

Neue zeitraffende Prüfmethode für die Spannungsrißbeständigkeit von PEHD-Dichtungsbahnen

Helmut Zanzinger

Kurt Engelsing

Martin Bastian

Kurzfassung

Die größte Herausforderung bei der Verwendung von PEHD-Dichtungsbahnen ist das mögliche Versagen durch langsames Risswachstum. Traditionelle Versuche wie der Notched Constant Tensile Load (NCTL) Versuch verwenden gekerbte Messproben, Netzmittel und erhöhte Temperaturen, um die Standzeiten zu verkürzen. Bei Rohstoffen mit hoher Spannungsrißbeständigkeit werden diese NCTL-Prüfzeiten jedoch trotzdem extrem lang. Zudem hängen sie stark von den Prüfbedingungen ab, was oft zu einer schlechten Langzeitreproduzierbarkeit führt.

Eine neue Prüfmethode zur Bestimmung des Widerstandes von PEHD-Werkstoffen gegen langsames Risswachstum verwendet einen Zugversuch bei 80 °C. Der Anstieg einer solchen Zugversuchskurve im Dehnverfestigungsbereich (Verstreckmodul) korreliert gut mit den gemessenen Versagenszeiten, die mit konventionellen Spannungsriß-Widerstands-Versuchen bestimmt wurden. In dieser Veröffentlichung wird gezeigt, dass der Verstreckmodul-Versuch (Strain Hardening Test) auch zur Bestimmung der Spannungsrißbeständigkeit von PEHD-Dichtungsbahnen verwendet werden kann. Es wurden sehr gute Korrelationen zwischen dem Verstreckmodul und den Versagenszeiten im Einpunkt-NCTL-Versuch gefunden.

1. Einleitung

Polyethylen hoher Dichte (PEHD) ist in technischen Anwendungen wie in Wasser- und Gasleitungen oder in Kunststoffdichtungsbahnen (KDB) aufgrund der vielseitigen Verwendbarkeit weit verbreitet. Typischerweise werden Nutzungsdauern von 50 Jahren oder mehr von diesen Produkten verlangt. Dabei wird der Widerstand gegen langsames Risswachstum als eine der wichtigsten Materialeigenschaften für das Langzeitverhalten

betrachtet. Neuere Schadensfälle an KDB zeigen, dass Spannungsrisse zu dramatischen Schäden führen können (Abb. 1).



Abbildung 1: Schaden an einer PEHD-Dichtungsbahn durch Spannungsrissversagen
(Bild von GSE Lining Technology)

Eine Vielzahl von verschiedenen beschleunigten Prüfverfahren (Hsuan and Koerner, 1993) wurden im Laufe der Jahrzehnte entwickelt, um den Spannungsriss-Widerstand von Polyethylen-Werkstoffen abschätzen zu können. Die meisten von ihnen erfordern die Verwendung von gekerbten Messproben unter Einbeziehung von speziellen Flüssigkeiten (z. B. Netzmitteln) und erhöhten Temperaturen. Für PE-Rohrmaterialien ist der Full Notch Creep Test (FNCT, ISO 16770) weit verbreitet während für PEHD-Dichtungsbahnen der Notched Constant Tensile Load (NCTL, ASTM D 5397) Versuch das Standard-Prüfverfahren zur Beurteilung der Spannungsrissbeständigkeit ist. Mit der fortwährenden Verbesserung der PEHD Rohstoffqualitäten bezüglich besserer Spannungsrissbeständigkeit werden die Prüfzeiten im Zeitstandversuch inzwischen extrem lang. Zudem hängen die Versagenszeiten sehr stark von den Prüfbedingungen ab, was zu einer großen Streuung von Prüfergebnissen aus verschiedenen Prüflaboren führt. Aus diesen Gründen besteht ein großer Wunsch nach schnelleren und genaueren Prüfmethode zur Beurteilung der Spannungsrissbeständigkeit von Polyethylenprodukten wie PEHD-Dichtungsbahnen.

2. Anforderungen an PEHD-Dichtungsbahnen

PEHD-Dichtungsbahnen werden für unterschiedlichste Anwendungen eingesetzt. Nach dem allgemeinen Stand der Technik müssen diese KDB bestimmten Mindestanforderungen entsprechen. Demnach kann von einer Mindest-Nutzungsdauer von 25 Jahren ausgegangen werden, wenn die KDB mit Boden überdeckt sind, mindestens 1 mm dick sind und den Anforderungen der Tab. 1 genügen. Bei freiliegenden KDB werden dickere Bahnen eingesetzt - je nach Dauer der Freiliegezeit. Typische Anwendungen für eine „Standard-Dichtungsbahn“ sind Wasserkanäle, Schlammteiche (Klärteiche und Sedimentationsanlagen), Gewässerbewirtschaftung (Fischteiche), Auffangwannen und Bauwerksabdichtungen.

Tabelle 1: Anforderungen an PEHD-Dichtungsbahnen für eine «Standardanwendung»

