Platten bei verschiedenen Spannungen; ohne Vorlagerung sowie vorgelagert mit n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Sprit, WS) für Material A

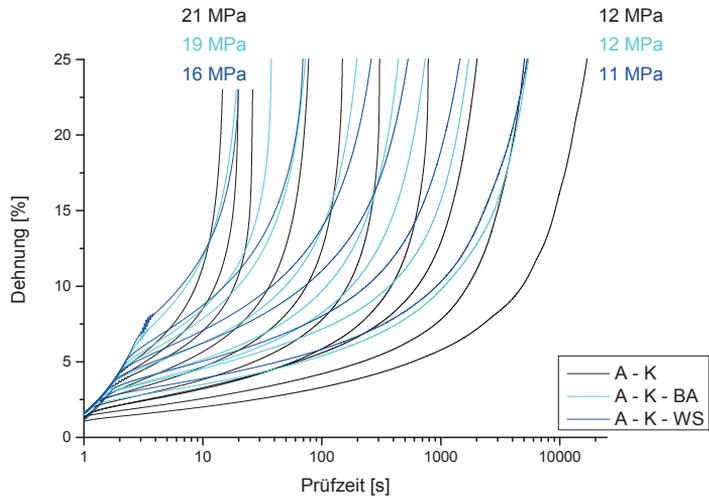


Abbildung A.15: Dehnungs-Zeit-Diagramm von Proben aus der Kanisterseitenwand bei verschiedenen Spannungen; ohne Vorlagerung sowie vorgelagert mit n-Butylacetat und Kohlenwasserstoffgemisch (White Sprit, WS) für Material A

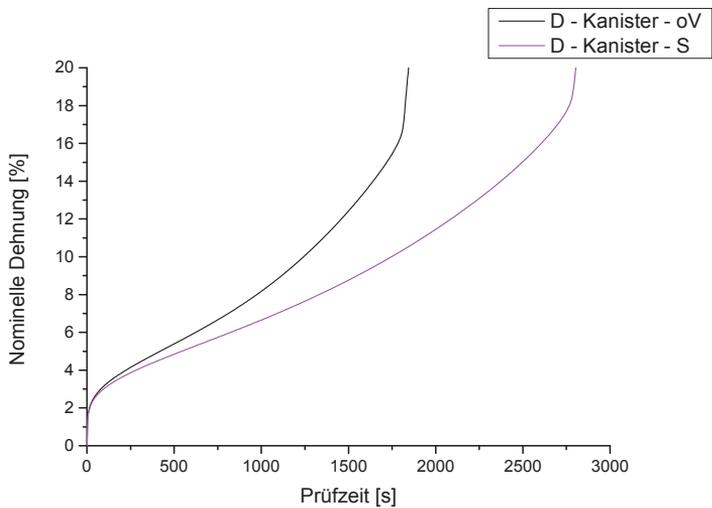


Abbildung A.16: Zeitstand-Zugversuch von Werkstoff D; Proben aus Kanistern (längs) – ohne Vorlagerung sowie vorgelagert mit Salpetersäure

Kerbschlagzähigkeit

In *Tabelle A.7* und *Tabelle A.8* sind die Ergebnisse der Messungen der Kerbschlagzähigkeit an getemperten und nicht getemperten Probenplatten zusammengestellt.

Tabelle A.7: Ergebnisse der Kerbschlagbiegeprüfung; Probenplatten getempert

Werkstoff:	Kerbschlagzähigkeit a_{cA} [kJ/m ²]:	Standardabweichung [kJ/m ²]:	Abweichung in [%]:
A	20,67	0,70	-
B	20,93	0,44	+1
C	23,86	0,60	+15
D	7,63	0,50	-63

Tabelle A.8: Ergebnisse der Kerbschlagbiegeprüfung; Probenplatten nicht getempert

Werkstoff:	Kerbschlagzähigkeit a_{cA} [kJ/m ²]:	Standardabweichung [kJ/m ²]:	Abweichung in [%]:
A	7,86	0,16	-
B	9,63	1,62	+23
C	18,54	0,92	+136
D	7,64	0,14	-3

Kerb-Schlagzugzähigkeit

In *Tabelle A.9* sind die Ergebnisse der Messungen der Schlagzugzähigkeit gekerbter Proben zusammengestellt.

