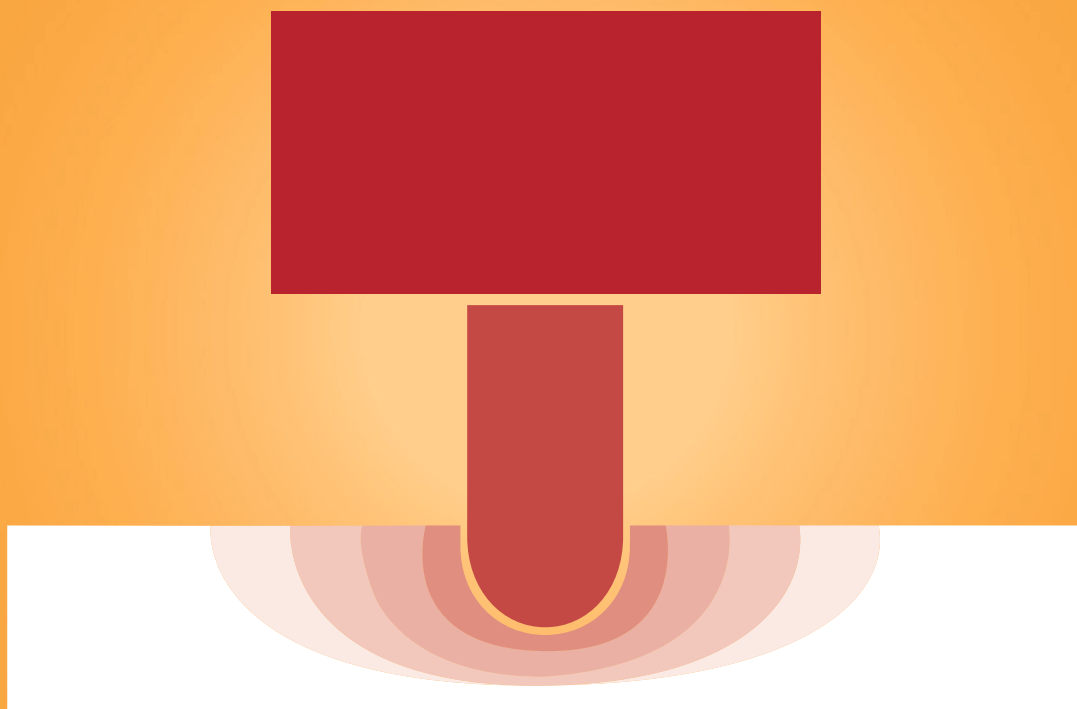
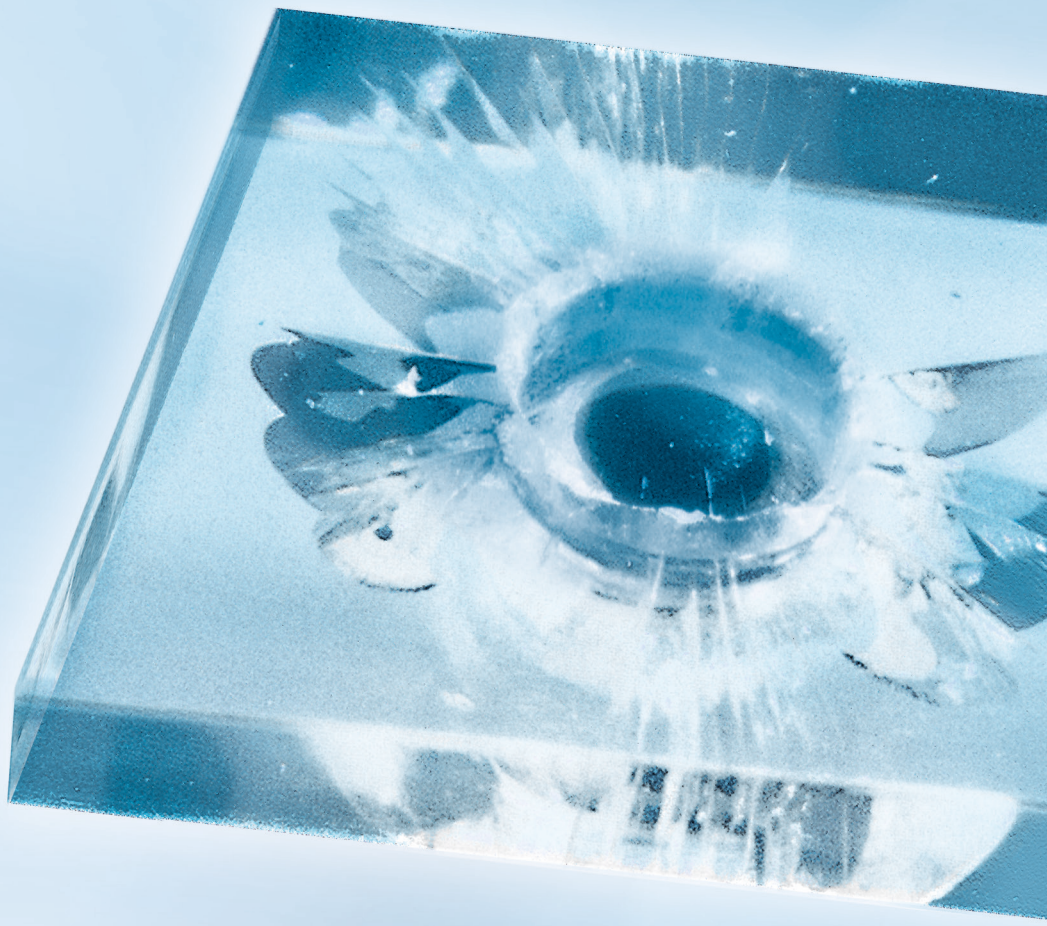


