

Optimierung der Umhüllung von Stahlrohren

Zerstörungsfreies Untersuchungsverfahren zur Bewertung bruchmechanisch relevanter Veränderungen in teilkristallinen Polymeren

Optimization of steel-pipe coatings

Nondestructive testing procedure for evaluation of fracture-mechanically relevant abnormalities in partially crystalline polymers

Alina Adams, Michael Adams, Bernhard Blümich, Hans-Jürgen Kocks, Oliver Hilgert, Steffen Zimmermann

Das Verständnis der Korrosions- bzw. Alterungsvorgänge in teilkristallinen Polymeren wie beispielsweise Polyethylen oder Polypropylen und deren Einfluss auf das Bruchverhalten ist eine wesentliche Voraussetzung zur Optimierung von Umhüllungssystemen für Stahlrohre. Die in der Praxis beobachteten Effekte und Ursachen der Spannungsrissbildung werden derzeit anhand von Erkenntnissen aus Zugversuchen diskutiert. Für die Beantwortung der damit verbundenen Fragestellung, nämlich der Übertragbarkeit der sich daraus ergebenden Modellvorstellungen auf die Verhältnisse am realen Bauteil bietet sich die Anwendung des NMR-Verfahrens geradezu an. Mit Hilfe des NMR-Verfahrens können zerstörungsfrei und ggf. unter der relevanten Lasteinwirkung Aussagen über die morphologischen Veränderungen im Werkstoff getroffen werden. Da sowohl ein zu betrachtender Lastfall, als auch die später zu berücksichtigende Alterung des Werkstoffes Einfluss auf die Morphologie des Polymeren nehmen, müssen letztlich beide Effekte bewertet werden. Im Rahmen der hier beschriebenen Arbeiten wird in einem ersten Schritt die rechnerische Simulation eines mechanischen Lastfalles den Ergebnissen des NMR-Verfahrens gegenübergestellt

Understanding of the corrosion and aging processes in partially crystalline polymers, such as polyethylene and polypropylene, for example, and of their influence on fracture performance, is an essential precondition for the optimization of coating and cladding systems for steel pipes. The effects and causes of stress cracking observed in practice are currently under discussion on the basis of data obtained from tensile tests. The use of the NMR procedure is extremely useful for answering of the associated question of the applicability of the resultant model concepts to real component conditions. The NMR method permits nondestructive obtainment, potentially under exposure to the relevant load, concerning morphological modifications in the material. Since both a specific load case, and the aging of the material subsequently to be taken into account, will affect the morphology of the polymer, both effects must, ultimately, be evaluated. Here, the computer simulation of a mechanical load case is compared against the results obtained using the NMR method in a first step in the context of the work described here.

1 Einleitung

Korrosionsschäden sind im Falle von Stahlleitungsröhrn mit Polypropylen- oder Polyethylenumhüllungen meist auf Fremdeinwirkungen oder einen Mangel an Verlebungsgesorgfalt als eigentliche Schadensursachen

zurückzuführen. Stahlleitungsröhrn sind Werkstoffverbundsysteme, die erst im Falle einer Beschädigung der äußeren Werkstoffschicht den Kontakt zwischen Bodenmedium und dem tragenden Stahlgrundmaterial zulassen. Dieser direkte Kontakt ist die Vor-

aussetzung für die elektrochemische Korrosionsreaktion des Stahls und damit auch für den dadurch bedingten Waddickenverlust. Die Bettungsvorschriften für den Einsatz kunststoffbeschichteter Rohrleitungen haben dabei nicht nur ihre Bedeutung in Bezug auf eine möglichst gleichförmige Lagerung der Rohrleitung mit optimaler Lastverteilung, sondern zielen darüber hinaus auf den mechanischen Schutz der Rohrumhüllung ab. Fehlt die vorgeschriebene Bettung sind Punktlagerungen für die Beschichtungen die Folge. Unter Punktlasten und Punktlagerungen wirkt auf das Polyethylen lokal ein mehrachsiger Spannungszustand, bei dem Zug- und Druckspannungen vorherrschen.

Während bei Röhrn, die komplett aus Polyethylen oder Polypropylen gefertigt werden, der Innendruck diesen Effekt noch verstärkt, wird bei dem hier gegenständlichen Werkstoffverbundsystem der Innendruck durch den Stahl aufgenommen. Bei neuwertigen Beschichtungsmaterialien äußern sich Punktlasten, je nach wirkender Kraft, durch eine lokale punktförmige Beschädigung der Umhüllung (**Bild 1**). Bei versprödeten Materialien hingegen führen derart unzulässige Beanspruchungen zur Rissbildung und zum großflächigen Ablösen des Korrosionsschutzes (**Bild 2**).

Im Zugversuch bei Raumtemperatur ist der grundlegende Unterschied zwischen den mechanischen Eigenschaften neuwertiger und gealterter sprödbrechgefährdeter Materialien nachweisbar. **Bild 3** zeigt beispielhaft die beobachteten Zusammenhänge für das Polyethylen in Abhängigkeit von der Zeit [1].

Während die Streckspannung des Materials im relevanten Zeitraum weitgehend unbeeinflusst bleibt, ist eine deutliche Reduktion der Reißfestigkeit festzustellen. Der Abbau an Reißdehnung im Zugversuch ist auf ein ungünstiges Verhältnis von Streckspannung und Reißfestigkeit zurückzuführen. Da die Streckspannung über den hier relevanten Zeitraum unberührt bleibt, ergibt sich dieses ungünstige Verhältnis zwangsläufig durch den Abbau der Reißfestigkeit. Der Werkstoff verliert damit seine Flexibilität und das plastische Verformungsvermögen. Obwohl das Material im einaxialen Zugversuch noch immer eine Dehnung von bis zu 200 % bei scheinbar zähem Bruchverhalten aufweist, reagiert das Material unter Punktbelastung spröde. Die Befunde des Zugversuches lassen sich auf der Basis eines idealisierten Werkstoffmodells erklären.

2 Zugversuch und Bruchverhalten – das Werkstoffmodell

Beim Zugversuch ist der Bereich bis zur Streckspannung bei einer theoretischen Dehnung von 8 bis 10 % für ein idealisiertes teilkristallines System oberhalb der Glasübergangstemperatur durch das Dehnen und Entspannen der ungeordnet zwischen den kristallinen Bereichen liegenden amorphen Kettenstrukturen gekennzeichnet. Im Bereich bis zur Streckspannung bleiben die kristallinen Strukturen im Idealfall unversehrt. **Bild 4** zeigt diesen Zusammenhang vereinfacht und idealisiert dargestellt an einem kleinen Ausschnitt der teilkristallinen Polymerstruktur.

Das Aufbrechen der kristallinen Strukturen erfordert die Überwindung der „van der Waals'schen“ Kräfte. Diese bindenden Kräfte werden maßgeblich durch die molekulare Beweglichkeit der gefalteten Ketten bestimmt. Mit steigender Temperatur verstärken sich die Eigenbewegungen der Ketten. In Folge dessen kann die gefaltete Struktur leichter geöffnet werden. Hier liegt auch der Grund für die Anwendbarkeit des Arrheniusansatzes auf die Werkstofffestigkeit bei Rohren aus Polyethylen. Im Falle einer Überschreitung der Dehngrenze gilt zwangsläufig auch der Arrheniusansatz zur Kalkulation der Werkstofffestigkeit nicht mehr. Werden die bindenden „van der Waals'schen Kräfte“ überwunden, erfolgt das Verstrecken der Molekülketten auf einem deutlich niedrigeren Spannungsniveau. Erst wenn die aus dem Kristallverbund gelösten Ketten vollständig verstreckt sind, wird der benachbarte Kristallit „angegriffen“. Bei einem inhomogenen Lastfall wie dies im Falle einer Punktlast gegeben ist, werden sich daher sehr lokal erhebliche morphologische Veränderungen ergeben. Die damit verbundenen morphologischen Veränderungen sind ohne entsprechende Wärmebehandlung irreversibel. Die



Bild 1: Punktlast – Punktförmige Fehlstelle (neuwertiges Material)

Fig. 1: Load concentration and punctiform fault (fresh material)

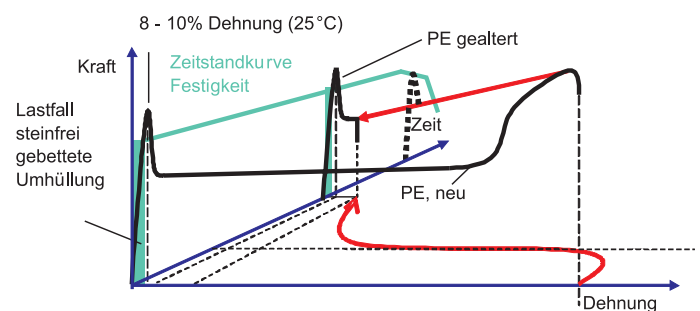


Bild 2: Punktlast – Rissbildung (gealtertes Material)

Fig. 2: Load concentration - cracking (aged material)

Bild 3: Zeitliche Abhängigkeit einer Änderung der Bruchmechanik beim HDPE [1]

Fig. 3: Modification of fracture mechanics as a function of time in HDPE [1]



gespannten Ketten müssen in der Lage sein weitere Kristallite zu öffnen, ansonsten werden Risse initiiert. Das Werkstoffverhalten in diesem stark verformten Bereich wird maßgeblich durch die Reißfestigkeit bestimmt.