Tabelle A.9: Ergebnisse der Kerb-Schlagzugzähigkeitsprüfung

Werkstoff:	Schlagzugzähigkeit a_{tN} [kJ/m ²]:	Standardabweichung [kJ/m ²]:	Abweichung in [%]:
A	96,3	6,7	-
B	103,4	14,5	+7
C	144,0	1,5	+33
D	103,0	13,6	+7

Spannungsrissempfindlichkeit (FNCT)

In *Tabelle A.10* sind die Ergebnisse der Messungen der Spannungsrissempfindlichkeit zusammengestellt.

Tabelle A.10: Standzeit der einzelnen Werkstoffe beim FNCT

Werkstoff:	Versagenszeit bei 9 MPa in [h]:	Abweichung in [%]:
A	44,6	-
B	42,1	-6
C	26,6	-40
D	134,2	+201

A.3.3 Weitere Möglichkeiten der Charakterisierung

Dichte

Der mit den Messwerten aus *Tabelle A.12* berechnete Kristallisationsgrad ist in *Tabelle A.11* aufgeführt.

Tabelle A.11: Mit Hilfe der Dichte bestimmter Kristallisationsgrad

Werkstoff:	Kanister – oV:	Kanister – 21 d kondi- tioniert bei 40 °C:	Platte – nicht getempert:	Platte – getempert:
A	62,3 %	64,3 %	66,9 %	68,1 %
B	64,7 %	66,7 %	69,5 %	70,4 %
C	63,8 %	65,8 %	69,0 %	69,7 %
D	63,0 %	65,2 %	67,2 %	68,2 %

In *Tabelle A.12* sind die Ergebnisse der Messungen der Dichte zusammengestellt.

Tabelle A.12: Dichte der vier Werkstoffe – unterschiedliche Verarbeitung und Konditionierung

Werkstoff:	Dichte ρ [g/cm ³]:	Standard- abweichung [g/cm ³]:	Abweichung zu A in [g/cm ³]:
A – Platte getempert	0,9477	0,0003	–
B – Platte getempert	0,9512	0,0002	+0,0035
C – Platte getempert	0,9502	0,0003	+0,0024
D – Platte getempert	0,9479	0,0001	+0,0001
A – Platte nicht getempert	0,9459	0,0004	–
B – Platte nicht getempert	0,9497	0,0003	+0,0039
C – Platte nicht getempert	0,9491	0,0004	+0,0032
D – Platte nicht getempert	0,9463	0,0003	+0,0004
A – Kanister ohne Vorlagerung	0,9390	0,0005	–
B – Kanister ohne Vorlagerung	0,9425	0,0005	+0,0035
C – Kanister ohne Vorlagerung	0,9412	0,0005	+0,0022
D – Kanister ohne Vorlagerung	0,9400	0,0007	+0,0010
A – Kanister bei 40 °C konditioniert	0,9419	0,0006	–
B – Kanister bei 40 °C konditioniert	0,9456	0,0006	+0,0036
C – Kanister bei 40 °C konditioniert	0,9442	0,0006	+0,0023
D – Kanister bei 40 °C konditioniert	0,9432	0,0003	+0,0013

Schmelze-Massefließrate (MFR)

Tabelle A.13: Schmelze-Massefließrate der Werkstoffe

Werkstoff:	MFR [g/10min]:	Standard- abweichung [g/10min]:	Abweichung in [%] zu A:
A – Granulat	6,01	0,26	–
B – Granulat	6,86	0,37	+14,1
C – Granulat	6,44	0,14	+7,2
D – Granulat	6,06	0,26	+0,8
A – Platte	5,66	0,30	–
B – Platte	6,15	0,46	+8,7
C – Platte	5,78	0,30	+2,1
D – Platte	5,95	0,07	+5,1
A – Kanister	5,97	0,26	–
B – Kanister	7,11	0,34	+19,1
C – Kanister	6,61	0,26	+10,7
D – Kanister	6,62	0,30	+10,9

Oxidativer Abbau (Ox)

