

M. Ifwarson und P. Eriksson, Nyköping/Schweden

Zwölf Jahre Erfahrung bei der Untersuchung von vernetztem PE

Seit 1973 werden Heißwasserrohre aus vernetztem Polyethylen geprüft. Dabei ergab sich, daß die sicherste Methode zur Lebensdauervorhersage die Untersuchung des Zeitstanddruckverhaltens bei erhöhten Temperaturen unter Berücksichtigung der Umgebungseinflüsse ist. Sogenannte Kurzprüfungen wie z. B. thermoanalytische Untersuchungen sind nur begrenzt geeignet. Für das beste untersuchte Produkt kann eine Lebensdauer von 50 Jahren bei ständiger Temperaturbelastung von 85 bis 90°C erwartet werden.

1 Experimentelles

Kunststoffrohre werden zunehmend für die Heißwasserversorgung eingesetzt. Auch für die Fußbodenheizung haben sich Kunststoff-Rohrsysteme bewährt, und neue Anwendungsgebiete eröffnen sich für den Bereich der Fernheizung. Die Anforderungen an Heißwassersysteme sind jedoch hoch, für die meisten Anwendungen wird eine Lebensdauer von 50 Jahren gefordert.

Seit 1973 werden bei der Firma Studsvik Energitechnik AB entsprechende Prüfmethode entwickelt [1]. An insgesamt etwa 3700 Rohren sind bei Temperaturen zwischen 25 und 120°C Druckversuche durchgeführt worden, von Anfang an auch unter Einbeziehung von Rohren aus vernetztem Polyethylen (2200 Rohrprüfungen). Die längste Beanspruchungszeit für vernetzte Rohre beträgt inzwischen elf Jahre. Die an Warmwasserrohren ausgeführten Arbeiten haben zu skandinavischen Typenerprobungsregeln für sanitäres Warmwasser geführt. Ähnliche Vorschläge für sekundäre Fernwärmanwendungen sind in Vorbereitung. Ergebnisse für peroxidisch vernetztes Material s. Bild 1. Im folgenden werden Vorteile und Grenzen der angewendeten Prüfmethode (Langzeitprüfung, Medieneinfluß und Thermoanalyse) diskutiert.

1.1 Untersuchte Produkte

Alle untersuchten Rohre wurden aus handelsüblichen Rohstoffen hergestellt. Variiert wurden Vernetzungsgrad (Azo-, Peroxid- und Silanvernetzung) sowie das Stabilisatorsystem.

Tabelle 1. Einzelheiten der untersuchten Produkte

Vernetzungsart	Codierung	Produkt	Stabilisierung	Vernetzungsgrad
Azoverbindungen	PexA-1	A(A)	1(A)	58%
	PexA-2	B(A)	2(A) bis 4(A)	42 bis 69%
	PexA-3	C(A)	5(A)	34 bis 75%
Peroxid	PexP-1	A(P)	1(P) bis 4(P)	65 bis 92%
	PexP-2	B(P)	5(P)	95%
	PexP-3	C(P)	6(P)	81%
Silan	PexS-1	A(S)	1(S) und 2(S)	45 bis 70%

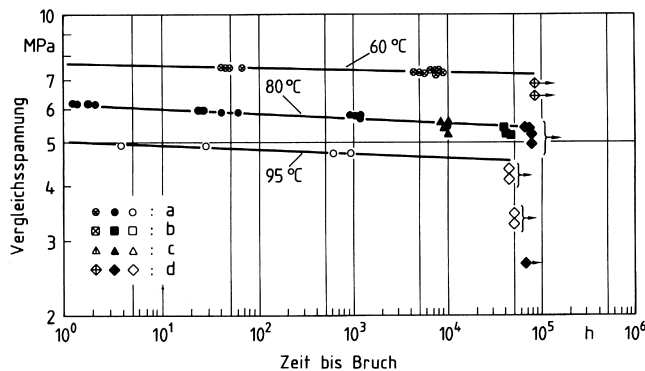


Bild 1. Zeitstandinnendruckversuche an peroxidisch vernetzten Polyethylenrohren des Typs PexP-1 bei 95, 80 und 60°C mit Wasser als Außenmedium; Prüfmaterial bei 95°C: PexP-1 (2P) mit einem Vernetzungsgrad von 85%, Prüfmaterial bei 80 und 60°C: PexP-1 (1P) mit einem Vernetzungsgrad von 85%

a: Zählbruch, b: Sprödbruch, c: Mischbruch, d: in Prüfung

Außerdem wurde der Einfluß definierter, absichtlicher Defekte untersucht. Die Außendurchmesser der Rohre betragen im allgemeinen 20 bis 32 mm, in einigen Fällen auch bis 110 mm. In Tabelle 1 sind Einzelheiten zu den untersuchten Produkten aufgeführt.