# Die Prüfung von Kunststoffen auf Spannungsrissbildung

Technische Information





- **Medienunterstützte Spannungsrissbildung** ist ein Schädigungsmechanismus, bei dem Thermoplaste, die unter Belastung einem Medienangriff ausgesetzt sind, weit unterhalb der Streckgrenze versagen.
- Dieses beschleunigte Versagen kann auf die durch das Medium hervorgerufene, lokal erhöhte Kettenbeweglichkeit zurückgeführt werden.
- Aus der Vielzahl der bekannten Spannungsrissprüfmethoden werden die in ISO genormten Verfahren Zeitstandzugversuch, Biegestreifenverfahren und Kugel- bzw. Stifteindrückverfahren beschrieben und vergleichend bewertet.

Unter Spannungsrissbildung versteht man bei Kunststoffen eine Schädigung, die sich in einer Versprödung des Bauteiles oder Probekörpers äußert. Spannungsrisse entstehen durch andauernde Belastungen mit Spannungen weit unterhalb der im quasistatischen Zugversuch ermittelten Streckgrenze. Risse entstehen aus sogenannten „Crazes“ als Vorläufern. „Crazes“ sind rissähnliche Schädigungszonen, innerhalb derer jedoch keine vollständige Werkstofftrennung wie beim Riss erfolgt, sondern eine Lastübertragung durch fibrilliertes oder homogen-verstrecktes Material zwischen den Craze-Üfern weiterhin möglich ist. Molekulare Ursache für die Craze-Bildung bzw. für Craze-Wachstum ist die viskose Entschlaufung der Polymerketten. Die zeitliche Abfolge von Spannungsrissbildung und -wachstum beinhaltet die Entschlaufung von Polymerketten, gefolgt von Hohlraumbildung, Fibrillierung des Materials zwischen den Hohlräumen und letztlich Fibrillenbruch.

### Medienunterstützte Spannungsrissbildung

Die Zeiten bis zum Auftreten von Spannungsrissen können für die meisten Thermoplaste drastisch verkürzt werden, wenn zusätzlich zu den eingangs vorausgesetzten Spannungen noch ein Medienkontakt besteht. Man spricht dann von medienunterstützter Spannungsrissbildung (ESC = environmentally assisted stress cracking). Es ist dieses Phänomen, das üblicherweise unter Spannungsrissbildung verstanden wird. Bezeichnend ist, dass die Kunststoffe im spannungsfreien Zustand gegenüber diesen, für die jeweilige Kunststoffklasse typischen Medien in vielen Fällen chemisch beständig sind. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über Kunststofftypen und typische spannungsrissauslösende Medien.

Die Beschleunigung von Spannungsrissbildung und -wachstum durch gleichzeitige Belastung und Medienkontakt erklärt man durch die beschleunigte Entschlaufung der Polymerketten. In die Grenzflächen eindiffundierendes Medium fördert die molekulare Beweglichkeit von Kettensegmenten und kann durch Quellung in oberflächennahen Randschichten vorhandene hydrostatische Spannungsanteile verstärken. Daher spielen bei der medienunterstützten Spannungsrissbildung auch die Diffusionskonstanten des Mediums im Polymer und die Wechselwirkungskräfte zwischen Molekülen des Polymers und des Mediums eine mitbestimmende Rolle.