Die hier angenommene idealisierte Struktur eines teilkristallinen Systems ist in der Praxis nicht anzutreffen. Dies verhindern unterschiedliche Kristallitgrößen, Fehlorderungen und die jeweils vorliegende Kettenlängenverteilung. Bei einem Zugversuch bis in den Bereich der Streckspannung wird dieses nicht ideale Verhalten durch eine bleibende Verformung nach der Entspannung des Zugstabes

erkennbar. Dies bedeutet jedoch für die Werkstoffauslegung, dass mit Annäherung an das Streckspannungsniveau zunehmend Abweichungen vom idealen Werkstoffverhalten zu erwarten sind. Darüber hinaus liegt die Schwierigkeit einer Beurteilung der hier betrachteten Werkstoffsprödigkeit in der Tatsache, dass diese maßgeblich von den einwirkenden Kräften (z. B. der Zugrate) abhängt.

Die beschriebenen Hintergründe für den Verlust an Flexibilität bzw. für die alterungsbedingte Versprödung des Materials können analog auf die Tieftemperaturversprödung

Bild 4: Idealisierte Darstellung der Vorgänge beim Zugversuch

Fig. 4: Idealized view of the processes occurring in the tensile test

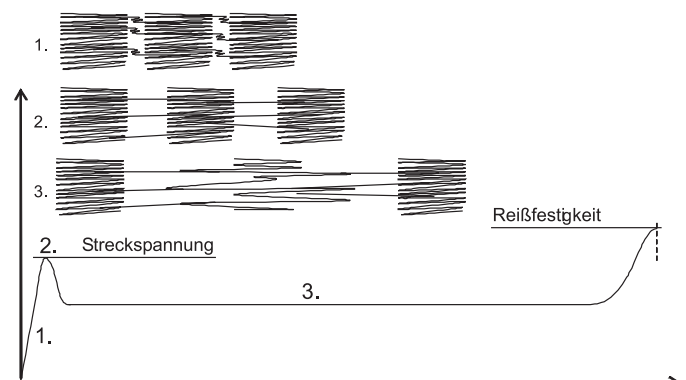




Bild 5: Sprödrisse in Polypropylen infolge Schlagbeanspruchung bei einer Temperatur von -4°C

Fig. 5: Brittle cracking in polypropylene caused by impact at a temperature of -4°C

teilkristalliner Werkstoffe übertragen werden.

Bild 5 zeigt beispielhaft für das Polypropylen den durch eine schlagartige Beanspruchung erzeugten spröden Bruch bei einer Umgebungstemperatur von -4°C .

Im Rahmen der Zugversuche bei unterschiedlichen Temperaturen konnte nachgewiesen

werden, dass sich mit abnehmender Temperatur höhere Werte für die Streckspannung ergeben, während die Werte für die Reißfestigkeit weitgehend konstant bleiben (**Bild 6**). Auch hier ergibt sich im Zugversuch wie bei der Werkstoffalterung ein ungünstiges Verhältnis von Reißfestigkeit und Streckspannung verbunden mit einer deutlichen Abnahme der Reißdehnung.

Die im Vergleich zur Reißfestigkeit überproportional zunehmende Streckspannung deckt sich dabei mit dem oben beschriebenen Werkstoffmodell. Während mit steigen der Temperatur das Öffnen der kristallinen Strukturen aufgrund der Eigenbewegung der Ketten erleichtert wird, nehmen mit fallender Temperatur die bindenden Kräfte zu. Die im Zugversuch ermittelte Streckspannung steigt deutlich an. In der Arrheniusauftragung (**Bild 7**) ergibt sich eine Überschneidung der ermittelten Spannungen bei etwa 1°C . Die Bedeutung dieses Schnittpunktes für die Bewertung solcher Material ist Gegenstand laufender Untersuchungen.

3 Verfahren zum Nachweis der Werkstoffversprödung

Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Diffusionsvorgänge von Sauerstoff oder anderen, die chemische Alterung auslösende Substanzen in den amorphen Bereichen des teilkristallinen Polymeren mit deutlich größerer Geschwindigkeit abspielen, als in den

kristallinen Bereichen. Die Kristallite bleiben auf lange Sicht unverändert. Die erforderlichen Kräfte für das Aufbrechen der Kristallite und damit die Streckspannung unterliegen im Falle der Alterungsvorgänge in den hier relevanten Zeiträumen erwartungsgemäß kaum einer Veränderung. Die korrosionsbedingten Veränderungen (z. B. die Sauerstoffversprödung) vollziehen sich primär in den amorphen Bereichen, vielleicht sogar sehr lokal in den Übergangsbereichen von der amorphen zur kristallinen Struktur. Solche Effekte sind zwangsläufig durch Prüfverfahren, die das gesamte Gefüge des Polymeren erfassen (z. B. durch die Bestimmung der Kettenlängenverteilung durch das Auflösen des Polymeren mit anschließend durchgeführter Gelpermeationschromatographie) kaum nachweisbar.

Prüfungen in Gegenwart von Netzmitteln an neuwertigen Materialien sind mit Blick auf dieses alterungsbedingte Spannungsrisssverhalten untauglich. Es sind nicht die neuwertigen Materialien, die einer Rissbildung unterliegen, sondern gerade die, die ihre Flexibilität eingebüßt haben und damit einem völlig anderen Bruchverhalten unterliegen. Prüfungen an neuwertigem Material können die beschriebenen Effekte an den gealterten Proben zwangsläufig nicht erfassen. Die Frage des Zeitpunktes einer Änderung des Bruchverhaltens hängt von der Änderung der mechanischen Größen ab, die – im Falle der Alterung – wiederum maßgeblich von der Wirksamkeit der Stabilisatorformulierung bestimmt wird. Ein Abbau von Stabilisatoren wird jedoch in solchen Netzmittelprüfungen nicht erfasst. Darüber hinaus wird die Prüfung neuwertiger Materialien zur Verkürzung der Prüfzeiten üblicherweise bei höheren Temperaturen durchgeführt, so dass diese alterungsbedingte Versprödung kaschiert wird [2, 3].

Da sich die maßgeblichen alterungsbedingten Veränderungen im Werkstoff offenbar sehr lokal innerhalb der amorphen Polymerstrukturen abspielen, bietet sich das NMR-Verfahren als zerstörungsfreies Untersuchungsverfahren geradezu an. Das NMR-Verfahren ermöglicht die getrennte Bewertung der amorphen bzw. kristallinen Bereiche sowie ggf. auch der Übergangsbereiche von kristalliner zur amorphen Phase. Hier ist zu erwarten, dass Erkenntnisse über die alterungsbedingten Veränderungen in der Morphologie und Kettenbeweglichkeit durch den Vergleich der Messungen an Materialien im Neuzustand und nach der Alterung zugänglich sind. Wesentliche Voraussetzung für die Bewertung der Alterung bei einer gegebenen mechanischen Beanspruchung ist dabei jedoch, dass die sich alterungsbedingt ergebenden Werkstoffveränderungen in den NMR-Messungen von denen zu unterscheiden sind, die sich aufgrund einer mechanischen Beanspruchung ergeben.

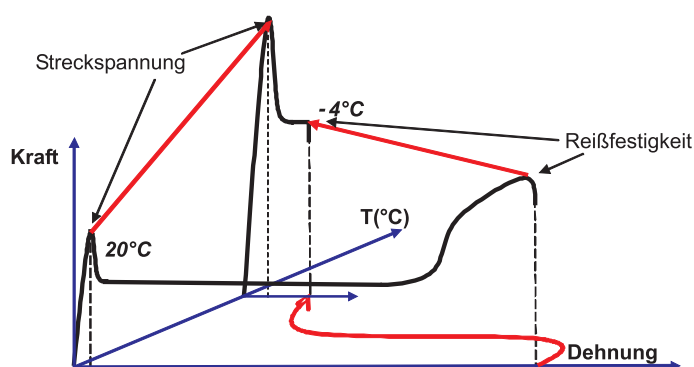


Bild 6: Zugversuche an Polypropylenproben bei Raumtemperatur und -4°C

Fig. 6: Tensile tests on polypropylene specimens at room temperature and at -4°C

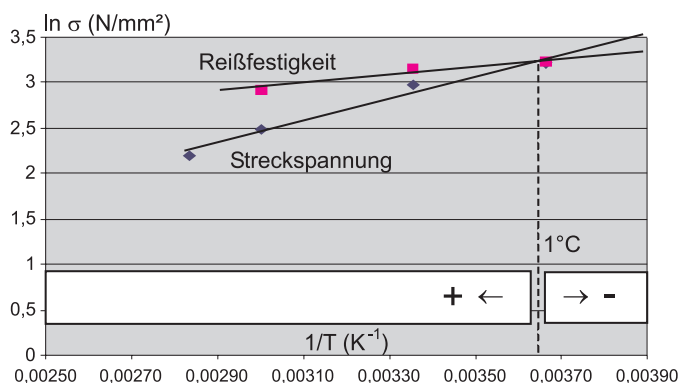


Bild 7: Arrheniusauftragung von Streckspannung und Reißfestigkeit im Zugversuch

Fig. 7: Arrhenius plot of yield strength and ultimate tensile strength in the tensile test

Am Beispiel einer Biegezugbeanspruchung werden dazu in einem ersten Schritt durch Kombination von NMR-Verfahren und rechnerischer Simulation des Lastfalles die morphologischen Veränderungen messtechnisch erfasst und auf Basis des Werkstoffmodells auf Plausibilität überprüft. Da die Eingangsparameter für die Simulation des angenommenen Lastfalles auf der Basis der Zugversuche am untersuchten Material gewonnen wurden, können die Daten der Simulation mit dem analytischen Befund der NMR-Messung direkt verglichen werden.