1.2 Prüfprogramm

Bei allen Versuchen wurde als Innenmedium Wasser verwendet. Außenmedien waren Wasser, Luft und Netzmittel. Der Innendruckversuch entspricht den Normen ISO 1167/1973 und alternativ ASTM D 2837. Die meisten Druckversuche wurden in Wasserbädern und Wärmekammern durchgeführt. Um ein Verstopfen des Innendruckübertragungssystems zu verhindern, wurde deionisiertes Wasser verwendet.

2 Ergebnisse

Der Versagensprozeß beim Zeitstandinnendruckversuch setzt sich, stark schematisiert, aus drei Bereichen I, II und III zusammen (Bild 2). Im Bereich I überwiegt der mechanische und im Bereich III der chemische Einfluß auf das Versagensgeschehen. Bei Produkten wie vernetztem und unvernetztem Polyethylen, Polybuten sowie Polypropylen tritt ein Bereich III auf. In einigen Fällen ist ein solcher Bereich jedoch nur schwer zu identifizieren. So hat Polypropylen z. B. einen ausgeprägten Bereich II, allerdings bei so niedrigen Spannungsbereichen, daß ein Bereich III nicht in Erscheinung tritt. Wenn der Versuch jedoch bei

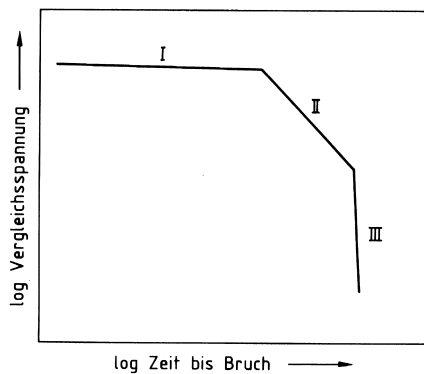


Bild 2. Schematische Darstellung der Bruchkurve des Zeitstandinnendruckversuchs für Heißwasserrohre bei erhöhten Temperaturen; Bereich I: mechanischer Bruchvorgang (Zähbrüche), Bereich II: mechanisch-chemischer Bruchvorgang (Mischbrüche und Sprödbrüche), Bereich III: chemisch ausgelöste Bruchvorgänge (Sprödbrüche)

niedrigen Spannungen begonnen wird, weist auch Polypropylen einen Bereich III auf. Die Existenz des Bereiches III hängt wesentlich vom äußeren Prüfmedium bei Temperaturen zwischen 70 und 110°C ab. Um bei diesen Temperaturen einen Bereich III identifizieren zu können, muß der Innendruckversuch sowohl mit Wasser als auch mit Luft als äußerem Medium durchgeführt werden. Der Einfluß von Vernetzungsgrad und Stabilisierungssystem vernetzter Polyethylene auf die Bereiche II und III wird im folgenden näher erläutert.

2.1 Einfluß des Vernetzungsgrades

Ganz allgemein gilt für vernetztes Polyethylen, daß ein höherer Vernetzungsgrad folgende Wirkungen hat:

- Verschiebung des Bereiches II zu längeren Zeiten,
- erhöhter Widerstand gegen Sprödbbruch,
- erhöhter Widerstand gegen Spannungsrißbildung,
- erhöhter Widerstand gegen den Einfluß von Fehlstellen wie Kratzern und Lunkern und anderen unbeabsichtigten Fehlern, die im Rohr bei der Verarbeitung entstehen können.

Ein extrem hoher Vernetzungsgrad kann das Stabilisierungssystem beeinflussen und den Bereich III nach kürzeren Zeiten hin verschieben.

Es gibt also einen optimalen Vernetzungsgrad, der allgemein abhängig ist

- vom Vernetzungsverfahren,
- vom Rohstoff und den Zusätzen,
- vom Prüfmedium (Wasser oder Luft).