Als weitere, sehr wichtige Einflussgröße ist der Orientierungszustand zu nennen. Spritzgegossene Thermoplastteile haben an der Oberfläche eine sogenannte Spritzhaut, in der die Polymermoleküle durch die Fließvorgänge beim Spritzgießen vorzugsweise in Fließrichtung angeordnet sind. Dadurch ist die Zahl der Polymerkettensegmente, die die ineinander verschlachten Molekülknäuel miteinander verbinden (tie molecules), in Fließrichtung größer als senkrecht dazu. Als Folge davon ist der Werkstoffwiderstand gegen Spannungsrissbildung in Fließrichtung höher als in der Querrichtung. Daher ist es kaum möglich, aufgrund der Spannungsrissbildung in unterschiedlich wirksamen Medien die in einem Bauteil vorliegenden Eigenspannungen quantitativ zu bestimmen. Dazu wäre eine Eichung notwendig, die den Orientierungszustand im Bauteil mit berücksichtigt, dann aber auch nur dafür und nicht allgemein gelten würde. Es ist jedoch möglich, verarbeitungsbedingte Unterschiede in Bauteilzuständen relativ zueinander durch Spannungsrissbildung qualitativ zu differenzieren.

Tabelle 1: **Für Testzwecke eingesetzte spannungsrisslösende Medien (Beispiele) für thermoplastische Kunststoffe**

| Kunststoff  | Spannungsrissauslösende Medien                              |
|-------------|---|
| Ultraform®  | <sup>1)</sup>   |
| Ultramid® B | 35 %ige ZnCl <sub>2</sub> -Lösung (Lötwasser)               |
| Ultramid® A | 50 %ige ZnCl <sub>2</sub> -Lösung                           |
| Ultradur®   | <sup>1)</sup>   |
| Ultrason® S | Isopropanol-Aceton 80:20<br>Isopropanol-Aceton 50:50, Xylol |
| Ultrason® E | Xylol, Toluol, Ethylacetat, Methyläthylketon                |

<sup>1)</sup> keine spannungsrissauslösenden Medien bekannt

### Genormte Prüfverfahren (ISO-Normen)

Zur Auslösung von medienunterstützten Spannungsrissen sind zweiachsige Oberflächenspannungszustände mit  $\sigma_2/\sigma_1 = \nu$  ( $\sigma_1, \sigma_2$  = Hauptspannungen;  $\nu$  = Querkontraktionszahl) besonders kritisch und sollten von Spannungsrissprüfmethoden erzeugt werden.

Prüfverfahren zur Bewertung der Spannungsrissbildung wurden in der Normenreihe ISO 22088 unter dem allgemeinen Titel: Plastics – Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) zusammengefasst. ISO 22088, bzw. die deutsche Version DIN EN ISO 22088 besteht aus folgenden Teilen

- Part 1: General guidance
- Part 2: Constant tensile load method (Ersatz für ISO 6252, Zeitstandzugversuch)
- Part 3: Bent strip method (Ersatz für ISO 4599, Biegestreifenverfahren)
- Part 4: Ball or pin impression method (Ersatz für ISO 4600, Kugel/Stifteindruckverfahren)
- Part 5: Constant tensile deformation method (neue Methode)
- Part 6: Slow strain rate method (neue Methode)

### Zeitstandzugversuch (ISO 22088-2)

Beim Zeitstandzugversuch nach ISO 22088-2 werden Probekörper in einem Medium zeitlich konstanten, aber unterschiedlichen Lasten ausgesetzt und die Zeiten bis zum Bruch in Abhängigkeit von der Belastung ermittelt. Die so erhaltenen Zeitbruchkurven geben relativ zu im Vergleichsmedium (meistens Luft) gemessenen Referenzkurven Hinweise auf die Lebensdauerverkürzung durch die Spannungsrissbildung.

Der Zeitstandzugversuch ist daher geeignet, direkt Lebensdauerausagen zu treffen. Dieses Prüfverfahren ist besonders kritisch, da wegen der vorliegenden konstanten Lasten kein Spannungsabbau durch Relaxation möglich ist. Es eignet sich daher auch zur Prüfung solcher Thermoplaste, bei denen unter zeitlich konstanter Verformung die erzeugte Spannung durch Relaxation stark abgebaut wird.

Bei der Verwendung spritzgegossener Probekörper erfolgt bei ungeschädigter Spritzhaut jedoch vor allem eine Bewertung der Oberflächeneigenschaften in Orientierungsrichtung und nicht in der schwächeren Querrichtung. Daher sollte die Prüfung an einem Schulterstab erfolgen, bei dem durch Fräsen eine Taille mit 15 mm Radius erzeugt wurde und das Medium Zugang zum wenig orientierten Material im Probeninneren hat (Abb. 1).