Tabelle A.14: Oxidativer Abbau der einzelnen Werkstoffe

Zeit- dauer:	Zuordnung der Messwerte:	Werkstoff:			
		A	B	C	D
Aus- gangs- wert:	MFR [g/10min] (Std.-abw. ¹ [g/10min]) / Ox [%]	5,66 (0,30) / 100 %	6,15 (0,46) / 100 %	5,78 (0,30) / 100 %	5,95 (0,07) / 100 %
21 d:	MFR [g/10min] (Std.-abw. [g/10min]) / Ox [%]	7,22 (0,36) / 127,6 %	8,24 (0,58) / 134,0 %	7,07 (0,49) / 122,3 %	8,32 (0,25) / 143,9 %
28 d:	MFR [g/10min] (Std.-abw. [g/10min]) / Ox [%]	7,95 (0,11) / 140,5 %	9,08 (0,38) / 147,6 %	7,41 (0,05) / 128,2 %	9,02 (0,12) / 156,1 %
35 d:	MFR [g/10min] (Std.-abw. [g/10min]) / Ox [%]	7,60 (0,02) / 134,3 %	9,10 (0,06) / 148,0 %	7,41 (0,05) / 128,2 %	9,14 (0,11) / 158,1 %
42 d:	MFR [g/10min] (Std.-abw. [g/10min]) / Ox [%]	8,01 (0,18) / 141,5 %	9,62 (0,21) / 156,4 %	7,60 (0,07) / 131,5 %	8,85 (0,20) / 153,1 %

¹ Std.-abw. = Standardabweichung

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Tabelle A.15: Onset und Peak Temperatur sowie Kristallisationsgrad (aus DSC)

Unter- suchungs- objekt:	Onset Temp. 1. Hzn. ¹ [°C]:	Peak Temp. 1. Hzn. [°C]:	Kristal- lisation- sgrad 1. Hzn. [%]:	Onset Temp. 2. Hzn. [°C]:	Peak Temp. 2. Hzn. [°C]:	Kristal- lisation- sgrad 2. Hzn. [%]:
A – P. ²	121,1	130,4	74,1	119,8	129,9	70,0
B – P.	122,4	131,7	73,4	121,0	131,1	70,0
A – K. ³ oV	120,3	128,8	59,4	120,1	130,7	68,6
A – K. 40 °C	120,4	128,9	59,7	119,3	130,9	66,6
A – K. S	120,4	128,9	63,5	118,4	130,1	68,6
C – K. oV	121,6	130,8	57,7	121,4	132,2	66,2
C – K. 40 °C	121,5	129,8	62,1	121,8	131,6	67,6
C – K. S	121,3	129,7	51,2	120,5	131,2	55,3
D – K. oV	120,5	127,7	60,8	119,8	129,7	64,5
D – K. 40 °C	120,9	128,6	59,7	119,5	129,9	64,5
D – K. S	120,3	127,9	61,8	118,5	129,3	64,8

¹ Hzn. = Heizen

² P. = Platte

³ K. = Kanister

ATR-Infrarotspektroskopie

Tabelle A.16: Kristallisationsgrad berechnet aus den Intensitäten der entsprechenden IR-Banden, siehe *Abschnitt 3.3.3*

Unter- suchungs- objekt:	700er ¹ Banden [%]:	1400er ² Banden [%]:	Unter- suchungs- objekt:	700er Banden [%]:	1400er Banden [%]:
A – oV – K. I. ³	85,1	91,8	B – oV – K. I.	88,1	101,3
A – oV – K. A. ⁴	81,1	89,0	B – oV – K. A.	–	–
A – 40 °C – K. I.	88,1	92,2	B – 40 °C – K. I.	90,7	101,5
A – 40 °C – K. A.	81,6	89,3	B – 40 °C – K. A.	–	–
A – S – K. I.	86,2	92,9	B – S – K. I.	90,0	101,8
A – S – K. A.	82,0	88,0	B – S – K. A.	84,1	95,7
A – WS – K. I.	86,3	92,6	B – WS – K. I.	89,8	101,8
A – WS – K. A.	81,6	90,1	B – WS – K. A.	84,6	96,0
A – Platte	89,6	94,2	B – Platte	87,3	95,4

¹ $I_a = 730 \text{ cm}^{-1}$ und $I_b = 720 \text{ cm}^{-1}$

² $I_a = 1475 \text{ cm}^{-1}$ und $I_b = 1464 \text{ cm}^{-1}$

³ K. I. = Kanisterinnenseite

⁴ K. A. = Kanisteraußenseite

B Numerische Simulationen

Im Anhang zur Numerischen Simulation werden zuerst weitere Bilder und Diagramme zum linear elastischen Werkstoffverhalten und anschließend zum Kriechen mittels Combined Time Hardening angefügt.