Bild 3 veranschaulicht, wie die Lage der einzelnen Bereiche und die Steigung der Versagenskurve im Bereich II vom Vernetzungsgrad beeinflusst werden. Allgemein läßt sich herleiten, daß bei Vernetzungsgraden von 60 bis 70% eine signifikante Beziehung zwischen dem (zeitlichen) Erscheinen des Bereiches II und dem Vernetzungsgrad besteht. Bei höherem Vernetzungsgrad (> 75 bis 80%) geht der Bereich II in den Bereich III über. Auch die entsprechende Abhängigkeit vom Vernetzungsprozeß und der Art des Rohstoffs konnte nachgewiesen werden (Bild 4).

Der Einfluß des Vernetzungsgrades auf das Entstehen von Sprödbrüchen ist ähnlich wie der Einfluß auf die Entwicklung des Bereiches II. Das heißt, daß die Zeit bis zum Auftreten des ersten Sprödbruchs mit steigendem Vernetzungsgrad zunimmt. Das Auftreten von Sprödbrüchen wird auch durch die Oberflächenspannung reduzierende Medien beschleunigt. Gleiches gilt auch für das Auftreten des Bereiches II [2]. Die bereits erwähnte Erhöhung des Spannungsrißwiderstands beim Erhöhen des Vernetzungsgrads wird untermauert durch die Tatsache, daß verschiedene vernetzte Polyethylene bei

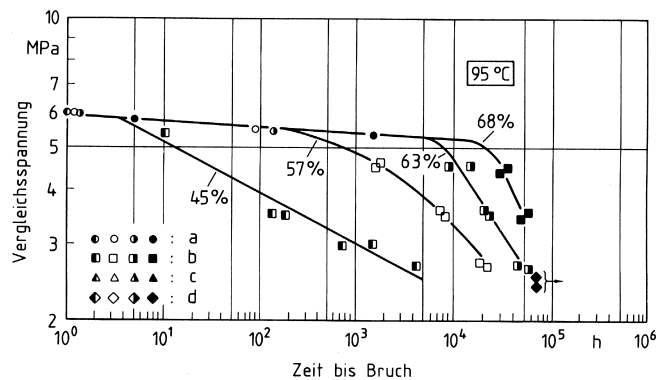


Bild 3. Zeitstandinnendruckversuche von Silan-vernetzten Polyethylenrohren des Typs PexS-1 mit verschiedenen Vernetzungsgraden bei 95°C mit Wasser als Außenmedium, alle Rohre sind aus dem gleichen Ausgangsmaterial gefertigt und gleich stabilisiert a bis d: vgl. Bild 1

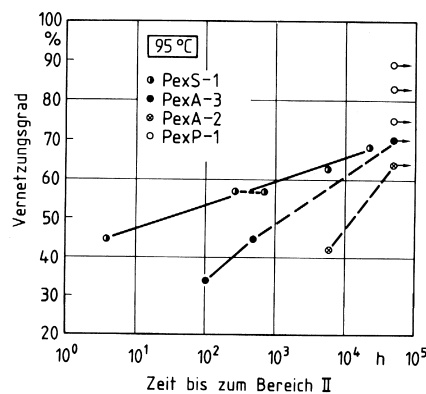


Bild 4. Einfluß des Vernetzungsgrades auf die Zeit bis zu Erreichen des Bereiches II bei der Innendruckprüfung in Wasser von 95°C für Silan-vernetzte Polyethylenrohre (PexS-1), Azo-vernetzte Polyethylenrohre (PexA-2, PexA-3) und peroxidisch vernetzte Polyethylenrohre (PexP-1)

Vergleichsspannungen von ca. 3,5 MPa bei 95°C mehr als 31000 h (> 3½ Jahre) in oberflächenspannungsreduzierten Medien ohne Bruch überstanden. Vernetztes Polyethylen weist eine sehr hohe Zähigkeit auf. Zum Beispiel wird die Kerbempfindlichkeit durch Vernetzung vermindert. Bei Rohren mit absichtlich gekerbten Oberflächen (Kerbtiefe mehr als 20% der Wanddicke) wurde das Langzeitverhalten nicht beeinflusst. In Rohren mit absichtlich in den Rohrwänden eingebrachten Luftblasen (Blasendurchmesser ca 50% der Rohrwand) ist die Zeitstandfestigkeit nur geringfügig beeinflusst.