Der Probekörper basiert auf dem Vielzweckprobekörper nach ISO 3167.

Diese Vorgehensweise ist im Rahmen von „ISO 11403-3 Plastics Presentation and acquisition of comparable multi-point data: Part 3: Environmental influences“ u.a. als Schiedsversuch für die Fälle vorgesehen, in denen mit anderen, weniger kritischen Methoden keine Spannungsrissbildung festgestellt werden konnte. Zur Bewertung kann z.B. ein Vergleich der Restfestigkeiten bzw. Bruchdehnungen nach festgelegten Belastungszeiten erfolgen.

### Biegestreifenverfahren (ISO 22088-3)

Beim Biegestreifenverfahren nach ISO 22088-3 werden stabförmige Probekörper, z.B. der Abmessungen 80 mm x 10 mm x 4 mm, durch Biegung über Schablonen (Abb. 2) einer zeitlich konstanten Verformung ausgesetzt. Aus dem Radius  $r$  der Schablone und der Probekörperdicke  $d$  kann die sich bei der Biegung einstellende Randfaserdehnung näherungsweise nach

$$\varepsilon = \frac{d}{2r+d} \text{ bestimmt werden.}$$

Nach Lagerung im Prüfmedium wird eine kennzeichnende Eigenschaft der Probekörper als Funktion der Randfaserdehnung bestimmt und mit den Ergebnissen von gleichermaßen verformten, aber an Luft gelagerten Probekörpern verglichen. Da die Belastung bei der Prüfung in der gleichen Richtung wie die Vorbeanspruchung wirken sollte, wird meistens ein Schlagbiegeversuch durchgeführt und die Schlagzähigkeit als kennzeichnende Größe herangezogen.

Der Medienangriff erfolgt an der ungeschädigten Oberfläche der Probekörper, die zumindest bei spritzgegossenen Probekörpern durch den Orientierungszustand in Längsrichtung eine deutlich verminderte Spannungsrissanfälligkeit aufweist. Eine Prüfung in der (schwächeren) Querrichtung ist nur bei Probekörpern möglich, die quer zur Spritzrichtung aus Platten ausgearbeitet wurden.

Bei duktilen Thermoplasten, die nicht (Luftlagerung) bzw. nur schwach geschädigt werden (schwach spannungsrisssauslösende Medien), erfolgt im Schlagbiegeversuch häufig ein Durchziehen der Probekörper zwischen den Auflagern des Pendelschlagwerks. In diesen Fällen ist eine sinnvolle Bewertung der Spannungsrissbildung nicht möglich. Außerdem kommt es vor, dass eine geringe Schädigung im Schlagbiegeversuch nicht erkannt wird, in einem quasistatischen Biegeversuch jedoch eindeutig nachweisbar ist.

Das Biegestreifenverfahren eignet sich vor allem für die Prüfung wenig relaxierender Thermoplaste sowie zur Prüfung von Fertigteilen, wenn aus ihnen streifenförmige ebene Probekörper entnommen werden können.

### Kugel/Stift-Eindrückverfahren (ISO 22088-4)

Beim Kugel- bzw. Stifteindrückverfahren nach ISO 22088-4 werden in stabförmige Probekörper, z.B. der Abmessungen 80 mm x 10 mm x 4 mm, breitseitig Löcher von 3 mm Durchmesser gebohrt. In diese Löcher werden Kugeln oder Stifte mit unterschiedlichen Übermaßen eingedrückt, die dort einen zeitlich konstanten, mehrachsigen Verformungszustand erzeugen. Insbesondere bei der Verwendung von Kugeln wird diese Verformung im wenig orientierten Mittenbereich des Probekörpers aufgebracht und liefert dadurch vom Orientierungszustand weniger abhängige Informationen über die Spannungsrissanfälligkeit der Formmasse.