Eigenschaften	Prüfverfahren	Einheit	Anforderungen
Dicke d (kleinster Einzelwert aus 10 Messwerten)	ISO 9863-1, Anhang	mm	-10 % d_{nom}
Dichte (der Bahn) ρ	ISO 1183	g/cm ³	$0.940 \leq \rho \leq 0.949$
Rußgehalt (RG)	ISO 11358 oder ASTM D1603	-	$2.0 \% \leq RG \leq 2.6 \%$
Maßhaltigkeit Δl	ISO 14632, 100 x 100 mm, 120°C, 1 h	-	$\leq 2.0 \%$
Zugfestigkeit bei Bruch σ_{max}	ISO 527-3,	MPa	≥ 26 ¹⁾
Streckspannung σ_y	Typ 5, 100 mm/min	MPa	19 ± 3
Dehnung bei Bruch ϵ_B		-	$\geq 700 \%$ ¹⁾
Streckdehnung ϵ_y		-	$\geq 10 \%$
Zugfestigkeit bei Bruch σ_{max}		MPa	≥ 16 ¹⁾ (strukturiert)
Streckspannung σ_y		MPa	19 ± 3 (strukturiert)
Dehnung bei Bruch ϵ_B		-	$\geq 100 \%$ ¹⁾ (strukturiert)
Streckdehnung ϵ_y		-	$\geq 10 \%$ (strukturiert)
Verformung bei Stempeldurchdrückkraft	ISO 12236	mm	≥ 120 ≥ 70 (strukturiert)
Verformung beim Berstversuch	DIN 61551, $\varnothing \geq 500$ mm	-	$\geq 15 \%$
OIT Standard (OIT)	ISO 11357-6, 200°C	min	≥ 100
OIT High pressure (HP OIT)	ASTM D5885, 150°C, 3.4 MPa O ₂	min	≥ 200
Spannungsrissbeständigkeit	EN 14576, (SP-NCTL)	h	≥ 400
Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$	SKZ GB-1	MPa	≥ 30
Oxidationswiderstand	EN 14575,		
- HP OIT ³⁾ or	90 d, 85°C, Wärmeofen	-	$\geq 80 \%$
- Std OIT ³⁾		-	$\geq 55 \%$
- σ_{max} ^{3) 4)}		-	$\geq 80 \%$
- ϵ_{max} ^{3) 4)}		-	$\geq 80 \%$
Witterungsbeständigkeit	EN 12224,		
- HP OIT ³⁾	350 MJ/m ² , UV-Strahlung	-	$\geq 50 \%$
- σ_{max} ^{3) 4)}		-	$\geq 85 \%$
- ϵ_{max} ^{3) 4)}		-	$\geq 85 \%$

¹⁾ Mittelwert, ²⁾ Einzelwert, ³⁾ bezogen auf den Anlieferungszustand, ⁴⁾ für glatte KDB

PEHD-Dichtungsbahnen, die den höchsten Anforderungen genügen sollen (Tab. 2), werden mit Mindestdicken von 1,5 bis 2 mm (in deutschen Deponien mit Dicken von 2,5 mm) verwendet. Die Nutzungsdauern von überdeckten KDB betragen dann 50 bis 100 Jahre und noch mehr. Diese "High-performance" KDB werden für kritische Anwendungen eingesetzt wie Deponien, im Bergbau, in Dämmen, für schwimmende Oberflächenabdeckungen und in Tunneln.

Tabelle 2: Anforderungen an «High performance» PEHD-Dichtungsbahnen

Eigenschaften	Prüfverfahren	Einheit	Anforderungen
Dicke d (kleinster Einzelwert aus 10 Messwerten)	ISO 9863-1, Anhang	mm	-10 % d_{nom}
Dichte (der Bahn) ρ	ISO 1183	g/cm ³	$0.940 \leq \rho \leq 0.949$
Rußgehalt (RG)	ISO 11358 oder ASTM D1603	-	$2.0 \% \leq RG \leq 2.6 \%$
Maßhaltigkeit Δl	ISO 14632, 100 x 100 mm, 120°C, 1 h	-	$\leq 2.0 \%$
Zugfestigkeit bei Bruch σ_{max}	ISO 527-3,	MPa	≥ 26 ²⁾
Streckspannung σ_y	Typ 5, 100 mm/min	MPa	18 ± 2
Dehnung bei Bruch ϵ_B		-	$\geq 750 \%$ ²⁾
Streckdehnung ϵ_y		-	$\geq 10 \%$
Zugfestigkeit bei Bruch σ_{max}		MPa	≥ 16 ²⁾ (strukturiert)
Streckspannung σ_y		MPa	18 ± 2 (strukturiert)
Dehnung bei Bruch ϵ_B		-	$\geq 400 \%$ ²⁾ (strukturiert)
Streckdehnung ϵ_y		-	$\geq 10 \%$ (strukturiert)
Verformung bei Stempeldurchdrückkraft	ISO 12236	mm	≥ 120 ≥ 100 (strukturiert)
Verformung beim Berstversuch	DIN 61551, $\varnothing \geq 500$ mm	-	$\geq 30 \%$
OIT Standard (OIT)	ISO 11357-6, 200°C	min	≥ 100
OIT High pressure (HP OIT)	ASTM D5885, 150°C, 3.4 MPa O ₂	min	≥ 800
Spannungsrisssbeständigkeit	EN 14576, (SP-NCTL)	h	≥ 1500
Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$	SKZ GB-1	MPa	≥ 32
Oxidationswiderstand	EN 14575,		
- HP OIT ³⁾ or	90 d, 85°C, Wärmeofen	-	$\geq 85 \%$
- Std OIT ³⁾		-	$\geq 75 \%$
- σ_{max} ^{3) 4)}		-	$\geq 90 \%$
- ϵ_{max} ^{3) 4)}		-	$\geq 90 \%$
Witterungsbeständigkeit	EN 12224,		
- HP OIT ³⁾	350 MJ/m ² , UV-Strahlung	-	$\geq 85 \%$
- σ_{max} ^{3) 4)}		-	$\geq 90 \%$
- ϵ_{max} ^{3) 4)}		-	$\geq 90 \%$
Beständigkeit im Hochdruck-Autoklav	ISO 13438, 30 d, 80°C, 50 bar O ₂ ,		
- σ_{max} ^{3) 4)}	pH2 und pH10,	-	$\geq 50 \%$
- ϵ_{max} ^{3) 4)}	Hochdruck-Autoklav	-	$\geq 50 \%$

¹⁾ Mittelwert, ²⁾ Einzelwert, ³⁾ bezogen auf den Anlieferungszustand, ⁴⁾ für glatte KDB

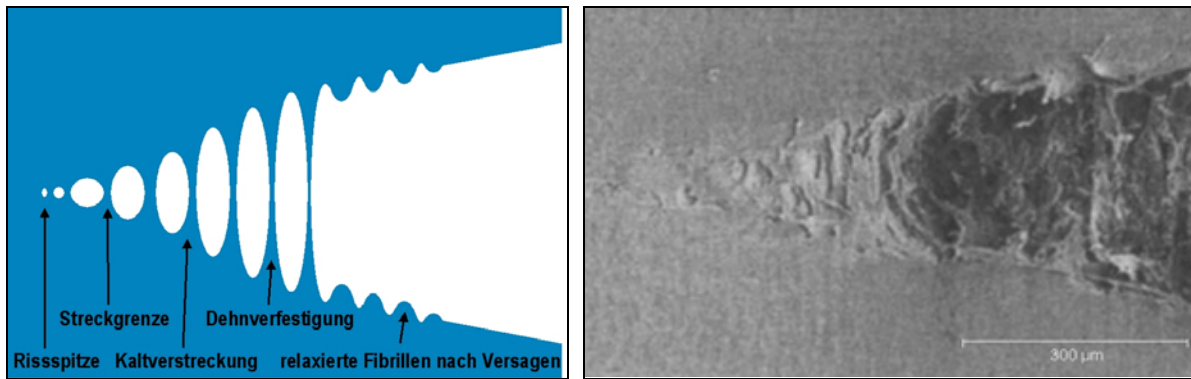
Für spezielle Anwendungen können noch weitere Anforderungen an KDB gestellt werden:

- Wasserdichtheit (EN 14150)
- Gasdichtheit (ASTM D1434)
- Chemische Beständigkeit für den Deponiebau (EN 14414)
- Beständigkeit gegen Auslaugung (EN 14415)
- Wurzelbeständigkeit (EN 13948)
- Rhizombeständigkeit (FLL, 2008)
- Scherfestigkeit in den Kontaktflächen zu Boden oder anderen Geokunststoffen (ISO 12957-1)
- Mikrobiologische Beständigkeit (EN 12225)

Die meisten Prüfverfahren sind für KDB bestens bekannt. Die neuen Untersuchungsmethoden zur Spannungsrisssbeständigkeit werden in den nachfolgenden Kapiteln erläutert.

3. Langsames Risswachstum in Polyethylen

Der Widerstand gegen langsames Risswachstum ist zu berücksichtigen, wenn zwar die im Bauteil auftretenden Spannungen kleiner sind als die Streckspannung des Materials, aber Inhomogenitäten im Bauteil, wie Kratzer, Pigmente, Rückstände aus der Katalyse, festigkeitsmindernd wirken. Der gesamte Versagensmodus ist spröde und der Rissfortschritt erfolgt über einen sogenannten Craze-Crack-Mechanismus, welcher mit einer Deformationszone oder plastischen Zone beginnt, die sich an der Spitze eines fortschreitenden Risses bildet. Solche Deformationszonen bestehen aus mikroskopischen Hohlräumen (Poren), die wachsen und sich verbinden, um ein zusammenhängendes Netzwerk aus hochverstreckten Materialsträngen, den sogenannten Fibrillen zu bilden. Dieser Craze-Crack-Mechanismus, von der Entwicklung einer plastischen Zone hin zum Versagen der Fibrillen innerhalb eines Crazes, wird als eine dreistufige Entwicklung betrachtet, d. h. Einleitung, Fortpflanzung und der Craze-Crack-Übergang (Abb. 2).



a) schematische Darstellung

b) REM-Aufnahme (O'Connell et al., 2002)

Abbildung 2: Craze in Polyethylen

Weil das langsame Risswachstum ein sehr langsamer Prozess ist, wird die Prüfung solcher Langzeiteigenschaften häufig beschleunigt durch den Einsatz von Netzmitteln und die Anwendung von erhöhten Temperaturen. Solche Prüfungen wie der FNCT (ISO 16770) oder der NCTL-Versuch (ASTM D5397) erheben den Anspruch dahingehend entwickelt worden zu sein, dass der Versagensmechanismus der gleiche ist wie der beim langsamen Risswachstum. Die Rolle der Netzmittel und der erhöhten Temperaturen (80 °C im Falle von FNCT und 50 °C im Falle von NCTL) ist es, durch die Plastifizierung der amorphen Phase und Interaktion mit den kristallinen Bereichen der Fibrillen über die Tie-Moleküle Kettenverschiebungen zu erleichtern und damit den Vorgang des langsamen Risswachstums zu beschleunigen.

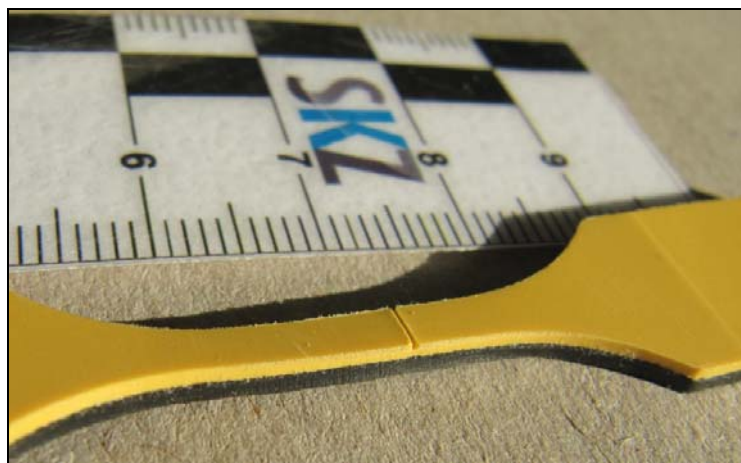


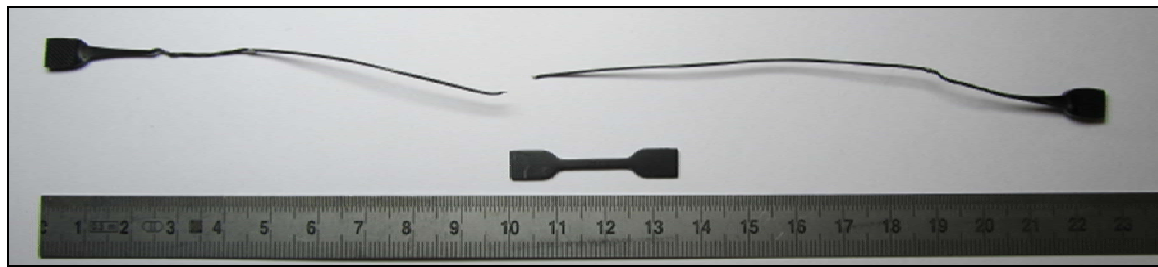
Abbildung 3: gekerbter Probekörper in einem NCTL-Versuch