Als Faustregel ergab sich aus den Untersuchungen zum Einfluß des Vernetzungsgrads, daß zwar kein Optimalwert angegeben werden kann, aber der Vernetzungsgrad nicht kleiner als 60 bis 70% sein sollte.

2.2 Einfluß des Stabilisierungssystems

So wie der Vernetzungsgrad den Bereich II beeinflusst, so beeinflusst das Stabilisierungssystem den Bereich III. Es wurden Rohre mit üblichen Verarbeitungsstabilisatoren und Rohre mit ‚Zusatzstabilisierung‘ untersucht und ihre Lebensdauer verglichen. Mit Zusatzstabilisierung wurde bei 110°C eine Verlängerung der Lebensdauer um den Faktor 15 und bei 95°C um mehr als den Faktor 5 erzielt. Die Entwicklung neuer Stabilisierungssysteme hat entscheidend zu diesen beachtlichen Verbesserungen beigetragen.

3 Extrapolation der Lebensdauer vernetzter Polyethylene

Die Lebensdauer von Kunststoffrohren für Heißwassereinsatz hängt von einer großen Zahl von Einflußgrößen ab; die

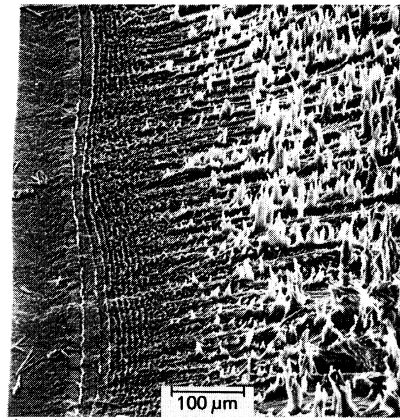


Bild 5 (links). Bruchfläche eines Rohrs aus PexP-1, das nach 2928 h bei einer Nennspannung von 1,7 MPa und 115 °C (in Luft) versagt; im Bereich der Innenwand (links) gibt es eine Oberflächenschicht, in der der Bruch eingeleitet wurde; die Rohraußenwand ist am rechten Bildrand zu erkennen

Bild 6 (rechts). Ausschnitt aus Bild 5, die innere Oberflächenschicht (gekennzeichnet durch den Pfeil) ist völlig frei von „Fasern“ und etwa 60 µm dick, zum äußeren Rohrwandbereich hin vergrößern sich die faserähnlichen Bruchfiguren

wichtig sind, Temperatur, Druck sowie äußere und innere Umgebungseinflüsse (Wasser, Luft, Chemikalien). Daneben muß der Einfluß weiterer Faktoren beachtet werden, wie Material der Fittings (chemischer Einfluß), Druckschwankungen, Temperaturschwankungen, Fehlstellen und Kratzer, Biegebeanspruchungen.

Bei der Entwicklung einer Extrapolationsmethode zur Bestimmung der Lebensdauer von Rohren muß berücksichtigt werden, daß Anwendungstemperaturbereich und Kristallit-schmelzpunkt der für Heißwasserrohre verwendeten Werkstoffe oft nur 30 bis 60 °C auseinanderliegen. Die Möglichkeit zur Temperaturextrapolierung ist daher begrenzt. Einige der vorhandenen Materialien weisen schon bei Temperaturen über 80 bis 90 °C ein partielles Schmelzen auf. Die am meisten angewendeten Methoden sind:

- thermische Methoden (DTA, Ofenalterung),
- Druckprüfung bei erhöhten Temperaturen,
- mechanische, chemische und fraktographische Nachuntersuchungen.

Diese Methoden werden am Beispiel vernetzten Polyethylens erläutert, aber sie können auch auf andere Heißwasserrohre angewendet werden, unabhängig vom Kunststoff, aus dem die Rohre hergestellt sind.