4 Experimentelles

4.1 Das NMR-Verfahren

Magnetische Kernresonanz NMR ist heutzutage als eine der wichtigsten analytischen Methoden für die Charakterisierung von semi-kristallinen Polymeren wie Polyethylen bekannt [4-6]. Vor allem kann sie für „mikroskopische“ Betrachtungen von Phasenzusammensetzung, Kettendynamik und Domänengrößen ohne präparativen Aufwand oder Anforderung an die Existenz weit reichender, geordneter Strukturen angewendet werden [4-6]. Mit dem NMR-Verfahren sind somit Veränderungen in den kristallinen und amorphen Bereichen des Polymeren nachweisbar. Das Prinzip der Methode beruht auf die Abfrage der Wirkung einer, in einem zeitkonstanten magnetischen Feld mit Hilfe von Radiofrequenzwellen erzwungenen Anregung der Atomkerne einer Probe [7]. Diese Anregung erfolgt selektiv bezogen auf ein Element wie beispielsweise dem Wasserstoff (^1H). Das NMR-Signal des untersuchten Elementes verrät etwas über das Ausmaß der Anregung und damit die chemische und physikalische Umgebung der Atomkerne. Die Messung liefert damit z. B. Informationen über die Beweglichkeit der Atomkerne innerhalb der untersuchten Struktur. Verändert sich diese Umgebung, verändert sich zwangsläufig auch das Ergebnis dieser Messungen. Normalerweise werden dazu die Proben im Labor mit Hilfe einer aufwändigen, mit supraleitenden Magneten bestückten Apparatur in einem homogenes Magnetfeld untersucht. Hierfür muss das Objekt klein genug sein bzw. in kleine Stücke zerlegt werden, um in den Mag-

neten zu passen. Dies ist ein unerwünschter Präparationsschritt, wenn zum Beispiel morphologische Veränderungen unter Deformation charakterisiert werden sollen. Deshalb werden solche Untersuchungen gewöhnlich nach Beendigung der Deformation vorgenommen. Es sind nur wenige Studien bekannt, in denen Proben während des Einflusses der Deformation untersucht worden sind (aktive Deformation) [8,9]. Für solche Studien mussten spezielle Apparate konstruiert werden, die in den Magneten passen, wobei die herbeigeführten Deformationen relativ klein waren.

In diesem Beitrag werden die morphologischen Veränderungen, die während einer bestimmten Deformation stattfinden, mit Hilfe eines unilateralen NMR-Gerätes, der sogenannten NMR-MOUSE, verfolgt. Im Gegensatz zu konventionellen NMR-Geräten kann mit diesem offenen Sensor die Untersuchung völlig zerstörungsfrei an beliebig großen Objekten durchgeführt werden [10-13]. Die Messungen sind mit dem Blick durch eine Lupe vergleichbar, mit der man die Polymorphologie in verschiedenen Tiefen unterhalb der Oberfläche bestimmen kann. Da diese Apparate mobil sind, können unbewegliche und intakte Gegenstände untersucht werden, indem der mobile NMR-Sensor im Taschenformat zum Untersuchungsort gebracht wird. Der Preis für den Zugewinn an Messkomfort, Mobilität und Zugänglichkeit ist die Inkaufnahme von Inhomogenitäten im statischen Magnetfeld und im magnetischen Radiofrequenzfeld des Sensors sowie eine niedrige magnetische Polarisierung der Probe. Auch wenn die direkte Ermittlung der chemischen Struktur des Materials durch chemische Verschiebung erschwert ist [14], ist die Messung von verschiedenen NMR-Relaxationszeiten und Transportphänomenen wie die Selbstdiffusion leicht möglich. Diese Technik wurde in verschiedenen Untersuchungen erfolgreich angewandt [14-17], so zum Beispiel, um die lateralen Veränderungen in der Morphologie von Polyethylenrohren [18] sowie den Gradienten der Kristallinität über die Dicke einer Rohrwand zu messen [19]. Weiterhin wurden Veränderungen in der Morphologie, die durch eine externe Punktlast und durch Druck innerhalb eines Polyethylenrohrs hervorgerufen wurden, durch Tiefenprofilierung identifiziert.

Diese bereits vorgestellten NMR-Messergebnisse stehen mit den Resultaten aus FEM Simulationen im Einklang [19].

4.2 Der Versuchsaufbau

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein Versuchsaufbau gewählt, bei dem sich infolge Biegung definierte, linear verteilte Zugspannungen in einem Rohrabchnitt aus Polyethylen einstellen. Die Prüfung eines beschichteten Stahlrohres kam mit dem zur Verfügung stehenden Aufbau nicht in Frage, da bei dem hier angewendeten analytischen Verfahren die Messungen mit Hilfe eines starken Magnetfelds vorgenommen werden. Die Messungen wären in Gegenwart des ferromagnetischen Stahls erschwert. Für den gewählten Lastfall der Biegung bietet sich die Dreipunktbiegung eines symmetrischen Hohlkörpers an. Zwar entsteht im Bereich der Lasteinleitung zwangsläufig ein kombinierter Spannungszustand aus Druck- und Zugspannungen. Die Messungen werden jedoch auf der gegenüberliegenden Seite durchgeführt, wo nur die Zugspannungen wirksam sind. Auf diesen Bereich konzentrieren sich die im Folgenden vorgestellte Simulationen bzw. Messungen mit Hilfe des NMR-Verfahrens. Zum Bau der Vorrichtungen wurde eine Holzkonstruktion gewählt (**Bild 8**). Die Untersuchungen wurden an Rohrabschnitten aus PE 80 (gebogene Länge 400 mm, 63 x 5,8 mm) durchgeführt.

Die verschiedenen Belastungszustände, die in der vorliegenden Studie betrachtet wurden, zeigt **Bild 9**. Zuerst wurden die Rohrabchnitte in ihrer ursprünglichen, vorgekrümmten Form vermessen. Da das Rohrstück aus einem Rollenbund stammte, könnte diese Vorkrümmung im Extremfall bis zu $10 D_a$ (Biegeradius = 10facher Außendurchmesser) betragen. In diesem Fall entspricht diese einem Wert von ca. $12 D_a$. Die Messpunkte liegen an der Innenseite des gekrümmten Rohrab-



Bild 8: Experimenteller Aufbau zur Messung an PE 80-Rohren

Fig. 8: Experimental apparatus for measurement on PE 80 pipes

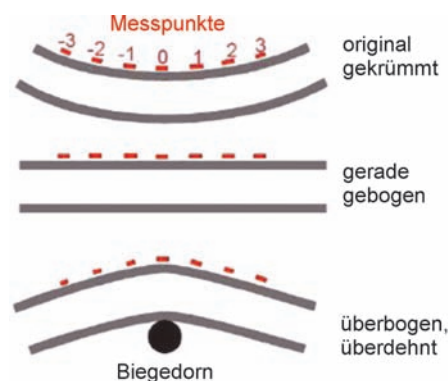


Bild 9: Untersuchte Lastfälle bei einem Rohrabchnitt aus PE 80

Fig. 9: Investigated load cases in a PE 80 pipe section

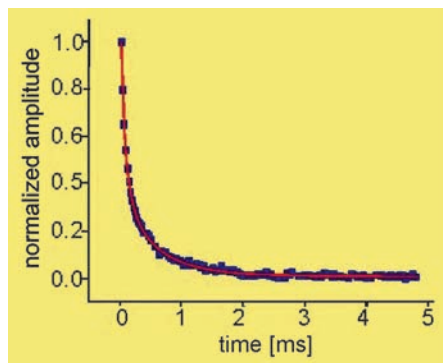


Bild 10: Typisches NMR-Signal von einem PE-Bauteil

Fig. 10: Typical NMR signal for a PE component

schnittes. Die Messungen erfolgten in axialer Bauteilrichtung in äquidistanten Schritten. Der Nullpunkt entspricht der Stelle, an der später der Biegedorn angesetzt wurde. Bei allen Belastungszuständen erfolgte die NMR-Messung an denselben vordefinierten Punkten des Rohres. Das im Ausgangszustand gekrümmte Rohr wurde im ersten Schritt zur geraden Form gerichtet und anschließend durch das Einsetzen des Biegedorns ($D = 10$ mm) überbogen. Bei einer durch die Spannvorrichtung für die Biegung bereitgestellten Rohrlänge von 400 mm wurde damit eine Biegung von etwa $30 D_a$ untersucht.