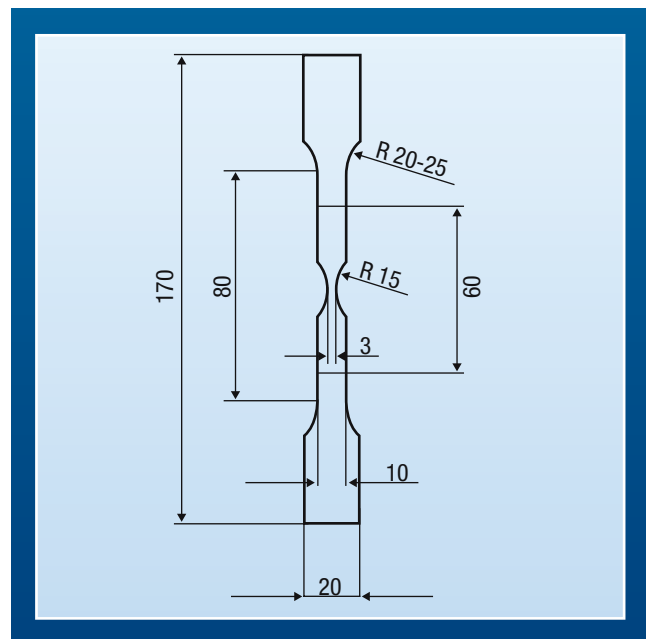


Abb. 1: Probekörper zur Ermittlung des Spannungsrissverhaltens im Zeitstandzugversuch im Rahmen von ISO 11403-3



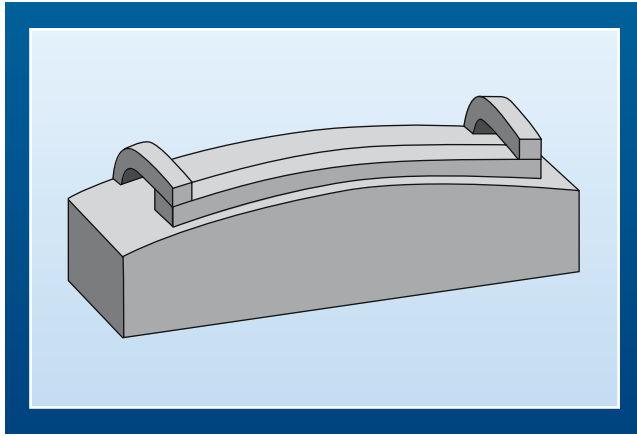


Abb. 2: Probekörpervormung beim Biegestreifenverfahren

Nach der Lagerung der Probekörper im Prüfmedium werden im Zugversuch die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung ermittelt und als Funktion des Kugel- bzw. Stiftübermaßes im Vergleich zu den Werten dargestellt, die mit der an Luft gelagerten Probekörperreihe ermittelt wurden. Die Zugfestigkeit ergibt sich durch Bezug der Maximalkraft auf den Restquerschnitt der gebohrten Probekörper. Die Bruchdehnung wird aus der Verlängerung bei Bruch, bezogen auf den Lochdurchmesser, berechnet. Es handelt sich hierbei also um fiktive Größen, nicht jedoch um wahre Spannungen oder Dehnungen.

Nach ISO 22088-4 werden diejenigen Kugel- bzw. Stiftübermaße als kritisch bezeichnet, bei denen ein Abfall der Zugfestigkeit auf 95 % bzw. der Bruchdehnung auf 80 % des Ausgangswertes bei Übermaß  $\bar{U} = 0$  festgestellt wird.

Bei der Kugel- bzw. Stifteindrückmethode ist die Sensibilität in hohem Maß vom verwendeten Probekörpertyp abhängig. Die wesentliche Einflussgröße ist das Verhältnis von Restbreite zu Lochdurchmesser.

Bei Normkleinstäben erfolgt die Schädigung fast unabhängig von der Isopropanolkonzentration schon bei kleinen Übermaßen. Die kritischen Übermaße unterscheiden sich wenig. Eine Differenzierung der Prüfmedien ist lediglich anhand der erreichten minimalen Eigenschaftswerte möglich, was aber in ISO 22088-4 nicht zur Charakterisierung vorgesehen ist.

Bei Verwendung von ISO-Stäben erfolgt der Einsatz der Schädigung, erkenntlich am Eigenschaftsabfall, abhängig von der Isopropanolkonzentration bei stark unterschiedlichen Übermaßen. Das Verfahren nach ISO 22088-4 ermöglicht somit eine ausgezeichnete Differenzierung.

Die kritischen Übermaße sind bei Normkleinstäben und bei ISO-Stäben mit 5 mm Bohrungen identisch. Durch die geometrische Ähnlichkeit werden also in beiden Probekörpertypen gleiche Belastungszustände eingestellt. Im interessanten Bereich von 35 % bis 100 % Isopropanolkonzentration differenzieren ISO-Stäbe mit 3-mm-Bohrungen wesentlich besser als Normkleinstäbe bzw. ISO-Stäbe mit 5-mm-Bohrungen.