3.1 Thermoanalyse

Eine Möglichkeit zur Vorhersage der Lebensdauer von Heißwasserrohren aus Kunststoffen ist die Bestimmung der relativen Induktionszeit durch DTA oder durch Ofenalterung [3]. In einigen Fällen wird auch die Oxidationstemperatur mittels DSC bestimmt. Viele im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen ergaben allerdings z. T. völlig irreführende Ergebnisse, die mit dem mechanischen Langzeitverhalten in direktem Widerspruch standen. Die thermischen Analysemethoden haben also in einigen Fällen ihre Grenzen. Man sollte daher bei der Aufstellung von Spezifikationen unter Zugrundelegung z. B. bestimmter Forderungen an die Induktionszeit bei gegebener DTA-Temperatur als Kriterium für die Lebensdauer des Materials sehr kritisch sein. Für die qualitative Produktionskontrolle ist jedoch die thermische Analyse ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Kontrolle der zugeführten Stabilisatormenge.

3.2 Mechanische, thermoanalytische und fraktographische Nachuntersuchungen

An beanspruchten, vernetzten Polyethylenen und anderen Kunststoff-Rohrwerkstoffen wurden ausgedehnte Untersuchungen des Zugfestigkeitsverhaltens durchgeführt. Es ergab sich, daß diese Methodik nicht als schnelle Prüfmethode zur Charakterisierung des mechanischen Verhaltens von Heißwasserrohren aus Kunststoff herangezogen werden kann.

Die an druckgeprüften Rohren vorgenommenen zahlreichen DTA-Untersuchungen am ganzen Rohrquerschnitt zeigten die Schwierigkeiten, die sich ergeben, wenn man Korrelationen zwischen DTA-Werten und dem Verhalten beim Innendruckversuch herleiten will. Durch chemische Analysen von Proben, die aus verschiedenen Wandquerschnitten entnommen werden, könnte es möglich sein, die Lebensdauer abzuschätzen und in den Bereich III zu extrapolieren.

Eine ausführliche Fraktographie mittels Rasterelektronenmikroskopie eröffnet vielleicht eine weitere Möglichkeit, den Beginn von Bereich III abzuschätzen, und zwar von bereits druckbeanspruchten Proben, die diesen Bereich noch nicht erreicht haben. Brüche beginnen im Zeitbereich III häufig an einer Oberflächenzone, die keine „faserige“ Struktur an der Innenseite aufweist. Diese inneren Oberflächenschichten sind für die Lebensdauer entscheidend, da fast alle Brüche im Zeitbereich III von der Innenseite ausgehen. Eine solche Bruchfläche zeigt Bild 5. Das Rohr wurde 2928 h druckbeansprucht. Die Oberfläche ohne „faserige“ Struktur befindet sich nahe der Innenseite (links im Bild). Bild 6 zeigt die Verhältnisse in stärkerer Vergrößerung noch etwas anschaulicher.

3.3 Innendruckprüfung bei erhöhter Temperatur

Die Innendruckprüfung bei erhöhter Temperatur ist bis heute die beste Methode zur Abschätzung der Lebensdauer von Kunststoffrohren. Bei Anwendung dieser Methode können nahezu alle Variablen berücksichtigt werden, welche die Lebensdauer beeinflussen. Die einzige Möglichkeit, die Prüfzeit bis zum Erreichen des Bereiches III abzukürzen, ist die Temperaturerhöhung. Kürzlich durchgeführte Innendruckversuche an azo- und peroxidvernetzten Rohren ergaben Lebensdauern von mehr als 3,4 Jahren bei Einsatztemperaturen von 110 °C. Daher ist es notwendig, zur Verkürzung der Testzeiten im Temperaturbereich oberhalb von 110 °C zu arbeiten. In Bild 9 sind die Arrhenius-Diagramme für die beiden Produkttypen PexP-1 und PexP-3 dargestellt, die aus den entsprechenden Zeitbruchkurven hergeleitet wurden (Bild 7 und 8). Die Diagramme in Bild 9 zeigen die Zeit bis zum Auftreten des Steilabfalls (Beginn des Bereiches III) bei verschiedenen Temperaturen. Das geringer stabilisierte Produkt (PexP-1) wird eine Lebensdauer von 50 Jahren bei 65 °C erreichen, während das höher stabilisierte Produkt (PexP-3) die gleiche Lebensdauer bei einer Temperatur von 85 °C erreicht. Bei diesem Produkt sind die Versuche bei 110 °C noch nicht abgeschlossen, eine Lebensdauer von 50 Jahren bei 90 °C ist also wahrscheinlich.