Zur Messung wurde die NMR-MOUSE® in Abständen von 2 cm entlang des Rohres geführt. Es wurden Züge von mehrfachen Festkörperechos aufgezeichnet (**Bild 10**). Die Einhüllenden $y(t)$ der Echozüge können mit bis zu drei Exponentialfunktionen modelliert werden:

$$y = A_{\text{short}} \exp(-t/T_{2\text{effshort}}) + A_{\text{intermediate}} \exp(-t/T_{2\text{effintermediate}}) + A_{\text{long}} \exp(-t/T_{2\text{efflong}}), \quad (4-1)$$

wobei die Amplitudenverhältnisse $A_{\text{short}}/(A_{\text{short}} + A_{\text{intermediate}} + A_{\text{long}})$ ein Maß für die

NMR-Kristallinität, $A_{\text{intermediate}}/(A_{\text{short}} + A_{\text{intermediate}} + A_{\text{long}})$ ein Maß für die Menge der intermediären Phase am Übergang zwischen den geordneten kristallinen Bereichen und den ungeordneten amorphen Bereichen, und $A_{\text{long}}/(A_{\text{short}} + A_{\text{intermediate}} + A_{\text{long}})$ ein Maß für die Menge der amorphen Phase sind. Die morphologischen Phasen werden anhand ihrer charakteristischen NMR-Relaxationszeiten $T_{2\text{eff}}$ unterschieden, welche zugleich ein Maß für die molekulare Mobilität darstellen und unabhängig von der Menge des Materials sind. Die kristalline Phase (oder die starre Phase) ist durch einen kurzen Wert für die Relaxationszeit (hier $T_{2\text{effshort}}$) charakterisiert, während die amorphe Phase (oder die mobile Phase) durch einen längeren Wert für die Relaxationszeit (hier als $T_{2\text{efflong}}$) charakterisiert ist. Jede Veränderung in der Phasenzusammensetzung oder Packungsdichte der Ketten ist mit einer Veränderung in den Relaxationszeiten verbunden.

5 Simulation des Experimentes

5.1 Ermittlung der Werkstoffeigenschaften und rechnerische Werkstoffmodellierung

Aus den, für die NMR-Messungen vorgesehenen Proberohren wurden Zugproben entnommen und gemäß DIN EN ISO 527-Teil 1 einer Zugprüfung unterworfen. Das Ergebnis bei Raumtemperatur ist in **Bild 11** in Form von wahren Spannungen σ_w und wahren Dehnungen ϵ dargestellt. Hier wurden für die Streckspannung σ_y und die Reißfestigkeit σ_B die wahren Spannungen ermittelt. Die sich ändernde Bezugsfläche während der Verstreckung wurde vereinfachend linear interpoliert, wobei diese Vereinfachung aufgrund der geringen Dehnung in der Simulation keine Bedeutung hatte. Bei Raumtemperatur liegen die mittlere Streckspannung bei $\sigma_y = 17,3$ MPa, die mittlere reale Reißfestigkeit bei $\sigma_B = 19,2$ MPa und die mittlere Reißdehnung bei $\epsilon_B = 582$ %. Die mittlere Dehnung bei der Streckspannung lag mit $\epsilon_y =$

1,9 % im Zugversuch deutlich unter den eingangs angenommenen 8 bis 10 % (s. Bild 2).

Für die Berechnung wurde aus den bei Raumtemperatur ermittelten Spannungs-Dehnungs-Diagrammen ein vereinfachtes bilineares Materialgesetz abgeleitet. Das Modell ist in **Bild 12** qualitativ dargestellt. Der Elastizitätsmodul E wurde direkt aus dem Zugversuch zu $E = 926$ MPa ermittelt. Der Tangentmodul C^{ep} , der das Verhalten des Polyethylens während des Verstreckungsvorganges beschreibt, wurde aus der Steigung der Spannungs-Dehnungs-Kurve ermittelt. Es wurde hier nur der abfallende Bereich der Spannungs-Dehnungs-Kurve zwischen ϵ_y (Streckspannung σ_y) und ϵ_s (Beginn der Einschnürung der Zugprobe σ_s) betrachtet. Der Tangentmodul C^{ep} berechnet sich damit zu

$$C^{\text{ep}} = \frac{\sigma_s - \sigma_y}{\epsilon_s - \epsilon_y} \quad (5-1)$$

Der mittlere Tangentmodul bei Raumtemperatur für den oben genannten Bereich ergab sich somit zu $C^{\text{ep}} = -19$ MPa.

5.2 Berechnung der Biegemomente infolge der Deformationen für die untersuchten Zustände

Die Berechnung der Deformationen infolge Biegung für die in Abschnitt 4.2 beschriebenen Zustände, erfolgt mit dem Prinzip der virtuellen Kräfte, welches aus der Elastostatik bekannt ist. Im Folgenden werden eine kurze Zusammenfassung der Berechnungsgleichungen gegeben und auf einige Besonderheiten zur Berücksichtigung des verwendeten Materialgesetzes eingegangen. Für eine detaillierte Herleitung des Prinzips aus der Formänderungsenergie sei auf die Textbücher [20, 21] verwiesen. Der Spannungs- und Dehnungszustand infolge Biegung wird nur aus den Axialspannungen ermittelt. Eine Betrachtung im Rahmen der Schalentheorie, welche auch die Spannungen in Umfangsrichtung des Rohres berücksichtigt, wird vereinfachend nicht vorgenommen. Die gewählte technische Betrachtungsweise im Rahmen der Bernoulli-

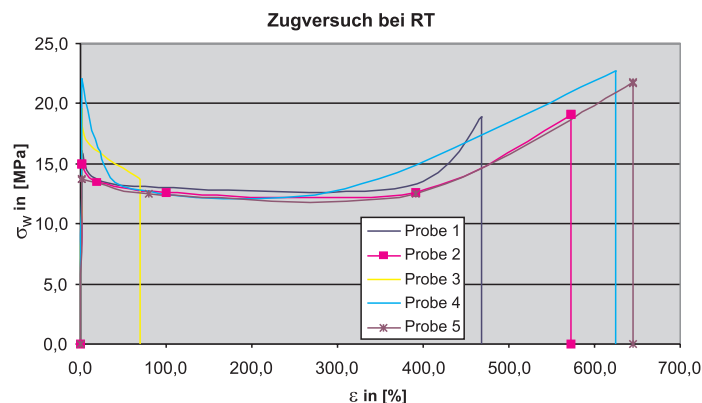


Bild 11: Zugversuchen an PE 80 bei Raumtemperatur: Spannungs-Dehnungs-Kurven

Fig. 11: Tensile tests performed on PE 80 at room temperature: stress-strain curves

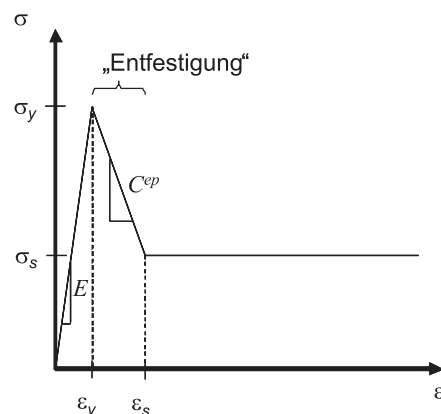


Bild 12: Qualitative Darstellung des bilinearen Materialmodells für die weiteren Berechnungen

Fig. 12: Qualitative view of the bilinear material model for further calculations

Hypothese stellt somit eine eher konservative Interpretation der Belastung dar.

Die zu untersuchenden Belastungszustände sind in Abschnitt 4.2, Bild 9 dargestellt, das zugehörige statische System und die Verformungen werden in **Bild 13** gezeigt. Die jeweilige Verschiebung, welche im Belastungszustand B) $u_1 = 26 \text{ mm}$ und im Belastungszustand C) zusätzlich $\Delta u_2 = 10 \text{ mm}$ betrug, resultierte aus einer aufgetragenen Last F_1 bzw. F_2 . F_2 beinhaltet dabei die vorangegangene Last F_1 plus einer zusätzlichen Last ΔF_2 um den Belastungszustand C) zu erreichen: $F_2 = F_1 + \Delta F_2$. Entsprechendes gilt für die Verschiebungen, so dass gilt: $u_2 = u_1 + \Delta u_2 = 36 \text{ mm}$.

Aus den korrespondierenden Momentenverläufen lässt sich die Verschiebung mit der folgenden Gleichung berechnen:

$$u_i = \int_0^l \frac{M \bar{M}}{EJ} dx \quad (5-2)$$

Hierin sind M der tatsächliche Momentenverlauf infolge der auftretenden Lasten F_i , \bar{M} der virtuelle Momentenverlauf, E der E-Modul und J das Trägheitsmoment des Querschnitts. Der tatsächliche und der virtuelle Momentenverlauf sind allgemein für die Belastungszustände B) und C) in **Bild 14** dargestellt.