Die Versagenszeiten hängen neben den verwendeten Netzmitteln auch stark von den Strömungsbedingungen im Prüfmedium und der Qualität der Kerbe (Abb. 3) ab. Aus diesem Grund ergeben die Prüfergebnisse aus verschiedenen Laboren oft stark abweichende Versagenszeiten. Durch die fortdauernde Verbesserung der PE-Rohstoffqualität hin zur besseren Beständigkeit gegen langsames Risswachstum werden die Prüfzeiten in klassischen Zeitstandtests inzwischen extrem lang. Mit der Entwicklung von sogenannten PE100 RC Rohrqualitäten werden FNCT Versagenszeiten von mehr als einem Jahr erreicht, wo also schon die thermo-oxidative Alterung die dominierende Rolle zu spielen beginnt. Somit ist das Versagen nicht mehr durch das langsame Risswachstum sondern durch thermo-oxidative Alterung des Materials begrenzt. Wegen der genannten langen Prüfzeiten und der großen Abhängigkeit der Versagenszeiten von einer Vielzahl von Prüfbedingungen (z. B. Art und Alter des Netzmittels) gibt es einen großen Bedarf an schnelleren, verlässlicheren und stabilen Prüfmethoden, um die Beständigkeit von PE-Werkstoffen gegenüber langsamem Risswachstum vorherzusagen.

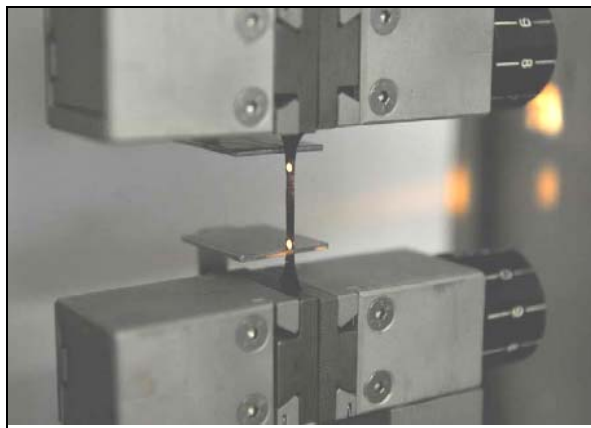
4. Verstreckmodul als ein Maß der Spannungsrisssbeständigkeit von PEHD

Kurelec et al. (2005) führten mit einem einfachen Zugversuch bei 80 °C - ohne die Verwendung von Netzmitteln - eine neue Prüfmethode zur Bestimmung des Widerstands von PE-Rohrmaterialien gegen langsames Risswachstum ein. Sie zeigten, dass die Steigung in der Spannungs-Dehnungs-Kurve eines Zugversuchs im Dehnverfestigungsbereich (d. h. Verstreckmodul) gut mit den gemessenen Versagenszeiten korreliert, die mit konventionellen Spannungsrisssbeständigkeitsversuchen ermittelt wurden. Eine erhöhte Temperatur von 80 °C ermöglicht eine erhöhte Kettenmobilität auch bei verhältnismäßig kurzen Prüfzeiten.

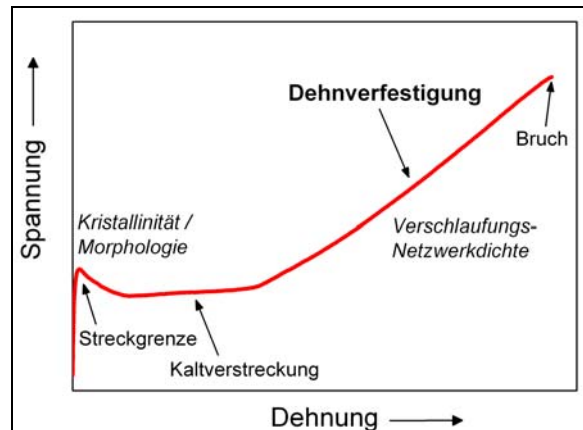
Das bedeutet im Grunde, dass der Widerstand gegen langsames Risswachstums in erster Linie durch die Dehnverfestigung der Fibrillen bestimmt wird. Im Prinzip ist diese analog zur Dehnverfestigung an einem Zugstab, wie er im Zugversuch oberhalb der Kaltverstreckung gemessen werden kann (Abb. 4), weshalb die über einen Zugversuch ermittelte Dehnverfestigung ein Maß für den Widerstand gegen langsames Risswachstum des untersuchten Polyethylenes sein sollte (McCarthy et al., 2008).



a) Probekörper vor und nach einem Zugversuch



b) optische Dehnungsmessung beim Zugversuch



c) Schematische Darstellung der Dehnverfestigung

Abbildung 4: Verstreckung an einem PEHD-Zugstab

In Abb. 5 werden Ergebnisse von Havermans et al. (2010) für einen großen Bereich von PEHD-Rohrmaterialien mit unterschiedlichen Spannungsrissbeständigkeiten gezeigt. Es wurde eine gute Korrelation zwischen Versagenszeiten im FNCT und dem Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$ festgestellt. Der Verstreckmodul errechnet sich als die Steigung der wahren Spannung zwischen einer definierten Verstreckrate. Er wird im Kapitel 5.2 unter Glchg. 3 definiert. Die Grafik zeigt FNCT-Messungen aus zwei verschiedenen Labors (der Hauptunterschied ist die Verwendung von verschiedenen Netzmitteln, die eine Auswirkung auf die wahren FNCT-Versagenszeiten haben). Bei längeren Zeiten als 8760 h, bei denen kein Bruch festgestellt wurde, wurden die Versuche wegen des möglichen Einsetzens einer thermo-oxidativen Alterung abgebrochen. Diese Korrelation lässt die Erklärung plausibel erscheinen, dass die Dehnverfestigung durch die gleichen molekularen Unterschiede bestimmt wird, die den Widerstand gegen das langsame Risswachstum beeinflussen, welche mit traditionellen Spannungsriss-Methoden bewertet werden. Die Vorteile der Verstreckmodul-Methode sind die sehr kleinen Variationen in der Messung, das Fehlen von Netzmitteln und Kerben und vor Allem Prüfzeiten von nur wenigen Stunden unabhängig von der Spannungsrissbeständigkeit des untersuchten Materials.