Diese Lebensdauer-Extrapolationen gelten für ständige Temperaturbeanspruchung und das Außenmedium Luft. Bei Fußbodenheizungen ist die Mitteltemperatur beträchtlich

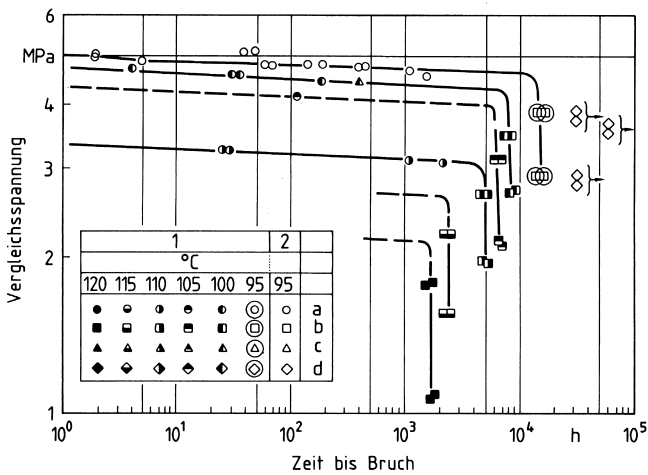


Bild 7. Zeitstandinnendruckversuch von peroxidisch vernetzten Polyethylenrohren des Typs PexP-1 (Vernetzungsgrad 81%) im Temperaturbereich von 95 bis 120 °C

a: Zähbruch, b: Sprödbruch, c: Mischbruch, d: noch in Prüfung, 1: Außenmedium Luft, 2: Außenmedium Wasser

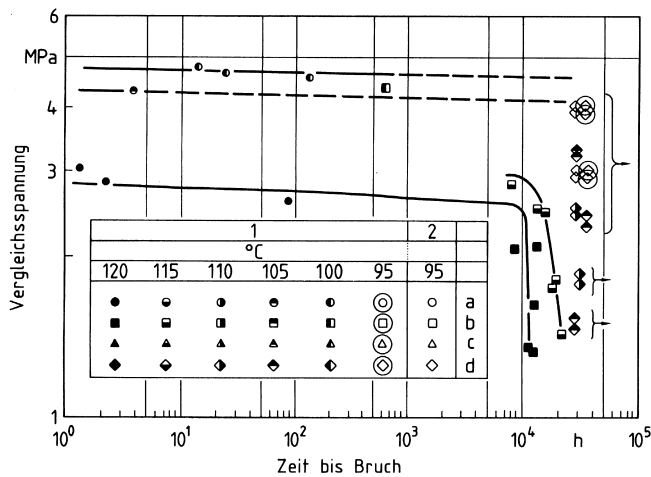


Bild 8. Zeitstandinnendruckversuch von peroxidisch vernetzten Polyethylenrohren des Typs PexP-3 (Vernetzungsgrad 81%) im Temperaturbereich von 95 bis 120 °C (Einzelheiten wie Bild 7)

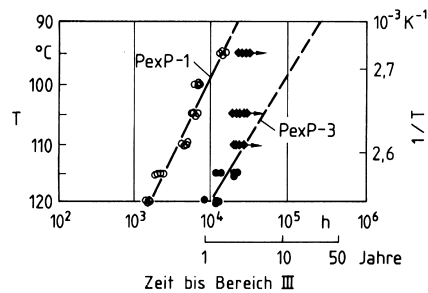


Bild 9. Arrhenius-Diagramme für peroxidisch vernetzte Polyethylenrohre der Typen PexP-1 und PexP-3; gezeigt ist die Zeit bis zum Erreichen des Bereichs III bei verschiedenen Temperaturen

niedriger als 65 °C und in Heißwasserhausversorgungen beträchtlich niedriger als 80 bis 90 °C. Erwähnt sei noch, daß hinsichtlich des Auftretens des Steilabfalls (Bereich III) Luft als Außenmedium kritischer ist als Wasser. Das gilt für Temperaturen bis herab zu 95 °C. Es gilt auch für andere Polyolefine wie Polybuten und Polyethylen, für einige Polyethylentypen z. B. bis zu Temperaturen von 80 °C und möglicherweise auch 70 °C. In Bezug auf die Entstehung des Bereichs II kann jedoch in einigen Fällen auch Wasser ein kritischeres Umgebungsmedium sein als Luft.