Daraus ließ sich bei einer vorgegebenen Verschiebung von $u_1 = 26 \text{ mm}$, mit dem E-Modul $E = 926 \text{ MPa}$ und dem Trägheitsmoment $J = 247794 \text{ mm}^4$, die erforderliche Kraft $F_1 = 4.475 \text{ N}$ und das korrespondierende Moment $M = 448 \text{ Nm}$ berechnen. Eine Überprüfung der Spannungen, die in der Randfaser auftreten können, liefert aus der Gleichung zur Ermittlung der Biegespannungen mit $\sigma = M \cdot z / J$, wobei z der Randfaserabstand ist, vgl. [4], $\sigma = 57 \text{ MPa}$. Dieser Wert lag deutlich über der maximalen Streckspannung $\sigma_y = 17,3 \text{ MPa}$, die im linear elastischen Fall ertragbar war und entsprach somit nicht der tatsächlichen Spannung in der Randfaser. Um die gewünschte Durchbiegung von $u_1 = 26 \text{ mm}$ zu erreichen, muss folglich – mit Blick auf die zu berücksichtigenden Spannungsverhältnisse – der linear-elastische Bereich verlassen und das plastische Verhalten des Polyethylens berücksichtigt werden. In diesem Fall muss Gleichung (5-2) in einen elastischen und einen plastischen (hier: entfestigenden) Bereich unterteilt werden, wie dies in Bild 12 dargestellt ist. Daraus folgt aus (5-2) und mit den Annahmen für das Materialmodell

$$u_i = \int_0^l \frac{M^{\text{el}} \bar{M}}{EJ} dx + \int_0^l \frac{M^{\text{pl}} \bar{M}}{C^{\text{ep}} J} dx \quad (5-3)$$

Da dies eine Gleichung mit zwei Unbekannten, M^{el} und M^{pl} ist, wird noch eine weitere Gleichung benötigt, um eine Lösung zu erhalten. Es wird eine Gleichung benötigt, die sowohl dem elastischen wie auch dem plastischen Materialverhalten genügt. Im nächsten Abschnitt wird eine solche Gleichung eingeführt.

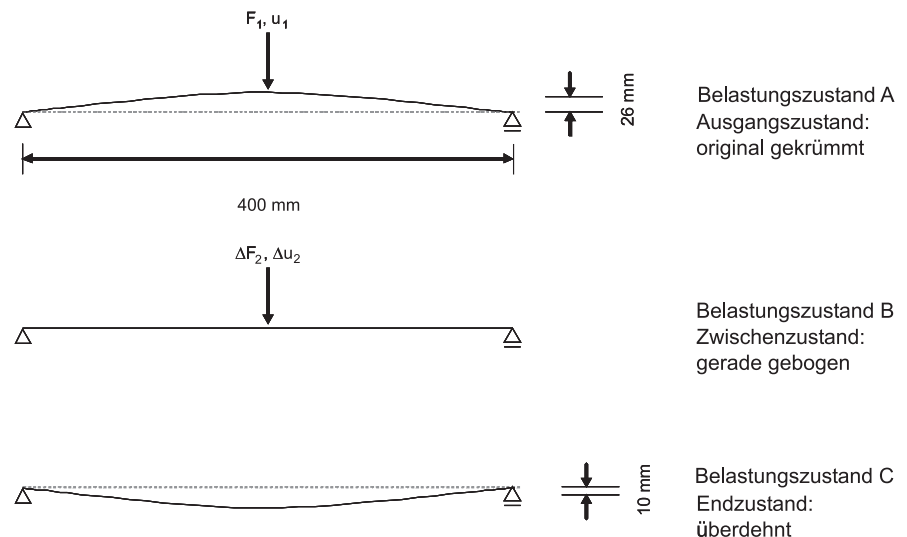


Bild 13: Zugrunde liegendes statisches System und Verformungen für die Berechnungen der Belastungszustände A), B), und C)

Fig. 13: Statics system and deformations forming the basis for calculations of load states A, B and C

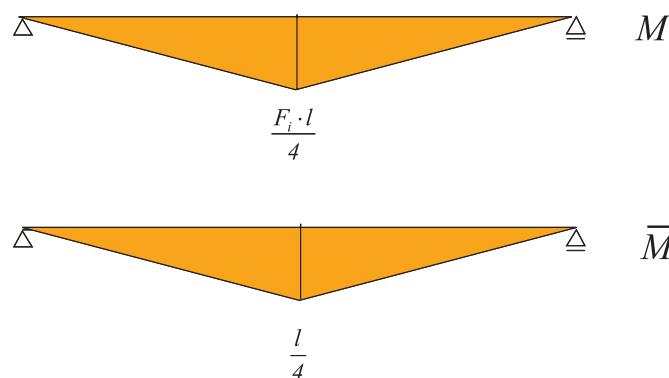


Bild 14: Momentenverlauf infolge tatsächlicher und virtueller Lasten für die Belastungszustände B) und C)

Fig. 14: Plot of moments resulting from actual and virtual loads for load states B and C

5.3 Berechnung und Bewertung der elastischen und plastischen Anteile der Spannungen und Dehnungen auf der Basis der Biegetheorie

Mit Hilfe der Biegetheorie lässt sich eine geeignete geometrische Randbedingung für ein gekrümmtes Bauteil finden. Betrachtet man ein gekrümmtes Bauteil, wie in Bild 15 dargestellt, können die Dehnungen im Bauteil aus der Geometrie bestimmt werden.

Die Randfaserdehnung wird über die Differenz der Bogenlänge im gebogenen Zustand ds' zum ungebogenen Zustand ds , geteilt durch die Ausgangslänge ds berechnet. Man erhält somit für die Dehnungen gemäß des bekannten Ausdrucks $\epsilon = \Delta l / l$:

$$\epsilon = \frac{ds' - ds}{ds} = \frac{(R + z) d\phi - R d\phi}{R d\phi} \quad (5-4)$$

$$\epsilon = \frac{z}{R}$$

Die Dehnungen können bei vorgegebenem Biegeradius und Querschnitt für jede Faser

des Querschnitts berechnet werden. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Dehnungen lediglich vom Abstand zur neutralen Faser (Schwerachse) z und dem betrachteten Biegeradius R abhängig sind und somit alleine aufgrund der Geometrie definiert sind. Man spricht daher von einer geometrischen Randbedingung. Es gilt das in Abschnitt 5.1 vorgestellte bi-lineare Materialgesetz, die Spannungen für den elastischen Bereich bzw. für den entfestigenden Bereich während der Verstreckung berechnen sich aus

$$\sigma^{\text{tot}} = E \cdot \epsilon^{\text{el}} \quad (5-5)$$

Mit den Dehnungen aus (5-3) und den daraus resultierenden Spannungen aus (5-5) ist es möglich, den Spannungsverlauf im gesamten Querschnitt zu berechnen. Die elastischen Dehnungen werden bestimmt durch

$$\epsilon^{\text{el}} = \epsilon^{\text{tot}} - \epsilon^{\text{pl}} \quad \text{für} \quad \epsilon^{\text{tot}} > \epsilon_{\text{yield}}^{\text{el}} \quad (5-6)$$

Für den Fall, dass die Spannungen die Streckspannungen überschreiten sind die plasti-

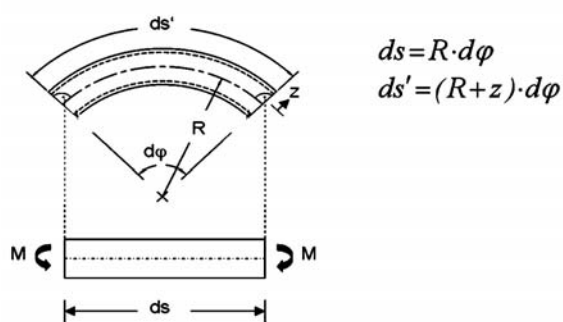


Bild 15: Zusammenhang zwischen geometrischen Größen, z. B. zwischen Krümmungsradius R und -winkel φ , Bogenlänge s und Querschnittshöhe z eines Bauteils unter Biegebelastung

Fig. 15: Correlation between geometrical variables, e.g. between curve radius R and angle φ , arc length s and cross-sectional height z of a component exposed to flexural load

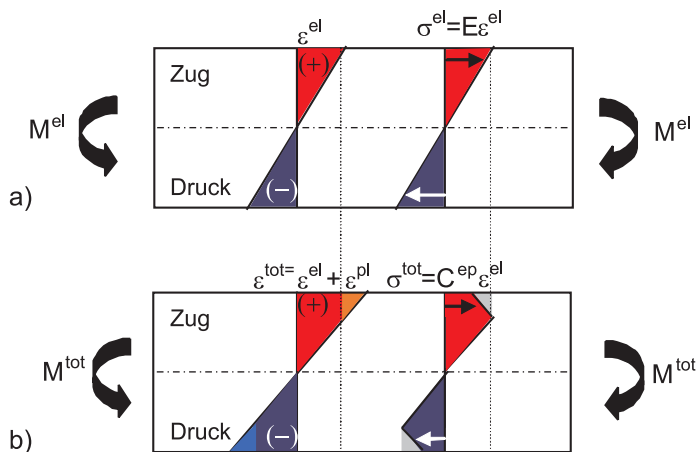


Bild 16: Darstellung des a) elastischen sowie b) elasto-plastischen Bauteilverhaltens unter Biegebeanspruchung