B.1 Linear elastisches Werkstoffverhalten

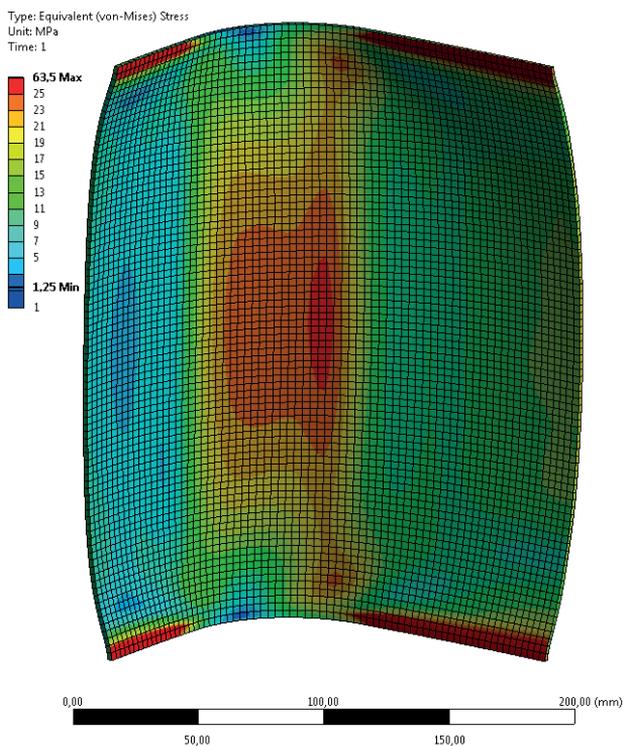


Abbildung B.1: Von-Mises Vergleichsspannung, berechnet mit konstanter Wanddicke (Volumenelemente) – linear-elastisch

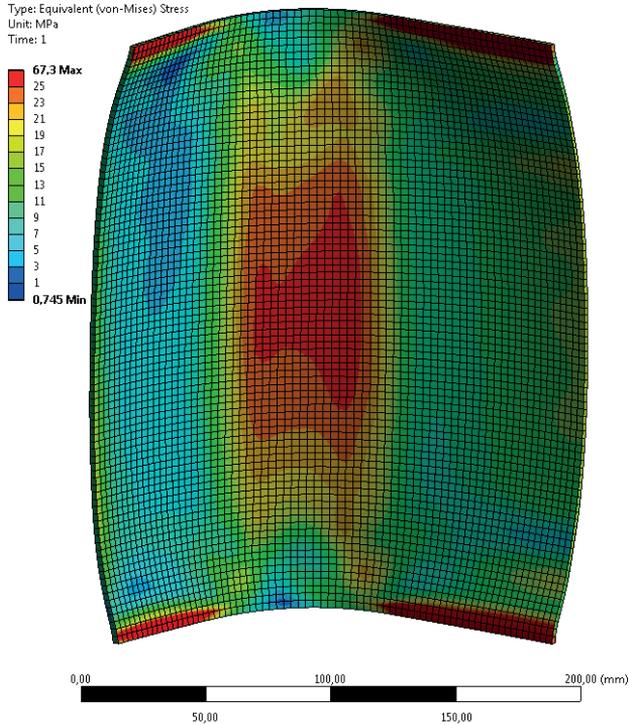


Abbildung B.2: Von-Mises Vergleichsspannung, berechnet mit gemessener Wanddicke (Volumenelemente) – linear-elastisch

B.2 Kriechen mittels Combined Time Hardening

Tabelle B.1: Konstanten angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Material C

C_1	=	3,08302650984E-05
C_2	=	1,59323039676
C_3	=	-0,778286602051
C_4	=	0
C_5	=	5,56307647378E-21
C_6	=	13,8909639918
C_7	=	0

Proben aus Kanisterseitenwänden

C_1	=	6,22742213514E-07
C_2	=	2,98396321850
C_3	=	-0,783742239172
C_4	=	0
C_5	=	2,61099283016E-21
C_6	=	13,1650963694
C_7	=	0

Proben aus gepressten Platten

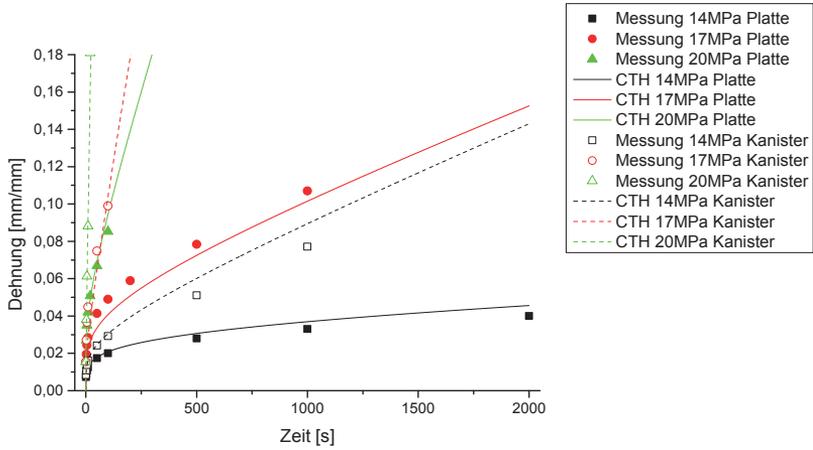


Abbildung B.3: Kriechkurven von Platten und Kanistern: Combined Time Hardening – Material C