Aus den erhaltenen Untersuchungsergebnissen folgt, daß bei der Bewertung des Langzeitverhaltens von Heißwasserrohren bei Temperaturen unter 100 °C sowohl Wasser (Bereich II) als auch Luft (Bereich III) als Außenmedium verwendet werden müssen. Bei Prüftemperaturen über 100 °C sollte nur Luft verwendet werden. Frühere Untersuchungen, die diese Bedingungen nicht erfüllten, sind daher für die Beurteilung von Heißwasserrohren nur von begrenztem Wert.

Anhand der Arrhenius-Diagramme ist es möglich, für jedes Temperaturintervall sogenannte Beschleunigungsfaktoren anzugeben. Im Temperaturbereich von 100 bis 110 °C hat dieser Faktor die Größenordnung von 2,4 bis 3 pro 10 K und im Bereich 70 bis 80 °C etwa 2,9 bis 3,6 pro 10 K. Das heißt, daß bei einer Lebensdauer eines bestimmten Materials von 10000 h bei 110 °C die Lebensdauer bei 100 °C 24000 h bis 30000 h beträgt. Für Materialien, bei denen die Praxisanwendung schon durch das Auftreten des Bereichs II begrenzt wird, gelten andere Beschleunigungsfaktoren. Bis zu welchem unteren Temperaturbereich das Arrheniusgesetz seine Gültigkeit bewahrt, ist nur schwer feststellbar. Wollte man für vernetztes Polyethylen die Zeit für den Übergang zum Bereich III in Luft bei 80 °C bestimmen, so würde das ca. 8 bis 100 Jahre dauern. Aufgrund des heutigen Wissens darf man jedoch annehmen, daß der Zusammenhang auch für Temperaturen unterhalb 95 °C gilt. Was andere Warmwasserrohre betrifft, sollen keine größere Beschleunigungsfaktoren für Bereich III als die hier angegebenen verwendet werden. Diese Empfehlung gilt solange, bis bessere Testresultate für dieses Material vorliegen.

4 Zusammenfassende Bewertung

Die besten heute anwendbaren Methoden für die Beurteilung des Langzeitverhaltens von Heißwasserrohren aus Kunststoff beruhen auf Innendruckversuchen bei erhöhter Temperatur. Dabei müssen die Einflüsse der Umgebung (Wasser, Luft, Chemikalien), die Werkstoffe in den Rohrverbindungen sowie Kerben und Biegungen berücksichtigt werden. Die Temperatur ist für Heißwasserrohre der kritische Faktor. Die Anforderungen sollten sich daher differenziert an einer Skala orientieren, die von der Fußbodenheizung über Fernwärmeversorgung, Heißwasser-Hausversorgung bis zur industriellen Anwendung im Temperaturbereich zwischen 90 und 110 °C reicht. Es kann erwartet werden, daß die besten Typen der in dieser Untersuchung geprüften vernetzten Polyethylene eine Lebensdauer von 50 Jahren bei ständiger Temperatureinwirkung von 85 bis 90 °C erreichen.

Die Autoren dieses Beitrags

P. G. Eriksson, geb. 1955, studierte am Royal Institute of Technology in Stockholm/Schweden. Seit 1979 ist er bei der Studsvik Energitechnik AB in der Abteilung Industrielle Technologie tätig und befaßt sich mit Forschungs- und Entwicklungsprojekten zum Langzeitverhalten von Polymeren.

M. O. Ifwarson, geb. 1953, studierte am Lund Institute of Technology in Schweden. Er trat 1978 in die Abteilung Industrielle Technologie der Firma Studsvik ein, wo er sich ebenfalls mit Forschungs- und Entwicklungsaufgaben zum Langzeitverhalten von Polymeren befaßt.

Literatur

- 1 Roseen, R.; Bergman, J.: *Plastics Pipes IV* (1979) S. 39.
- 2 Diedrich, G.; Kempe, B.; Graf, K.: *Kunststoffe* 69 (1979) S. 470/476.
- 3 Kramer, E.; Koppelman, J.: *Kunststoffe* 73 (1983) S. 714/716.