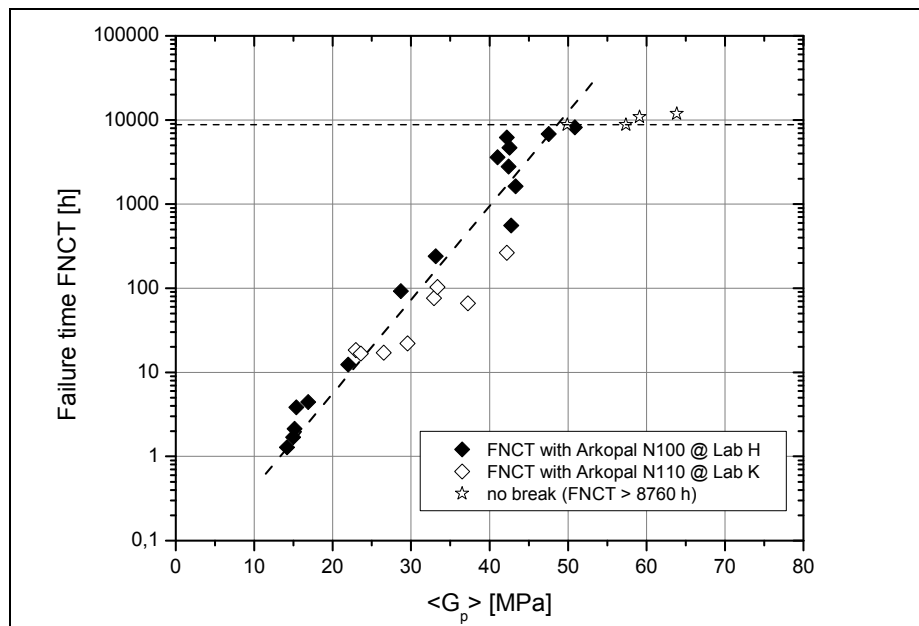


Abbildung 5: Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$ gegenüber FNCT für verschiedene PEHD Rohrmaterialien (Messergebnisse von Havermans et al. 2010)

5. Versuche an Kunststoffdichtungsbahnen

5.1 Materialien und Probenvorbereitung für Zugversuche

Für diese Studie wurde eine Auswahl von 12 verschiedenen PEHD-Dichtungsbahnen von drei verschiedenen Herstellern getestet. Die Dicken der verschiedenen Dichtungsbahnen betragen zwischen 1,5 und 2 mm. Es wurden Messproben des Typ 5B nach ISO 527-2 direkt aus den KDB quer zur Produktionsrichtung (CMD) ausgestanzt. Die Länge der Messprobe beträgt 35 mm. Die Länge und Breite des schmalen parallelen Bereichs beträgt 12 mm bzw. 2 mm.

5.2 Zugversuche und Auswertung der Versuchsdaten

Die Messung ist ein Standardzugversuch, der in einer ZWICK Z010 Universalprüfmaschine bei 80 °C durchgeführt wurde, die mit einer 500 N Kraftmessdose und einer Temperaturkammer ausgerüstet ist. Die Messproben wurden bei einer konstanten Prüfgeschwindigkeit der Traverse von 10 mm/min bis zum Versagen der Messproben gedehnt. Während des Versuchs wurden die von der Messprobe aufgenommene Last und die Dehnung gemessen. Die Dehnung wurde mit einem optischen Extensometer ermittelt (Abb. 4b). Zwei reflektierende und selbstklebende Messmarken wurden auf den Messproben mit einem Markiergerät aufgebracht. Die Ausgangslänge (Messlänge) l_0 zwischen diesen Marken (ca. 10 mm) wurde nach Erreichen der

Vorlast vor jedem Versuch ermittelt. Vor dem Prüfen der Messproben wurden diese für ungefähr 30 min in der Temperaturkammer aufbewahrt, um ein thermisches Gleichgewicht zu ermöglichen.

Die Verstreckrate λ wurde auf Basis der Messlänge berechnet:

$$\lambda(t) = \frac{l(t)}{l_0} \quad [1]$$

wobei l_0 [mm] die Ausgangslänge zwischen den Messmarken ist und $l(t)$ [mm] der Abstand zwischen den Messmarken während der Verformung ist.

Die wahre Spannung σ_T wurde aus der Kraft, unter der Annahme einer Erhaltung des Messproben-Volumens zwischen den Messmarken, berechnet:

$$\sigma_T = \frac{F(t)}{A_0} \cdot \lambda(t) \quad [2]$$

wobei $F(t)$ [N] die gemessene Kraft ist, A_0 [mm²] ist der Ausgangsquerschnitt der Messprobe und λ ist die Verstreckrate aus Glchg. 1.

Der Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$ errechnet sich als die Steigung der $\sigma_T(\lambda)$ Kurve zwischen $\lambda = 8$ und $\lambda = 12$:

$$\langle G_p \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\sigma_{i+1} - \sigma_i}{\lambda_{i+1} - \lambda_i} \quad [3]$$

wobei N die Anzahl der Messpunkte zwischen $\lambda = 8$ und $\lambda = 12$ repräsentiert.

Havermans et al. (2010) schlugen vor, die Verstreckmodul-Versuche an sorgfältig hergestellten 300 μm dicken Folien durchzuführen. In einer Studie wurden an gepressten Platten aus PE 100 Rohstoff Versuche durchgeführt. Es wurde ein Probekörper Typ 5B nach ISO 527-2 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben. Für jede Dicke wurden drei Probekörper getestet. Es wurde festgestellt, dass der Verstreckmodul für denselben getesteten Rohstoff mit drei verschiedenen Dicken derselbe war. In Tab. 3 kann man sehen, dass die Streuung der Prüfergebnisse sogar geringer war wenn die Dicke der Probekörper größer war.

Unsere Ergebnisse bestätigen damit, dass das Prüfen von PEHD-Dichtungsbahnen mit Dicken von mehr als 1 mm möglich ist.

Tabelle 3: Vergleich von Verstreckmodul Messungen mit verschiedenen Messproben-Dicken

Messprobe Nr.	Messproben-Dicke [mm]	Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$ [MPa]		
		Einzelresultate	Mittelwert	Streuung
A1	0,3	36,97	38,4	1,2
A2		39,15		
A3		39,04		
B1	1,0	39,17	38,6	0,6
B2		38,03		
B3		38,55		
C1	2,0	38,94	38,5	0,4
C2		38,33		
C3		38,32		

5.3 Spannungsrisssbeständigkeit im NCTL-Versuch

NCTL-Versuche wurden gemäß ASTM D5397 oder DIN EN 14576 als ein Einpunkt-Versuch (SP-NCTL) bei einem Spannungsniveau von 30 % der Streckgrenze der KDB bezogen auf die Raumtemperatur durchgeführt. Die gekerbten Messproben wurden bei einer Temperatur von 50 °C in einem Netzmittel (10 % Igepal CO-630) getestet. Fünf Messproben von jeder KDB wurden geprüft und die Zeit bis zum Versagen wurde ermittelt. Der SP-NCTL Versuch wurde in drei verschiedenen Labors durchgeführt. Wie bereits erwähnt, können die absoluten Versagenszeiten von einem Labor zum anderen wegen der Empfindlichkeit des Tests etwas variieren.

6. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 6 sind die Spannungs-Dehnungs-Kurven bei 80 °C von drei PEHD-Dichtungsbahnen dargestellt, die ein unterschiedliches Verstreckungsverhalten aufweisen. Die linke Grafik zeigt einen Standardausdruck von nomineller Spannung gegenüber nomineller Dehnung. Man kann sehen, dass die drei PEHD-Dichtungsbahnen sich nicht nur in der Streckgrenze unterscheiden sondern auch im Verstreckverhalten und dass der Anstieg der Verstreckung nicht mit der Streckgrenze korreliert. Die rechte Grafik zeigt eine Darstellung der wahren Spannung berechnet

nach Gleichg. 2 gegenüber der Verstreckrate. Der Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$ ist gemäß Gleichg. 3 im Bereich der Verstreckrate von $\lambda = 8$ und $\lambda = 12$ berechnet worden.

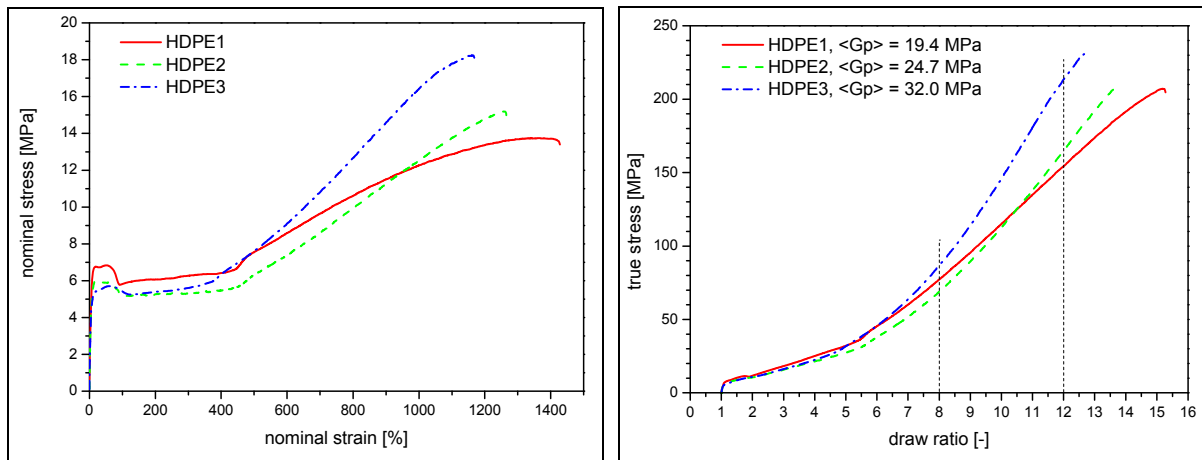


Abbildung 6: Nominelle Spannung vs. nominelle Dehnung (links) und wahre Spannung vs. Verstreckrate mit Angabe des berechneten Bereichs des Verstreckmoduls $\langle G_p \rangle$ (rechts)

Abb. 7 zeigt den Verstreckmodul aufgetragen gegen die Versagenszeiten in SP-NCTL Versuchen. Die SP-NCTL Versagenszeiten korrelieren gut mit dem Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$. Je höher der Wert von $\langle G_p \rangle$ desto länger sind die Versagenszeiten in SP-NCTL Versuchen. Für die untersuchten PEHD-Dichtungsbahnen wurden Verstreckmodule $\langle G_p \rangle$ zwischen 19,4 MPa und 32,0 MPa gefunden. In vielen Fällen werden die SP-NCTL Versuche nach 200 h Versuchsdauer gestoppt, weil 200 h die derzeitige minimale Anforderung für die CE-Kennzeichnung nach z. B. DIN EN 13493 für PEHD-Dichtungsbahnen in Europa darstellt.

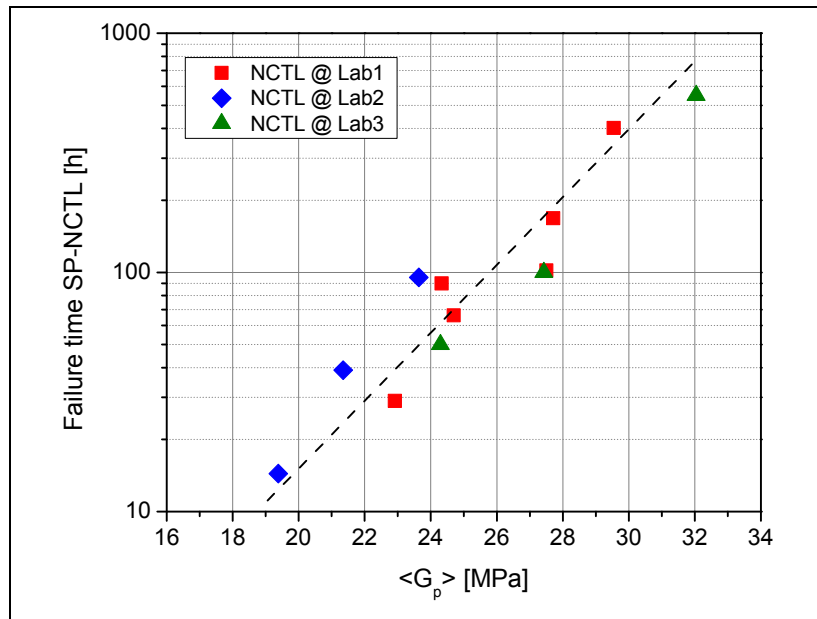


Abbildung 7: Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$ gegenüber SP-NCTL Versagenszeiten von verschiedenen PEHD-Dichtungsbahnen