Tabelle B.2: Konstanten angepasst an Proben aus Kanistern und aus gepressten Platten (14 MPa, 17 MPa und 20 MPa) – Material D

C_1	=	1,28655938098E-04
C_2	=	1,09902934457
C_3	=	-0,744968032188
C_4	=	0
C_5	=	3,35445575195E-21
C_6	=	14,1681643801
C_7	=	0

Proben aus Kanisterseitenwänden

C_1	=	1,87779312496E-06
C_2	=	2,62253809056
C_3	=	-0,796489332252
C_4	=	0
C_5	=	4,22856910210E-23
C_6	=	14,9558140596
C_7	=	0

Proben aus gepressten Platten

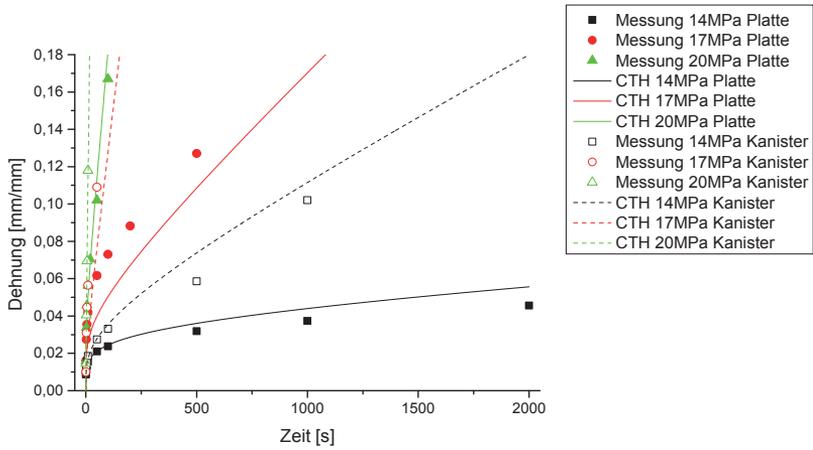


Abbildung B.4: Kriechkurven von Platten und Kanistern: Combined Time Hardening – Material D

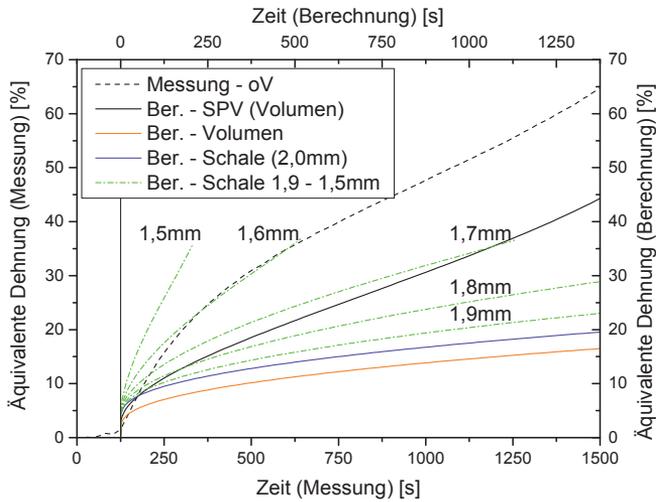


Abbildung B.5: Dehnung von gemessener Wandung, Volumenmodell und Schalenmodell mit verschiedenen Wanddicken von 1,5 mm - 2,0 mm

Sachwortregister

A

Abbau
 molekular 21, 65, 104
 oxidativ 21, 65, 104
Absorption 67, 77, 108
Additive 11
Alterung 21
Anquellen 77
ANSYS® 111
ATR 105, 108
ATR-Infrarotspektroskopie 66
Ausgangswerkstoff 5
Auswahl
 Hohlkörper 3
 Produkt 3
 Werkstoff 5