Fig. 16: View of a) elastic and b) elasto-plastic component behaviour under exposure to flexural load

schen Dehnungen $\varepsilon^{\text{pl}} \neq 0$. Die plastischen Dehnungszinkremente werden durch die Fließregel [22] bestimmt:

$$d\varepsilon^{\text{pl}} = d\lambda \frac{\partial F}{\partial \sigma_x} \quad (5-7)$$

wobei $d\lambda$ und F plastischer Multiplikator und Fließkriterium sind. Der plastische Multiplikator kann durch die Konsistenzbedingung berechnet werden, vgl. [22] und ergibt sich in dem vorliegenden Fall zu:

$$d\lambda = \frac{F}{C^{\text{ep}} + E} \quad (5-8)$$

Somit sind alle Größen bekannt um die elastischen Dehnungen und folglich die elastischen Spannungen nach (5-5) zu bestimmen. Ist die Verteilung der Spannungen über den Querschnitt bekannt, liefert diese, multipliziert mit dem Abstand zur neutralen Faser z und über den Querschnitt integriert, das entsprechende Biegemoment. Dies lässt sich wie folgt schreiben

$$M = \int_A \sigma(z) \cdot z \, dA \quad (5-9)$$

Gleichung (5-9) gilt sowohl für den elastischen wie auch den plastischen Bereich. Die Zu-

sammenhänge (5-3) – (5-9) sind in **Bild 16** anhand eines Biegebalkens dargestellt. Über die Querschnittshöhe z sind die Verteilung der Dehnungen und der Spannungen in axialer Richtung des Rohres aufgetragen. Oberhalb der Symmetrieachse sind die Spannungen positiv (Zugspannungen), unterhalb sind sie negativ (Druckspannungen). In **Bild 16 a)** ist die Spannungs- und Dehnungsverteilung für eine rein elastische Belastung gezeigt, in **Bild 16 b)** für eine Belastung bis in den entfestigenden, plastischen Bereich hinein. Gleichung (5-9) wird numerisch gelöst. Hierzu wird der Querschnitt in eine finite Anzahl von Flächenelementen diskretisiert, die entsprechenden inkrementellen Momente berechnet und eine Integration über den Querschnitt durchgeführt. Mit den vorangegangenen Bestimmungsgleichungen (5-3) – (5-9) können nun die Momente, welche zu den Belastungszuständen B) und C) aus Abschnitt 4.2 bzw. **Bild 13** gehören, ermittelt werden. Die Dehnungen und Spannungen der Randfaser und der restlichen Querschnittsbereiche wurden bei der numerischen Berechnung direkt mitbestimmt.

Die Ergebnisse der Berechnungen sind für den Belastungszustand B) aus **Bild 13** für die gesamte Querschnittshöhe in **Bild 17** angegeben. Dargestellt sind hier quantitativ die Spannungen (**Bild 17a**) und die Dehnungen (**Bild 17b**) über der normierten Querschnittshöhe z/z_{max} . Die blauen Bereiche kennzeichnen elastisches, die roten Bereiche plastisches Bauteilverhalten. In der Randfaser ergeben sich die Spannungen zu $\sigma^{\text{tot}} = 16,2 \text{ MPa}$ und setzen sich zusammen aus $\sigma^{\text{el}} = 17,0 \text{ MPa}$ und $\sigma^{\text{pl}} = -0,8 \text{ MPa}$. Die dazugehörigen Biegemomente liegen bei $M^{\text{el}} = 165 \text{ Nm}$ und $M^{\text{pl}} = -5,6 \text{ Nm}$ (**Bild 17a**). Die Dehnungen sind linear über den Querschnitt verteilt, wobei ein großer Teil des Querschnitts plastische Dehnungen enthält, siehe **Bild 17b**). Die Gesamtdehnung in der Randfaser $\varepsilon^{\text{tot}} = 6,2 \%$ setzt sich zusammen aus $\varepsilon^{\text{el}} = 1,9 \%$ und $\varepsilon^{\text{pl}} = 4,3 \%$.

Die Auswertung für den Belastungszustand C) nach **Bild 13**, bei dem zusätzlich zu der Verschiebung aus Belastungsfall B) u_1 noch eine weitere Deformation Δu_2 hinzukommt, so dass eine Gesamtverschiebung von $u_2 = u_1 + \Delta u_2 = 36 \text{ mm}$ vorliegt, ist in **Bild 18** angegeben.

Auch hier sind die Spannungen (**Bild 18a**) und Dehnungen (**Bild 18b**) über der normierten Querschnittshöhe z/z_{max} dargestellt. Die blauen Bereiche kennzeichnen wieder das elastische, die roten Bereiche plastisches Bauteilverhalten. In der Randfaser können Spannungen $\sigma^{\text{el}} = 17,0 \text{ MPa}$ und $\sigma^{\text{pl}} = -1,2 \text{ MPa}$ nachgewiesen werden (**Bild 18a**). Die Biegemomente für diesen Lastfall ergeben sich zu $M^{\text{el}} = 177 \text{ Nm}$ bzw. $M^{\text{pl}} = -9,0 \text{ Nm}$. Die Gesamtdehnung in der Randfaser $\varepsilon^{\text{tot}} = 8,4 \%$ setzt sich zusammen

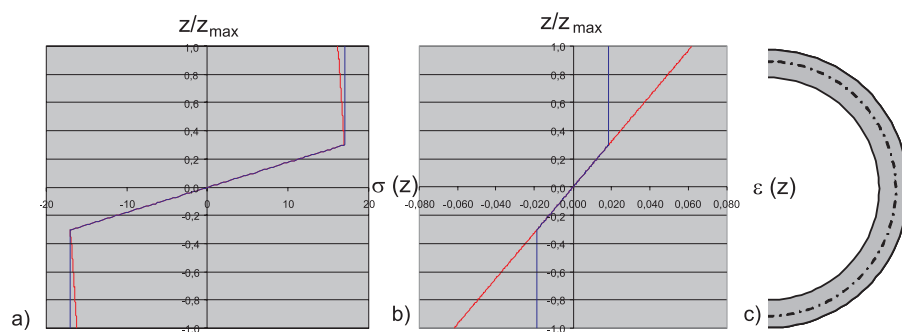


Bild 17: Verteilung der Spannungen a) und Dehnungen b) für den Belastungszustand B (lt. **Bild 13**) über den Querschnitt c)

Fig. 17: Distribution of stresses a) and strains b) for load state B (as per **Fig. 13**) across cross-section c)

aus $\epsilon^{\text{el}} = 1,9\%$ und $\epsilon^{\text{pl}} = 6,5\%$, wobei ca. 40 % des Querschnitts plastische Deformationen aufweist, siehe Bild 18b.

6 Ergebnisse des NMR-Verfahrens

In der rechnerischen Simulation des Lastfalles wurde nachgewiesen, dass sich im Falle der hier bewerteten Biegung des Probestückes für beide Belastungszustände schon ein beträchtlicher plastischer Anteil im Falle der Dehnung ergibt. Entsprechend der Modellvorstellung sollte sich dabei bereits eine deutliche Veränderung gerade der beweglichen, amorphen Bereiche ergeben. Bei der höheren Belastung werden dann auch die kleinen Kristallite aufgebrochen.

Um die, durch die Deformation induzierten morphologischen Veränderungen besser zu verstehen, wurden neben der transversalen Relaxationszeit T_2 auch die longitudinale NMR-Relaxationszeiten T_1 an zwei Positionen gemessen (Bild 19). Über eine Anpassung der Messwerte durch eine Summe von Exponentialfunktionen können jedoch nicht drei, sondern nur zwei Komponenten unterschieden werden, eine mit kurzem T_1 und eine mit langem T_1 . Die mit kurzem T_1 ist der amorphen Phase zuzuschreiben, die mit langem T_1 der kristallinen Phase. Die Beiträge der intermediären Phase können bei den T_1 -Messungen nicht getrennt beobachtet werden und sind anteilig in den beiden anderen Komponenten enthalten. Bei Deformation ändert sich nur die der amorphen Komponenten entsprechende kurze Relaxationszeit $T_{1\text{short}}$. Als das Rohr von der ursprünglichen, gekrümmten Form in die gerade Form gebracht wurde, änderte sich $T_{1\text{short}}$ an beiden Positionen in gleichem Maße, während sich $T_{1\text{short}}$ bei Überdehnung nur im Bereich des Biegedorns änderte. Die wesentlichen Veränderungen werden danach wie erwartet in den amorphen Bereichen beobachtet. Weiterhin werden bei Wirkung der Dreipunktbiegung nur sehr lokale Veränderungen im Bereich des Biegedorns festgestellt.