Im Vergleich mit neuen PE-Rohrmaterialien, die für besseren Widerstand gegen langsames Risswachstum entwickelt wurden, mit Verstreckmodul-Werten größer als 60 MPa (vgl. Abb. 5), scheint es noch Potenzial zu geben für weitere Verbesserungen in der Materialqualität von PE-Dichtungsbahnen. Wie bereits vorher diskutiert ist ein Hauptgrund für die Streuung in der Korrelation der Ergebnisse die Empfindlichkeit der NCTL-Versuche von zahlreichen Prüfbedingungen (z. B. Qualität der Netzmittel, die Strömungsbedingungen im Prüfmedium und die Qualität der Kerbe). Wie in Abb. 7 zu sehen gibt es innerhalb eines Labors eine bessere Korrelation als bei Ergebnissen aus verschiedenen Labors.

In Tab. 4 und 5 werden die Prüfergebnisse von drei PEHD-Dichtungsbahnen in Verstreckmodul-Versuchen und in den SP-NCTL Versuchen gezeigt. Material D, E und F hatten Dicken von 1,5 mm und 2 mm. Die PEHD-Dichtungsbahnen wurden von den gleichen Herstellern gefertigt.

Tabelle 4: Variation der Verstreckmodul-Messungen

Material	Probekörper* Nr.	Verstreckmodul [MPa]	Streuung der Versuchsergebnisse [MPa]
D (1,5 mm Dicke)	1	23,75	
	2	23,52	
	3	23,66	
Mittelwert		23,6	0,1
E (1,5 mm Dicke)	1	19,46	
	2	19,39	
	3	19,29	
Mittelwert		19,4	0,1
F (2,0 mm Dicke)	1	21,06	
	2	21,24	
	3	21,74	
Mittelwert		21,4	0,4

* Probekörpertyp 5B gemäß ISO 527-2

Man sieht in Tab. 4, dass die Streuungen (1 - 2 %) der Verstreckmodul-Versuche vernachlässigbar sind wogegen die Standardabweichungen (20 - 40 %) der Versagenszeiten in dem SP-NCTL Versuch (Tab. 5) ziemlich hoch sind. Diese Versuche wurden in demselben Labor durchgeführt. Wären die SP-NCTL Versuche in verschiedenen Labors durchgeführt worden, könnten die Abweichungen sogar noch höher sein.

Tabelle 5: Variation der Einpunkt-NCTL Messungen

Material	Probekörper* Nr.	Versagenszeit [h]	Streuung der Versuchsergebnisse [h]
D (1,5 mm Dicke)	1	108,2	
	2	109,8	
	3	96,5	
	4	96,4	
	5	66,2	
Mittelwert		95,4	17,5
E (1,5 mm Dicke)	1	17,7	
	2	17,8	
	3	13,3	
	4	12,6	
	5	10,7	
Mittelwert		14,4	3,2
F (2,0 mm Dicke)	1	65,2	
	2	40,5	
	3	31,8	
	4	28,3	
	5	29,2	
Mittelwert		39,0	15,4

* Probekörpertyp gemäß ASTM D5397

Mit dem Verstreckmodul-Versuch ist es sogar möglich den Effekt der Anisotropie beim Widerstand gegen langsames Risswachstum von PEHD-Dichtungsbahnen zu messen. Zum Beispiel wurde an einer PEHD-Dichtungsbahn ein $\langle G_p \rangle$ Wert von 24,9 MPa in Produktionsrichtung (MD) und 22,5 MPa in CMD ermittelt. Dies ist ähnlich dem Ergebnis wenn PEHD-Dichtungsbahnen in einem traditionellen NCTL-Versuch in MD und in CMD getestet werden. Daher ist der Verstreckmodul-Versuch nicht nur geeignet zur Qualitätskontrolle von Rohmaterialien (speziell für Rohstoffhersteller) sondern auch als Qualitätstest für eine KDB an der die Effekte durch die Fertigung auf die Produkteigenschaften (z. B. Eigenspannungen, molekulare Orientierung) berücksichtigt werden.

Derzeit werden im SKZ weitere Tests durchgeführt – Verstreckmodul-Versuche und SP-NCTL Versuche – an unterschiedlichen PEHD-Dichtungsbahnen mit erwarteten Versagenszeiten von mehr als 1000 h im SP-NCTL Versuch, um die guten Korrelationen des Verstreckmoduls mit den traditionellen Spannungsrisswiderstands-Versuchsdaten weiter zu verifizieren. Das SKZ arbeitet auch an der Erstellung einer neuen Prüfmethode für den Verstreckmodul-Versuch, um PEHD-Dichtungsbahnen danach zu zertifizieren.

7. Schlussfolgerungen

In dieser Veröffentlichung wurde gezeigt, dass der Verstreckmodul $\langle G_p \rangle$, der in einem einfachen Zugversuch bei einer Prüftemperatur von 80 °C gemessen wird, gut mit den Ergebnissen aus traditionellen Zeitstandversuchen sogenannten SP-NCTL Versuchen korreliert. Diese Korrelation macht es plausibel zu behaupten, dass der Verstreckmodul durch die gleichen molekularen Prozesse bestimmt wird, die den Widerstand gegen langsames Risswachstum in PEHD-Dichtungsbahnen beherrschen, welche mit traditionellen Spannungsrissverfahren wie dem NCTL-Versuch bewertet wurden. Die Vorteile der Verstreckmodul-Methode sind die geringe Variation der Messergebnisse, das Fehlen von Netzmitteln und Kerben und vor allem Prüfzeiten von wenigen Stunden unabhängig von der Materialqualität.

Deshalb ist der Verstreckmodul-Versuch eine sehr interessante beschleunigte Prüfmethode, um den Spannungsrisswiderstand von PEHD-Dichtungsbahnen zu bestimmen. Es sollte auch noch erwähnt werden, dass dieser neue Weg der Bewertung des Widerstands gegen langsames Risswachstum in jedem mechanischen Prüflabor angewendet werden kann, das mit einer Zugprüfmaschine ausgerüstet ist, die eine Temperaturkammer und einen optischen Extensometer besitzt. Der Verstreckmodul-Versuch ist daher eine sehr attraktive Prüfmethode

zur Bewertung der Spannungsrisssbeständigkeit von PEHD-Werkstoffen als auch für PEHD-Dichtungsbahnen.

Literatur

- ASTM D1434. Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- ASTM D1603. Standard Test Method for Carbon Black Content in Olefin Plastics, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- ASTM D5397. Standard Test Method for Evaluation of Stress Crack Resistance of Polyolefin Geomembranes Using Notched Constant Tensile Load Test, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- ASTM D5885. Standard Test Method for Oxidative Induction Time of Polyolefin Geosynthetics by High-Pressure Differential Scanning Calorimetry, *American Society for Testing and Materials*, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- DIN 61551. Geokunststoffe - Bestimmung der Berstdruckfestigkeit, *DIN Deutsches Institut für Normung, Berlin, Germany*.
- DIN EN 12224. Geotextilien und geotextilverwandte Produkte - Bestimmung der Witterungsbeständigkeit, *CEN European Committee for Standardization, Brussels, Belgium*.
- DIN EN 13493: Geosynthetische Dichtungsbahnen - Eigenschaften, die für die Anwendung beim Bau von Deponien und Zwischenlagern für feste Abfallstoffe erforderlich sind. *CEN (Comité Européen de Normalisation)*
- DIN EN 13948. Abdichtungsbahnen - Bitumen-, Kunststoff- und Elastomerbahnen für Dachabdichtungen - Bestimmung des Widerstandes gegen Wurzelpenetration, *CEN European Committee for Standardization, Brussels, Belgium*.
- DIN EN 14150. Geosynthetische Dichtungsbahnen - Bestimmung der Flüssigkeitsdurchlässigkeit, *CEN European Committee for Standardization, Brussels, Belgium*.
- DIN EN 14414. Geokunststoffe - Auswahlprüfverfahren zur Bestimmung der chemischen Beständigkeit bei der Anwendung in Deponien, *CEN European Committee for Standardization, Brussels, Belgium*.
- DIN EN 14415. Geosynthetische Dichtungsbahnen - Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit gegen Auslaugen, *CEN European Committee for Standardization, Brussels, Belgium*.

- DIN EN 14575. Geosynthetische Dichtungsbahnen - Orientierungsprüfung zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit, *CEN European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.*
- DIN EN 14576. Geokunststoffe - Prüfverfahren zur Bestimmung der Beständigkeit von geosynthetischen Kunststoffdichtungsbahnen gegen umweltbedingte Spannungsrisssbildung, *CEN European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.*
- DIN EN ISO 12236. Geokunststoffe - Stempeldurchdrückversuch (CBR-Versuch), *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*
- DIN EN ISO 12957-1. Geokunststoffe - Bestimmung der Reibungseigenschaften - Teil 1: Scherkastenversuch, *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*
- DIN EN ISO 13438. Geotextilien und geotextilverwandte Produkte - Auswahlprüfverfahren zur Bestimmung der Oxidationsbeständigkeit, *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*
- DIN EN ISO 9863-1. Geokunststoffe - Bestimmung der Dicke unter festgelegten Drücken - Teil 1: Einzellagen, *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*
- DIN EN 12225. Geotextilien und geotextilverwandte Produkte - Prüfverfahren zur Bestimmung der mikrobiologischen Beständigkeit durch einen Erdeingravingsversuch, *CEN European Committee for Standardization, Brussels, Belgium.*
- FLL (2008). Richtlinie für die Planung, Ausführung und Pflege von Dachbegrünungen - Dachbegrünungsrichtlinie. Ausgabe 2008, Hrsg.: Forschungsgesellschaft Landschaftsentwicklung Landschaftsbau e. V. (FLL), Bonn 2008, 118 S.
- Havermans - van Beek, D.J.M., Delieck, R., McCarthy, M., Kloth, R. and Kurelec, L. (2010). An elegant and fast method to predict the slow crack growth behaviour of high density polyethylene pipe materials, Plastic Pipes XV Conference, Vancouver, Canada.
- Hsuan, Y.G. and Koerner, R.M. (1993). Stress Cracking Resistance of High Density Polyethylene Geomembranes. *ASCE, Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 119, No. 11: 1840-1858.
- ISO 11357-6. Plastics - Differential scanning calorimetry (DSC) - Part 6: Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT), *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*
- ISO 11358. Plastics - Thermogravimetry (TG) of polymers - General principles, *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*
- ISO 1183-1. Plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics - Part 1: Immersion method, liquid pycnometer method and titration method, *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*
- ISO 14632. Extruded sheets of polyethylene (PE-HD) - Requirements and test methods, *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*

- ISO 16770. Determination of environmental stress cracking (ESC) of polyethylene – Full-notch creep test (FNCT). International Organization of Standardization.
- ISO 527-2. Plastics - Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics. International Organization of Standardization
- ISO 527-3. Plastics - Determination of tensile properties - Part 3: Test conditions for films and sheets (ISO 527-3:1995 + Corr 1:1998 + Corr 2:2001) (includes Corrigendum AC:1998 + AC:2002), *ISO International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.*
- Kurelec, L., Teeuwen, M., Schoffeleers, H. and Delieck, R. (2005). Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene, *Polymer* 46: 6369-6379.
- McCarthy, M., Delieck, R., Mindermann, P., Kloth, R., Kurelec, L. and Martens, M. (2008). New accelerated method to determine slow crack growth behaviour of polyethylene pipe materials, Plastic Pipes XIV Conference, Budapest, Hungary.
- O'Connell, P.A., Duckett, R.A. and Ward, I.M. (2002). Brittle-Ductile Transitions in Polyethylene, *Polymer Engineering and Science* 42 (2002) 7, 1493-1508
- SKZ GB-1. Prüf- und Überwachungsbestimmungen – Richtlinie für PEHD Kunststoffdichtungsbahnen. (Entwurf)