B

BAM-GGR 003 41
Beständigkeit 20
Bildkorrelation 47, 55, 74

C

Chemische Beständigkeit 20
Computertomographie 38, 70
Crazes 24
CT 38, 70

D

Dichte 63, 102, 106
DIN EN 15507 41
DSC 13, 66, 107

E

E-Modul 57, 95
Eigenschaften
 Mechanisch 28
Eigenspannungen 34

Einschnürung 73
Essigsäure 42
Extrusionsblasformen 15

F

Fallposition 84
Fallprüfung 83
FNCT 61, 101
Formpressen 20
FTIR 23

G

Geometrie 69
Geschwindigkeit 88
Grundlagen 37

H

Herstellungsverfahren 10

I

Infrarotspektroskopie 105, 108
Innendruckprüfung 44, 72

K

Kerbschlagzähigkeit 60, 99
Kerbschlagzugzähigkeit 61, 100
Kohlenwasserstoffgemisch 43
Kriechen 33
Kriechversuch 97
Kristallisation 13, 106

M

Magnetostatische Messmethode 37, 71
Massekurve 72
Mechanische Eigenschaften 28
MFR 64, 102
Modellierung 32
Molekularer Abbau 21, 65, 104

Molmasse 14
 Molmassenverteilung 14
 Multimodale Verteilung 15

N

n-Butylacetat 43
 Netzmittellösung 42
 NIS 60

O

Orientierungen 35
 Oxidativer Abbau 21, 65, 104

P

Polymerisation 10
 Polymerisationsgrad 14
 Probenuntersuchungen 95
 Produktauswahl 3

Q

Quellung 27, 77, 108
 Quetschnaht 90

R

Regelwerke 40
 Richtungsabhängigkeit 31

S

Salpetersäure 43
 Schadensbilder
 Fallprüfung 90
 Innendruckprüfung 83
 Stapeldruckprüfung 94
 Schlagzugzähigkeit 100
 Schmelze-Massefließrate 64
 Schmelzflussindex 64
 Simulation
 isotrop 114
 linear 114
 nichtlinear 115
 Spannungsrissbildung 24
 Spannungsrissempfindlichkeit 61, 101
 SPV 71
 Standardflüssigkeit 42
 Essigsäure 42

Kohlenwasserstoffgemisch (White Spirit) 43
 n-Butylacetat 43
 Netzmittellösung 42
 Salpetersäure 43
 Wasser 43
 Stapeldruckprüfung 92
 Stereo-Bildkorrelationsverfahren . . 47, 55
 Streifenprojektion 39, 71

V

Verarbeitung 15, 35, 109
 Verpackungsprüfungen 40

W

Wanddicke 69
 Wanddickensteuerung 19
 Wasser 43
 Werkstoffauswahl 5
 Werkstoffmodell 32, 114
 White Spirit 43

Z

Zeitstand-Zugversuch 59
 Zugversuch 57, 96
 Zusatzstoffe 11

Danksagung

Diese Doktorarbeit entstand im Rahmen meiner Forschungstätigkeiten bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Abteilung „Gefahrgutumschließungen“, Fachbereich „Gefahrgutverpackungen“. Für die Möglichkeit zur Durchführung danke ich der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM).

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Thomas Goedecke für die sehr gute fachliche Betreuung und konstruktive Unterstützung sowie die wertvollen Anregungen und Hinweise bei der Durchführung dieser Arbeit.

Vonseiten der Technischen Universität Berlin, Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien, Fachgebiet Polymertechnik/ Polymerphysik, gilt mein spezieller Dank Herrn Prof. Dr. Manfred H. Wagner für die Betreuung. Vielen Dank auch an Herrn Prof. Dr. Bernhard Senge für die Übernahme des Vorsitzes des Promotionsausschusses.

Dem Abteilungsleiter Herrn Dr. Anton Erhard danke ich für seine Unterstützung. Herzlichen Dank an Herrn Dr. John Bethke sowie an alle Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter des Arbeitsbereichs „Prüfung und Untersuchung, Ladungssicherung“ für die Aufnahme ins Team, die sehr gute Zusammenarbeit und eine hervorragende Arbeitsatmosphäre.

Ebenso danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Fachbereichs „Gefahrgutverpackungen“ sowie der anderen Fachbereiche und Abteilungen, die sich für Fragen meinerseits immer Zeit nahmen und mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Danke auch an Herrn Michael Schieck, Mauser-Werke GmbH, für die wertvollen Diskussionen.

Meinen Eltern, die mich immer unterstützt haben, danke ich ganz besonders.

Berlin, im Juni 2013

Andreas Menrad