Das Kugel- bzw. Stifteindrückverfahren eignet sich vor allem zur Anwendung bei amorphen Thermoplasten, die geringe Kriechneigung aufweisen. Bei Verwendung von Stiften wird die Belastung nicht wie bei Kugeln auf die Probekörpermitte konzentriert, sondern über die gesamte Querschnittshöhe ausgedehnt. Die Belastung ist daher im Vergleich zu Kugeln intensiver. Stifte werden mit Erfolg auch zur Prüfung von stärker relaxierenden Thermoplasten eingesetzt. Ein weiterer, praktischer Vorteil liegt darin, dass auf einen Stift mehrere Probekörper gesteckt werden können.

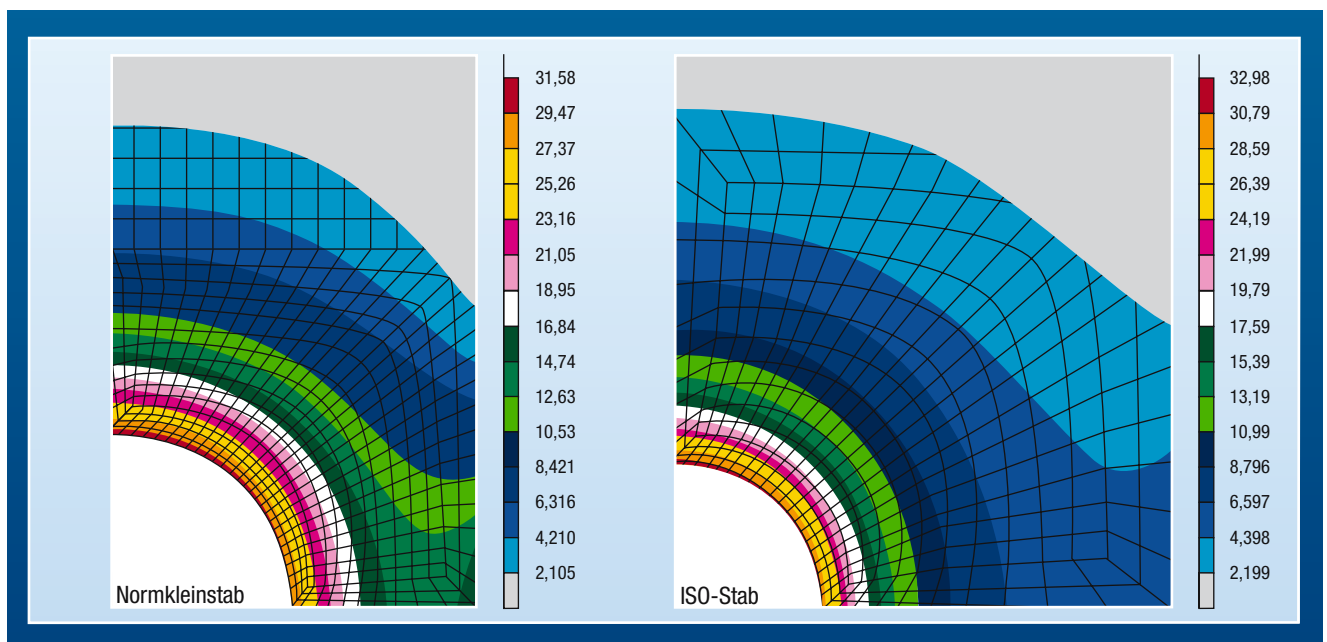


Abb. 3: Kerbspannungsverläufe in Normkleinstäben und ISO-Stäben bei gleichem Kugelübermaß; Vergleichsspannungen nach von Mises in MPa

Das Stifteindrückverfahren kann sehr einfach auch zur Spannungsrissprüfung an größeren Bauteilen mit praktisch beliebiger Geometrie und Wanddicke eingesetzt werden. Hierzu ist lediglich das Bauteil mit einer Bohrung zu versehen und anschließend in einem Medium mit einem Stift zu belasten. Da dann aber normalerweise keine Probekörper zur Verfügung stehen, wird das Ausmaß der Spannungsrissbildung optisch beurteilt.

Eine Variante des Verfahrens wird speziell für den Bereich der Gefahrgutverpackungen aus hochmolekularem, hochdichtem Polyethylen eingesetzt. Sie ist in der „Technischen Richtlinie Verpackung (TRV) 002“ bzw. im nicht rechtsverbindlichen Anhang des „RID – Ordnung für die internationale Eisenbahnbeförderung gefährlicher Güter“ als Labormethode B beschrieben. Probekörper mit den Abmessungen nach Abbildung 4 werden entweder aus Gefäßen desselben Baumusters, aus dem gleichen Stück eines extrudierten Halbzeugs oder aus Pressplatten entnommen. Die Kerbe mit dem Radius  $< 0,05$  mm wird gefräst oder mit einem Messer eingeschnitten. In die Bohrung eingedrückte Stifte mit dem konstanten Übermaß von 1 mm dienen dazu, einen (zeitlich nicht konstanten) Beanspruchungszustand im Kerbgrund zu erzeugen. Durch das große Übermaß erfolgen beim Eindrücken so große plastische Verformungen, dass eine Spannungsrissbildung wegen der Orientierung nicht an der Bohrung, sondern am Kerbgrund auftreten wird.