Im Folgenden werden vor allem die Veränderungen der Kettenbeweglichkeiten der langen T_2 -Relaxationskomponenten aus den amorphen Bereichen diskutiert. Bei der Bewertung der amorphen Bereiche zeigte sich, dass schon im Falle einer sehr moderaten Biegung von der ursprünglich gekrümmten zur geraden Form deutliche Veränderungen in der Kettendynamik zu beobachten sind (Bild 20). Durch das Geradebiegen nimmt die Kettenbeweglichkeit in beiden Phasen zu, was in der Erhöhung der Werte für $T_{2\text{eff}}$ zum Ausdruck kommt. Diese Veränderungen finden aber für diesen Lastfall noch eher gleichmäßig entlang der ganzen Länge des Rohres statt, was auf eine globale Veränderung der Morphologie des Materials hinweist. Hierbei

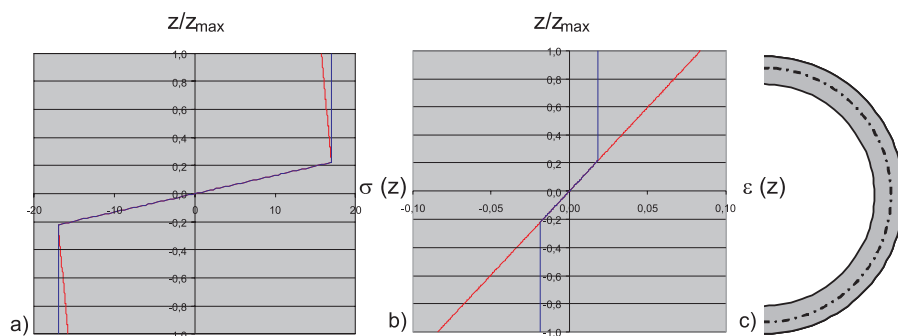


Bild 18: Verteilung der Spannungen a) und Dehnungen b) für Belastungszustand C (lt. Bild 12) über den Querschnitt c)

Fig. 18: Distribution of stresses a) and strains b) for load state C (as per Fig. 12) across cross-section c)

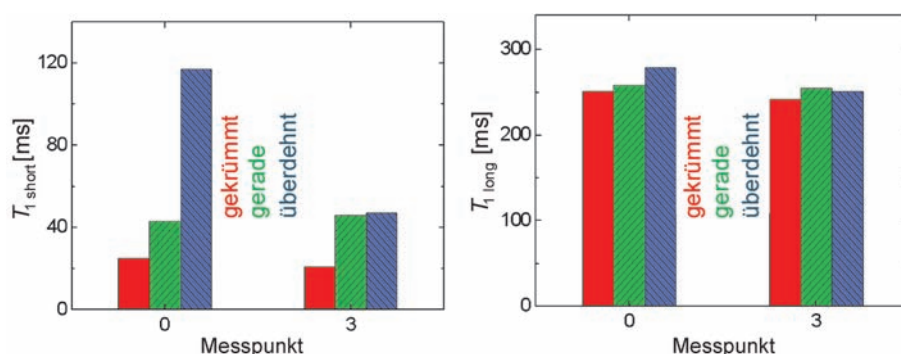


Bild 19: Änderungen der longitudinalen Relaxationszeiten T_1 mit der mechanischen Deformation für die amorphen Bereiche (links, $T_{1\text{short}}$) und die kristallinen Bereiche (rechts, $T_{1\text{long}}$)

Fig. 19: Changes in longitudinal-relaxation times T_1 with mechanical deformation for the amorphous zones (left, $T_{1\text{short}}$) and the crystalline zones (right, $T_{1\text{long}}$)

bleibt die Verteilung der morphologischen Heterogenitäten in axialer Richtung des Rohres im Wesentlichen erhalten (vergl. schwarze und rote Kurven in Bild 20).

Beim weiteren Biegen über den eingesetzten Biegedorn (überdehnter Zustand) ändert sich $T_{2\text{eff}}$ um ungefähr 32 %, aber jetzt nur noch sehr lokal im Bereich des Biegedorns und nicht an den weiter entfernten Stellen (grüne Kurve). Um die Reproduzierbarkeit der beobachteten Auswirkungen zu beweisen, wurden weitere Rohre in derselben Art und Weise und mit einer besseren Auflösung um den Nullpunkt gemessen. Die beobachteten Veränderungen wurden in der Tendenz bestätigt.

Eine gleichmäßige, den Biegemomenten angepasste morphologische Veränderung, wie sie zu Beginn der Biegung beobachtet wurde, ist bei der Überdehnung nicht mehr zu finden. Es ergeben sich in der Rohrwand sehr lokal erhebliche Veränderungen, die nur durch eine lokale Verstreckung von Polymerketten wie im Falle des Zugversuches gedeutet werden kann.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Tempern von teilkristallinen Polymeren bei Temperaturen unterhalb der Schmelztemperatur morphologische Defekte ausheilen kann [23,24]. In einem ersten Schritt wurde das Rohrmaterial, nach der Überdehnung für 24 Stunden auf 80 °C erhitzt. Das abgekühlte Rohr wurde anschließend erneut untersucht und abschließend ein weiteres Mal überdehnt (violette Kurve). Eine Veränderung in der Morphologie aufgrund der Erhitzung konnte bereits mit dem bloßen Auge wahrgenommen werden, denn die Form des Rohres hatte sich vom gekrümmten Zustand in einen nahezu geraden Verlauf geändert.

Das 24 Stunden lange Erhitzen der Probe bei 80 °C in der überdehnten Form führt zu einer Relaxation der gestrafften Ketten am Nullpunkt, und die Morphologie des Materials homogenisiert sich über die ganze Länge. Wenn das überdehnte Rohr auf Raumtemperatur abgekühlt wird, werden die Ketten in der für den überdehnten Zustand charakteristischen Konformation eingefroren, und die Probe behält ihre überdehnte Form.

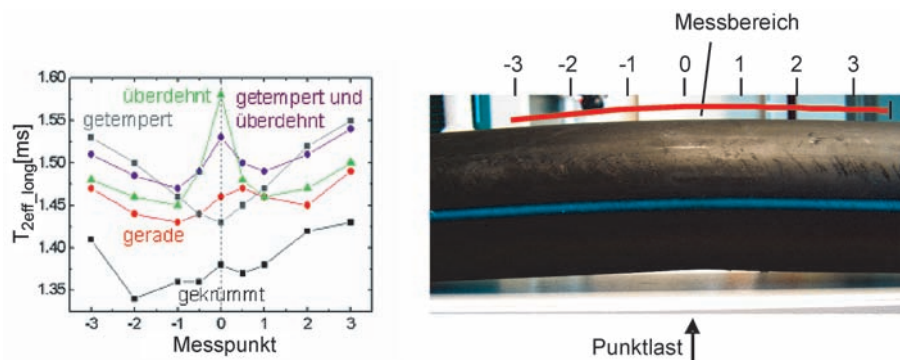


Bild 20: Auswertung der NMR-Messungen zur transversalen Relaxationszeit t_2 und Darstellung der Messpunkte am Objekt

Fig. 20: Evaluation of NMR measurements and view of the measuring points on the object

7 Zusammenfassende Betrachtungen und Ausblick

Mit den vorliegenden Untersuchungen sollte durch die Kombination von rechnerischer Simulation und NMR-Verfahren die Plausibilität der Messergebnisse in Bezug auf morphologische Veränderungen in teilkristallinen Polymeren am Beispiel des Polyethylens überprüft werden. Ziel einer Anwendung dieses analytischen Verfahrens ist die Optimierung der Umhüllungsmaterialien für Stahlrohre in Bezug auf Alterung, die sich durch eine damit verbundene Änderung der bruchmechanischen Eigenschaften bemerkbar macht. Die NMR-MOUSE ermöglicht den Nachweis derartiger Veränderungen unter praxisrelevanten Lasten am Bauteil. Da die Messungen in einem starken Magnetfeld vorgenommen werden, wurde zur Vermeidung der störenden Einflüsse eines magnetischen Grundmaterials die Untersuchung an einem Rohrsegment aus Polyethylen unter Biegebeanspruchung durchgeführt.

Als Belastungszustände wurde ausgehend von einem fertigungsbedingt vorliegenden Biegeradius von 0,78 m (ca. 12 D_0) zuerst die Korrektur auf das gestreckte Rohrsegment vorgenommen. Anschließend wurde das Rohrsegment weitergebogen auf einen Biegeradius von 1,89 m (30 D_0). Dabei wurde rechnerisch im ersten Schritt eine Randfaserdehnung von 6,2 % und im zweiten Schritt eine Randfaserdehnung von 8,4 % erreicht. Aus den im Zugversuch ermittelten Werkstoffdaten wurde in der Simulation für beide Lastfälle bereits ein beträchtlicher Anteil plastischer Verformung kalkuliert.

Mit Hilfe der NMR-MOUSE® wurden die morphologischen Veränderungen am Bauteil analytisch verfolgt. Die Messungen erfolgten auf der auf Zug beanspruchten Seite des untersuchten Segmentes. Dabei zeigte sich, dass im ersten Schritt bis zur Randfaserdehnung von 6,2 % eine eher homogene Verschiebung der Signale im amorphen Bereich der Polymerstruktur erkannt wird. Erst bei der

größeren Randfaserdehnung von 8,4 % werden sehr lokal im Bereich der größten Biegemomente erhebliche Veränderungen erfasst, die entsprechend den Ergebnissen aus der Simulation auf eine plastische Verformung hinweisen. Diese lokale Verschiebung kennzeichnet eine deutlich Zunahme amorpher Anteile und Erhöhung der Kettenmobilität, die bei der Überdehnung durch das Aufbrechen kristalliner Strukturen erklärt werden kann.

Während in der rechnerischen Simulation somit bereits im ersten Schritt plastische Verformungen erwartet werden, wurden diese in der NMR-Messung erst für den zweiten Lastfall bestätigt. Der Unterschied zwischen den Ergebnissen der Simulation und dem NMR-Verfahren liegt dabei zum einen in der größeren Bewertungstiefe des NMR-Messverfahrens, da sich die rechnerisch simulierten Abläufe primär auf die Randfaser des Bauteils beziehen. Zum Anderen ist zu berücksichtigen, dass der Lastaufbau im Zugversuch nicht uneingeschränkt auf die Verhältnisse während der Biegung übertragen werden kann.

Die Kombination aus rechnerischer Simulation und NMR-Verfahren hat jedoch gezeigt, dass sich die eingangs beschriebene Modellvorstellung zur Beschreibung der Vorgänge unter Zugbelastung auch auf die Praxis übertragen lässt. Während in den dabei zugrunde gelegten Zugversuchen ein vergleichsweise großes Segment in die Bewertung einfließt, spielen sich diese Effekte im Falle einer Punktlast oder einer lokalen Biegung auf kleinstem Raum ab. Mit dem NMR-Verfahren steht eine Messmethodik zur Verfügung, die selektiv Vorgänge in den verschiedenen Phasen der Polymerstruktur erfassen kann. Durch die vergleichenden Untersuchungen an neuwertigen und gealterten Proben unter mechanischer Beanspruchung lassen sich so jeweils die alterungs- und lastbedingten Veränderungen in der Morphologie eines Polymeren bei der Auswertung der Messungen trennen und bewerten.

Derzeit werden die zur Umhüllung von Stahlrohren verwendeten Materialien auf der Basis der vorliegenden Erkenntnisse mit Blick auf die Werkstoffalterung untersucht. Die hier vorgesehene Optimierung des Umhüllungswerkstoffes ist dabei nicht für den üblichen Lastfall einer regelwerkskonform gebetteten Beschichtung vorgesehen. Diese Optimierung zielt vor allem auf unzulässige Lasteinwirkungen wie Punktlasten und Quetschungen ab, die lokal, und in der Regel durch Fremdverschulden, je nach Grad der Alterung zu großflächigen Umhüllungsschäden führen können.

Literatur

- [1] H.-J. Kocks, „Die Korrosion von Polyethylen – Optimierungspotential der Polyethylenumhüllung von Stahlrohren“; 3R international 47 (2008) H. 1-2 S. 79 – 85
- [2] H.-J. Kocks, „Die Spannungsrissbildung von Polyethylen“; 3R international 45 (2007) H. 3-4, S. 135 – 142
- [3] M. Celina, K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, „Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefine cable insulation“, Radiat. Phys. Chem. 48 (1996) 613 – 626
- [4] K. Schmidt-Rohr, H.W. Spiess, „Multidimensional Solid-State NMR and Polymers“, Academic Press, London, 1994.
- [5] R. R. Eckman, P. M. Henrich, A. J. Peacock, „Study of Polyethylene by Solid State NMR Relaxation and Spin Diffusion“, Macromolecules, 30(8), 2474-2481(1997).
- [6] C. Hedesiu, D. E. Demco, R. Kleppinger, A. Adams, B. Blümich, K. Remerie und V. M. Litvinov, „The effect of temperature and annealing on the phase composition, molecular mobility and the thickness of domains in high-density polyethylene“, Polymer 48, 763-777 (2007).
- [7] B. Blümich, „Essential NMR for Scientists and Engineers“, Springer, Berlin, 2005.
- [8] M. T. Hansen, C. Boeffel, H. W. Spiess, „Phenylene motion in polycarbonate: Influence of tensile stress and chemical modification“, Colloid Polym. Sci. 271, 446-453 (1993).
- [9] L. S. Loo, R. E. Cohen, K. K. Gleason, „Deuterium Nuclear Magnetic Resonance of Phenol-d5 in Nylon 6 under Active Uniaxial Deformation“, Macromolecules 32, 4359 (1999).
- [10] G. Eidmann, R. Savelsberg, P. Blümmler und B. Blümich, „The NMR MOUSE: A Mobile Universal Surface Explorer“, J. Magn. Reson. Ser. A 122, 104 (1996).
- [11] B. Manz, A. Coy, R. Dykstra, C.D. Eccles M.W. Hunter, B.J. Parkinson und P.T. Callaghan, „A mobile one-sided NMR sensor with a homogeneous magnetic field: The NMR-MOLE“, J. Magn. Reson. 183, 25-31 (2006).
- [12] P.J. McDonald, P. S. Aptaker, J. Mitchell und M. Mulheron, „A unilateral NMR magnet for substructure analysis in the built environment: The Surface GARField“, J. Magn. Reson. 185, 1-11 (2007).
- [13] B. Blümich, „NMR Imaging of Materials“, Clarendon Press, Oxford (2000).

- [14] J. Perlo, F. Casanova, B. Blümich, "Ex Situ NMR in Highly Homogeneous Fields: ^1H Spectroscopy", *Science* 315, 1110-1112 (2007).
- [15] B. Blümich, S. Anferova, S. Sharma, A.L. Segre und C. Federici, "Degradation of Historical Paper: Nondestructive Analysis by the NMR-MOUSE®", *J. Magn. Reson.* 161, 204– 209 (2003).
- [16] B. Blümich, S. Anferova, R. Peching, J. Arnold, C. Clauser, "Mobile NMR for Porosity Analysis of Core Sections", *J. Geophys. Eng.* 1, 177–180 (2004).
- [17] R. Haken und B. Blümich, "Anisotropy in Tendon Investigation in vivo by a Portable NMR Scanner, the NMR-MOUSE", *J. Magn. Reson.* 144, 195-199 (2000).
- [18] B. Blümich, F. Casanova, A. Buda, K. Kremer und T. Wegener, "Mobile NMR for Analysis of Polyethylene Pipes", *Acta Phys. Pol. A*, 108, 13-23 (2005).
- [19] B. Blümich, A. Adams und M. Baias, „Alterung von Polyethylen: Zerstörungsfreies Prüfen mit mobiler magnetischer Resonanz“, *GWF Gas Erdgas* 148 (2007) 95 –98.
- [20] I. Szabo, "Höhere Technische Mechanik", 3. Auflage, Springer Verlag Berlin (1960).
- [21] D. Gross, W. Hauger, J. Schröder, W. Wall, „Technische Mechanik 2“, 9. Auflage, Springer Verlag Berlin Heidelberg (2007).
- [22] Chen, W. F., Zhang, H.: *Plasticity for Structural Engineers*. Springer, 1988

- [23] B. Blümich, A. Adams und M. Baias, „Alterung von Polyethylen: Zerstörungsfreies Prüfen mit mobiler magnetischer Resonanz“, *GWF Gas Erdgas* 148 (2007) 95 –98
- [24] A.I. Petrov, M.V. Razuvaeva, A.B. Sinani, V.M. Egorov, V.I. Betekhtin, "Annealing of tensioned amorphously crystalline polymers with micro-discontinuities", *Mechanics of Composite Materials* 26, 220-225 (1990)

Autoren:

Dr. Alina Adams

Institut für Technische und Makro-molekulare Chemie, RWTH Aachen

Tel.: +49 241 80264-28
E-Mail: abuda@mc.rwth-aachen.de



Dipl.-Ing. Michael Adams

Institut für Technische und Makro-molekulare Chemie, RWTH Aachen

Tel.: +49 241 80264-29
E-Mail: adams@mc.rwth-aachen.de



Prof. Dr. Dr. Bernhard Blümich

Institut für Technische und Makro-molekulare Chemie, RWTH Aachen
Tel.: +49 241 80264-21
E-Mail: bluemich@mc.rwth-aachen.de



Dr.-Ing. Oliver Hilgert

Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH, Duisburg

Tel.: +49 203 9993-161
E-Mail: o.hilgert@du.szmf.de



Dr. Hans-Jürgen Kocks

Salzgitter Mannesmann Line Pipe GmbH, Siegen

Tel.: +49 271 691170
E-Mail: Hans-Juergen.Kocks@smpl.eu



Dr.-Ing. Steffen Zimmermann

Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH, Duisburg

Tel.: +49 203 9993-112
E-Mail: s.zimmermann@du.szmf.de



3R INTERNATIONAL ... verbindet Märkte