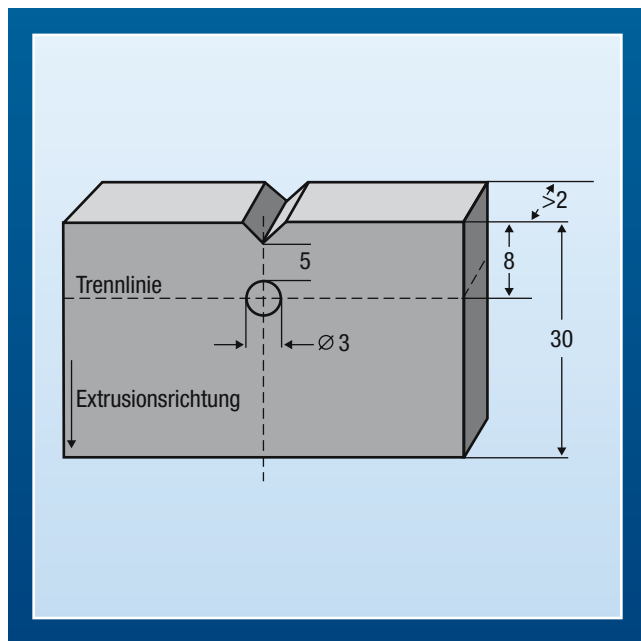


Abb. 4: Probekörperabmessungen für Labormethode B

Tabelle 2: Einflussgrößen, Aussagefähigkeit und Anwendungsgebiete von Spannungsrissprüfverfahren

|                                       | Zugversuch               | Biegeverfahren | Eindrückverfahren |
|---------------------------------------|--------------------------|----------------|-------------------|
| Differenzierung                       | gut                      | gut            | sehr gut          |
| Orientierungsabhängigkeit             | stark                    | stark          | gering            |
| Oberflächen-einfluss                  | stark                    | stark          | gering            |
| Lebensdauer-voraussage                | direkt                   | nur relativ    | nur relativ       |
| Anwendung bei Bauteil (falls möglich) | aufwendig                | aufwendig      | einfach (Stift)   |
| geeignet für                          | teilkristalline, amorphe | amorphe        | amorphe           |

Probekörperserien werden in Testmedien und in Referenzmedien (sogenannte Standardflüssigkeiten) bei erhöhter Temperatur gelagert. Zur Bewertung dient entweder die Standzeit bis zum Durchreißen der Probekörper (erfahrungsgemäß vom Kerbgrund zum Stift) oder die Restzugfestigkeit nach unterschiedlich langen Lagerzeiten. Dazu werden die nach Auftrennen entlang der Trennlinie (Abb. 4) entstehenden doppelgekerbten Restprobekörper in einem Zugversuch geprüft.

#### Vergleich der Prüfmethoden

Während der Zeitstandzugversuch als kritischer Test unter konstanter Last sich direkt zur Abschätzung von Lebensdaueraussagen eignet, zeichnet sich das Kugeleindrückverfahren am ISO-Stab 80 mm x 10 mm x 4 mm mit 3-mm-Bohrung durch eine ausgezeichnete Differenzierungsfähigkeit, kurze Prüfzeiten und einfache Versuchsdurchführung aus. In Tabelle 2 sind die verfahrenstypischen Merkmale und Eignungen zusammengefasst.

Die Methoden in Teil 5 (konstante Verformung) und Teil 6 (langsamer Zugversuch) sind neue Methoden, über die international noch wenig Erfahrungen vorliegen. Bei Verwendung spritzgegossener Proben mit ungeschädigter Oberflächen gilt bezüglich des Orientierungseinflusses das für den Zeitstandzugversuch Gesagte.

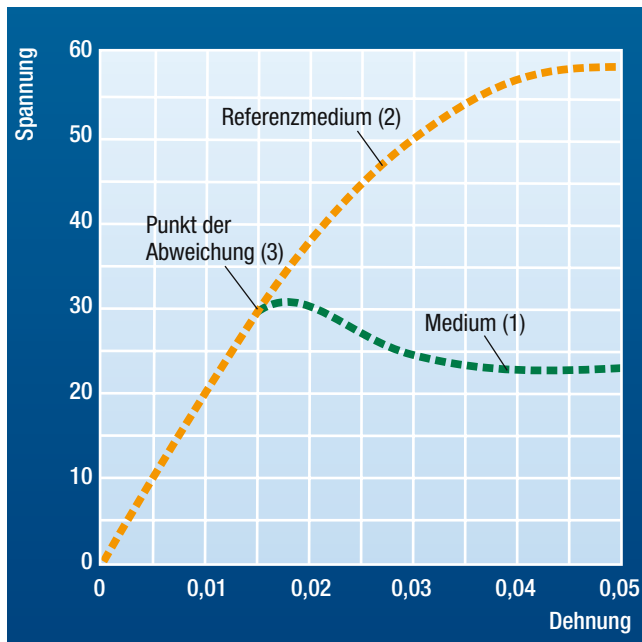


Abb. 5: Auswertung nach ISO 22088-6

Teil 5 verwendet eine Spannungsrelaxationsanordnung. Probekörper werden konstanter Verformung unterworfen. Die an Luft und im Medium gemessenen Relaxationskurven (Zugspannung als Funktion der Zeit, bis 200 h) werden für verschiedene Dehnungen miteinander verglichen. Unterhalb einer bestimmten Dehnung sind die Relaxationskurven von der Dehnung unabhängig. Die bei dieser Dehnung anfänglich wirkende Spannung wird als kritische Spannung bezeichnet. Sie muss für den zu prüfenden Werkstoff sowohl in Luft als auch im Medium ermittelt werden. Unterschiede in der kritischen Spannung bzw. den Relaxationskurven werden als Hinweis auf Spannungsrissebildung interpretiert.

Teil 6 verwendet quasistatische Zugversuche mit extrem kleinen Dehnraten. Das Auftreten von Spannungsrisse zeigt sich in der Abweichung der Spannungs-Dehnungskurve im Medium (1) von der im Referenzmedium (2). Aus den Koordinaten des Punktes, bei dem die Abweichung beginnt (3), kann eine kritische Spannung bzw. eine kritische Dehnung abgeleitet werden (siehe Abb. 5).

Bei Verwendung halbskaliger Probekörper (ISO 527-2, 1BA) und Dehnraten von  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  liegt die Traversengeschwindigkeit der Zugprüfmaschine bei  $0,5 \text{ } \mu\text{m/s}$ .

Bei weiteren anwendungstechnischen Fragen wenden Sie sich bitte an unseren Vertrieb.

## Ausgewählte Produktliteratur:

- Ultramid® – Hauptbroschüre
- Ultramid® – Sortimentsübersicht
- Ultradur® – Hauptbroschüre
- Ultradur® – Sortimentsübersicht
- Ultraform® – Hauptbroschüre
- Ultraform® – Sortimentsübersicht
- Ultrason® – Hauptbroschüre
- Ultrason® – Sortimentsübersicht
- Ultramid®, Ultradur® und Ultraform® – Verhalten gegenüber Chemikalien
- Ultrason® – Verhalten gegenüber Chemikalien

### Zur Beachtung

Die Angaben in dieser Druckschrift basieren auf unseren derzeitigen Kenntnissen und Erfahrungen. Sie befreien den Verarbeiter wegen der Fülle möglicher Einflüsse bei Verarbeitung und Anwendung unseres Produktes nicht von eigenen Prüfungen und Versuchen. Eine Garantie bestimmter Eigenschaften oder die Eignung des Produktes für einen konkreten Einsatzzweck kann aus unseren Angaben nicht abgeleitet werden. Alle hierin vorliegenden Beschreibungen, Zeichnungen, Fotografien, Daten, Verhältnisse, Gewichte u. Ä. können sich ohne Vorankündigung ändern und stellen nicht die vertraglich vereinbarte Beschaffenheit des Produktes dar. Etwaige Schutzrechte sowie bestehende Gesetze und Bestimmungen sind vom Empfänger unseres Produktes in eigener Verantwortung zu beachten. (Mai 2014)

### Besuchen Sie auch unsere Internetseiten:

[www.plasticsportal.com](http://www.plasticsportal.com) (Welt)

[www.plasticsportal.eu](http://www.plasticsportal.eu) (Europa)

### Die einzelnen Produktauftritte finden Sie unter:

[www.plasticsportal.eu/Produktname](http://www.plasticsportal.eu/Produktname)

z.B. [www.plasticsportal.eu/ultrason](http://www.plasticsportal.eu/ultrason)

### Broschürenanforderung:

PM/K, F204

Fax: +49 621 60-49497

### Bei technischen Fragen zu den Produkten

wenden Sie sich bitte an den Ultra-Infopoint:

