

KfK 4969
Dezember 1991

Bruchverhalten von Polymeren bei kryogenen Temperaturen

T. Saatkamp
Institut für Materialforschung

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe

Institut für Materialforschung

KfK 4969

BRUCHVERHALTEN VON POLYMEREN BEI KRYOGENEN TEMPERATUREN

Thomas Saatkamp

Dissertation genehmigt von der Fakultät

für Maschinenbau der Universität Karlsruhe

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Das Rißausbreitungsverhalten in Polymeren bei kryogenen Temperaturen wird durch die physikalischen Prozesse an der Rißspitze bestimmt. In der Arbeit wird gezeigt, daß das Auftreten von stabilem oder instabilem Rißwachstum nicht durch den experimentellen Aufbau, sondern durch die Polymereigenschaften bestimmt wird. Die Plastifizierungsprozesse an der Rißspitze sind sowohl temperatur- als auch zeitabhängig. Die kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} wurde für drei unterschiedliche Polymere, teilkristallines HDPE, amorphes PS und amorphes PC, in Abhängigkeit von verschiedenen Rißöffnungsgeschwindigkeiten $\dot{\delta}$ bei 4.2 K und 77 K gemessen.

Bei instabilem Rißwachstum kann bei den meisten Polymeren ein Rißstopverhalten (stick-slip-behavior) beobachtet werden, welches durch eine adiabatische Erwärmung und Plastifizierung an der Rißspitze hervorgerufen wird. Die kleine spezifische Wärme und Wärmeleitfähigkeit von Polymeren bei kryogenen Temperaturen führen selbst bei kleinen Beträgen von inelastischen Deformationsenergien zu beachtlichen Temperaturerhöhungen. Unter bestimmten Bedingungen ist die Temperaturerhöhung ausreichend, um das Dispersionsgebiet des zweiten Glasüberganges zu erreichen, welches zu einer verstärkten Plastifizierung führt. Bei solchen Vorgängen steigt die Bruchenergie R , und damit auch die kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} , stark an.

Summary

FRACTURE BEHAVIOR OF POLYMERS AT LOW TEMPERATURES

The crack propagation behavior of polymers at cryogenic temperatures is determined by the physical processes taking place at the crack tip. It is demonstrated in this paper that stable or unstable crack growth does not depend on the experimental setup, but on the properties of the polymers. The plastification processes at the crack tip are both temperature and time dependent. The critical energy release rate G_{IC} was measured for three polymers, namely semi-crystalline HDPE, amorphous PS and amorphous PC, as a function of the crack opening velocity $\dot{\delta}$ at 4.2 and 77 K, respectively.

During unstable crack growth, a crack arrest behavior (stick-slip behavior) caused by adiabatic heating and plastification at the crack tip can be observed in most of the polymers. The little specific heat and thermal conductivity of polymers at cryogenic temperatures lead to considerable temperature increases even at small inelastic deformation energies. Under certain conditions, the increase in temperature is sufficient to attain the dispersion range of the second glass transition, as a result of which plastification is intensified. During these processes, the fracture energy R and, hence, the critical energy release rate G_{IC} are increased considerably.

Inhaltsverzeichnis

0) Einleitung	1
1) Linear Elastische Bruchmechanik (LEBM)	3
1.1) Der Spannungsintensitätsfaktor	3
1.2) Rißmodelle und Plastifizierungsprozesse	6
1.3) Das Energiekonzept der Bruchmechanik	11
2) Die Materialien und ihre kryogenen Eigenschaften	15
2.1) Die Materialien	15
2.2) Thermische Eigenschaften bei kryogenen Temperaturen	15
2.3) Theorie der Ratenprozesse	18
2.4) Plastifizierungsprozesse in Polymeren	24
2.5) Adiabatische Temperaturerhöhung	29
3) Experiment	35
3.1) Der apparative Aufbau	35
3.2) Der Probenkörper	37
3.3) Experimentelle Meßmethoden	41
3.4) Die Instabilität und der Rißstopp	47
3.5) Das R-Kurven-Konzept	51
3.6) Ist die LEBM anwendbar ?	53
4) Ergebnisse und Diskussion	57
4.1) Rißausbreitungsverhalten bei 4.2 K	57
4.2) Rißausbreitungsverhalten bei 77 K	58
4.3) Diskussion des Rißausbreitungsverhaltens bei 4.2 K	66
4.4) Diskussion des Rißausbreitungsverhaltens bei 77 K	69
5) Zusammenfassung	77
6) Literaturverzeichnis	81

0) Einleitung

Die Entwicklung von zukunftsorientierten Kryotechnologien (Medizin-, Weltraum, Wasserstofftechnologien) ist eng mit der Entwicklung und dem Einsatz von Polymerwerkstoffen verbunden. Die thermischen und dielektrischen Eigenschaften von Polymeren bei kryogenen Temperaturen prädestinieren ihren Einsatz in den Kryotechnologien, die Sprödigkeit der Materialien bei kryogenen Temperaturen hingegen erschwert ihren Einsatz. Die gezielte Entwicklung von Werkstoffen ist nur möglich, wenn die makroskopisch meßbaren Eigenschaften auf der molekularen Basis jener Werkstoffe verstanden werden können.

Die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Materialeigenschaften und -kennwerte sind in der Regel normiert. In dieser Arbeit wird das Rißausbreitungsverhalten in Polymeren bei kryogenen Temperaturen untersucht und die kritische Energiefreisetzungsrate bestimmt. Die Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} , ein Materialkennwert für den Widerstand eines Materials gegenüber Rißausbreitung basierend auf dem Konzept der Linear Elastischen Bruchmechanik (LEBM), ist in der Norm ASTM E399 (American Society of Testing and Materials) vorgeschrieben. Wesentliche Voraussetzungen bei ihrer Bestimmung ist das linear-elastische Verhalten des isotropen Materials bis zur Rißausbreitung und die Gewährleistung des ebenen Dehnungszustandes (EDZ).

Bei sehr tiefen Temperaturen ist die molekulare Beweglichkeit der Polymere weitgehend eingefroren und sie sollten sich daher linear-elastisch verhalten. Viele Polymereigenschaften sind bei tiefen Temperaturen ziemlich unabhängig von der chemischen Struktur. Die Messungen der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} und des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{Ic} von Polyethylen und Epoxidharzen bei 4.2 K und 77 K [1] zeigten jedoch beträchtliche Unterschiede, obwohl sowohl die Bruchspannung σ_B als auch der Elastizitätsmodul E dieser Polymere ähnlich sind.

Unterschiedlich starke Plastifizierungsprozesse an der Rißspitze (z.B. Craze-Bildung, adiabatische Erwärmung) könnte der Grund für diese Diskrepanz sein. Besonders ausgeprägt ist die Plastifizierung, wenn sekundäre Glasübergänge mit involviert sind.

Die Temperaturlage T_g der sekundären Glasübergänge war ein Auswahlkriterium für die untersuchten Materialien. In dieser Arbeit wurde die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} für drei unterschiedliche Polymere, teilkristallines Polyethylen hoher Dichte (HDPE, $T_g = 150$ K), amorphes Polystyrol (PS, $T_g = 40$ K), und amorphes Polycarbonat (PC, $T_g = 180$ K), in Abhängigkeit von verschiedenen Rißöffnungsgeschwindigkeiten $\dot{\delta}$ bei 4.2 K und 77 K gemessen. Die Messungen wurden mit einem Chevron-Probenkörper durchgeführt.

In der hier vorgestellten Arbeit zeigt sich, daß das Auftreten von instabilem oder stabilem Rißwachstum sowohl von den Materialien als auch den Versuchsbedingungen

(Temperatur, Rißöffnungsgeschwindigkeit) abhängt. Ebenso wurde gezeigt, daß je nach Material unter bestimmten Versuchsbedingungen nach einer instabilen Rißausbreitung ein Rißstopp innerhalb des Probenkörpers stattfinden kann. Dieses "kryogene" Rißfortschrittsverhalten wurde in einem Chevron-Probenkörper in einem rißöffnungsge- steuerten Experiment nicht erwartet. Der Grund für dieses Rißfortschrittsverhalten ist eine Änderung der Plastifizierungsenergie mit zunehmender Rißfortschrittsfläche in Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit \dot{a} :

Zu Beginn des Rißfortschritts fällt die Plastifizierungsenergie stark ab und der Riß wird instabil. Die sehr kleine spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ von Polymeren bei tiefen Temperaturen ruft eine adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} an der instabil laufen- den Rißspitze hervor. Die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} erwirkt eine ver- stärkte Plastifizierung, welche in der Chevron-Probenform einen Rißstopp erzwingen kann. Wenn die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} so hoch ist, daß ein sekundä- res Glasübergangsgebiet erreicht wird, wird die Plastifizierungsenergie noch zusätz- lich ansteigen. Wenn der Riß nach einem erneuten Belastungsvorgang aus dem ther- misch induzierten, teilorientierten Material isotherm in das jungfräuliche Material hin- einläuft, fällt die Plastifizierungsenergie ab, und der Riß wird instabil. Die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} spiegelt sich auch in dem Wert der kritischen Energiefrei- setzungsrate G_{ic} wieder.

In amorphen Polymeren kann durch die Ausbildung eines Crazes an der Rißspitze während des Belastungsvorganges die Plastifizierungsenergie so groß werden, daß innerhalb des Probenkörpers kein Rißstopp mehr stattfindet.

Darüber hinaus ist zu erwarten, daß das Umgebungsmedium (flüssiger Stickstoff) das Rißausbreitungsverhalten beeinflußt.

Beim stabilen Rißwachstum, wo die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} und der kriti- sche Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} unabhängig voneinander bestimmt werden kön- nen, zeigt sich, daß die Gleichung $K_{Ic}^2 = G_{ic}E^*$ nicht gültig ist, wenn man für E^* den Elastizitätsmodul des Bulkmaterials einsetzt.

Nach einer Einführung in die Theorie der LEBM werden die relevanten physikalischen Eigenschaften von Polymeren bei kryogenen Temperaturen vorgestellt. In einem wei- teren Kapitel wird der Versuchsaufbau und die Versuchsdurchführung erörtert, bevor dann die Ergebnisse vorgestellt und diskutiert werden.

1) Linear Elastische Bruchmechanik (LEBM)

Die LEBM ermöglicht die quantitative Erfassung des Bruchverhaltens unter der Annahme einer linear elastischen Verformung bis zum Bruch. Basierend auf zwei unterschiedlichen Konzepten, welche im Anschluß dargestellt werden, können zwei äquivalente Versagenskriterien hergeleitet werden.

Das erste Konzept beruht auf einer Spannungsanalyse an der Rißspitze. Unter Berücksichtigung eines geeigneten Fließkriteriums kann die Form und Größe der plastischen Zone (Irwin-Modell) berechnet werden.

Das zweite Konzept beruht auf einer Energiebetrachtung. Das Zusammenspiel der jeweils auf die Rißfortschrittseinheitsfläche bezogene - zur Verfügung gestellten elastisch gespeicherten Energie G , und zur Rißvergrößerung notwendigen Bruchenergie R bestimmen das Rißfortschrittsverhalten. Mit der Energiebetrachtung hat man die Möglichkeit, den Einfluß von dynamischen Effekten auf das Rißausbreitungsverhalten zu verstehen.

1.1) Der Spannungsintensitätsfaktor

Wird ein rißbehafteter Körper mit einer Spannung σ belastet, so wird diese auf wenige Bindungen an den Spitzen der Risse konzentriert. Schließt man energiedissipative Effekte aus (elastisches Verhalten), so entstehen drastische Spannungsüberhöhungen an diesen Stellen. In einem spröden Festkörper führen diese Spannungsüberhöhungen zu einem vorzeitigen Versagen.

Auf den Grundlagen der Elastizitätstheorie (Gleichgewichtsbedingung der Spannungen, Kompatibilitätsbedingung der Dehnungen) beruht das Konzept der Airy'schen Spannungsfunktion Φ . Unter Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen kann durch Lösung der biharmonischen Gleichung (Gl.1.1) eine Spannungsfunktion Φ berechnet werden, welche die Spannungsverläufe in einem rißbehaftetem Bauteil beschreibt [2].

$$\nabla^4 \Phi = 0 \quad (1.1)$$

Für eine unendlich große Platte mit einem Innenriß der Länge $2a$, die senkrecht zur Rißebeine belastet wird - dies ist eine sogenannte Mode-1 Belastung - ergibt sich folgende Spannungsfunktion Φ , ausgedrückt mit Hilfe der Polarkoordinaten $\eta = re^{i\theta}$:

$$\Phi(\eta) = \frac{\sigma \sqrt{\pi a}}{\sqrt{2\pi r}} e^{-\frac{i}{2}\theta} \quad (1.2)$$

Diese Gleichung ist nur gültig für $r \ll a$, Nahfeldlösung.

Folgende Spannungsverläufe, hier gleich im Koordinatensystem der Hauptspannungen beschrieben, ergeben sich aus dieser Spannungsfunktion $\Phi(\eta)$

$$\sigma_1 = \frac{\sigma\sqrt{\pi a}}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\Theta}{2} (1 + \sin \frac{\Theta}{2}) \quad (1.3a)$$

$$\sigma_2 = \frac{\sigma\sqrt{\pi a}}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\Theta}{2} (1 - \sin \frac{\Theta}{2}) \quad (1.3b)$$

Beim ebenen Spannungszustand (ESZ), wie er an der Oberfläche von Bauteilen oder in einer dünnen Platte ausgeprägt ist, ist $\sigma_3 = 0$. Beim Vorliegen des ebenen Dehnungszustandes (EDZ), wie er im Inneren von dicken Platten oder Bauteilen ausgeprägt ist, tritt infolge der Verformungsbehinderung noch die Spannungskomponente $\sigma_3 = \nu(\sigma_1 + \sigma_2)$ auf, wobei ν das Poisson'sche Verhältnis ist. Im Gegensatz zum Zugversuch, wo das Material auf einen einachsigen Spannungszustand reagieren muß, muß das Material an einer Rißspitze auf einen mehrachsigen Spannungszustand reagieren.

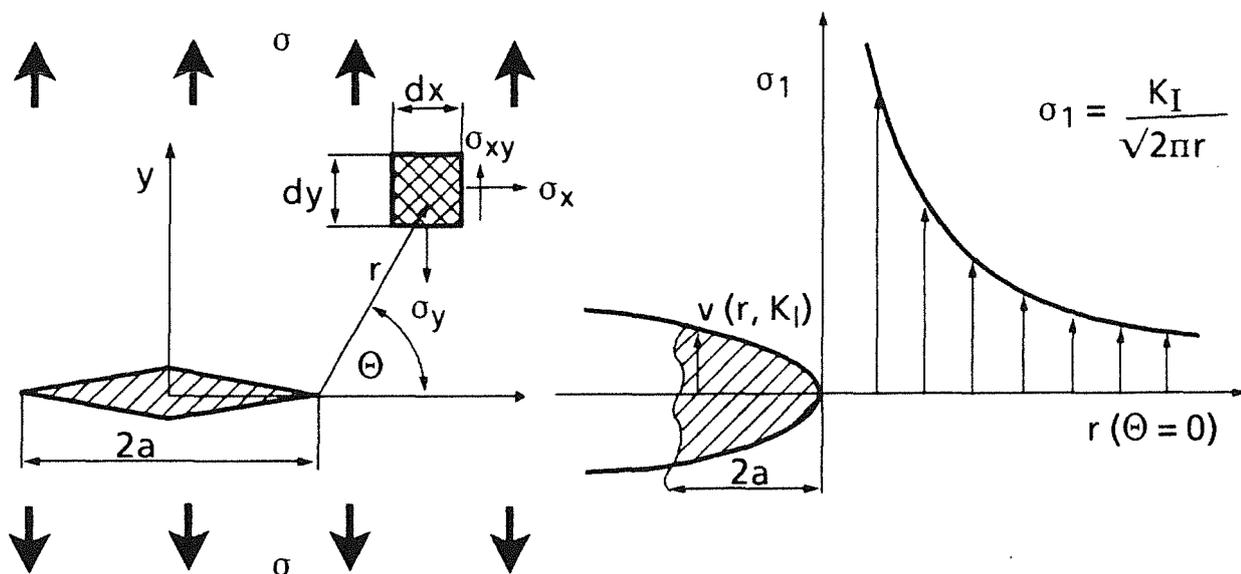


Abbildung 1. Das Polarkoordinatensystem und der elastische Spannungsverlauf an der Rißspitze.

Die Spannungsfunktionen sind das Produkt aus einem geometrischen Term $f(\Theta)/\sqrt{2\pi r}$ und einem Faktor $\sigma\sqrt{\pi a}$, welcher im folgenden als Spannungsintensitätsfaktor K_I bezeichnet wird. Der Spannungsintensitätsfaktor für Modus-1 Belastung wird

nach der amerikanischen Norm mit K_I und bei Vorliegen des EDZ mit K_{Ic} bezeichnet. An der Rißspitze ($r \rightarrow 0$) ergeben sich demnach unendlich hohe Spannungen. Der Spannungsintensitätsfaktor K_I kann mathematisch als Stärke dieser $1/\sqrt{r}$ -Singularität aufgefaßt werden. Physikalisch beschreibt K_I die Art und Intensität der elastischen Spannungsverteilung in der Nähe der Rißspitze. Von der Versagenstheorie her ist K_I die Belastungsgröße, welche beim Erreichen eines kritischen Wertes K_{Ic} zum Versagen des Bauteils führt. Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} ist im EDZ ein Materialkennwert.

Die allgemeine Gleichung für den Spannungsintensitätsfaktor in Mode 1 Belastung lautet:

$$K_I = \sigma \sqrt{a} Y^*(a/W) \quad (1.4)$$

Die Korrekturfunktion Y^* berücksichtigt die Bauteilgeometrie, die Rißlänge und die Art und Weise der Krafteinleitung. Die Korrekturfunktion einer unendlich ausgedehnten Platte mit Innenriß ergibt sich zu $Y^* = \sqrt{\pi}$

Die Verschiebungen senkrecht zur Rißausbreitungsebene ($\Theta = \pi$) d.h. die Rißöffnung $2v(r)$ in einem linear elastischen Material ist gegeben durch (vgl. Abbildung 1):

$$2v(r) = \frac{8K_I}{E^*} \sqrt{\frac{r}{2\pi}} \quad (1.5)$$

$$E^* = \begin{cases} E' & \text{für ESZ} \\ \frac{E'}{1-\nu^2} & \text{für EDZ} \end{cases} \quad (1.6)$$

E' : Elastizitätsmodul

E^* : reduzierter Modul

ν : Querkontraktionszahl oder Poisson'sches Verhältnis

Der Riß öffnet sich in der Nähe der Rißspitze parabolisch. Die Größe der Öffnung bei einer bestimmten Distanz wird sowohl durch den Spannungsintensitätsfaktor als auch von den elastischen Eigenschaften des Materials bestimmt.

1.2) Rißmodelle und Plastifizierungsprozesse

Bei realen Werkstoffen können keine unendlich hohen Spannungen auftreten, da sich durch plastische Verformungen Zonen ausbilden, innerhalb derer ein Spannungsabbau durch Fließprozesse stattfindet.

Beim "small scale yielding" wird vorausgesetzt, daß die plastische Zone so klein gegenüber der Rißlänge und der Probengeometrie ist, daß sie das elastische Spannungsfeld außerhalb der plastischen Zone nicht beeinflußt. Die Größe und Form der plastischen Zone wird somit eindeutig durch das elastische Spannungsfeld vorgegeben.

In Abhängigkeit der materialspezifischen Plastifizierungsprozesses entstehen an der Rißspitze unterschiedliche Formen der Plastifizierungszone, welche durch verschiedene Rißmodelle unter Verwendung eines geeigneten Fließkriteriums beschrieben werden können.

Die verschiedenen Rißmodelle, welche im folgenden beschrieben werden, werden benötigt, um

1. mit Hilfe der Ausmaße einer Plastifizierungszone die Arrestlinien, wie sie bei einem Rißstopp auf der Bruchoberfläche auftreten, beschreiben zu können (siehe Tabelle 3).
2. die Contour eines Crazes an der Rißspitze, wie sie bei amorphen Polymeren häufig auftreten, beschreiben zu können (Dugdale-Modell).
3. die adiabatische Temperaturerhöhung an der instabil laufenden Rißspitze mit Hilfe der maximalen Höhe der plastischen Zone berechnen zu können.

1) Hauptspannungsfließkriterium (Irwin-Modell)

Im einfachsten Fall bildet sich ab dem Punkt r_F , wo die Spannung vor der Rißspitze die Fließspannung σ_F übersteigt, eine plastische Zone aus. Aus dem Spannungsverlauf an der Rißspitze (Gl.1.3) kann man durch Einsetzen der Fließspannung σ_F die Ausdehnung r_F der plastischen Zone in der Rißebeine ($\Theta = 0$) bestimmen.

$$r_F = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_F} \right)^2 \quad (1.7)$$

Hierbei wird ideales elastisch-plastisches Materialverhalten vorausgesetzt und das der elastische Spannungsverlauf durch die Ausbildung der plastischen Zone nicht gestört wird.

In realen Materialien findet auf Grund der plastischen Zone eine "Rückverteilung" des Spannungsverlaufes an der Rißspitze statt. Eine einfache Energiebetrachtung, die ela-

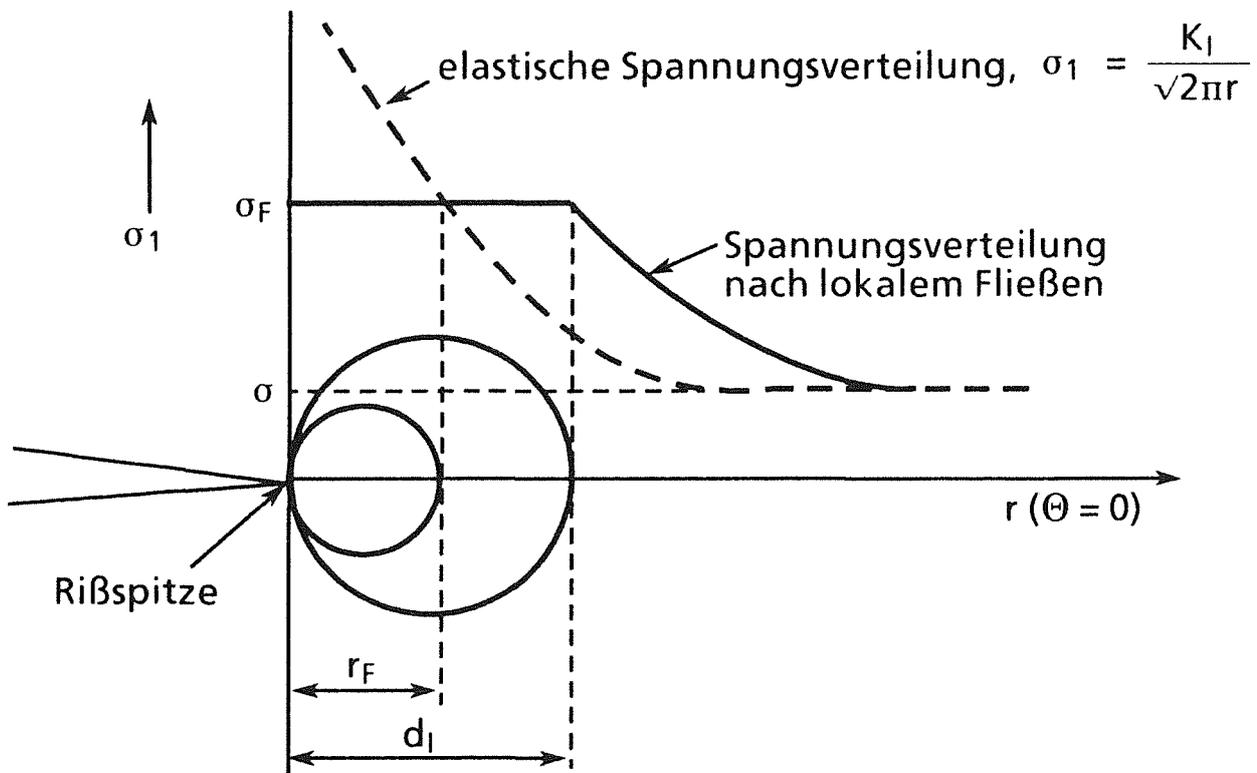


Abbildung 2. Plastische Zone nach Irwin

stisch gespeicherte Energie in dem Bereich $0 < r \leq r_F$ entspricht der Energie in dem Plastifizierungsvolumen, führt mit Hilfe des Spannungsverlaufes (Gl.1.3) zu folgenden Ausdrücken für die plastische Zone in der Rißebeine ($\Theta = 0$)

$$d_l = 2r_F = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_F} \right)^2 \quad \text{ESZ} \quad (1.8a)$$

$$d_l = 2r_F = \frac{1}{3\pi} \left(\frac{K_I}{\sigma_F} \right)^2 \quad \text{EDZ} \quad (1.8b)$$

Die Rückwirkung der ebenen Dehnung auf den Spannungszustand wurde in der Gl.1.8b von Irwin /3/ mit dem Faktor $\sqrt{3}$ berücksichtigt. Diese einfachen Modelle geben nur die Größe der plastischen Zone in der Rißebeine wieder.

2) Modelle fürs Scherfließen

Beim Scherfließen kann man unter Verwendung eines geeigneten Fließkriterium die genaue Form der plastischen Zone in Abhängigkeit vom Winkel Θ ausrechnen.

Eine plastische Verformung setzt ein, wenn eine aus den Spannungskomponenten gebildete Funktion einen kritischen Wert erreicht (Fließbedingung). Die Darstellung erfolgt in Form einer Vergleichsspannung σ_V als Funktion der Hauptspannungskomponenten. Die kritische Vergleichsspannung ist im einachsigen Belastungsfall die Fließgrenze σ_F .

$$\sigma_V(\sigma_i) = \sigma_F \quad , \quad i = 1, 2, 3 \quad (1.9)$$

Für den Beginn der plastischen Verformung werden im wesentlichen zwei Hypothesen angewandt:

1. Kriterium der maximalen Schubspannung (S)
(Tresca-Kriterium)

$$\sigma_V \equiv \sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_F \quad (1.10)$$

(σ_1 maximale, σ_3 minimale Hauptspannung)

2. Kriterium der Gestaltsänderungsenergie
(von Mises-Kriterium)

$$\sigma_V \equiv \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2} = \sigma_F \quad (1.11)$$

Durch die Kombination einer der Fließbedingungen (z.B. Tresca) mit dem Spannungsfeld vor der Rißspitze (Gl.1.3) kann man /4/ die Größe und Form der plastischen Zone ausrechnen.

Beide Fließkriterien sind unabhängig vom hydrostatischen Druck. Die Fließspannungen von Polymeren sind hingegen vom hydrostatischen Druck abhängig. Bei entsprechender Modifikation der Fließkriterien unter Einbeziehung des hydrostatischen Druckes sind sie auch für Polymere gültig; bei PS gibt das modifizierte Tresca-Kriterium /5/ die Scherfließbedingung am geeignetsten wieder.

3) Dugdale-Modell

Das Dugdale-Modell /6/ beschreibt den Riß mit einer schmalen bandförmigen plastischen Zone an der Rißspitze, die man zur Beschreibung eines Crazes an der Rißspitze in amorphen Polymeren anwenden kann.

In einem ersten Schritt kann man den Riß mit Hilfe der Spannungsverläufe nach Westergaard (Gl.1.3) beschreiben, in dem für die effektive Rißlänge die Summe aus Rißlänge a und der Länge der plastischen Zone d eingesetzt wird.

Diese Spannungsverläufe würden aber die Spannungskonzentration an der Rißspitze überbewerten, da die Rißoberflächen vor der Rißspitze über eine Länge d mit der Fließkraft σ_F zusammengehalten werden; es kann keine Spannungssingularität geben. Für die richtige Beschreibung des Risses wird das Superpositionsprinzip der Spannungsintensitätsfaktoren genutzt. Von der Spannungsfunktion nach Westergaard für einen Riß der Länge $(a + d)$ wird eine Spannungsfunktion, die den Spannungsverlauf in dem Bereich d richtig beschreibt, subtrahiert.

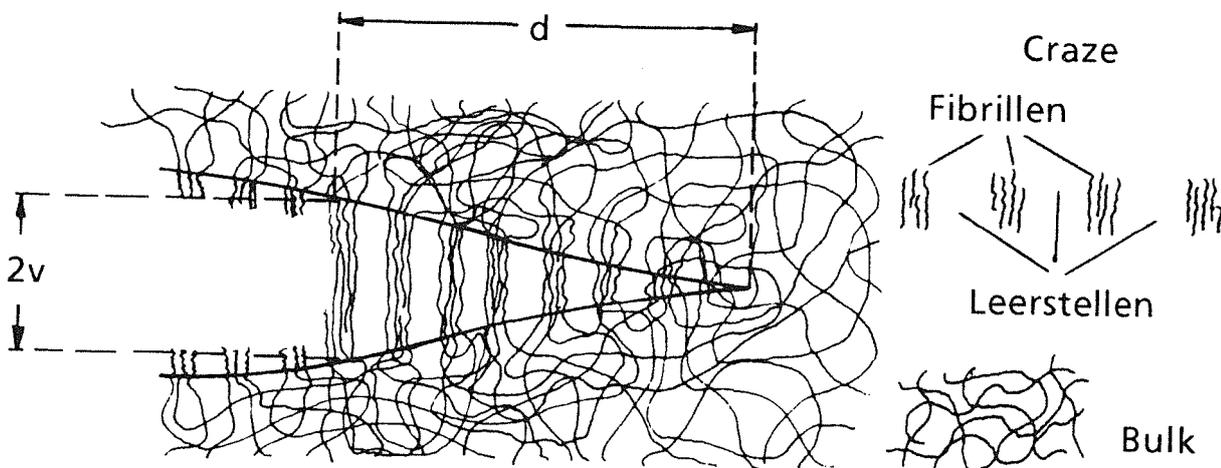


Abbildung 3. Plastische Zone nach Dugdale

Unter der Annahme, daß am Riß keine höheren Spannungen als die Fließspannung σ_F auftreten, erfolgt die Überlagerung derart, daß sich an dem Rißende die von den beiden Teillösungen herrührenden Spannungssingularitäten aufheben. Damit ist die Länge d der plastischen Zone festgelegt. Für den Kleinfließbereich, d.h. für $\frac{\sigma}{\sigma_F} < 0.6$, erhält man:

$$d = \frac{\pi}{8} \left(\frac{K_I}{\sigma_F} \right)^2 \quad (1.12)$$

Die Länge der plastischen Zone ergibt sich also bei bekannter Rißlänge aus der Belastung σ und dem Materialkennwert σ_F . Im Falle der kritischen Belastung, $\sigma = \sigma_c$, sollt bei Vorliegen des EDZ die Länge der plastischen Zone ein Materialkennwert sein.

Einen Ausdruck für die Verschiebung v der Rißufer wurde von Rice /7/ hergeleitet.

$$2v(x) = \frac{8\sigma_F d}{\pi E^*} \left\{ \xi - \frac{x}{2d} \ln\left(\frac{1+\xi}{1-\xi}\right) \right\} \quad (1.13)$$

mit $\xi = \left(1 - \frac{x}{d}\right)^{\frac{1}{2}}$, $x > 0$, an der Rißspitze ist $x = 0$.

An der Rißspitze bleibt im Gegensatz zur ideal elastischen Lösung (Gl.1.5) eine bestimmte Verschiebung bestehen, welches gleichzeitig die größte Höhe der plastischen Zone ist. Diese Stelle bei $x=0$ wird im folgenden mit $2v$ bezeichnet und kann mit bruchmechanischen Größen folgendermaßen beschrieben werden:

$$2v = \frac{K_I^2}{\sigma_F E^*} \quad (1.14)$$

Die größte Höhe der plastischen Zone ist also nicht nur durch die Materialeigenschaften (E^* , σ_F), sondern insbesondere auch durch den Spannungsintensitätsfaktor gegeben. Die Form der plastischen Zone ist im wesentlichen durch die Parameter $2v$ und d vorgegeben. Beide Parameter hängen von dem Spannungsintensitätsfaktor K_I ab, nicht jedoch das Verhältnis der beiden Parameter.

$$\frac{2v}{d} = \frac{8}{\pi} \frac{\sigma_F}{E^*} \quad (1.15)$$

Das Verhältnis hängt nur von den Materialeigenschaften ab, welche separat bestimmbar sind. Durch zusätzliche Messungen der bruchmechanischen Kenngrößen hat man die Möglichkeit, die Anwendbarkeit des Dugdale-Modells zu überprüfen.

1.3) Das Energiekonzept der Bruchmechanik

a) Die Bruchenergie R

- für ein ideal sprödes Material

Ein fundamentales Prinzip der Physik ist der Erhalt der Energie in einem abgeschlossenen System. Die Anwendung dieses Prinzips auf das Rißausbreitungsverhalten in einem ideal spröden Festkörper wurde zuerst von Griffith /8/ durchgeführt. Die Vergrößerung eines vorhandenen Risses erfordert die Bildung einer neuen Materialoberfläche. Bei der nötigen Trennung von molekularen Bindungen wird Arbeit geleistet. Die notwendige Energie zu einer Vergrößerung des Risses um die Flächeneinheit wird in dieser Arbeit als Bruchenergie R bezeichnet. Beim Griffith-Riß ist die Bruchenergie R gleich der doppelten spezifischen Oberflächenenergie $2\gamma_f$.

$$R = 2\gamma_f \quad (1.16)$$

- für ein reales Material

In einem realen Festkörper finden bei einem Rißfortschritt neben der Bildung von neuen Oberflächen noch zusätzliche energieverbrauchende Prozesse statt, die in der Energiebilanz berücksichtigt werden müssen.

$$R = 2\gamma_f + \frac{dE_{pl}}{dA} + \frac{dE_{Fed}}{dA} + \dots \quad (1.17)$$

γ_f : spezifische Oberflächenenergie

E_{pl} : Plastifizierungsenergie

E_{Fed} : Federenergie einer gespannten Molekülkette

R : Bruchenergie

Auch bei makroskopisch linearem Bruchverhalten wird die Spannungskonzentration vor der Rißspitze eine plastische Verformung verursachen (der Spannungsanstieg ist durch die Fließspannung begrenzt), welches ein Verbrauch /9/ von plastischer Energie E_{pl} darstellt. Eine plastische Zone kann, je nach betrachtetem Material, durch das Scherfließen von Material, durch die Anhäufung von Versetzungen, durch die Ausbildung von Mikrorissen oder, speziell für amorphe Polymere, durch die Ausbildung von Crazezonen verursacht werden. Im allgemeinen kann man davon ausgehen, daß ein Großteil der plastischen Energie in Wärme umgewandelt wird.

In Polymeren werden die Molekülketten vorher in dem inneren Spannungsfeld an der Rißspitze, vergleichbar mit einer Feder, gedehnt. Nach der Trennung der Molekülbindung wird die Federenergie E_{Fed} in Schwingungsenergie, d.h. in Wärmeenergie, umge-

wandelt. Dieser dissipative Prozeß wird, unabhängig von der Rißfortschrittsgeschwindigkeit, in die Bruchenergie R eingehen.

b) Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC}

Die geforderte Bruchenergiemenge kann zum einen durch äussere Arbeit, zum anderen durch eine Deformation des Festkörpers, welches die Speicherung von elastischer Energie in einem Spannungsfeld bedeutet, geliefert werden. In einem Experiment, bei dem im Moment des Rißfortschritts keine äussere Arbeit geleistet wird, kann nur durch die Freisetzung der elastisch gespeicherten Deformationsenergie die notwendige Arbeit zur Bildung der Materialoberflächen geleistet werden. Dieser Fall wird ausschließlich in dieser Arbeit betrachtet.

Die Energiefreisetzungsrate G_I ist die elastisch gespeicherte Energie, die frei werden würde, wenn sich der Riß um eine Flächeneinheit vergrößern würde und ist die Belastungsgröße in diesem Experiment. Wenn die Energiefreisetzungsrate einen kritischen Wert erreicht, findet Rißwachstum statt. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} , der Materialkennwert, ist die freigesetzte elastische Energie beim Rißwachstum um eine Flächeneinheit.

$$G_{IC}(T, \dot{\delta}) = - \frac{dU_{el}}{dA} \quad (1.18)$$

U_{el} : elastische Deformationsenergie

dA : neu gebildete Rißoberfläche

G_{IC} : kritische Energiefreisetzungsrate, welche eine Funktion der Temperatur T und der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$ ist.

Rißfortschritt ist vom energetischen Standpunkt möglich, wenn die Änderung der elastisch gespeicherten Energie pro neu gebildeter Rißoberfläche gleich oder größer der Bruchenergie R ist, d.h. die Belastungsgröße G_I wird kritisch.

$$- \frac{dU_{el}}{dA} - (2\gamma_f + \frac{dE_{pl}}{dA} + \frac{dE_{Fed}}{dA} + \dots) > 0 \quad \text{oder} \quad G_I - R > 0 \quad (1.19)$$

Im Moment der Rißinitiierung, des Rißstopps¹ oder beim quasi-statischen Rißwachstum ist $G_I = R$, d.h. die vom System zur Verfügung gestellte elastische Energie pro Rißfortschrittseinheitsfläche G_I ist gleich der Bruchenergie R .

¹ Es werden keine dynamischen Effekte berücksichtigt.

Wenn ein Griffith-Riß der Länge $2a$ in eine Platte eingebracht wird, wird die elastisch gespeicherte Energie U_{el} um folgenden Betrag /10/ reduziert.

$$\frac{\Delta U_{el}}{\Delta A} = - \frac{1}{2} \frac{\pi a \sigma^2}{E^*} \quad (1.20)$$

E^* : reduzierter Modulus, Gl.1.6

Mit Hilfe der Gleichungen 1.4 und 1.20 kann man zeigen, daß zwischen G_{IC} und K_{IC} folgende Beziehung besteht:

$$K_{IC}^2 = G_{IC} E^* \quad (1.21)$$

E^* : reduzierter Modulus, Gl.1.6

Irwin /11/ hat die Beziehung, welche die beiden Versagenskriterien ineinander überführt, zum erstenmal aufgezeigt.

2) Die Materialien und ihre kryogenen Eigenschaften

2.1) Die Materialien

Man unterscheidet nach dem chemischen Aufbau zwischen thermoplastischen und duroplastischen Polymeren. Die Thermoplaste bestehen aus linearen oder verzweigten Molekülketten, während die Duroplaste eine netzwerkartige Molekülstruktur aufweisen.

Nach dem morphologischen Aufbau teilt man die Polymere in amorphe und teilkristalline Materialien ein.

In der vorliegenden Arbeit wurden folgende Materialien untersucht:

- teilkristallines High-Density-Polyethylen , HDPE
(Hostalen GUR412, $M_w = 10^6$, Hoechst)
- amorphes Polystyrol, PS
(PS475K, BASF)
- amorphes Polycarbonat, PC
(Makrolon 2800, Bayer)

Bei tiefen Temperaturen sind die Molekülketten wegen der eingefrorenen Freiheitsgrade steif und nur in größeren Kollektiven anregbar. Die physikalischen Eigenschaften, z.B. die Elastizität von Polymeren bei kryogenen Temperaturen, werden daher zu einem großen Teil durch die Zwischenkettenbindungen, also niederenergetischen Bindungsarten bestimmt. Für Bruchvorgänge ist die Polymerkettenfestigkeit die dominante Größe; Schervorgänge oder Umlagerungen und Crazebildung werden weitgehend durch das Van der Waalspotential bestimmt.

2.2) Thermische Eigenschaften bei kryogenen Temperaturen

1. Die spezifische Wärmekapazität

Die starke Bindungsanisotropie in Polymeren ergibt, daß die spezifische Wärmekapazität in entsprechenden Temperaturbereichen durch ein- oder dreidimensionale Gitterschwingungen beschrieben werden kann.

Bei hohen Temperaturen, bei denen die mittlere thermische Energie wesentlich größer als die Zwischenkettenbindungsenergie ist, verhalten sich die Molekülketten quasi frei. Als Bezugstemperaturen dienen grob die Debye-Temperatur der Zwischenkettenbindung Θ_{Dz} und die Debye-Temperatur der kovalenten Molekülket-

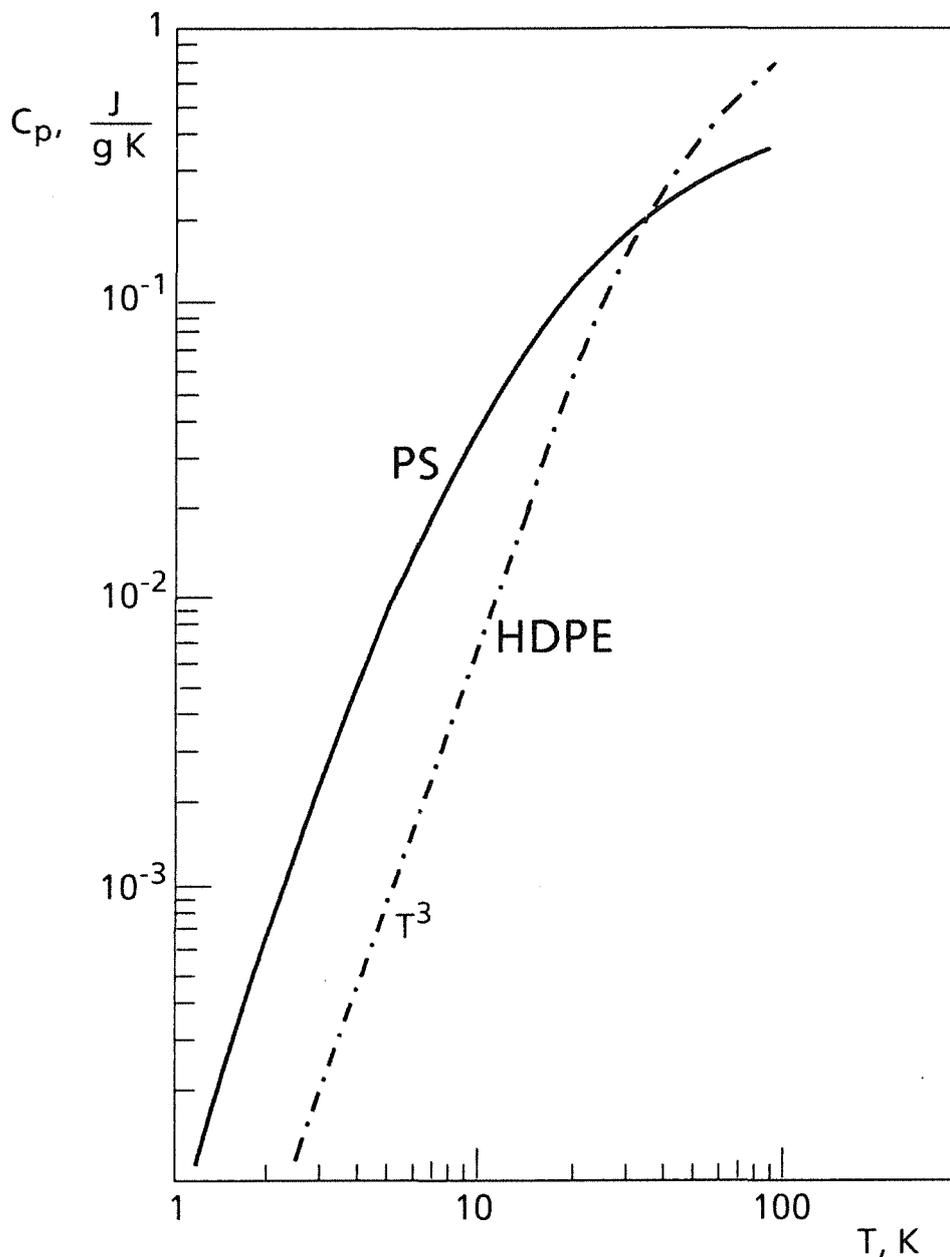


Abbildung 4. Spezifische Wärmekapazität von HDPE und PS in Abhängigkeit der Temperatur

tenbindung Θ_{Dl} . Erst ab Θ_{Dl} tritt Sättigung der spezifischen Wärmekapazität ein. Die dominanten Phononenwellenlängen² sind im Temperaturbereich $T > 50 \text{ K}$ kleiner als der mittlere Molekülkettenabstand. Die Phononen breiten sich daher vorzugsweise entlang der Polymerketten aus und liefern die spezifische Wärmekapazität einer isolierten linearen Kette für die gilt: $c_p \sim T$; die spezifische Wärmekapazität einer isolierten Kette ist proportional zur Temperatur T .

Bei tiefen Temperaturen $T \leq 30 \text{ K}$ ist die thermische Energie der Molekülketten gleich oder kleiner als deren Zwischenkettenbindungsenergie. Gemäß einer

² Die dominante Phononenwellenlänge ist die kleinste Phononenwellenlänge, die bei einer bestimmten Temperatur angeregt werden kann.

Theorie von Tarassov /12/ wirken dann die Ketten nicht mehr isoliert. Die dominante Phononenwellenlänge λ_D sind größer als der mittlere Molekülkettenabstand. Die Phononen können sich daher wie in einem dreidimensionalen Kontinuum ausbreiten, was weit unterhalb der Deby-Temperatur Θ_{Dz} zu der allgemeinen T^3 -Abhängigkeit, $c_p \sim T^3$, führt.

Bei teilkristallinen Systemen ist die spezifische Wärmekapazität kleiner als bei amorphen. Der Hauptgrund liegt in der höheren Phononengeschwindigkeit und der Dichte in den kristallinen Bereichen /13/.

2. **Die Wärmeleitfähigkeit**

Die Wärmeleitfähigkeit ist ein Prozeß, bei dem Schwingungsenergie unter dem Einfluß eines Temperaturgradienten transportiert wird, und zwar in der Weise, daß sich bei jeder Temperatur ein Gleichgewicht der Phononen einstellt. Die dazu erforderliche Thermalisierung geschieht durch verschiedenartige Streuprozesse. Bei tiefen Temperaturen sind Streuprozesse an Grenzflächen und Vernetzungstellen von besonderer Bedeutung.

Grenzflächen existieren bei teilkristallinen Systemen zwischen der amorphen Matrix und den eingelagerten Kristalliten, die eine höhere Dichte besitzen. Der von Grenzflächenstreuung herrührende Wärmewiderstand ist proportional zu T^3 und daher erst bei sehr tiefen Temperaturen wirksam. Trotz der gut leitenden Kristallite zeigen teilkristalline Polymere wegen der Grenzflächenstreuung unterhalb 10 K eine zunehmend geringere Wärmeleitfähigkeit als amorphe Polymere.

Störstellen von amorphen Polymeren sind durch den unperiodisch heterogenen Kettenaufbau gegeben.

Bei vernetzten Polymeren (z.B. Epoxide) ist der Vernetzungspunkt eine wesentliche Störstelle.

Entscheidend für die kryogene Wärmeleitung von teilkristallinen oder vernetzten Polymeren ist generell die Relation der dominaten Phononenwellenlänge λ_D zum Durchmesser D der kristallinen Bereiche oder zu dem mittleren Vernetzungsabständen D .

Bei zu großen $\lambda_D(T)$ werden, wie in der Optik, Störstellen nicht aufgelöst und erfasst. Sie spielen dann eine maximale Rolle, wenn $D \sim \lambda_D(T)$ ist. Für Polymere ist grob $\lambda \sim 0.5$ nm bei 5 K. Der Vernetzungsabstand D schwankt zwischen 0.3 nm und 10 nm.

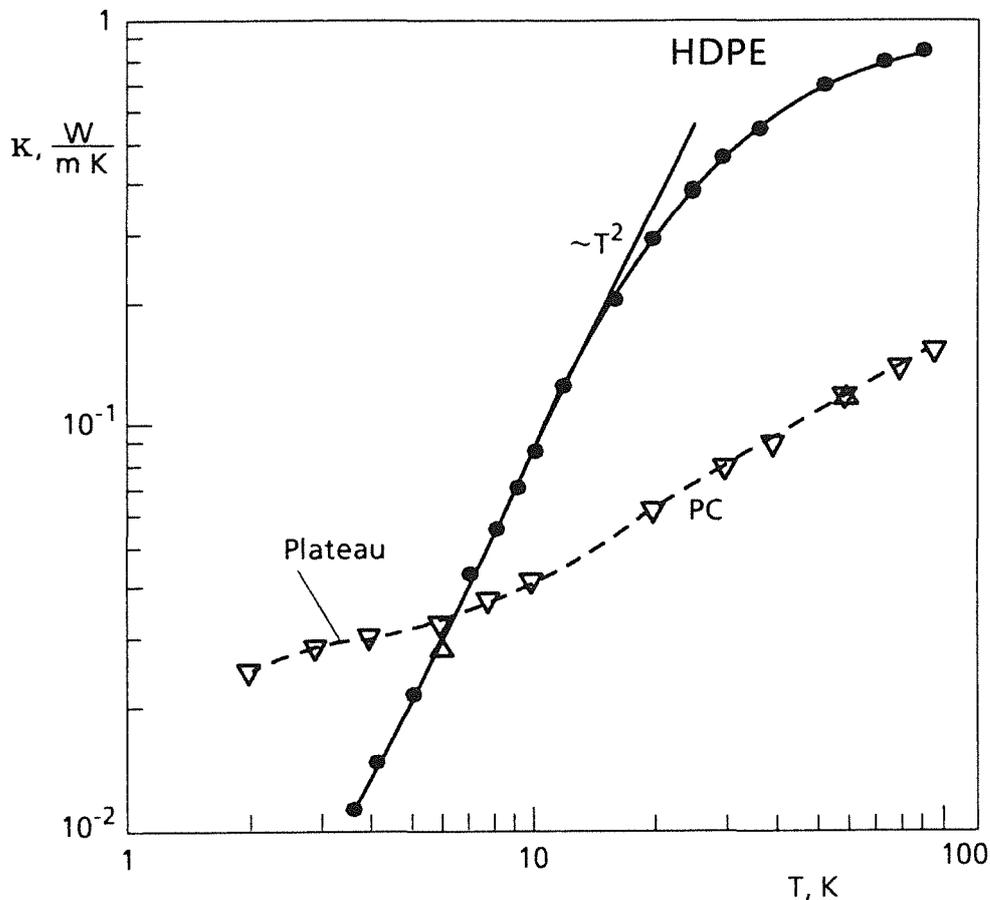


Abbildung 5. Wärmeleitfähigkeit von HDPE und PC in Abhängigkeit der Temperatur

2.3) Theorie der Ratenprozesse

Die Theorie der Ratenprozesse versucht einen Zusammenhang zwischen der atomaren beziehungsweise molekularen Dynamik und den meßbaren Größen (z.B. Rißwachstum, mechanischer Verlustfaktor) herzustellen. Bei kryogenen Temperaturen verhalten sich die Molekülketten, deren Monomere durch kovalente, hochenergetische Bindungen zusammengehalten werden, steif. Die Elastizität und die Verformungen werden durch die van der Waals-Bindungen, die zwischen den Molekülketten wirken, dominiert. Bei hohen Temperaturen werden die Molekülketten durch Rotationsbewegungen der Monomere flexibel. Barrieren der Rotation sind durch die van der Waals-Bindung der Seitensubstituenten am Kohlenstoff-Rückgrat gegeben.

Polymere, insbesondere amorphe Polymere, sind wenig dicht gepackt und es existiert ein freies Volumen, das es für Molekülsegmente erlaubt zwei (oder mehrere) Positionen im van der Waals - Potentialfeld einzunehmen.

Die Potentialverteilung wird dabei durch ein Doppelmuldenpotential beschrieben mit einer Potentialbarriere dazwischen.

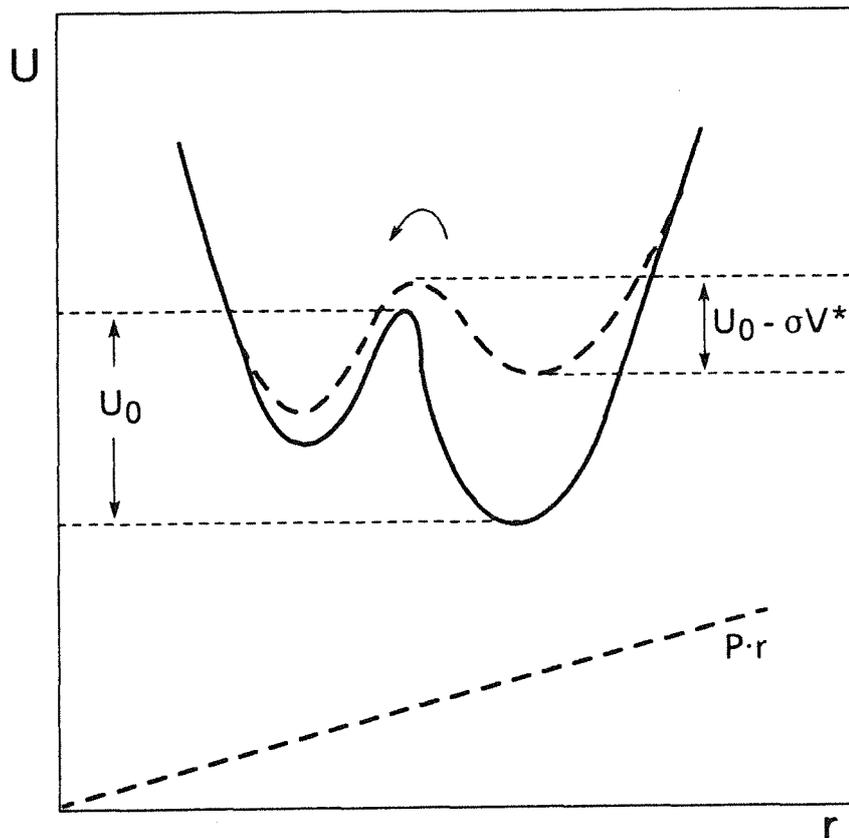


Abbildung 6. Drehung eines Potentialverlaufs wegen einer äusseren Kraft P

Der Probenkörper befinde sich im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung. Die verschiedenen Energieniveaus im Festkörper werden entsprechend der Boltzmannstatistik besetzt sein. Die Moleküle werden vornehmlich mit einer thermischen Frequenz, die proportional zur Energie des Teilchens ist, um eine Gleichgewichtslage schwingen. Die molekularen Bausteine können energetisch als ein Ensemble von Oszilatoren behandelt werden. Durch äussere Belastungen wird diese Gleichgewichtsverteilung gestört und es werden Umlagerungen in eine andere Potentialmulde induziert werden, um eine neue, entsprechende Gleichgewichtsverteilung zu erzielen. Die Umlagerungen erfolgen im Mittel in Richtung der äusseren Belastung und erzeugen makroskopisch eine Dehnung.

Voraussetzung für eine Umlagerung ist jedoch, daß das äussere Belastungspotential zusammen mit der thermischen Energie des betrachteten Segments die Höhe der Potentialbarriere erreicht. Die Umlagerungszeit, die sogenannte Relaxationszeit τ , ist daher eine Funktion der Temperatur T und der äusseren Belastung σ und wird in vielen Fällen durch die Arrhenius-Beziehung gut beschrieben, vgl. Abbildung 6.

$$\tau^{-1} = v_0 \exp - \frac{U_0 - \sigma V^*}{RT} \quad (2.1)$$

σ : äussere Spannung

V^* : Aktivierungsvolumen

v_0 : thermische Grundfrequenz $\approx 10^{13}$ Hz

U_0 : Höhe der Potentialbarriere pro Mol

R : allgemeine Gaskonstante

T : Temperatur

Durch den Platzwechselprozeß werden viskoelastische Effekte möglich, die von der Temperatur, der Zeit und der äusseren Belastung abhängen.

Wenn das äussere Belastungspotential sehr klein ist, $\sigma V^* \ll U_0$, hängt die Umlagerungszeit τ hauptsächlich von der Temperatur ab; in diesem Fall ist der Platzwechsel thermisch aktiviert.

Wäre $\sigma V^* \geq U_0$, dann wäre eine rein spannungsinduzierte Umlagerung erreicht, die unabhängig von der Zeit und der Temperatur wäre. Für diesen Fall ist Gl.2.1 aber nicht mehr gültig. Im üblichen Fall tritt eine Mischung von thermisch aktivierten und spannungsinduzierten Umlagerungsprozessen auf.

Die mechanische Dämpfung $\tan \delta$

Ein Auswahlkriterium der untersuchten Polymere war die Temperaturlage ihrer sekundären Glasübergänge.

Bei sehr tiefen Temperaturen sind alle Freiheitsgrade der molekularen Dynamik eingefroren. Mit einem Anstieg der Temperatur wird die thermische Energie der molekularen Bausteine erhöht. Bei einer bestimmten Temperatur (sekundäre Glasübergangstemperatur) ist die thermische Energie von einer materialspezifischen, in hoher Dichte auftretenden Seitengruppe ausreichend, um in meßbaren Zeiten thermisch aktivierte Platzwechsel im van der Waals- Potentialfeld zu vollziehen (Auftauen eines Freiheitsgrades). Dies manifestiert sich zum Beispiel in einem Maximum des Dämpfungsspektrums.

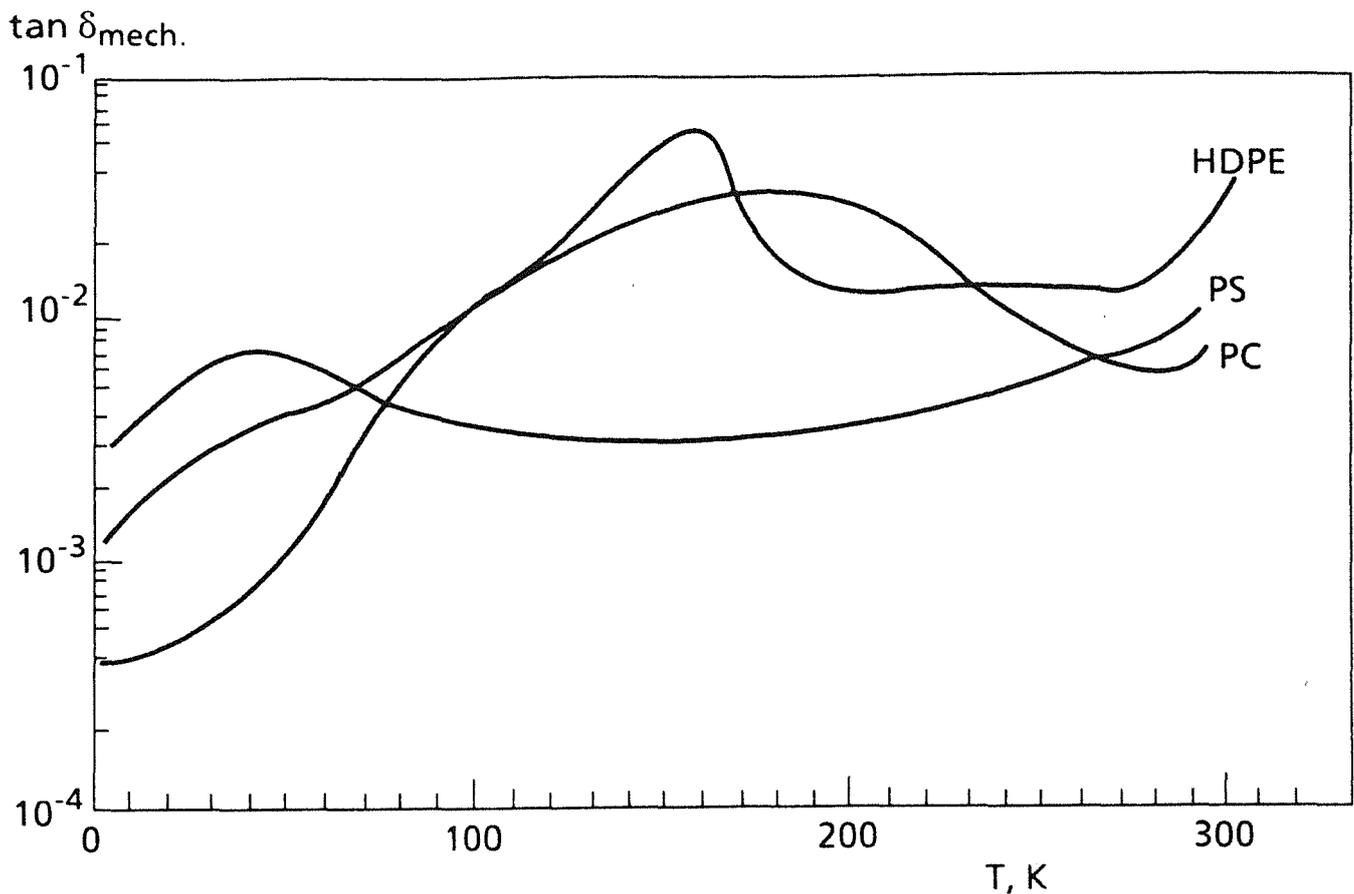


Abbildung 7. Dämpfungsspektren der untersuchten Polymere bei ca. 10 Hz.

Die Dämpfungsspektren der untersuchten Polymere sind in Abbildung 7 dargestellt. Sie wurden in einem Torsionsschwingversuch bei sinusförmiger Anregung mit einer Frequenz ω von ca. 10 Hz gemessen [15].

Das thermodynamische Gleichgewicht in einem Polymer wird durch die periodische Belastung mit einer kleinen Spannungsamplitude ($\sigma V^* \ll U_0$) gestört. Die molekularen

Polymerbausteine sind durch thermisch aktivierte Umlagerungsvorgänge bestrebt, die Gleichgewichtssituation wieder herzustellen. Die Belastung und die Reaktion (Umlagerungen) sind zeitverschoben und daher dissipativ. Die Phasenverschiebung zwischen der Spannung und der Dehnung, der Winkel δ , ist das Maß für die mechanische Verlustleistung $\tan \delta$. Die mechanische Verlustleistung hat ein Maximum, wenn die Belastungsfrequenz mit der Relaxationszeit der betrachteten Umlagerungszeit übereinstimmt; es gilt dann $\omega\tau = 1$.

- Beim teilkristallinen **HDPE** werden bei einer Anregung von 10 Hz bei $T_g = 160$ K Umlagerungen von Hauptkettensegmenten, sogenannte 'crankshaft-motions' /16/, in den amorphen Bereichen wirksam.
- Das amorphe **PC** zeigt ein sehr breites Dämpfungsmaximum bei $T_g = 188$ K. Die große Halbwertsbreite von ca. 120 K könnte durch eine Überlagerung von verschiedenen Molekülbewegungen verursacht werden.
- Das amorphe **PS** zeichnet sich durch das Fehlen eines ausgeprägten sekundären Glasübergangs und dem damit verbundenen Dämpfungsmaximum aus. Das relativ kleine Dämpfungsmaximum bei 43 K wird durch die gegenseitige Bewegung (wagging-motions) von benachbarten Seitengruppen hervorgerufen. Eine Bewegung der Hauptkette ist bei diesen tiefen Temperaturen auszuschließen.

Der Plastifizierungsvorgang

Die Theorie der Ratenprozesse ist die Grundlage für alle Fließvorgänge /17/. Ein Fließvorgang ist eine Verschiebung von benachbarten Kettensegmenten gegeneinander, ohne daß die Molekülketten oder der Probenkörper zerreißen. Eine Verschiebung bedeutet das thermisch aktivierte Überwinden von van der Waals- Potentialbarrieren unter einer großen äusseren (konstanten) Belastung. Wenn nur eine Barriere überwunden wird, ist der Vorgang im allgemeinen viskoelastisch und reversibel. Der Vorgang ist irreversibel, wenn der Platzwechsel über mehrere Potentialbarrieren hinweg erfolgt und der Bezug zur ursprünglichen Konformation verloren geht. Der Fließprozeß stellt quasi das sukzessive "Aufbrechen" von van der Waals - Bindungen dar, ohne daß die kovalent gebundenen Ketten zerreißen. Diese Prozesse sind sehr dissipativ und sind daher mit einer großen Wärmeentwicklung verbunden.

Bei sehr geringen Temperaturen finden nur sehr wenige Platzwechsel pro Zeit statt; unter dem Einfluß von äusseren Kräften werden lokale Spannungen erzeugt, die den Potentialverlauf der Gestalt verändern, daß auch bei tiefen Temperaturen noch eine große Platzwechselrate erzeugt wird.

In einem Grenzfall - das äussere Belastungspotential ist gleich der Höhe der Potentialbarriere - erfolgt die Teilorientierung der Makromoleküle oder ein anderer Fließvorgang unabhängig von der thermischen Energie des betrachteten Segmentes. In diesem Fall würde zeitunabhängiges, spannungsinduziertes Fließen stattfinden. Es ist sehr schwer abzuschätzen, ob dieser Grenzfall bei der Spannungskonzentration an der Rißspitze, insbesondere an einer instabil laufenden Rißspitze, auftritt.

Die Rißausbreitung

Das Zerreißen einer Molekülkette, insbesondere bei der instabilen Rißausbreitung, geschieht nur durch Überwindung der kovalenten Potentialbarriere, die wesentlich größer ist als die vorher beschriebenen van der Waals-Potentialbarrieren. Der Formalismus ist prinzipiell derselbe, nur wird das Überschreiten der Potentialbarriere in diesem Fall nicht ein Platzwechsel, sondern ein Kettenriß sein.

Die Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes durch ein äusseres Belastungspotential bewirkt, daß sich die Moleküle entsprechend der neu vorgegebenen Boltzmannverteilung durch Umlagerungsprozesse verteilen. Die Umlagerungsprozesse werden dabei statistisch in Richtung der angelegten Spannung erfolgen.

Das Überschreiten der Potentialbarriere kann prinzipiell, je nach Temperatur und Stärke der äusseren Belastung, auf drei Arten erfolgen:

1. spannungsinduzierter Kettenriß, wenn das Belastungspotential die Größenordnung der Potentialbarriere hat.
2. thermisch aktivierter Kettenriß, wenn die thermische Energie des betrachteten Kettensegments zusammen mit dem äusseren Belastungspotential die Größenordnung der Potentialbarriere hat.
3. quantenmechanischer Kettenriß /18/ (Tunnelprozeß), wenn bei sehr tiefen Temperaturen kein thermisch aktivierter Kettenriß mehr möglich ist.

Während beim instabilen Rißwachstum der Kettenriß spannungsinduziert erfolgen wird, kann das stabile Rißwachstum in Polymeren durch das thermisch aktivierte Aufbrechen von Haupt- oder Nebervalenzbindungen /19/ beschrieben werden.

Der Bruchvorgang ist ein statistischer Vorgang, welcher mit den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung beschrieben werden kann. N sei die Anzahl der Nebervalenzbindungen pro Fläche, dann gilt:

$$\frac{dN}{dt} = -v \cdot N \quad (2.2)$$

Bei genügend hohen Belastungen ($U_0 - \sigma V^* < RT$) muß nur die Übergangsrate in Spannungsrichtung berücksichtigt werden. dN/dt ist die Abnehmrate der Valenzbindungen pro Fläche unter konstanter einachsiger Spannung σ und es folgt:

$$-\frac{1}{N} \frac{dN}{dt} = v_0 \exp -\frac{U_0 - \sigma V^*}{RT} \quad (2.3)$$

Die Theorie über das thermisch aktivierte Aufbrechen von Bindungen kann mit Hilfe von Bruchzeitmessungen überprüft werden. Das Integral (Gl.2.3) kann man für ($U_0 - \sigma V^* > RT$) approximativ lösen und es folgt, daß der Logarithmus der Bruchzeit proportional zu ($U_0 - \sigma V^*$), und damit zu σ ist. Dieser Zusammenhang ist sowohl bei Metallen, Keramiken als auch Polymeren experimentell gut bestätigt worden. Für PS ergibt sich z.B. eine mittlere Potentialhöhe von $U_0 = 227$ kJ/mol; dies ist im wesentlichen die Barriere einer Nebervalenzbindung

2.4) Plastifizierungsprozesse in Polymeren

Es gibt Polymere, bei denen unter bestimmten Bedingungen beträchtliche Umlagerungen unter starken Spannungen möglich sind, ohne daß die Polymerketten zerreißen. Neben lokalen Umlagerungen, wie sie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben wurden, treten kollektive Umlagerungsprozesse bei starken äusseren Belastungen auf. Sowohl "Crazing" als auch "Shear-banding" sind mögliche Plastifizierungsprozesse in Polymeren [20] und sind das makroskopische Erscheinungsbild von der Gesamtheit der Umlagerungen.

Crazes

Die Ausbildung eines Crazes ist eine typische Reaktion von amorphem Polymermaterial auf eine äussere Belastung. Der Vorgang der Crazebildung benötigt eine thermische Unterstützung, d.h. nur oberhalb einer materialspezifischen Temperatur kann Crazebildung in endlichen Zeiten stattfinden. Bei Raumtemperatur können in einer ganzen Reihe von Polymeren Crazes erzeugt werden, hingegen ist bei 4 K eine Crazebildung durch eine äussere Spannung in endlichen Zeiten nicht möglich. Die Spannungskonzentrationen an der Rißspitze führen dazu, daß ganze Bündel von Molekülketten aus dem verknäulten Bulk-Material herausgezogen und hochgradig verstreckt werden. Die in Krafrichtung ausgerichteten Fibrillen zwischen den Crazeflächen ermöglichen eine hohe Kraftübertragung. Dadurch wird zum einen der E-Modul des Crazematerials viel größer als vom unorientierten Bulkmaterial, zum anderen kann das Crazematerial eine sehr hohe kritische Versagenskraft P_c ertragen. Beim Wachstum

der Crazes kann die Fibrillenstruktur aufbrechen, was zum plötzlichen Versagen des Bauteils führt.

Durch die Hohlrumbildung im Craze beträgt die Dichte im Craze nur ca. 60 % des Wertes des umgebenden Bulk-Materials. Diese unterschiedliche Dichte eröffnet die Möglichkeit bei transparenten Polymeren, Crazes mit Hilfe der Interferenzoptik zu detektieren und die Abmessungen zu bestimmen. Zahlreiche Untersuchungen auf diesem Gebiet wurden z.B. von Döll /21/ vorgenommen. Neuere Erkenntnisse und ein breites Spektrum der Literatur sind bei Kausch /22/ zusammengefaßt

Die Craze-Kontour kann mit dem Dugdale-Modell beschrieben werden. Die Abmessungen solcher Crazes hängen stark vom jeweiligen Material, sowie von Parametern wie Temperatur, Spannungszustand, Molekulargewicht usw. ab. Die maximale Craze-dicke $2v_c$ beträgt einige Mikrometer während die Längenausdehnung d wesentlich größer ist. Allgemein gilt, daß das Verhältnis $d/2v_c$ stets größer als zehn ist.

Bei kryogenen Temperaturen sind Crazes kaum untersucht und schwer zu beschreiben. Schirrer /23/ findet bei bestimmten, materialspezifischen Temperaturen einen Übergang vom einzelnen Craze zum "multiple-crazing". Bei diesem Prozeß entstehen vor der Reißspitze viele kleinere Einzelcrazes. Selbst bei der Temperatur von flüssigem Stickstoff, $T=77$ K, können in Polycarbonat Crazes /24/ beobachtet werden, die nicht durch den Abkühlvorgang (thermische Spannungen), sondern durch äussere Spannungen erzeugt wurden. Es ist aber derzeit noch nicht geklärt, ob es sich hierbei um "multiple-crazing" oder um einen "single craze" handelt. Über die Ausdehnung und das Verhalten von Crazes bei kryogenen Temperaturen gibt es noch keine ausreichende Kenntniss.

Ein mehrachsiges Fließkriterium für Crazes wurde von Oxborough und Bowden /25/, aufbauend auf Überlegungen von Sternstein und Ongchin /26/, aufgestellt. Dabei wird als Kriterium die größte Hauptdehnung vorgeschlagen, die sich zu

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{E'} (\sigma_1 - \nu\sigma_2 - \nu\sigma_3) \quad (2.4)$$

ergibt. Die kritische Dehnung hängt von der ersten Invariante

$$I_1 = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \quad (2.5)$$

des Spannungstensors in der Form

$$\varepsilon_c = Y_1 + \frac{X_1}{I_1} \quad (2.6)$$

ab, wobei X_1 und Y_1 temperaturabhängige Materialparameter sind. Als Begründung wird angegeben, dass mit zunehmenden l_1 die Kettenbeweglichkeit zunimmt³ und dadurch die kritische Dehnung für die Crazebildung abnimmt.

Aus Gl.2.4 bis Gl.2.6 folgt für eine zweiachsige Belastung (ESZ) folgendes Fließkriterium:

$$\sigma_1^2 - \nu\sigma_2^2 + \sigma_1\sigma_2(1 - \nu) - E'Y_1(\sigma_1 + \sigma_2) = E'X_1 \quad (2.7)$$

Dieses Fließkriterium für die Crazebildung (Gl.2.7) konnte experimentell bestätigt werden /25/.

Die erste Invariante des Spannungstensors muß größer Null sein, weil die Crazebildung unter Volumenzunahme stattfindet⁴.

Scher-Bänder

Während sich crazes nur unter Zugspannung ausbilden können, kann man Scherbänder bei Raumtemperatur nur unter reiner Scher- oder Druckbeanspruchung beobachten.

In Abbildung 8 sind am Beispiel von PMMA /26/ die Kriterien für Scherfließen und crazing im Vergleich abgetragen. Die Einbeziehung des hydrostatischen Drucks P_{hydr} in die Fließkriterien für Polymere /5/, $\sigma_F = \sigma_{F0} + konst * P_{hydr}$, bewirkt eine Verschiebung der von Mises-Elipse.

Die Ausbildung von Scherbändern bei Raumtemperatur wird durch die bevorzugte Ausbildung von crazes unter Zugspannung verhindert, vgl. Abbildung 8.

Der Vorgang der Crazebildung findet in einem bestimmten Zeit-Temperatur-Fenster statt. Bei kryogenen Temperaturen könnte der Crazevorgang quasi eingefroren sein, so daß sich bei entsprechender Spannungskonzentration, auch im Falle einer Zugspannung, Scherbänder ausbilden können.

Die Untersuchungen von Scherbändern bei Raumtemperatur unter Schub- beziehungsweise Druckbeanspruchung ergaben folgende Ergebnisse:

- Scherbänder haben eine ähnliche fibrillare Struktur wie crazes. Man spricht häufig auch von "craze-shear-bands" oder "shear-band crazes" /20/.

³ Die Verkleinerung der Potentialbarrierehöhe durch eine äussere Spannung vergrößert die Platzwechselrate der thermisch aktivierten Umlagerungsprozesse der Molekülkettensegmente.

⁴ In der Regel wird bei plastischen Verformungen von einer Volumenkonstanz ausgegangen.

- In PS gibt es zwei Arten von Scherbändern /27/:
Bei großen Deformationsraten bilden sich große, optisch sichtbare Scherbänder aus,
bei kleinen Deformationsraten bilden sich diffuse Zonen aus, welche sich unter dem Elektronenmikroskop als eine Ansammlung von feinen Scherbändern herausstellen.
Nach dem Ausbilden von großen Scherbändern erfolgt ein Sprödbbruch,
nach dem Ausbilden von diffusen Zonen erfolgt ein Duktilbruch.
- crazes bilden sich wesentlich langsamer aus als Scherbänder /27/.
- Sowohl crazes als auch Scherbänder bilden sich oberhalb der Hauptglasübergangstemperatur T_g vollständig reversibel zurück.

Bei kryogenen Temperaturen liegen über die Ausbildung und das Verhalten von Scherbändern noch keine Kenntnisse vor.

Wenn der Fließprozeß an der Rißspitze durch das Erreichen einer maximalen Schubspannung ausgelöst wird, kann die plastische Zone an der Rißspitze mit dem Irwin-McClintock-Modell /4/ beschrieben werden. In Polymeren wäre die Ausbildung von

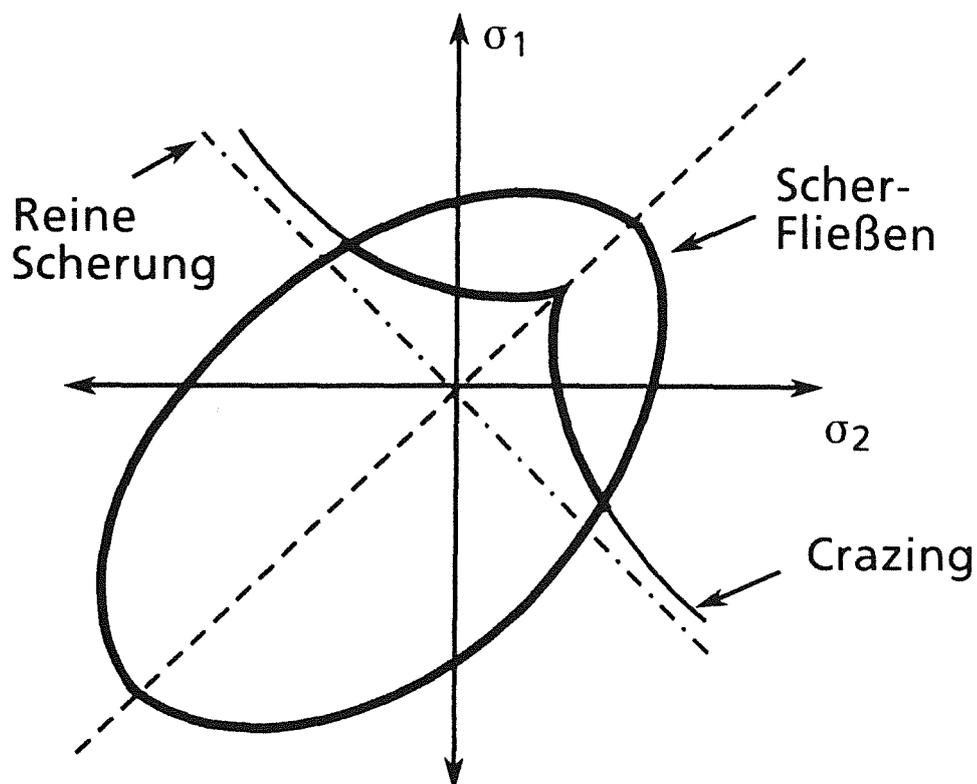


Abbildung 8. Vergleich der Fließkriterien nach /26/

Scherbändern bei kryogenen Temperaturen ein möglicher Fließprozeß beim Erreichen einer maximalen Schubspannung.

2.5) Adiabatische Temperaturerhöhung

Ab einer bestimmten Fließspannung σ_f finden in einem Material Plastifizierungsvorgänge statt. Durch den starken Spannungsanstieg an einer Rißspitze wird die Fließspannung σ_f immer erreicht und es bildet sich an der Rißspitze ein mehr oder weniger starkes Plastifizierungsvolumen aus⁵. Im Falle von Polymeren dürfte der Plastifizierungsprozeß eine Teilorientierung der Makromoleküle sein.

Beim Plastifizierungsvorgang, d.h. beim Umsetzen von elastisch gespeicherter Energie in Plastifizierungsenergie, entsteht Wärme. Die Wärmeentwicklung an der Rißspitze wird einen Temperaturanstieg hervorrufen. Das Rißspitzenmaterial wird dann eine höhere Temperatur besitzen als das Bulkmaterial.

Die resultierende Temperaturänderung, in dem Koordinatensystem des bewegten Plastifizierungsvolumen, läßt sich mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung berechnen.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{Q_{diss}}{\rho c_p} \right) - a_T \text{divgrad} T \quad (2.8)$$

$$a_T = \frac{\lambda}{\rho c_p} : \text{Temperatur-Leitzahl}$$

λ : Wärmeleitfähigkeit

ρ : Dichte

c_p : spez. Wärmekapazität bei konstantem Druck

Q_{diss} : dissipierte Energiedichte

Der Temperaturleitwert bestimmt die Zeit, die zum Temperatenausgleich notwendig ist. Der Ausgleichsvorgang kann mit Hilfe eines Exponentialgesetzes beschrieben werden. Die Ausgleichszeit, in der eine bestimmte Temperaturdifferenz über einen Raumbereich der Dicke d auf ihren $1/e$ - Bruchteil abgefallen ist, wird mit Hilfe der thermischen Relaxationszeit τ_θ charakterisiert.

$$\tau_\theta = n * \frac{d^2}{a_T} \quad \text{thermische Relaxationszeit} \quad (2.9)$$

Der geometrieabhängige Faktor n hat bei einer zylinderförmigen plastischen Zone den Wert $n = 1.1$, bei einer rechteckförmigen plastischen Zone den Wert $n = 1.7$.

⁵ Der mehrachsige Spannungszustand an der Rißspitze erfordert eine entsprechende Vergleichsspannung σ_v , siehe Gl. 1.10

Bei der Rißausbreitung ist die Wrmeentwicklungszeit t_w durch die Rißfortschrittsgeschwindigkeit v_R bestimmt, mit der die Länge der plastischen Zone d durchlaufen wird. Die maximale Rißfortschrittsgeschwindigkeit v_R bei der instabilen Rißausbreitung ist ca. 1/3 der transversalen Schallgeschwindigkeit. (Rayleighwellen-Geschwindigkeit)

$$t_w = \frac{d}{v_R} \quad \text{Wrmeentwicklungszeit} \quad (2.10)$$

v_R : Rißgeschwindigkeit

Das Verhältnis der thermischen Relaxationszeit und der Wrmeentwicklungszeit bestimmen den thermodynamischen Zustand in der plastischen Zone.

- für $\tau_{th} \ll t_w$ verläuft der Rißfortschritt isotherm
- für $\tau_{th} \gg t_w$ verläuft der Rißfortschritt adiabatisch.
- für $\tau_{th} \simeq t_w$ wird der Temperaturanstieg maßgebend durch t_w bestimmt

Die Temperaturverteilung an einer laufenden Rißspitze kann mit Hilfe der Wärmeleitungsgleichung berechnet werden /28/ /29//30/.

$$T(x, t) = \frac{Q_{diss}}{c_p(T)\rho\sqrt{4\pi a_T(T)t}} \exp - \frac{x^2}{4a_T(T)t} \quad (2.11)$$

x : Abstand von der laufenden Rißspitze

Hierbei ist Q_{diss} die Wärmeenergie, die während des Rißfortschritts pro Einheitsfläche erzeugt wurde. Für Zeiten $t > 0$ entsprechen die Temperaturprofile einer Gaußverteilung, wenn die Wärmekapazität c_p konstant ist. Die maximale Temperatur an der Position d' vor der Rißspitze zu einem Zeitpunkt t_m ist gegeben durch:

$$T_m(d', t_m) = \frac{Q_{diss}}{c_p(T)\rho\sqrt{2\pi e}} * \frac{1}{d'} = \frac{\Delta T_{ad}}{\sqrt{2\pi e}} * \frac{d}{d'} \quad (2.12)$$

Für die Berechnung der Temperaturerhöhung muß eine Annahme über die entstandene Wärmemenge Q_{diss} getroffen werden.

Die Größe der Wärmequelle ist durch den Durchmesser d und der Höhe der plastischen Zone an der Rißspitze gegeben. Die Größe der plastischen Zone kann mit Hilfe der verschiedenen Rißmodelle (Irwin,Dugdale) berechnet werden. Sie wird im allgemeinen durch die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} und der Fließspannung σ_F bestimmt.

Der Zusammenhang zwischen der kritischen Energiefreisetzungsrate und der Wärmeenergie, $G_{IC} \sim Q_{diss}$, wurde für PMMA nachgewiesend /31/. In der plastischen Zone an

der Rißspitze werden ca. 60-80% der freigesetzten elastischen Energie in Wärmeenergie umgewandelt. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} ist eine flächennormierte Größe, hingegen ist die dissipierte Energie auf das Volumen der plastischen Zone bezogen.

Für die Abschätzung der Temperaturerhöhung in dieser Arbeit wurden 60% von der auf das Plastifizierungsvolumen bezogenen kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} als dissipierte Energie eingesetzt.

Korrekterweise müßte man anstatt der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} die Bruchenergie R eines instabil laufenden Risses, welche ein Maß für die Wärmemenge ist, in die Formel 2.10 einsetzen. Die Bruchenergie R eines instabil laufenden Risses ist aber in diesem Experiment nicht bestimmbar. Aus diesem Grund, um zumindest grob eine Abschätzung der Temperaturerhöhung ΔT_{ad} zu erhalten, wurden 60% der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} als Wert für die Bruchenergie angenommen, was mit den bisherigen Experimenten /31/ in Einklang steht und zu vernünftigen Ergebnissen führt.

Im Falle der instabilen Rißausbreitung ist die thermische Relaxationszeit sehr groß gegenüber der Wärmeentwicklungszeit. ($\tau_{th} \gg t_w$ s. Tabelle) Für den adiabatischen Grenzfall (d.h. $\lambda = 0$) ergibt sich die lokale Temperaturerhöhung ΔT_{ad} zu:

$$\Delta T_{ad} \simeq 0.6 \frac{G_{IC}}{\rho c_p(T) d^*} \quad (2.13)$$

d^* : maximale Höhe der plastischen Zone

Die errechneten Temperaturerhöhungen für die jeweiligen Materialien und Ausgangstemperaturen T_0 sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

Material	T_0 [K]	$\frac{\tau_{th}}{t_w}$	ρ [10^6g/m^3]	T_G [K]	ΔT_{ad} [K]	G' [GPa]
PS	4.2	$6.5 \cdot 10^4$	1.05	(40)	130, Dgd 40, Irw	2.2
PS	77.0	-	1.05	-	70, Dgd 30, Irw	1.5
PC	4.2	$1.9 \cdot 10^4$	1.2	180	160, Dgd 105, Irw	2.1
PC	77.0	-	1.2	180	190, Dgd 60, Irw	1.9
HDPE	4.2	$5.7 \cdot 10^3$	0.94	160	50, Irw	3.8
HDPE	77.0	$1.7 \cdot 10^5$	0.94	160	80, Irw	3.5

Tabelle 1. : Kennwerte für die adiabatische Temperaturerhöhung

Für die Berechnung von d^* ist jeweils die maximale theoretische Höhe der plastischen Zone ($2v$ im Dugdale-Modell (Dgd), d_i im Irwin-Modell (Irw)) benutzt worden. Weiterhin ist bei der Rechnung zu beachten, daß die spezifische Wärme von Polymeren bei tiefen Temperaturen stark mit der Temperatur variiert, vgl. "2.2) Thermische Eigenschaften bei kryogenen Temperaturen". Die Berechnung der adiabatischen Temperaturerhöhung muß iterativ erfolgen.

Der Tabelle ist zu entnehmen, daß je nach verwendetem Modell (Irwin-Modell oder Dugdale-Modell) sehr unterschiedliche Werte ΔT_{ad} für die adiabatische Temperaturerhöhung an der Rißspitze errechnet werden.

Im allgemeinen wird sich an einer instabil laufenden Rißspitze wegen der Kürze der Zeit kein Craze ausbilden, sondern eine Plastifizierungszone durch spannungsinduziertes Scherfließen ausbilden. Nicht das Dugdale-Modell, sondern das Irwin-Modell wird die Plastifizierungszone in Polymeren bei kryogenen Temperaturen an einer instabil laufenden Rißspitze besser beschreiben. Dies wird auch dadurch belegt, daß bei allen Polymeren die Arrest-Linien, die bei einem Rißstopp auf der Bruchoberfläche entstehen und zu sehen sind, mit dem Irwin-Modell sehr gut beschreibbar sind.

Unter der Annahme, daß die Plastifizierungszone einer instabil laufenden Rißspitze in Polymeren bei kryogenen Temperaturen mit dem Irwin-Modell beschreibbar sind,

- erreicht, ausgehend von 4.2 K, das Rißspitzenmaterial von PS die Temperatur eines Dispersionsgebietes.
- erreicht, ausgehend von 77 K, das Rißspitzenmaterial von HDPE die Temperatur des sekundären Glasübergangs.

Die adiabatische Temperaturerhöhung an der instabil laufenden Rißspitze, basierend auf dem Irwin-Modell, ist bei PC weder bei 4.2 K noch bei 77 K ausreichend, um die sekundäre Glasübergangstemperatur PC zu erreichen.

In einer Vielzahl von Experimenten bei Raumtemperatur wurde mit Hilfe von Thermoelementen versucht, den resultierenden Temperaturanstieg an der Rißspitze zu messen.

Für PS konnte bei Raumtemperatur ein lokaler Temperaturanstieg bis zu 400 K gemessen werden. /32/ Die strukturierte Bruchoberfläche von Bruchexperimenten mit PS bei 90 K /33/ lassen ebenfalls vermuten, daß beim Bruchvorgang ein hoher Temperaturanstieg entsteht.

3) Experiment

3.1) Der apparative Aufbau

Die Meßgröße des Experimentes ist die freigesetzte Energiemenge pro entstandener Rißfläche. Damit man diese Energiemenge auch im Falle der instabilen Rißausbreitung bestimmen kann, muß ein Stopp des Risses innerhalb des Probenkörpers erfolgen. Für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung müssen bestimmte Bedingungen von der Maschine und dem Probenkörper erfüllt werden. Der prinzipielle Aufbau der Maschine ist in Abbildung 9 gezeigt.

Zur Thermostierung der Probenkörper auf kryogene Temperaturen (77 K, 5 K) wurde ein Badkryostat der Firma Messer-Griesheim verwendet. Die Anforderung an die Maschine ist eine sehr hohe Steifigkeit relativ zum Probenkörper, damit bei der Belastung keine elastische Energie in der Maschine gespeichert wird. Zusätzlich gespeicherte Energie in der Maschine würde als Energiequelle während des Rißfortschritts einen Rißstopp möglicherweise verhindern. Der Dimensionierung einer sehr massiven, steifen Zug/Dehnungsmaschine steht der Einsatz bei kryogenen Temperaturen gegenüber. /34/Die hohe Wärmeleitung durch eine Zugstange mit großem Querschnitt würde ein Abkühlen des Prüfeinsatzes auf kryogene Temperaturen erschweren oder gar verhindern. Unter anderem würden die Kosten eines Abkühlvorgangs drastisch in die Höhe steigen.

Zu diesem Zweck wurde die Probe, welche in einen sehr massiven, steifen Prüfeinsatz eingehängt wurde, über eine Hebelübertragung (Untersetzungsverhältnis 7:1) belastet. Der Prüfeinsatz und die Hebelübertragung sind im unteren Teil des Kryostaten positioniert. Dies hat den Vorteil, daß die Zugstange relativ dünn dimensioniert werden konnte und

1. die Wärmeeinleitung sehr gering ist.
2. die Steifigkeit des Systems erhalten bleibt.
3. eine feine Wegsteuerung möglich ist.

Die Kraft wurde mit einer Kraftmeßdose der Firma HBM (Hottinger Baldwin Meßtechnik), Typ U1 gemessen. Die Kraftmeßdose kann Kräfte bis 10 kN messen und hat in diesem Meßbereich ein Compliance von $0.3 \cdot 10^{-7}$ m/N.

Die Rißöffnung δ wurde mit einem Rißaufweitungsaufnehmer von der Firma HBM, Typ DD1/ZR, gemessen. Der Rißaufweitungsaufnehmer hat einen Ausschlagsbereich von ± 2.5 mm.

Sowohl die Kraftmeßdose als auch der Rißaufweitungsaufnehmer wurden von der Firma Micro Measurements mit tieftemperaturtauglichen Dehnungsmeßstreifen beklebt.

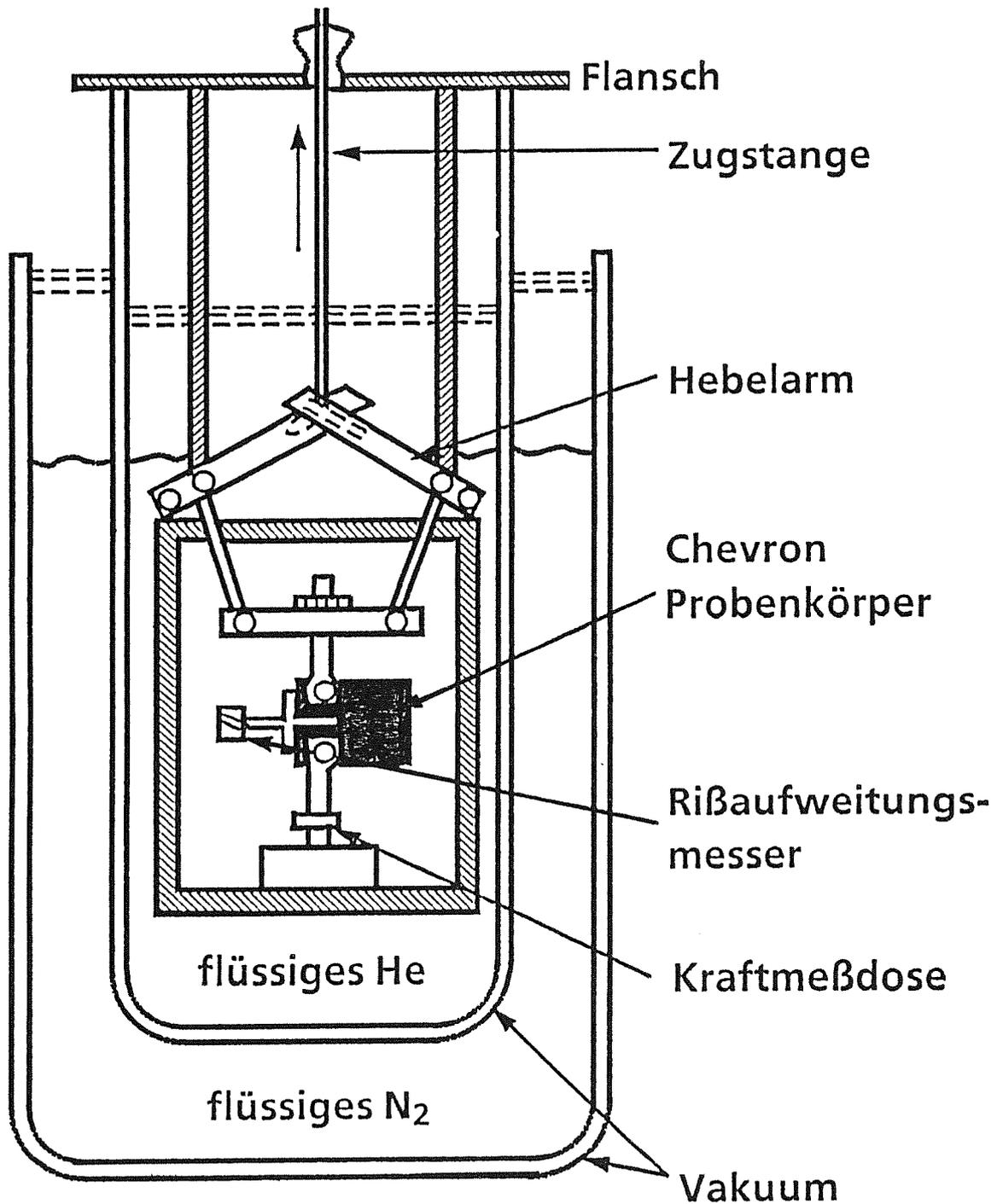


Abbildung 9. Abbildung der Apparatur für kryogene Messungen

Im Gegensatz zu den sonst üblichen Konstantan-Meßstreifen wird bei tiefen Temperaturen eine Cr-Ni-Legierung als Dehnungsmeßstreifen verwendet, weil diese Legierung auch bei 4.2 K noch ihren Widerstand, und damit ihre Einsatzfähigkeit behält.

Wenn man im Falle einer instabilen Rißausbreitung einen Rißstopp innerhalb des Probenkörpers erreichen will, muß der Versuch weggesteuert gefahren werden. Weggesteuert bedeutet, daß im Moment des Rißfortschritts die Halterungen des Probenkörpers fixiert sein müssen, damit keine neue Energie dem Riß zugeführt wird. Dies wurde mit einem rasch steuerbaren Schrittlufermotor als Antriebseinheit realisiert.

Die kontinuierliche, analoge Drehung des Rotors in herkömmlichen Motoren erschwerte ein exaktes Stillsetzen solcher Motoren, wie es in der Antriebstechnik bei Positionierungsaufgaben oder auch in diesem Experiment gefordert wird. Die quantisierte Drehbewegung des Rotors in Schrittlufermotoren ermöglicht hingegen ein exaktes Stillsetzen des Motors. Die schrittweise Drehbewegung des Schrittlufermotors wird durch die Umschaltung und Umpolung an der aus mehreren Wicklungen bestehenden Feldspule erreicht, wodurch sich die Lage der magnetischen Pole im Stator verschiebt und der Rotor entsprechend nachfolgt. /35/Dies bedeutet, daß sich die Antriebswelle pro Eingangsspannungsimpuls um einen genau definierten Winkel (Schritt) schrittweise verdreht. Bei entsprechend rascher Impulsfolge kann der Motor auf kontinuierlichen Synchronlauf übergehen. Die Eingangsgröße des Schrittlufermotors (elektrische Impulse) ermöglicht eine Ansteuerung des Motors mit Hilfe der digitalen Elektronik. In diesem Experiment wurde ein 5-Phasen-Schrittmotor der Firma Berger in Lahr vom Typ RDM 5913/50 verwendet. Die Ansteuerung des Motors wurde in Zusammenarbeit mit der Firma GIP mbH in Singen entwickelt und dem Experiment entsprechend angepaßt.

Der Kraftabfall beim Einsetzen des instabilen Rißwachstums wurde ausgenutzt, um mit Hilfe der elektrischen Steuereinheit den Motor zu stoppen. Die digitale Ansteuerung des Motors in Verbindung mit dem Stoppsignal ermöglicht

- eine optimale Realisierung der "Wegsteuerung" des Experimentes mit Hilfe des Einzelschrittmodus.
- eine individuelle Ansteuerung der verschiedenen Abschnitte im Experiment.

Die Rißöffnungsgeschwindigkeiten konnten mit Hilfe von Planetengetrieben der Firma Baeuerle und Shne GmbH, Typenreihe BSK, über 4 Dekaden variiert werden.

3.2) Der Probenkörper

Eines der schwierigsten Probleme beim Studium des Rißfortschritts in einem spröden Festkörper ist das Einbringen eines materialspezifischen Anrisses. Das Problem kann bei einer CT-Probe, wie es auch die ASTM /36/ empfiehlt, durch die Erzeugung eines Ermdungsanrisses überwunden werden. Dies ist eine schwierige Prozedur und führt nicht immer zu dem erwünschten Ergebnis. Insbesondere werden Plastifizierungsvor-

gänge, wie sie bei der katastrophalen Rißausbreitung in Thermoplasten bei kryogenen Temperaturen auftreten, bei einem Ermüdungsanri nicht berücksichtigt und es werden keine materialspezifischen Anfangsbedingungen erzeugt.

Dieses Problem kann mit Hilfe einer Chevron-Probenform umgangen werden. Diese Probenform besitzt eine dreiecksförmige Belastungsfläche.

- Durch die hohe Spannungskonzentration an der Spitze der Chevronkerbe wird erreicht, daß bei kleinen Kräften ein Anriß erzeugt wird ohne daß genügend Energie (U_e ist proportional zum Quadrat der Kraft) für einen totalen Durchbruch der Probe zur Verfügung steht. In einem Riffnungsgesteuerten Experiment kann in einer Chevronprobenform, auch im Falle eines ideal spröden Materials, stabiles Rißwachstum erreicht werden.
- Im Vergleich mit einer CT-Probe wird bei einer dreieckigen Rißfläche während des Rißfortschritts mehr Rißfläche gebildet, und damit mehr Energie verbraucht. Dadurch wird ein Rißstopp innerhalb des Probenkörpers gefrdert⁶.
- Ein weiterer Vorteil besteht in der kleinen Dimensionierung einer Chevronprobe. Zum einen ist der Materialverbrauch klein, zum anderen wird bei einem Abkühlvorgang der Temperaturgradient klein gehalten, so daß wenig innere thermischen Spannungen entstehen.
- Ein großes Problem bei der instabilen Rißausbreitung besteht in der Riablenkung aus der Riebene und der Rigabelung. Um dies zu verhindern, werden Fhrungskerbene an den Probenseiten eingeritzt. Im Falle der Chevronprobenform ist dies durch die Dreiecksform der Bruchfläche automatisch gewährleistet.
- Durch die Probenform wird approximativ der ebene Dehnungszustand an der Rißspitze erzwungen. Die kritische Energiefreisetzungsrate ist nur im Falle des EDZ ein Materialkennwert.

Nakayama /37/ hat als erster eine Probenform mit einer dreiecksförmigen Bruchfläche für die Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate benutzt. Die Etablierung der

⁶ In einer Chevronprobenform kann wegen der hohen Spannungskonzentration an der Rißspitze weniger Energie bis zur Riinitiation im Probenkörper gespeichert werden als in einem CT-Probenkörper. Sei in Vereinfachung der Tatsachen angenommen, daß die gespeicherte Energie bei der Riinitiation in beiden Probenformen tatsächlich verbraucht wird. Der Verbrauch ist in 1. Näherung durch G_c gegeben. Dann zeigt sich, daß bis zu einer relativen Rißlänge, die kleiner ist als die relative Rißlänge beim Minimum der Chevronkorrekturfunktion, der Riß in einer Chevronprobenform nach einer kürzeren Distanz stoppt als in einer CT-Probenform.

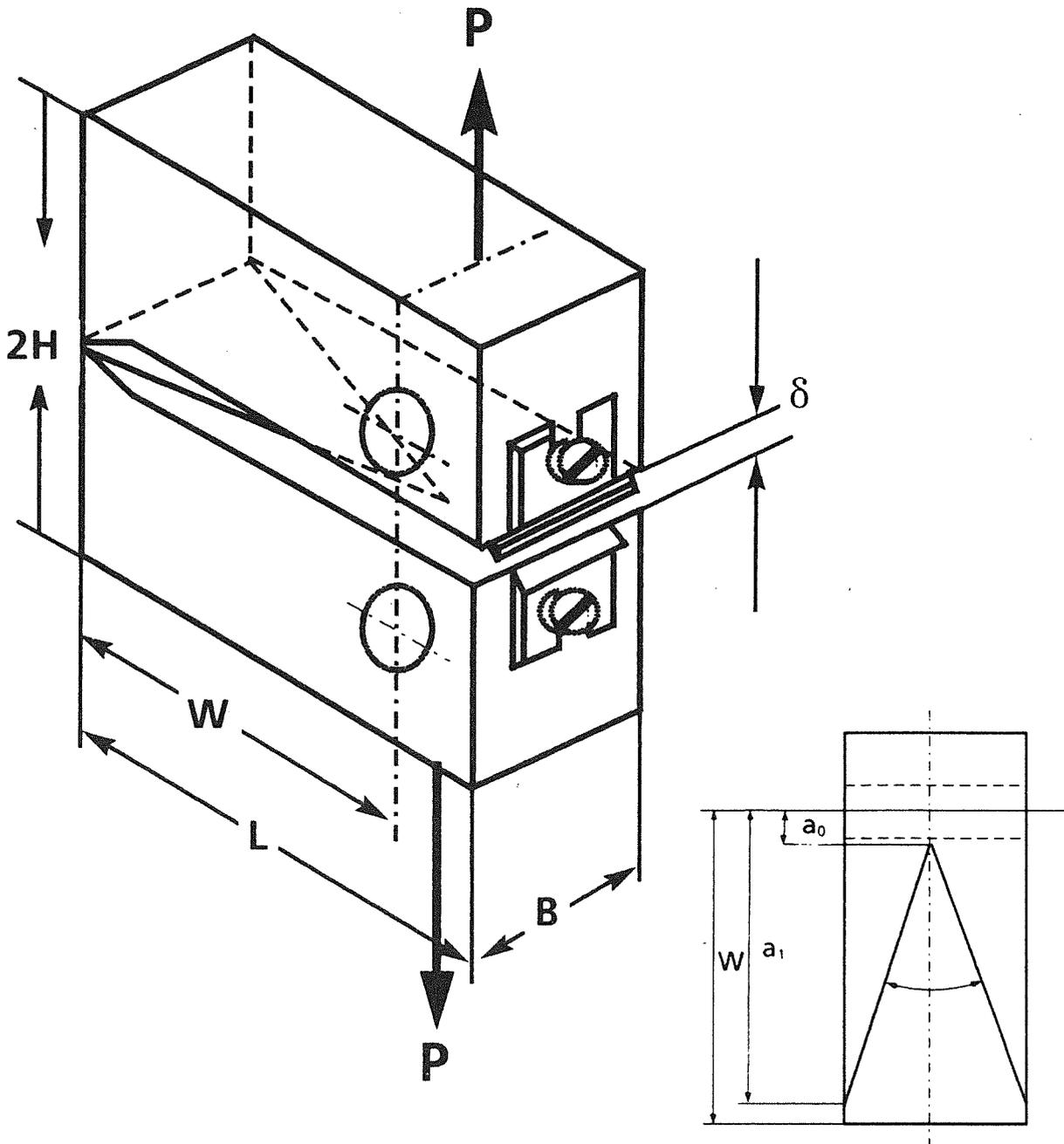


Abbildung 10. Der Chevron-Probenkörper

Chevronprobenform für die Bestimmung der Rißzähigkeit bei spröden Materialien, insbesondere Keramik, verdankt sie einer weiteren Eigenschaft:

In einem weggesteuerten Experiment durchläuft die Kraft während der Rißausbreitung ein Maximum. Für Materialien mit einer konstanten R-Kurve entsteht das Maximum

immer bei der gleichen Rißlänge a_m , die durch das Minimum der Korrekturfunktion vorgegeben ist. Die Rißlänge a_m ist unabhängig vom betrachteten Material. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} kann so einfach durch das Messen der maximalen Kraft bestimmt werden.

Bei den hier durchgeführten Experimenten wurde ein Probenkörper verwendet, der die äussere Geometrie eines CT-Probenkörpers hat, bei dem jedoch durch zwei zusätzliche Sägeschnitte ein dreiecksförmiger Restquerschnitt auf der Bruchfläche erzeugt wurde. Diese in dieser Arbeit speziell entworfene Chevronprobenform hat sich für die hier verwendeten Materialien und durchgeführten Experimente als geeignet erwiesen. Im Gegensatz zu den verwendeten Chevronproben in der Keramik [38], die ein W/H-Verhältnis von 3 oder 4 haben, ist hier das W/H-Verhältnis des Probenkörpers 0.8. Dies hat folgende Vorteile:

- die Einhängvorrichtung für eine CT-Probe, und damit die Prüfmaschine, kann mitbenutzt werden.
- bei einer vorgegebenen Kraft F ist die elastisch gespeicherte Energie U_{el} (proportional zu $(W/H)^3$) viel kleiner, wodurch ein Rißstopp begünstigt wird.
- trotz des kleinen E-Moduls der Polymere bleibt der Biegebalken, und damit der Probenkörper, linear elastisch.

Die geometrischen Größen der Probe bzw. des Risses sind:

- Probendicke $B = 21.0$ mm
- Probenhöhe $2H = 42.0$ mm
- Probenausdehnung $W = 35.0$ mm
- Kerbparameter $a_0 = 3.4$ mm bzw. $\alpha_0 = \frac{a_0}{W} = 0.097$
- $a_1 = 32.2$ mm bzw. $\alpha_1 = \frac{a_1}{W} = 0.92$

Die zu einem Riß der relativen Länge α gehörige Rißfront ergibt sich aus

$$b = B \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_1 - \alpha_0} \quad (3.1)$$

3.3) Experimentelle Meßmethoden

Die "Direkte Methode"

Beim Rißfortschritt wird vom Probenkörper elastisch gespeicherte Energie ΔU_{el} freigesetzt. In einem rißöffnungsgesteuerten Experiment ergibt die freigesetzte elastische Energie ΔU_{el} dividiert durch die neu entstandene Rißfortschrittslänge ΔA die mittlere Energiefreisetzungsrate \overline{G}_{ic} , welche im Falle des stabilen Rißwachstums gleich der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{ic} ist. Die beim Rißfortschritt freigesetzte elastische Energie ΔU_{el} wird aus dem Kraft-Rißöffnungsdiagramm ermittelt. Für eine Probe mit Riß der Länge a ist die Kraft in Abhängigkeit der Rißöffnung δ in Abbildung 11 für einen Versuch bei 4.2 K an Polystyrol aufgezeichnet. Bei einer instabilen Rißvergrößerung um Δa fällt die Kraft um ΔP ab. In einem ideal rißöffnungsgesteuertem Experiment sollte die Rißöffnung δ während des Rißfortschritts Δa konstant bleiben; in dem hier durchgeführten, weggesteuerten Experiment findet während des instabilen Rißwachstums eine kleine Zunahme der Rißöffnung $\Delta\delta$ statt. Die räumliche Trennung zwischen den Kräfteinleitungspunkten und den Meßpunkten für die Rißöffnung in diesem Experiment ist der Grund für die zusätzliche Rißöffnung $\Delta\delta$:

Da während des instabilen Rißwachstums die Gesamtverlängerung von Probe, Kraftmeßdose und Einspannung konstant ist, muß die Zunahme der Rißöffnung $\Delta\delta$ während des Kraftabfalls ΔP durch eine simultan stattfindenden Abnahme der Verlängerung kompensiert werden. Dies wird fast ausschließlich durch die Entlastung des Probenkörpers verursacht; dieser Sachverhalt wird ausführlich in dem Abschnitt "3.4) Die Instabilität und der Rißstopp" diskutiert.

Messungen der Rißöffnung direkt an den Kräfteinleitungsbolzen haben gezeigt, daß die Bolzen im Moment der Rißinitiierung fixiert sind und keine zusätzliche Rißöffnung $\Delta\delta$ während der instabilen Rißausbreitung verursachen. (Senkrechter Kraftabfall während des Rißfortschritts im Kraft-Rißöffnungsdiagramm)

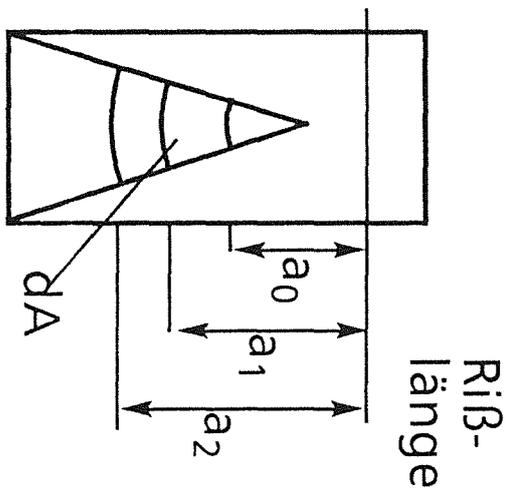
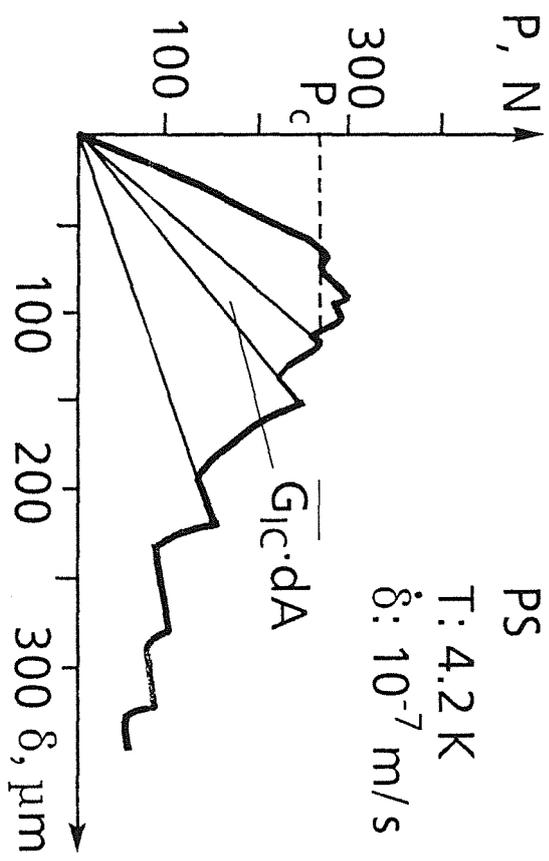
Während des Kraftabfalls wird "äussere Arbeit" für die Rißverlängerung zur Verfügung gestellt. Sie ist gegeben durch

$$\int_{\delta_1}^{\delta_2} P(\delta) d\delta = \Delta Z \quad (3.2)$$

Dies entspricht dem schraffierten Bereich in der Abbildung 12.

Die gesamte elastische Energie, die bis zum Rißstoppereignis in den Probenkörper eingespeist wurde, ist die Dreiecksfläche OAC plus der Fläche der äusseren Arbeit.

Nach dem Rißwachstum bleibt das Dreieck OBD als elastisch gespeicherte Energie im Probenkörper gespeichert.



$$G_{Ic} = \frac{1}{2} \left(\frac{P_c}{W \cdot B} \right)^2 \frac{dC}{da}$$

$$\overline{G}_{Ic} = \frac{\text{[Diagram of a trapezoidal area element]}}{\text{[Diagram of a rectangular area element]}}$$

Abbildung 11. Kraft-Rißöffnungsdiagramm am Beispiel PS bei 4.2 K

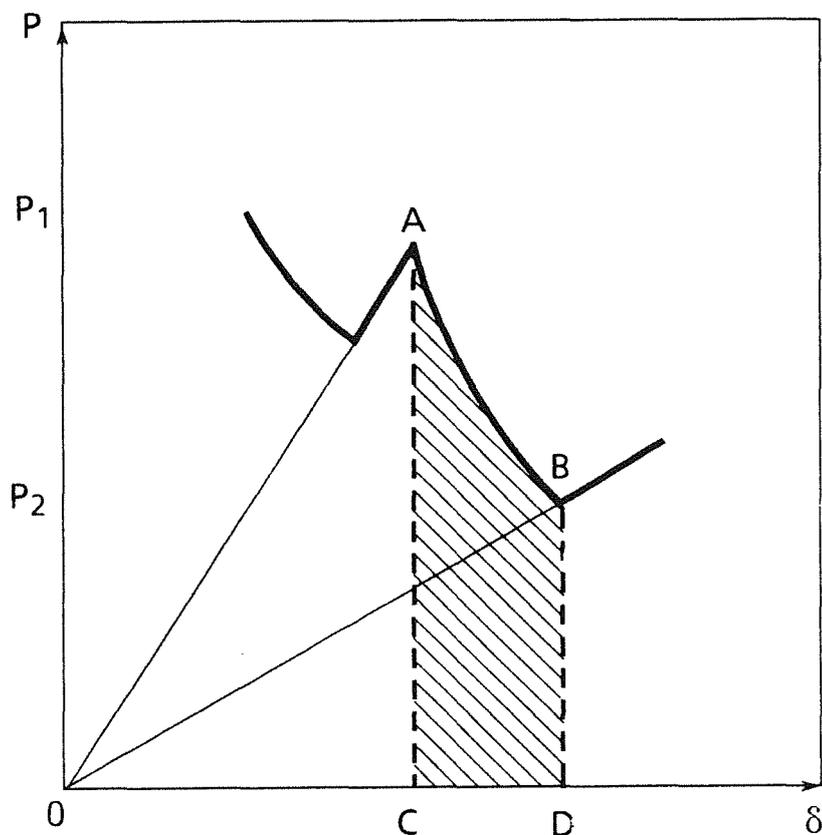


Abbildung 12. Ausschnitt eines Kraft-Rißöffnungsdiagramms

Die Differenz zwischen der gesamten eingespeisten Energie und der verbleibenden elastisch gespeicherten Energie ist die Energiedifferenz ΔU_R , die während des Rißwachstums frei gesetzt wurde.

Der Dreiecksbereich OAB in der Abbildung 12 entspricht der freiwerdenden gespeicherten elastischen Energie ΔU_R in der Probe durch den Rißfortschritt. Die Fläche wurde mit Hilfe eines Planimeters der Firma Haff, Typ 315, ausgemessen. Der Wert ΔU_R dividiert durch die neu entstandene Rißfläche ΔA ergibt per Definition die mittlere Energiefreisetzungsrates \bar{G}_{IC}

Die Methode hat den Vorteil, daß sie sehr allgemein ist und auch im nicht-linear elastischen Fall anwendbar ist. Der Nachteil der Methode ist der nötige Rißstopp innerhalb des Probenkörpers um eine definierte Rißfläche zu erhalten. Dies stellt, insbesondere bei spröden Materialien, eine besondere experimentelle Schwierigkeit dar.

Aus experimentellen Gründen wurde die Rißöffnung δ an der Stirnseite des Probenkörpers (siehe Abbildung 10), d.h. ausserhalb der Belastungslinie, gemessen und entsprechend korrigiert:

$$\delta = 1.5 * \delta_{BL} \quad (3.3)$$

δ_{BL} : Rißöffnung in Belastungslinie

Untersuchungen mit polarisiertem Licht an Probenkörpern aus PS haben gezeigt, daß der Bereich zwischen den Meßpunkten für δ_{BL} und δ und den Kraffteinleitungsbolzen kräftefrei ist. Dies ist der Grund für die Gültigkeit der Beziehung Gl.3.3, die bis zu einer relativen Rißlänge $\alpha \leq 0.5$ überprüft wurde. Bei allen Rechnungen, insbesondere auch bei der unten erläuterten Compliance-Methode, wurde der korrigierte Wert der Rißöffnung, δ , benutzt.

2) Die Compliance-Methode

Eine zweite Möglichkeit, die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} zu bestimmen, beruht auf der Compliance-Methode. Hierbei wird die Compliance $C = \delta/P$ in Abhängigkeit von der relativen Rißlänge $\alpha = a/W$ gemessen.

Die elastisch gespeicherte Energie in einem Probenkörper mit einem Aussenriß berechnet sich zu

$$U_{el} = \int_0^{\delta} P(\delta') d\delta' \quad (3.4)$$

δ : Rißöffnung, gemessen in der Kraffteinleitungslinie

P : Kraft

In diesem Experiment wird während des Rißfortschritts noch eine "äussere Arbeit" ΔZ verrichtet. Unter der Annahme des Hook'schen Gesetzes ergibt sich für die Änderung der Energie pro Einheitsrißfläche

$$\frac{dZ}{dA} - \frac{dU_{el}}{dA} = \frac{P^2}{2} \frac{dC}{dA} \stackrel{def}{=} G_I \quad (3.5)$$

Hierbei ist P die Kraft, die aufgebracht werden muß, damit Rißwachstum einsetzt.

Die analytische Behandlung der Chevronprobe, basierend auf der obigen Energiebetrachtung, führt zu folgendem Ergebnis /38/:

$$K_I = \sqrt{G_I E^*} = \frac{P}{B\sqrt{W}} \sqrt{\frac{E^* B}{2} \frac{dC}{d\alpha} \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{\alpha - \alpha_0}} \quad (3.6a)$$

$$= \frac{P}{B\sqrt{W}} Y^* \quad (3.6b)$$

E^* : reduzierter Modulus, siehe Gl.1.6

Die Korrekturfunktion Y^* beschreibt die Abhängigkeit des Spannungsintensitätsfaktors von der Probengeometrie, der Rißgeometrie sowie der Art und Weise der Kraffteinleitung.

Für den Fall, daß

- beim Erreichen der kritischen Kraft $P = P_c$ instabiles Rißwachstum einsetzt, wie z.B bei Polystyrol bei 4.2 K, entspricht die obige Definition Gl.3.6 der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} .
- beim Erreichen der kritischen Kraft $P = P_c$ stabiles Rißwachstum einsetzt, entspricht die obige Definition Gl.3.6 der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} , wenn die Bruchenergie R unabhängig von der Rißverlängerung ist.

Die Compliance-Methode ist sehr zeitaufwendig, hat aber folgende Vorteile:

1. man kann mit Hilfe der $C = C(\alpha)$ -Kurve die Korrekturfunktion Y^* und somit den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} sowie die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} bestimmen.
2. man benötigt keinen Rißstopp innerhalb des Probenkörpers, um eine definierte Rißfläche zu haben.
3. man kann eine mögliche Abhängigkeit der G_{Ic} von der Rißlänge überprüfen.
4. es kann die Bruchenergie R in Abhängigkeit der Rißverlängerung Δa gemessen werden, sofern die Rißausbreitung stabil ist.
5. zusätzliche Möglichkeit für die Überprüfung der Anwendbarkeit der LEBM, wenn bei der Bestimmung der Compliance C die Steigung der Sekanten zwischen Ursprung und Rißinitiierungspunkt gemessen wird.

Für weitere Betrachtungen hat es sich als geeignet erwiesen, die dimensionslose Compliance λ einzuführen.

$$\lambda(a) = E^*BC(a) \quad (3.7)$$

E^* : reduzierter Modulus

B : Dicke des Probenkörpers.

Die Korrekturfunktion kann experimentell ermittelt werden, wenn die dimensionslose Compliance, $\lambda = E^*BC$, in Abhängigkeit der relativen Rißlänge α gemessen wird.

Die gemessene, dimensionslose Compliance in Abhängigkeit der relativen Rißlänge, $\lambda = \lambda(\alpha)$, muß für alle Materialien, sowohl für Keramik, Gläser, Metalle als auch Polymere aus einer einzigen Kurve bestehen. Bei einem Material, welches sich bis zur Rißinitiierung linear-elastisch verhält, muß dies auch der Fall sein, wenn bei der Bestimmung der Compliance C die Steigung der Sekanten zwischen Ursprung und Rißinitiierungspunkt gemessen wird. In dieser Arbeit wurde die Compliance immer mit

Hilfe der Sekante zwischen Ursprung und Rißinitiierungspunkt bestimmt, siehe Abbildung 11 und Abbildung 18.

In der Abbildung 13 sind die Werte der dimensionslosen Compliance in Abhängigkeit der relativen Rißlänge für alle untersuchten Materialien aufgetragen. Alle Meßwerte liegen auf einer einzigen Kurve - man sollte daher das Rißausbreitungsverhalten in Polymeren bei kryogenen Temperaturen im betrachteten Rißöffnungsgeschwindigkeitsbereich mit den Methoden der LEBM beschreiben können⁷. In der halblogarithmischen Darstellung kann die Compliancefunktion sehr gut als Gerade angenähert werden zu:

$$\lambda(\alpha) = \exp\{1.84 + 4.33\alpha\} \quad (3.8)$$

Entsprechend der Gleichung 3.6 hat man nun eine Formel für die Korrekturfunktion Y^* der hier benutzte Probenform.

Abschließend soll noch einmal hervorgehoben werden, daß mit der direkten Methode die gesamte Energie ΔU_R gemessen wird, die während des Rißfortschritts von dem System zur Verfügung gestellt wurde; mit dem Wert der neu entstandenen Rißfläche ΔA kann man sich eine mittlere Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{rc} berechnen.

Mit Hilfe der Compliancemethode kann man die Energiefreisetzungsrates messen, die zum Zeitpunkt des Rißstarts beziehungsweise des Rißstopps vom System zur Verfügung gestellt wird.

Nur zum Zeitpunkt des Rißstarts beziehungsweise Rißstopps und beim stabilen Rißwachstum ist die zur Verfügung gestellte Energierate G , gleich der Bruchenergie R und man braucht keine Unterscheidung in der Notation zu treffen.

Um das Rißausbreitungsverhalten jedoch zu verstehen, muß man beide Größen strikt unterscheiden. Nur die unabhängige Entwicklung beider Größen ermöglicht das außergewöhnliche Rißausbreitungsverhalten in Polymeren bei kryogenen Temperaturen in einem Chevronprobenkörper.

3.4) Die Instabilität und der Rißstopp

Die Instabilität

In einem weggesteuerten Experiment sollte der Riß den Chevron-Probenkörper stabil durchlaufen. In der Abbildung 11 ist ein Kraft-Rißöffnungsdiagramm am Beispiel von

⁷ Im Falle der stabilen Rißausbreitung sind die Voraussetzungen der LEBM näherungsweise erfüllt.

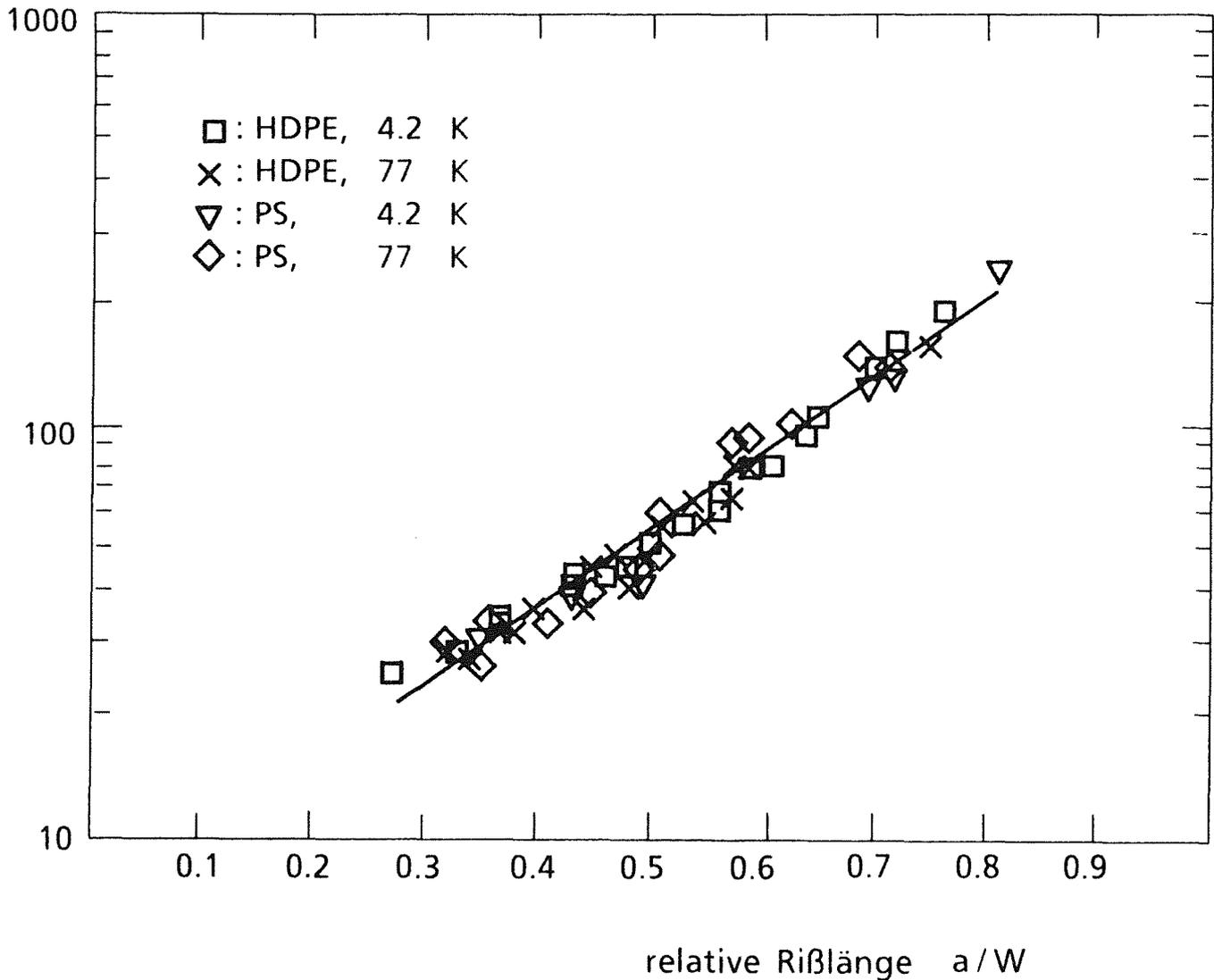


Abbildung 13. Dimensionslose Compliancefunktion für die benutzte Chevronprobenform.

PS bei 4.2 K gezeigt. Der Versuch ist weggesteuert. Beim Erreichen einer kritischen Kraft P_c findet instabiles Rißwachstum statt, d.h. das System wird instabil. Während des instabilen Rißwachstums, bei dem die Kraft um den Betrag ΔP abfällt, stabilisiert sich das System wieder von selbst, d.h. der Riß stoppt. Der Kraftabfall erfolgt in Bruchteilen einer Sekunde. Erst ein erneuter Belastungsvorgang löst wieder instabile Rißausbreitung aus.

Das Auftreten einer Instabilität in einem weggesteuertem Experiment wird in der Arbeit von Munz und Brückner /39/ quantitativ diskutiert:

Die Gesamtverschiebung δ_G des Systems setzt sich zusammen aus:

$$\delta_G = \delta_M + \delta_O + \delta_R \quad (3.9)$$

δ_M : Verschiebung von Einspannung und Kraftmeßdose

δ_O : Verschiebung des Probenkörpers ohne Riß

δ_R : vom Riß verursachte Verschiebung

Die Rißausbreitung wird in einem weggesteuertem Experiment instabil, wenn die Gesamtverschiebung δ_G mit zunehmender Rißlänge abnimmt:

$$\frac{d\delta_G}{d\alpha} < 0 \quad (3.10)$$

Für den Fall, daß die Bruchenergie R während der Rißausbreitung konstant ist, wird folgende Bedingung für das Auftreten einer Instabilität hergeleitet:

$$C_{MO}^* > \frac{Y^*}{\frac{dY^*}{d\alpha}} \frac{d\lambda}{d\alpha} - \lambda \quad (3.11)$$

λ : dimensionslose Compliance des rißbehafteten Probenkörpers

Y^* : Korrekturfunktion des Probenkörpers

C_{MO}^* : Summe von der dimensionslosen Abzugsmaschinencompliance und der Probenkörpercompliance ohne Riß

Mit der Korrekturfunktion und der Compliancefunktion des hier verwendeten Chevronprobenkörpers ergibt sich folgender Ausdruck:

$$C_{MO}^* > \frac{\sqrt{2} \left(\frac{d\lambda}{d\alpha} \right)^2}{\frac{d^2\lambda}{d\alpha^2} - \frac{d\lambda}{d\alpha} \frac{1}{\alpha - \alpha_0}} - \lambda = f(\alpha) \quad (3.12)$$

Der kleinste Wert der Funktion $f(\alpha)$ ist 127 bei einer relativen Rißlänge $\alpha = 0.5$. Somit kann instabile Rißverlängerung nur auftreten, wenn $C_{MO}^* > 127$ ist.

C_{MO}^* setzt sich aus einem Probenanteil und einem Anteil der Probeneinspannung (inklusive Kraftmeßdose) zusammen. Aus dem Kraftabfall ΔP und der dabei gemessenen Rißöffnungsverschiebung $\Delta\delta$ kann die Compliance C_{MO} näherungsweise berechnet werden, da $\Delta\delta_{MO} = -\Delta\delta$ ist.

Der dimensionslose Wert der Compliance für einen Probenkörper ohne Riß ist für HDPE bei 4.2 K am größten, $C_\delta^* = 42$. Für kein untersuchtes Material wird C_{MO}^* bei einer relativen Rißlänge größer als $f(\alpha)$ und es kann nach dieser Betrachtungsweise keine Instabilität in diesem Versuch auftreten.

Dies wird auch dadurch experimentell bestätigt, daß bei sehr kleinen Rißöffnungsge-
schwindigkeiten und 77 K bei PS und HDPE stabiles Rißwachstum durch den gesamten
Probenkörper beobachtet werden kann.

Bei der bisherigen Betrachtung wurde vorausgesetzt, daß sich die Bruchenergie mit
der Rißausbreitung nicht ändert. Wenn sich die Bruchenergie R mit zunehmender
Rißlänge ändert, findet in einem weggesteuertem Experiment instabiles Rißwachstum
statt, wenn folgende Bedingung /39/ erfüllt ist:

$$\frac{1}{2} \frac{1}{R} \frac{dR}{d\alpha} < \frac{\frac{dY}{d\alpha}}{Y} - \frac{\frac{d\lambda}{d\alpha}}{C_{MO}^* + \lambda} \quad (3.13)$$

Mit Hilfe der Korrekturfunktion (Gl.3.6) und der Compliancefunktion (Gl.3.8) erhält man
folgenden Ausdruck für den verwendeten Chevronprobenkörper:

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{d\alpha} < \sqrt{2} \left(4.33 - \frac{1}{\alpha - \alpha_0} \right) - 2 \frac{4.33\lambda}{C_{MO}^* + \lambda} = g(\alpha) \quad (3.14)$$

Der größte Wert für C_{MO}^* in diesen Experimenten ist 42. Der gesamte Wertebereich der
Funktion $g(\alpha)$ liegt im negativen Bereich. Damit eine Instabilität in einem weggesteu-
ertem Experiment in dem hier verwendeten Probenkörper stattfinden kann, muß die
Bruchenergie R mit zunehmender Rißlänge abnehmen. Die Funktion $g(\alpha)$ durchläuft
mit zunehmender Rißlänge bei der relativen Rißlänge $\alpha = 0.5$ ein Maximum mit dem
Wert $g(\alpha) = - 2.3$. Die relative Änderung der Bruchenergie R muß größer als 2.3 sein.

Der Grund für die Instabilität ist eine Änderung der Bruchenergie R in Polymeren bei
kryogenen Temperaturen mit zunehmender Rißfortschrittswlänge in Abhängigkeit von
der Rißfortschrittsgeschwindigkeit \dot{a} :

Zu Beginn des Rißfortschritts fällt die Bruchenergie stark ab und der Riß wird instabil.
Die adiabatische Temperaturerhöhung an der instabil laufenden Rißspitze bewirkt ein-
en Anstieg der Bruchenergie R und der Riß stoppt. Wenn der Riß nach einem erneu-
ten Belastungsvorgang aus dem thermisch induzierten, teilorientierten Rißspitzenma-
terial in das isotherme jungfräuliche Material hineinläuft, fällt die Bruchenergie wieder
stark ab. Die Thermodynamik des Rißspitzenmaterials verursacht die Instabilität. Die-
ser Sachverhalt wird in Kapitel "4) Ergebnisse und Diskussion" ausführlich diskutiert.

Der Rißstopp

Um die kritische Energiefreisetzungsrate G_c aus dem Kraft-Rißöffnungsdiagramm mit
Hilfe der verbrauchten Energie bestimmen zu können, muß die neu gebildete Rißfläche

bestimmt werden. Dies ist nur möglich, wenn der Riß noch einmal innerhalb des Probenkörpers stoppt.⁸

Es kann nur dann ein eindeutiger Rißstopp innerhalb des Probenkörpers stattfinden, wenn die freigesetzte elastische Energie pro Rißfortschrittseinheitsfläche G_I gegenüber G_{Ic} mit zunehmender Rißfortschrittslänge abnimmt. Für den Fall, daß G_I mit zunehmender Rißfortschrittslänge kritisch bleibt, würde das System beim Rißstopp gleichzeitig wieder kritisch sein und der Riß erneut beschleunigt werden; die Rißfortschrittsbewegung wäre dann periodisch. Um bei Polymeren bei kryogenen Temperaturen im Falle der instabilen Rißausbreitung einen eindeutigen Rißstopp zu erreichen, muß G_I gegenüber G_{Ic} mit zunehmenden Rißfortschritt zumindest leicht abfallen. Diese Forderung ist mit dem hier verwendeten Chevronprobenkörper erfüllt:

Durch Umformung der Gleichung 3.6a erhält man die zur Verfügung gestellte Energie pro Rißfortschrittsfläche:

$$\Delta U_R = \frac{P^2}{2E'B^2} \frac{\alpha_1 - \alpha_o}{\alpha - \alpha_o} \frac{d\lambda}{d\alpha} \Delta A \quad (3.15)$$

In einem weggesteuerten Experiment gilt: $P = E'B\delta_G/(C_{MO}^* + \lambda)$. Man erhält dann unter Verwendung der Compliancefunktion (Gl.3.8) folgenden Ausdruck:

$$G_I(\Delta\alpha) = \frac{\Delta U_R}{\Delta A} = \frac{4.33\delta_G^2 BE'}{2} \frac{\alpha_1 - \alpha_o}{\alpha_s + \Delta\alpha - \alpha_o} \frac{6.3e^{4.33\alpha_s} e^{4.33\Delta\alpha}}{(C_{MO}^* + 6.3e^{4.33\alpha_s} e^{4.33\Delta\alpha})^2} \quad (3.16)$$

α_s : Anfangsrißlänge

$\Delta\alpha$: Rißfortschrittslänge

Die Funktion $G_I(\Delta\alpha)$ ist für alle Anfangsrißlängen zwischen $0.1 \leq \alpha_s \leq 0.9$ streng monoton fallend. Der Abfall kann in 1.Näherung linear beschrieben werden, siehe Abbildung 14.

Wenn der Riß instabil läuft, weil z.B. die Bruchenergie R mit wachsender Rißfläche stärker abfällt als die Energiefreisetzungsrage, könnte nur ein erneuter Anstieg der Bruchenergie einen Rißstopp erzwingen. Dies könnte dadurch erreicht werden, wenn

- der Riß aus einem Gebiet mit ebenen Dehnungszustand in ein Gebiet mit ebenen Spannungszustand (größere Plastifizierungszone) läuft.
- der Riß durch einen Probekörper mit positivem Temperaturgradient läuft.

⁸ Bei total durchlaufendem Riß wird G_{Ic} mit Hilfe der Compliance-Methode bestimmt.

- eine adiabatische Temperaturerhöhung an der Rißspitze eines beschleunigten Risses eine verstärkte Plastifizierung hervorruft; dadurch wird ein Anstieg der Bruchenergie R erzielt. Dieser Effekt spielt bei der Rißausbreitung in Polymeren bei kryogenen Temperaturen eine wesentliche Rolle.

Wenn durch den Anstieg der Bruchenergie R während der instabilen Rißausbreitung wieder die Gleichheit mit der Energiefreisetzungsrate G_I erreicht wird, muß der Riß stoppen.

Genauere Betrachtungen /40/ /41/ zeigen daß der Riß noch ein kleines Stück über die Rißlänge, bei der $G_I = R$ erfüllt ist, hinausläuft. Dieser Effekt wird durch die kinetische Energie hervorgerufen, die zum Teil mit als Rißfortschrittskraft wirken kann.

Die kinetische Energie eines Risses wird in Form von elastischen Wellen vom Riß wegtransportiert. Nach einer Reflexion der elastischen Welle an der Probenkörperoberfläche steht diese Energie dem Rißfortschritt zur Verfügung.

In Polymeren spielen aber dissipative Prozesse eine beträchtliche Rolle, so daß die elastische Welle auf ihrem Weg durch den Probenkörper stark abgeschwächt wird. Ein Weiterlaufen eines Risses wegen der kinetischen Energie wird aus diesem Grund in dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

3.5) Das R -Kurven-Konzept

Der Rißstart und das Rißfortschrittsverhalten wird durch das Zusammenspiel zwischen der Energiefreisetzungsrate G_I und der Bruchenergie R während des Belastungsvorganges und der Rißausbreitung bestimmt.

Für verschiedene Materialien, z.B. Glas, kann man annehmen, daß die Bruchenergie R in gewissen Bereichen unabhängig von der Rißverlängerung ist. In einem Chevron-Probenkörper (vgl. Kapitel 3.2) und bei Verwendung einer hinreichend steifen Abzugsmaschine relativ zum Probenkörper findet dann bei einem rißöffnungsgesteuerten Versuch stabiles Rißwachstum statt, so daß $G_{Ic} = R$ während einer jeweils infinitesimalen Rißausbreitung erfüllt ist.

Diese Bedingungen sind in diesem Experiment sehr gut erfüllt. Bei sehr kleinen Rißöffnungsgeschwindigkeiten $\dot{\delta}$ kann bei einigen Polymeren stabiles Rißwachstum durch den gesamten Probenkörper beobachtet werden. Es kommt hier zu keinen Instabilitäten aufgrund einer zu großen Nachgiebigkeit, die sich aus dem Anteil der Abzugsmaschine und dem Probenkörper ohne Riß zusammensetzt.

Die freigesetzte elastische Energie pro Rißfortschrittseinheitsfläche fällt in diesem weggesteuertem Experiment beim Rißwachstum streng monoton ab. Der Abfall von G , wird in 1. Näherung linear mit der Rißfortschrittslänge Δa angenommen. Es bedarf bei jeder Rißlänge eines gewissen Betrages ΔW_{el} , von extern zugeführter elastischer Energie, um das stabile Rißwachstum aufrecht zu erhalten. Diese Situation ist in Abbildung 14 beschrieben für zwei Fälle:

1. ohne R-Kurven Effekt
2. mit R-Kurven Effekt.

Treten plastische Verformungen an der Rißspitze auf, so kann der Rißwiderstand erst allmählich und asymptotisch mit zunehmender Rißlänge Δa einen bestimmten Grenzwert annehmen. Solange der Rißwiderstand R mit wachsender Rißfläche stärker ansteigt als die Energiefreisetzungsrage, verläuft die Rißausbreitung stabil (vorkritisch), auch im Falle eines kraftgesteuerten Versuchs.

Bei Polymeren ist die Situation eine andere:

Wegen verschiedener physikalischer Prozesse an der Rißspitze kann man nicht von einer Konstanz der Bruchenergie R mit zunehmender Rißfortschrittslänge ΔA ausgehen. Dies führt dazu, daß unter bestimmten Bedingungen, die im Abschnitt "4) Ergebnisse und Diskussion" diskutiert werden, instabiles Rißwachstum einsetzt. Schematische Verläufe von G, R -Kurven für Polymere bei kryogenen Temperaturen sind in Abbildung 21 und Abbildung 22 gezeigt.

Instabiles Rißwachstum wird aufrecht erhalten, wenn vom System mehr Energie pro Rißfortschrittslänge freigesetzt wird, als der Riß für seine Vergrößerung benötigt. Die überschüssig freigesetzte Energie rate entspricht der Differenz zwischen der kritischen Energiefreisetzungsrage G_{ic} und der Bruchenergie R und wird häufig als Rißbeschleunigungsenergie /42/ definiert.

Mott /43/ postulierte nun in seiner Arbeit, daß die überschüssig freigesetzte Energie rate in die kinetische Energie des laufenden Risses umgewandelt wird und fand folgenden Ausdruck:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} \mu \rho \left(\frac{\sigma}{E^*} \right)^2 a^2 \dot{a}^2 \quad (3.17)$$

ρ : Dichte der verschobenen Massen

Der Koeffizient μ kann unter der Annahme einer quasistatischen Verteilung der Verschiebungen an der Rißspitze (vgl. Gl.1.5) berechnet werden. Dies ist nur erfüllt, wenn die Rißgeschwindigkeit klein ist gegenüber der Schallgeschwindigkeit. Das Postulat von Mott wurde z.B. in der Arbeit von Hahn /44/ experimentell bestätigt.

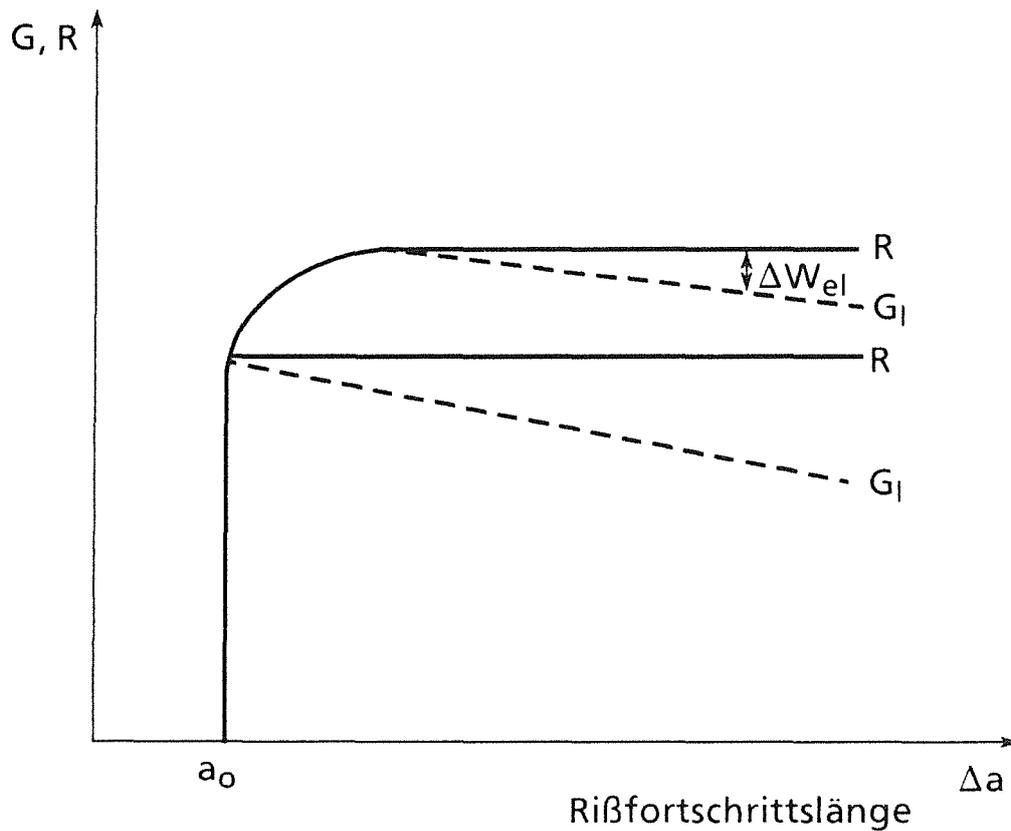


Abbildung 14. G,R-Kurve eines ideal spröden Materials in einem Chevronprobenkörper.

3.6) Ist die LEBM anwendbar ?

1. In der Abbildung 15 ist die kritische Energiefreisetzungsrage G_{ic} bei einer Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta} = 2 \cdot 10^{-7}$ m/s, für jedes Material jeweils auf 1 normiert, in Abhängigkeit der relativen Rißlänge α aufgetragen. Die kritische Energiefreisetzungsrage G_{ic} ist für alle Materialien bis zur relativen Rißlänge $\alpha = 0.5$ unabhängig von der relativen Rißlänge (Plateaubereich). Für größere Rißlängen nimmt die kritische Energiefreisetzungsrage mit zunehmender Rißlänge ab. Der Abfall kann durch folgende Ursachen verursacht werden:
 - a. Die Wechselwirkung zwischen dem Rißspannungsfeld mit dem Probenende wird zu einem Abfall der kritischen Energiefreisetzungsrage /46/ führen.
 - b. Die Näherungsformel für die Korrekturfunktion Y^* wird zu kleine Korrekturwerte für große Rißlängen berechnen.

- c. Die Korrekturfunktion Y^* ist aus Compliance-Messungen in Abhängigkeit von der Rißlänge bestimmbar, vgl. "3.3) Experimentelle Meßmethoden". Die Rißöffnung ist in dieser Arbeit vor dem Probenkörper gemessen worden. Die Beziehung zwischen der gemessenen Rißöffnung und der Rißöffnung in Belastungslinie, $\delta = 1.5\delta_{BL}$ (vgl. Gl.3.2), könnte für große Rißlängen nicht mehr korrekt sein.

Der gemessene Fehler nimmt mit zunehmender Rißlänge zu und schlägt sich in diesem Experiment für relative Rißlängen größer als $\alpha \geq 0.5$ im Ergebnis der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} nieder. Diese Diskrepanz bedarf aber einer weiteren Untersuchung und kann mit den bisher vorliegenden Ergebnissen nicht endgültig geklärt werden.

Für relative Rißlängen zwischen $0.25 < \alpha < 0.5$ ist die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} eine Konstante und damit ist die LEBM in diesem Bereich gültig. Es sei an dieser Stelle daran erinnert, daß durch den "instabilen" Anriß keine Messungen bei kleineren Rißlängen als $\alpha < 0.2$ durchgeführt werden konnten.

2. In dem betrachteten Rißlängenbereich $0.25 < \alpha < 0.5$ ist auch die Bedingung für die Probengröße /36/,

$$B, W - a, a \geq 2,5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_F} \right)^2 \quad (3.18)$$

B : Breite des Probenkörpers
 W-a : verbleibendes Restligament
 a : Rißlänge

welche die Anwendbarkeit der LEBM und den EDZ gewährleistet, erfüllt.

Da das Bulkmaterial der untersuchten Polymere sich in dem untersuchten Abzugsgeschwindigkeitsbereich bei den Temperaturen 4.2 K und 77 K unter den jeweils maximal aufgebrachtten äusseren Kräften linear elastisch⁹ verhält, und die plastische Zone immer klein ist gegenüber sowohl der Probenbreite (EDZ), der Rißlänge als auch dem verbleibenden Rißligament (LEBM), sind die Methoden der LEBM anwendbar und die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} sollte ein Materialkennwert sein.

⁹ Beim stabilen Rißwachstum ist dies näherungsweise erfüllt.

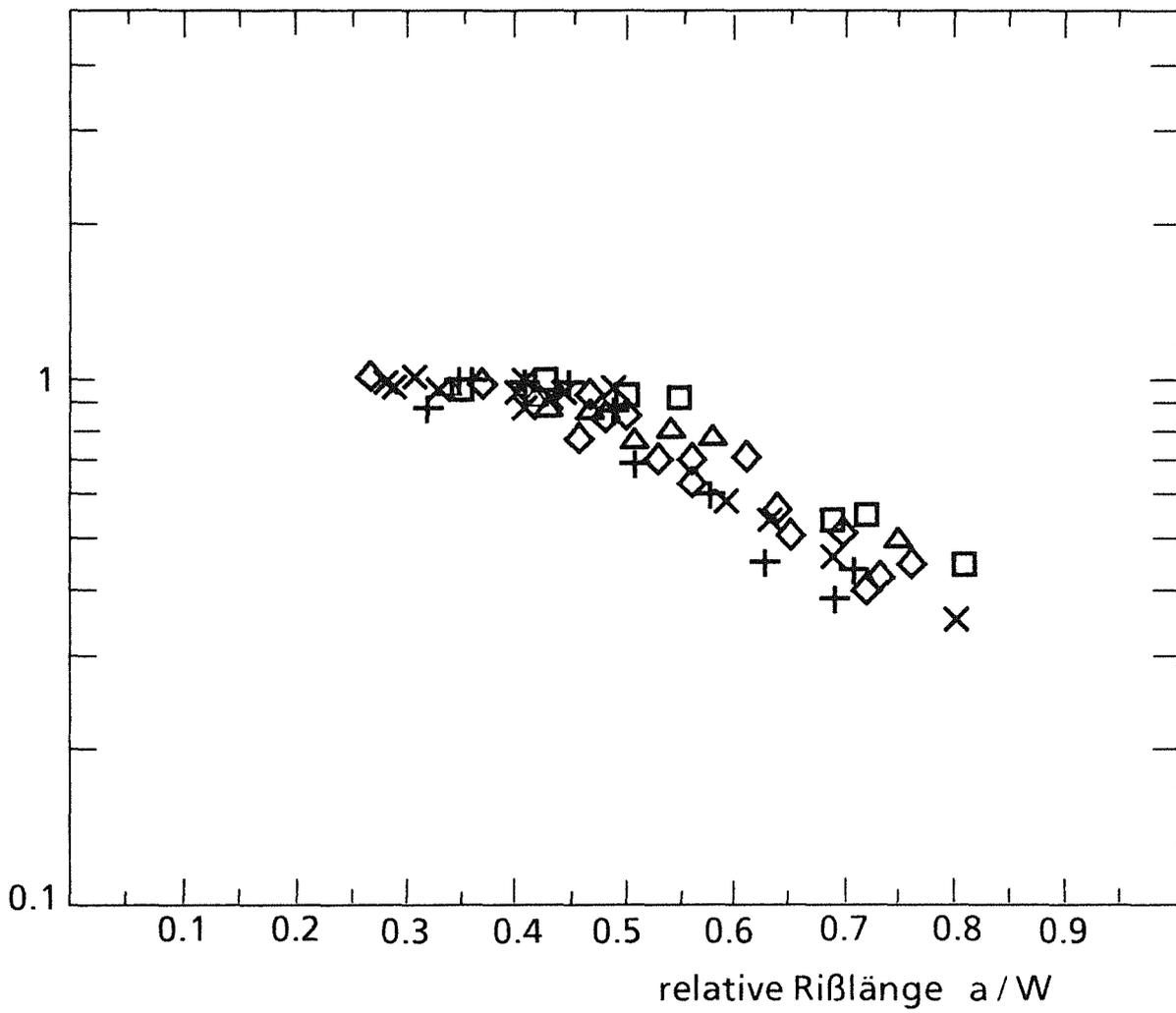


Abbildung 15. Relative kritische Energiefreisetzungsrate in Abhängigkeit der relativen Rißlänge α .

4) Ergebnisse und Diskussion

4.1) Rißausbreitungsverhalten bei 4.2 K

Bei 4.2 K wurde bei allen untersuchten Materialien, selbst bei der kleinsten verfügbaren Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$ in diesem Experiment, immer instabiles Rißwachstum mit anschließendem Rißstopp beobachtet; der Riß stoppt von selbst innerhalb des Probenkörpers, nachdem er eine bestimmte Distanz instabil durchlaufen hat. Erst ein erneuter Belastungsvorgang löst wieder instabiles Rißwachstum aus, vgl. Abbildung 11.

Zu Beginn des Experimentes wurde bei allen Materialien ein materialspezifischer Anriß erzeugt; materialspezifisch bedeutet, daß der Riß ein erstes Mal instabil in den Probenkörper hineingelaufen ist und anschließend von selbst gestoppt hat. Nun kann die Bestimmung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} mit Hilfe der kritische Kraft P_c und der Korrekturfunktion Y^* nach Gleichung 3.6 beginnen. Während der Belastungsphase ist die Kraft-Rißöffnungskurve bei dieser Temperatur für alle Materialien bis zum Rißinitiierungspunkt linear elastisch. Selbst die Entlastungskurve führt für alle Rißlängen in der Verlängerung durch den Ursprung. In dem untersuchten Rißöffnungsgeschwindigkeitsbereich ist die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} bei 4.2 K für alle untersuchten Materialien (siehe Abbildung 16) unabhängig von der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$.

Bei einem Rißstoppvorgang entstehen auf der Bruchoberfläche Arrest-Linien, die zur Messung der Rißlänge genutzt werden können. Dadurch ist es bei 4.2 K auch möglich gewesen, die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{IC} zu bestimmen. Die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{IC} ist die freigesetzte Energie ΔU_R während der Rißausbreitung dividiert durch die neu entstandene Rißfläche ΔA . Die Werte von G_{IC} und \bar{G}_{IC} unterscheiden sich nicht mehr als um 5 %.

In dieser Arbeit wird angenommen, daß die Breite der Arrest-Linien ein Maß für das Plastifizierungsvolumen an der Rißspitze ist.

Bei dem teilkristallinen Thermoplasten HDPE sind die Arrest-Linien bei 4.2 K gut ausgeprägt. Bei den amorphen Thermoplasten, PS und PC, kann man auf der Rißoberfläche eine größere Anzahl von möglichen Arrest-Linien als Rißstopps beobachten. Beim PS sind die eigentlichen Arrest-Linien stärker ausgebildet als die übrigen Linien, so daß hier noch eine eindeutige Zuordnung der Rißlänge zum jeweiligen Rißstoppereignis erfolgen kann. Beim PC ist eine eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich, und die Rißlänge wurde mit Hilfe der Compliancemethode bestimmt.

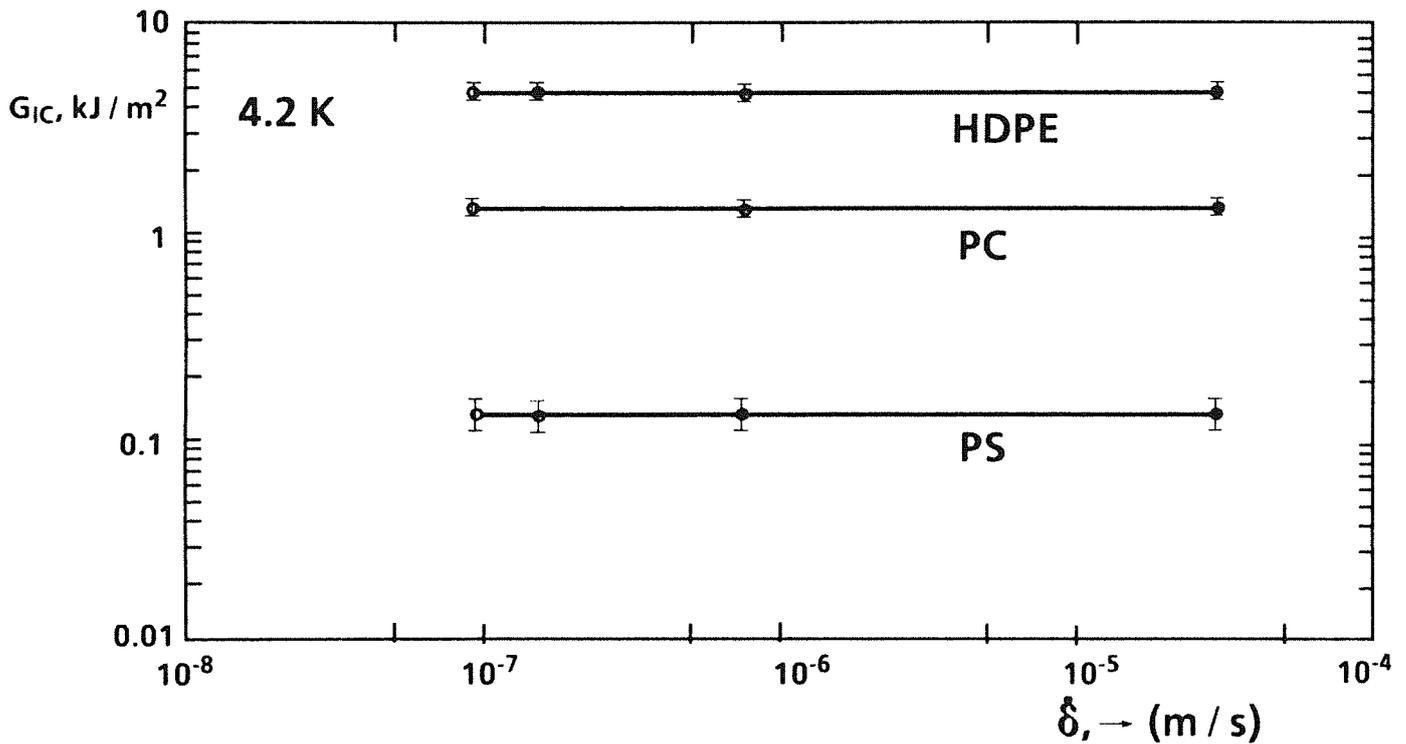


Abbildung 16. Kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} von HDPE, PC und PS bei 4.2 K in Abhängigkeit von der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$

4.2) Rißausbreitungsverhalten bei 77 K

Bei 77 K ist die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} und das Rißausbreitungsverhalten für alle untersuchten Poymere stark abhängig von der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$, siehe Abbildung 17.

PC scheint bei dieser Temperatur eine Sonderstellung einzunehmen, und die Ergebnisse werden gesondert vorgestellt.

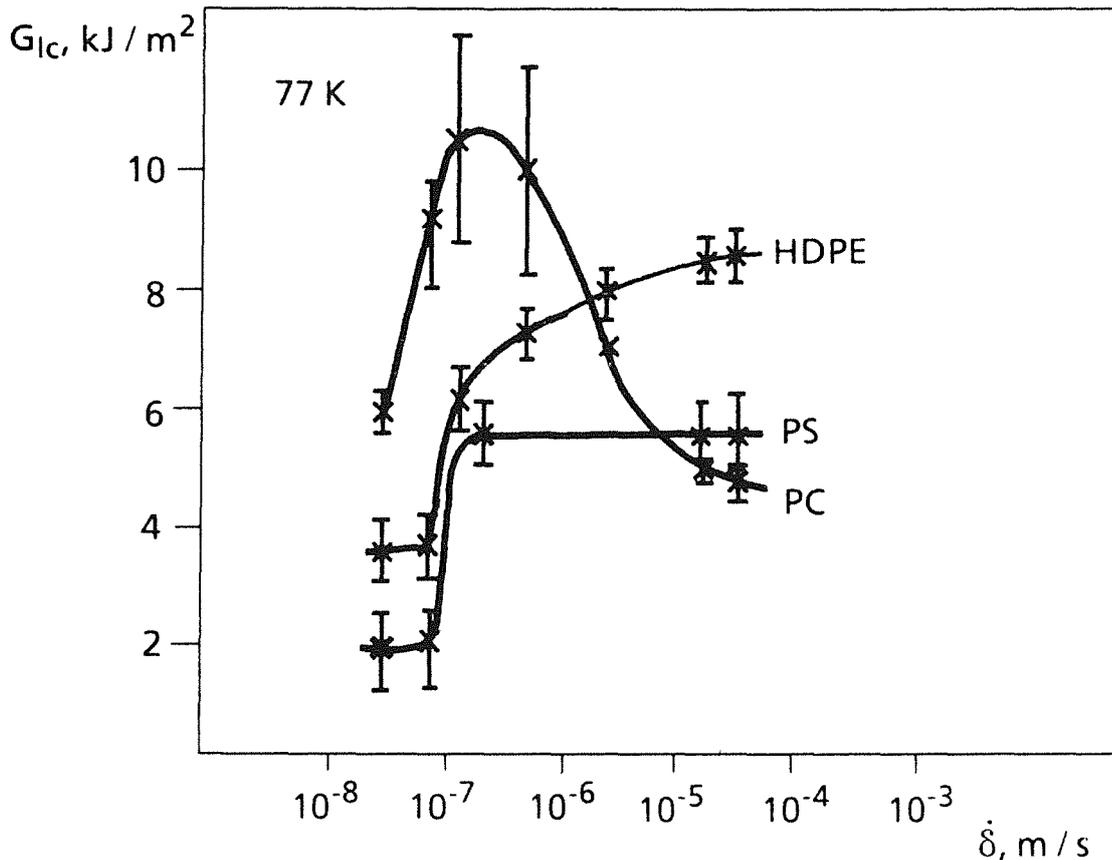


Abbildung 17. Kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} von HDPE, PC und PS bei 77 K in Abhängigkeit von der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$

Bei den Thermoplasten HDPE und PS ist das Rißwachstum oberhalb der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ instabil, unterhalb der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta} < 2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ stabil. Zuerst werden die Ergebnisse bei der Rißöffnungsgeschwindigkeit oberhalb $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ vorgestellt.

Bei PS ist die kritische Energiefreisetzungsrate in diesem Bereich unabhängig von der Rißöffnungsgeschwindigkeit. Bei PS durchläuft der Riß nach Initiierung immer instabil den gesamten Probenkörper. Es war hier nicht möglich, einen materialspezifischen Anriß zu erzeugen. Weiterhin war es nicht möglich, die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{IC} zu bestimmen. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} wurde mit Hilfe der kritischen Kraft bei Rißinitiierung P_c und der Korrekturfunktion Y^* entsprechend Gleichung 3.6 bestimmt, wobei die verschiedenen Rißlängen mit Hilfe eines Sägeschnittes künstlich eingebracht wurden. Nach den Regeln der LEBM ist diese Methode der Auswertung ohne einen materialspezifischen Anriß nicht gültig und man erhält keinen Materialkennwert. Bei amorphen Polymeren ist die Situation wegen der Craze-Bildung an der Rißspitze eine andere und wird in dem Abschnitt "4.4) Diskussion des Rißausbreitungsverhaltens bei 77 K" diskutiert werden.

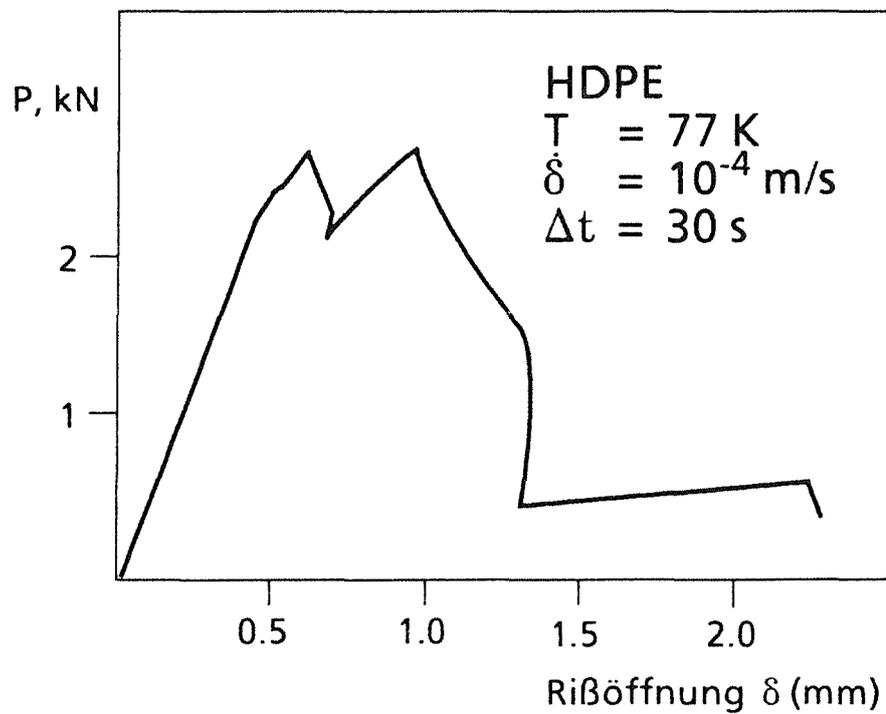
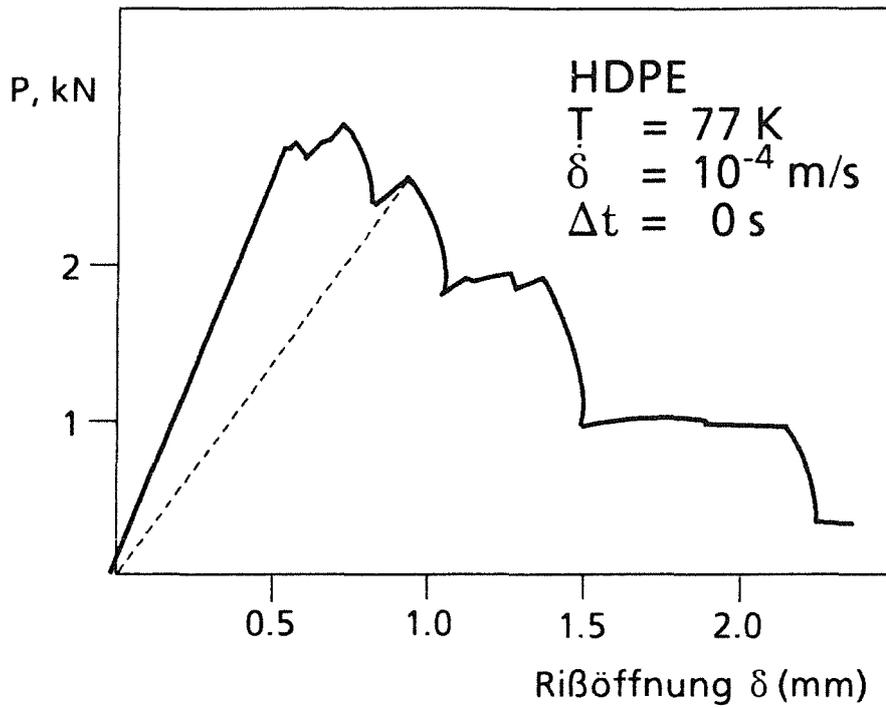


Abbildung 18. Kraft-Rißöffnungskurven von HDPE bei 77 K.

Nach dem materialspezifischen Anriß wurden verschiedene Wartezeiten Δt vor einem erneuten Belastungsvorgang eingehalten

Im Gegensatz zu PS bleibt bei HDPE der instabil laufende RiB nach einer bestimmten Laufstrecke wieder stehen und es war hier möglich, einen materialspezifischen AnriB in den Probenkörper einzubringen. Der RiB zeigt hier ein ähnliches RiBfortschrittsverhalten wie bei 4.2 K. Nach dem materialspezifischen AnriB, dem ersten RiBstopp nach einer instabilen RiBausbreitung, liegt weiterhin eine äußere Kraft P_R am Probenkörper an. Die verbleibende Restspannung σ_R - die Kraft P_R wird auf den Probenquerschnitt WB bezogen- hat entscheidenden Einfluß auf das weitere RiBausbreitungsverhalten. Das RiBstoppverhalten von HDPE bei 77 K hängt von der Zeit ab, wie lange die Restspannung σ_R nach einem AnriB auf das RiBspitzenmaterial einwirken kann. Nach einem materialspezifischen InitialriB beträgt σ_R typischerweise 2.7-3.4 MPa. In der Abbildung 18 sind die Kraft-RiBöffnungsdiagramme von HDPE mit unterschiedlichen Wartezeiten Δt aufgetragen.

Wenn diese Restspannung σ_R kürzer als $\Delta t < 22$ sec auf die RiBspitze einwirkt, kann man in HDPE bei weiteren Belastungsvorgängen nach der instabilen RiBausbreitung immer einen anschließenden RiBstopp beobachten. Jeder RiBstopp erzeugt eine Arrest-Linie auf der Bruchoberfläche. In diesem Fall war es bei 77 K möglich, sowohl die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{ic} als auch die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} zu bestimmen. Es zeigt sich, daß sich die Werte nicht mehr als 5 % unterscheiden. Bei HDPE ist für $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7} m/s$ mit zunehmender RiBöffnungsgeschwindigkeit ein Anstieg der kritischen Energiefreisetzungsrate zu verzeichnen; der Anstieg geht jedoch bei größeren RiBöffnungsgeschwindigkeiten in ein Plateau über. Der Plateauwert der kritischen Energiefreisetzungsrate stimmt für HDPE mit dem Ergebnis früherer Messungen /1/gut überein.

Wenn diese Restspannung σ_R länger als $\Delta t \geq 22$ sec auf die RiBspitze einwirkt, kann nach einer erneuten RiBinitiierung kein anschließender RiBstopp mehr beobachtet werden; wie im Falle von PS durchläuft der RiB dann auch instabil den gesamten Probenkörper. In diesem Fall wurde die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} mit Hilfe der kritischen Kraft und der Korrekturfunktion bestimmt. Der Wert ist ca. 1/3 größer als jener, wenn die Restspannung σ_R kürzer als $\Delta t < 22$ sec auf die RiBspitze einwirkt.

Bei sehr kleinen RiBöffnungsgeschwindigkeiten $\dot{\delta} \leq 9 \cdot 10^{-8} m/s$ findet in den Thermoplasten HDPE und PS stabiles RiBwachstum statt.

Die Kraft-RiBöffnungskurve ist im Falle des stabilen RiBwachstums sowohl beim Belastungs- als auch Entlastungsvorgang nicht-linear und führt bei einem Entlastungsvorgang nicht mehr durch den Ursprung zurück, vgl. Abbildung 19. Die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{ic} wurde folgendermaßen bestimmt: die freigesetzte elastische Energie während der RiBausbreitung dividiert durch die neue RiBfortschrittsfläche ergibt die mittlere Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{ic} .

Die Oberfläche, die bei einem instabil wachsenden RiB entsteht, unterscheidet sich bei den Thermoplasten morphologisch von der Oberfläche, die bei einem stabil wachsenden RiB entsteht. Dies wurde zur RiBflächenbestimmung ausgenutzt; das verbleibende

Rißligament nach einer stabilen Rißausbreitung wurde mit einer sehr großen Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$ instabil aufgetrennt.

Die mittlere Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{ic} , die im Falle der stabilen Rißausbreitung gleich der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{ic} ist, wurde in der Abbildung 17 eingetragen. Sie ist beim stabilen Rißwachstum wesentlich kleiner als beim instabilen Rißwachstum bei Rißöffnungsgeschwindigkeiten oberhalb $\dot{\delta} \geq 2 \times 10^{-7} \text{m/s}$.

Ma- terial	Temp. [K]	G_{ic} [J/m ²]	K_{ic} [10 ⁶ N/m \sqrt{m}]	E' [GPa]	$\frac{K_{ic}^2}{G_{ic}E^*}$
PS	77	2000	6.3	4.4	3.8
HDPE	77	3600	14.6	8.0	6.2

Tabelle 2. : Bruchmechanische Kennwerte bei kryogenen Temperaturen bei stabilem Rißwachstum

Zur Berechnung des kritischen Spannungsintensitätsfaktors K_{ic} wird die Korrekturfunktion Y^* des Probenkörpers benötigt. Diese ist aus Compliance-Messungen in Abhängigkeit der Rißlänge bestimmbar. Sie wurde bei der instabilen Rißausbreitung bestimmt, wo Arrest-Linien auf der Bruchoberfläche auftreten, die die Rißlänge angeben. Die so bestimmte Korrekturfunktion Y^* wurde auf die stabile Rißausbreitung übertragen, um den kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{ic} zu bestimmen.

Mit dem Minimum dieser Korrekturfunktion Y^* und der maximalen Kraft, die während der stabilen Rißausbreitung durchlaufen wird, wurde der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{ic} ermittelt /45/.¹⁰

Beim stabilen Rißwachstum kann der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{ic} und die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} unabhängig voneinander bestimmt werden. Bei Gültigkeit der Methoden der LEBM ergibt sich im Falle der stabilen Rißausbreitung eine Diskrepanz zwischen der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{ic} und dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{ic} . Wie in der letzten Spalte der Tabelle 2 zu erkennen ist, ist die Gültigkeit der Gleichung $K_{ic}^2 = G_{ic}E^*$ nicht mehr gewährleistet.

¹⁰ Hierbei wird vorausgesetzt, daß die LEBM gültig ist und kein R-Kurveneffekt auftritt.

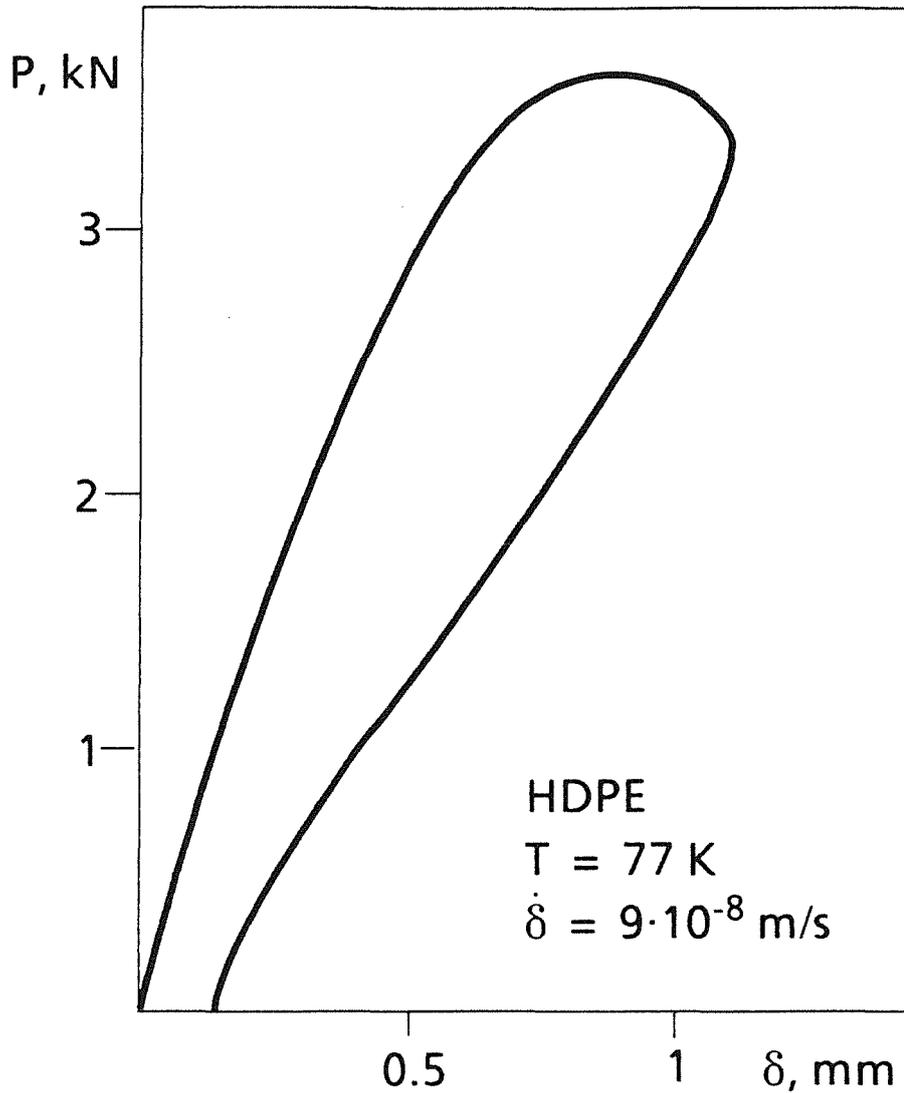


Abbildung 19. Kraft-Rißöffnungskurve von HDPE bei 77 K bei stabilem Rißwachstum

Bei PC konnte in dem hier untersuchten Rißöffnungsgeschwindigkeitsbereich ausschließlich instabiles Rißwachstum beobachtet werden. Nach dem Einsetzen des instabilen Rißwachstums läuft der Riß immer instabil durch den gesamten Probenkörper. Es war hier nicht möglich, einen materialspezifischen Anriß zu erzeugen. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} wurde entsprechend der Gleichung 3.6 mit Hilfe der kritischen Kraft und der Korrekturfunktion bestimmt. Die Kraft-Rißeöffnungskurve ist bemerkenswert linear-elastisch bis zum Versagenspunkt und deren Steigung unabhängig von der Rißeöffnungsgeschwindigkeit. (s. Abbildung 20)

Die kritische Kraft, bei der Rißwachstum einsetzt, und damit auch die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} , variiert stark in Abhängigkeit von der Rißeöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$. Mit zunehmender Rißeöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$ durchläuft die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} ein Maximum.

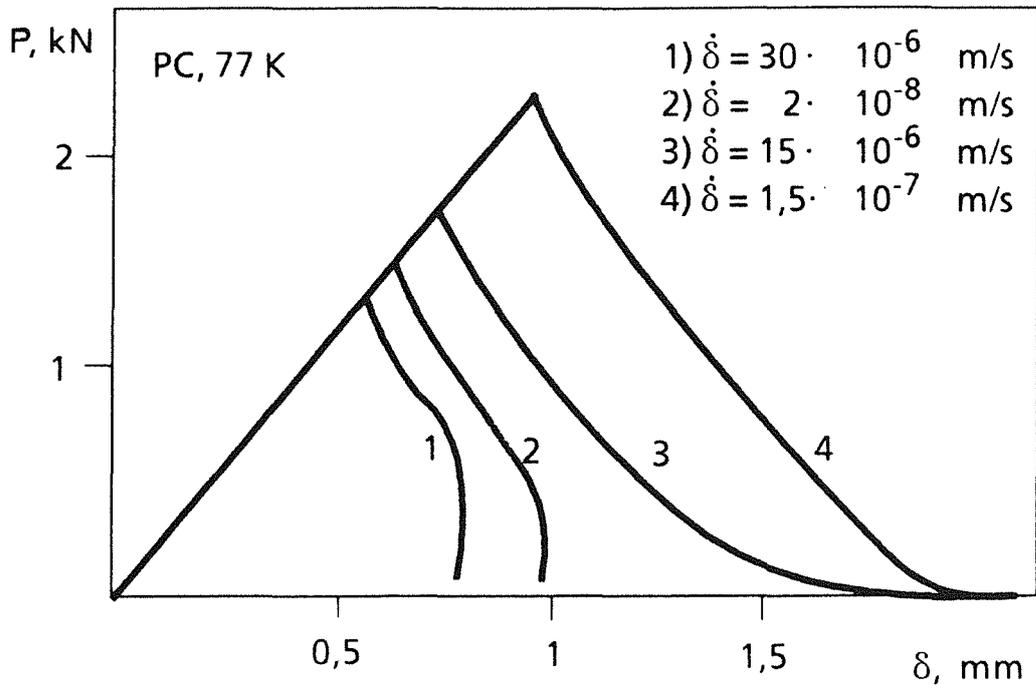


Abbildung 20. Kraft-Rißöffnungsdiagramm von PC bei 77 K und verschiedenen Rißöffnungsgeschwindigkeiten $\dot{\delta}$

Der Wert der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{ic} von PC bei 77 K und einer Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta} = 8,5 \cdot 10^{-6}$ m/s stimmt mit den Ergebnissen von früheren Messungen /47/gut überein. In der Arbeit wird festgestellt, daß beim PC kein Rißspitzenabstumpfungseinfluß (blunting) auf die kritische Energiefreisetzungsrate zu beobachten ist.

In dieser Arbeit wird angenommen, daß die Breite der Arrest-Linien ein Maß für die Größe der plastischen Zone an der Rißspitze ist. Mit Hilfe von verschiedenen Rißmodellen (Irwin-Modell, Dugdale-Modell), siehe "1.2) Rißmodelle und Plastifizierungsprozesse", kann die Größe der plastischen Zone vor einer statischen, isothermen Rißspitze berechnet werden. In der Tabelle 3 sind die berechneten Werte den gemessenen Werten der Breite der Arrest-Linien gegenübergestellt. Bei der Berechnung wurde der EDZ vorausgesetzt und die Werte der Energiefreisetzungsrate bei der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta} = 15 \cdot 10^{-6}$ m/s benutzt. Die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten und den berechneten Werten bestätigt die Annahme, daß die Breite der Arrest-Linien ein Maß für das Plastifizierungsvermögen ist.

Ma- terial	Temp. [K]	G_{IC} [J/m ²]	σ_F [MPa]	d_D , Dugdale [mm], EDZ	d_I , Irwin [mm], EDZ	d, gemessen [mm]
PS	4.2	160	-	0.1	0.054	sichtb:1mm, strukt.
	77.0	7100	55	3.3	1.44	2-3
PC	4.2	1300	-	0.1	0.045	0.03-0.04
	77.0	5000	155	0.3	0.14	-
HDPE	4.2	5800	-	0.69	0.32	0.3
	77.0	9800	155	1.1	0.46	0.4 - 0.5

Tabelle 3. : Kennwerte für die plastische Zone

Ma- terial	Temp. [K]	G_{IC} [J/m ²]	K_{IC} [10 ⁶ N/m ^{3/2}]	E' [GPa]	σ_b [Mpa]
PS	4.2	160	1.0	5.6	80
	77.0	7100	6.1	4.4	55
PC	4.2	1300	2.9	5.6	170
	77.0	4800	5.2	4.8	155
HDPE	4.2	5800	7.8	8.8	195
	77.0	9800	9.6	8.0	140

Tabelle 4. : Bruchmechanische Kennwerte bei kryogenen Temperaturen und einer Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

Unter Verwendung der Beziehung $K_{IC}^2 = E \cdot G_{IC}$ wurde aus dem Wert der G_{IC} der Wert des kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} berechnet.

4.3) Diskussion des Rißausbreitungsverhaltens bei 4.2 K

Bei Helium-Temperatur, 4.2 K, ist bei allen untersuchten Polymeren ein ausgeprägtes Rißstoppverhalten zu beobachten. Die kritische Energiefreisetzungsrate konnte hier mit beiden Methoden, der "direkten Methode" und der Compliance-Methode, bestimmt werden.

Es zeigt sich, daß sich die Werte der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} und der mittleren Energiefreisetzungsrate \bar{G}_{IC} nicht mehr als ca. 5 % unterscheiden. Die freigesetzte elastische Energie pro Rißfortschrittseinheitsfläche ändert sich während der Rißausbreitung nicht wesentlich.

Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} wird durch die elastisch gespeicherte Energiedichte bestimmt; so wird es auch in dem Kontourintegral von Rice /7/ ausgedrückt. Mit der Abnahme der Energiedichte während der Rißausbreitung wird auch die freigesetzte elastische Energie pro Rißfortschrittseinheitsfläche abnehmen. Bei einem Rißstoppereignis ist die "Arrest-Energiefreisetzungsrate" G_{IA} kleiner als die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} , weil der Probenkörper erneut belastet werden muß, um einen weiteren instabilen Rißfortschritt zu initiieren. Durch den leichten Abfall der freigesetzten elastischen Energie pro Rißfortschrittseinheitsfläche während des Rißfortschritts wird das Rißstoppverhalten unterstützt, aber nicht hervorgerufen.

Bei einem Material mit einer konstanten Bruchenergie R muß, und so wird es auch mit einer Chevronprobenform erwartet, stabiles Rißwachstum stattfinden. Eine Änderung der Bruchenergie R mit dem Rißfortschritt, welche im folgenden erläutert wird, ist der Grund für das Rißstoppverhalten.

Bei jedem Plastifizierungsvorgang entsteht Wärme. Die Wärmeentwicklung verursacht wegen der sehr kleinen spezifischen Wärmekapazität und Wärmeleitfähigkeit von Polymeren bei kryogenen Temperaturen /49/ im Falle des instabilen Rißwachstums einen Temperaturanstieg an der Rißspitze, der im Idealfall adiabatisch sein kann. Die Temperatur des Rißspitzenmaterials hat also lokal eine höhere Temperatur als das übrige Probenmaterial. Dadurch wird aber die Fließspannung¹¹ herabgesetzt, so daß sich ein größeres Plastifizierungsvolumen an der Rißspitze ausbilden kann, vgl. Abbildung 2. In diesem adiabatisch vergrößerten Plastifizierungsvolumen wird eine thermisch induzierte, verstärkte Teilorientierung des Rißspitzenmaterials stattfinden. Das bedeutet, daß die Bruchenergie R ansteigt und einen Rißstopp erzwingen wird, siehe Abbildung 21.

Die vergrößerte plastische Zone, in der eine verstärkte Materialorientierung stattgefunden hat, wird beim Rißstoppvorgang eingefroren und als Arrest-Linie auf der Bruchoberfläche sichtbar.

¹¹ Die Fließspannung σ_F ist temperaturabhängig.

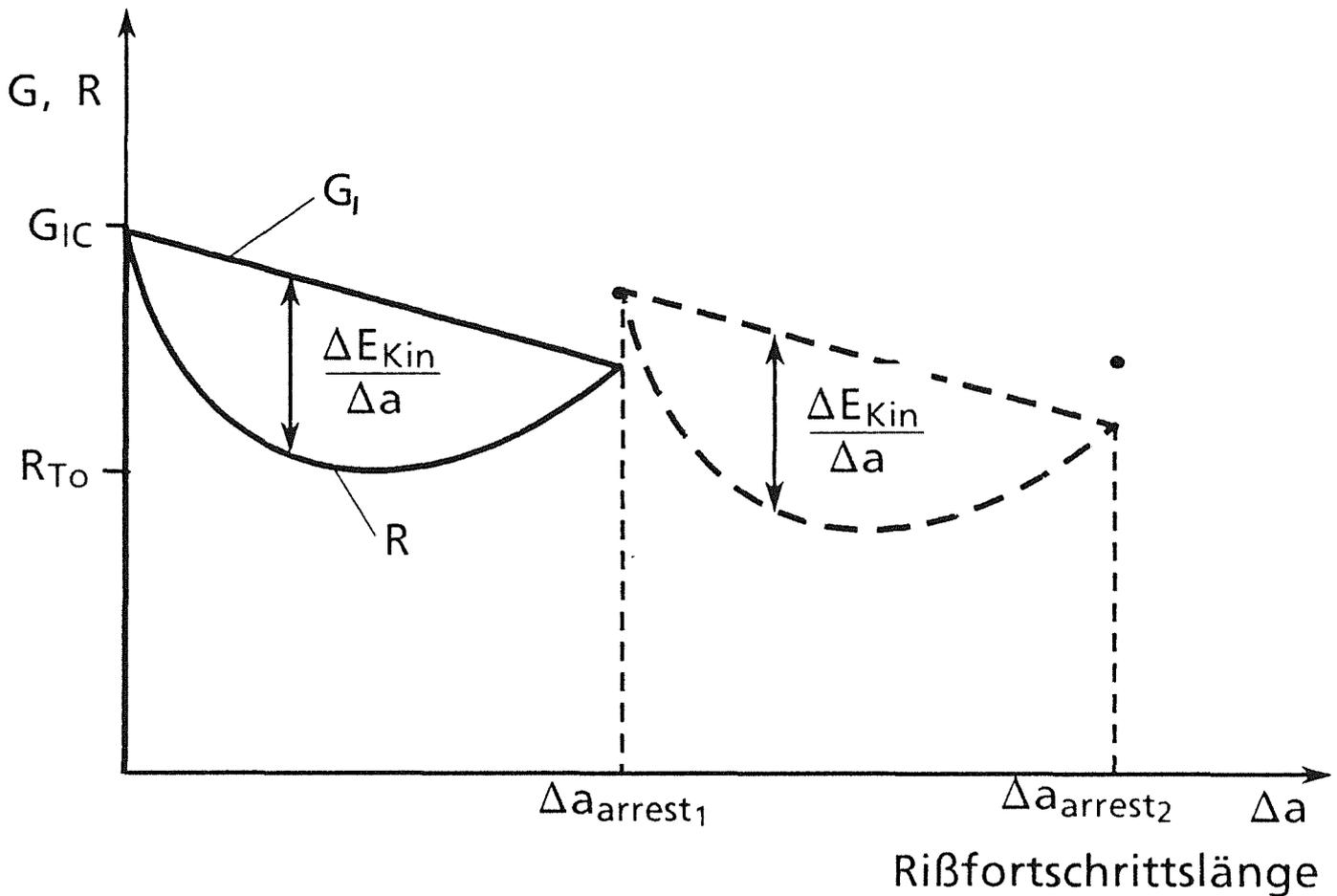


Abbildung 21. R-Kurve der Thermoplasten bei 4.2 K

Die Breite der Arrest-Linien von PC und HDPE bei 4.2 K können näherungsweise mit dem Irwin-Modell beschrieben werden, die Breite der Arrest-Linie von PS stimmt weder mit dem Irwin- noch mit dem Dugdale-Modell überein. Für die weitere Diskussion werden zuerst die Materialien HDPE und PC, anschließend das Material PS diskutiert.

- **Polyethylen (HDPE) und Polycarbonat (PC)**

Die Breite der Arrest-Linien dieser Materialien können annähernd mit dem Irwin-Modell beschrieben werden, wenn man die Fließgrenze σ_f von den Thermoplasten bei einer höheren Temperatur als 4.2 K einsetzt. Die berechnete adiabatische Temperaturerhöhung liegt in der Größenordnung von 70 K (vgl. Tabelle 1), so daß man für eine Abschätzung die verfügbaren Meßdaten von 77 K verwenden kann. (vgl. Tabelle 3)

Die Übereinstimmung der Breite der Arrest-Linie mit der Vorhersage des Irwin-Modells deutet zum einen darauf hin, daß kein Crazeing an der Rißspitze stattfindet, zum anderen, daß das Rißspitzenmaterial gegenüber dem Bulk-Material eine er-

höhte Temperatur hat. Vielleicht könnte man bei PC und HDPE die Arrestlinien-Breite sehr genau mit dem Irwin-Modell beschreiben, wenn man die Fließspannung bei der jeweils berechneten adiabatischen Temperaturerhöhung kennen würde. Wie man der Tabelle Tabelle 1 entnehmen kann, erreicht auch im Falle der adiabatischen Temperaturerhöhung das Rißspitzenmaterial nicht die Temperatur des nächsten sekundären Glasübergangs. Ein dadurch bedingter Anstieg der Bruchenergie durch den Energieverbrauch von thermisch aktivierten Platzwechselfvorgängen wird daher nicht stattfinden.

- **Polystyrol (PS)**

Die Breite der Arrest-Linien von PS, welche optisch auf der Bruchoberfläche zu sehen sind, stimmt weder mit dem Irwin- noch mit dem Dugdale-Modell überein. Der Stoppmechanismus scheint bei PS ein anderer zu sein als bei PC und HDPE. Unter der Annahme, daß die Plastifizierungszone von PS bei 4.2 K auch mit dem Irwinmodell beschreibbar ist, beträgt die berechnete adiabatische Temperaturerhöhung ca. 40 K. Die Temperatur des Rißspitzenmaterials ist dann in der Größenordnung der tertiären Glasübergangstemperatur von PS (vgl. Tabelle 1).

Im Gegensatz zu den Materialien PC und HDPE wird bei PS durch die adiabatische Temperaturerhöhung nicht nur ein adiabatisch vergrößertes, spannungsinduziertes Plastifizierungsvolumen ausgebildet, sondern zusätzlich ein Freiheitsgrad der Molekulardynamik im Rißspitzenmaterial aufgetaut; die gegenseitige Bewegung von benachbarten Seitengruppen (Phenylringe) ist ein zusätzlicher Energieverbrauch. Die veränderte Molekulardynamik führt zu einem verstärkten Plastifizierungsvermögen, wodurch nicht nur ein zusätzlicher Anstieg der Bruchenergie R , sondern auch eine Aufweitung der Arrest-Linien hervorgerufen wird. Der tertiäre Glasübergang beeinflußt hier das Rißausbreitungsverhalten.

Bei einem erneuten Belastungsvorgang wird bei allen untersuchten Materialien durch die thermisch vergrößerte, eingefrorene Plastifizierungszone eine zu große Bruchenergie R , und damit in Moment der Rißinitiierung eine zu große kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} vorgegeben.

Wenn der Riß nun isotherm ins jungfräuliche Probenmaterial hineinläuft, bildet sich bei allen Materialien wegen der größeren Fließspannung bei 4.2 K eine kleinere, spannungsinduzierte Plastifizierungszone aus. Gleichzeitig wird sich das Material wegen der sehr kleinen Temperatur nicht mehr so gut ausrichten können. Die Bruchenergie wird kleiner als die Energiefreisetzungsrates, welche über die gespeicherte Energiedichte bei dem Belastungsvorgang vorgegeben wurde (vgl. Abbildung 21). Es wird überschüssige Energie freigesetzt und es findet instabiles Rißwachstum statt.

Der isotherm-adiabatische Vorgang während der instabilen Rißausbreitung ist eine Ursache für das ausgeprägte Rißstoppverhalten. Hierdurch wird auch eine erhöhte

kritische Energiefreisetzungsrate $G_{ic}(\Delta T)$ hervorgerufen, die dem Bulkmaterial bei 4.2 K nicht entspricht.

4.4) Diskussion des Rißausbreitungsverhaltens bei 77 K

Die Voraussetzungen der Anwendbarkeit der LEBM sind auch bei 77 K erfüllt; die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} sollte daher ein Materialkennwert sein. Zuerst wird das Rißausbreitungsverhalten von PC, anschließend das Rißausbreitungsverhalten von HDPE und PS diskutiert werden.

Polycarbonat (PC)

Obwohl die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} mit zunehmender Abzugsgeschwindigkeit ein Maximum durchläuft, bleibt die Compliance C konstant (vgl. Abbildung 20). Nur die äussere, kritische Kraft P_c variiert mit der Rißöffnungsgeschwindigkeit δ . Je nach Rißöffnungsgeschwindigkeit δ erhält man dadurch unterschiedliche kritische Energiefreisetzungsraten, obwohl die mechanischen Eigenschaften des Bulkmaterials unabhängig von der Rißöffnungsgeschwindigkeit δ sind.

Unter den isothermen Bedingungen der Belastungsphase könnte eine zeitabhängige isotherme Materialorientierung an der Rißspitze, z.B. ein Craze, verursachen, daß das Rißspitzenmaterial lokal eine sehr viel größere Kraft P_c ertragen könnte, als man es vom unorientierten, zeitunabhängigen Bulkmaterial erwarten würde. Dadurch wird die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} sehr groß. Wenn der Riß bei Versagen des Rißspitzenmaterials instabil in das jungfräuliche Material hineinläuft, besteht nicht mehr genügend Zeit für einen erneuten Orientierungsvorgang an der Rißspitze, was einen drastischen Abfall der Bruchenergie R zur Folge hätte. (vgl. Abbildung 22) Der tatsächliche Energieverbrauch R an der instabil laufenden Rißspitze ist wesentlich kleiner als die kritische Energiefreisetzungsrate $G_{ic}(\delta)$, und es kann kein Rißstopp mehr innerhalb des Probenkörpers erfolgen. Auch eine mögliche adiabatische Erwärmung der Rißspitze scheint die Bruchenergie des instabil laufenden Risses nicht ausreichend zu erhöhen.

Wenn die Rißöffnungsgeschwindigkeit δ größer als $2 \cdot 10^{-7}$ m/s ist, bleibt nicht mehr genügend Zeit, um eine vollständige Orientierung des Rißspitzenmaterials zu erreichen; die kritische Kraft P_c , und damit auch die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} , nimmt nun mit zunehmender Rißöffnungsgeschwindigkeit δ ab.

Bei einer hinreichend großen Rißöffnungsgeschwindigkeit δ könnte der Orientierungsvorgang des Rißspitzenmaterials soweit unterdrückt werden, und damit G_{ic} so klein

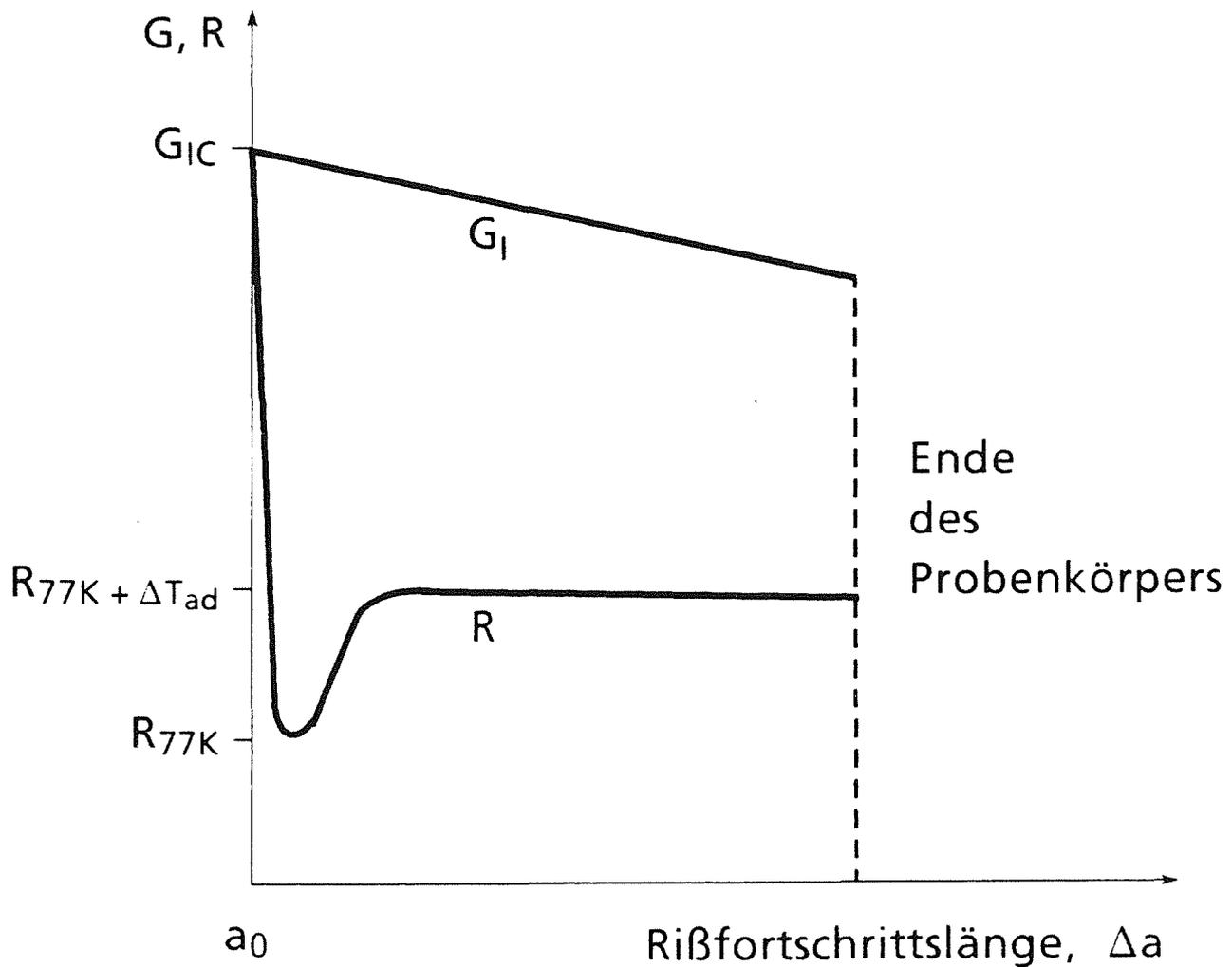


Abbildung 22. R-Kurve der amorphen Thermoplaste bei 77 K

werden, daß man auch hier ein thermisch hervorgerufenen RiBstoppverhalten beobachten müßte.

Der Abfall der kritischen Kraft P_c zu sehr kleinen RiBöffnungsgeschwindigkeiten $\dot{\delta}$ hin ist unverständlich, könnte aber durchaus im Zusammenhang mit dem 'Environmental-Stress-Cracking' /50/ zu sehen sein. Um den Einfluß des flüssigen Stickstoffs auf das RiBausbreitungsverhalten zu charakterisieren, müssen Messungen der kritischen Energiefreisetzungsrates bei 77 K, aber in Heliumatmosphäre durchgeführt werden.

In einem Chevron-Probenkörper wird erwartet, daß mit dem Aufbringen einer Kraft von Anfang an stabiles RiBwachstum stattfindet. Das Kraft-RiBöffnungsdiagramm sollte daher nichtlinear sein und die Kraft sollte mit zunehmender RiBöffnung δ ein Maximum durchlaufen. Mit Hilfe der maximalen Kraft wird dann die kritische Energiefreisetzungsrates G_{IC} bestimmt.

Wenn im Bereich der Keramik die Kraft-Rißöffnungskurve linear-elastisch bis zum Versagenspunkt ist, bei dem instabiles Rißwachstum einsetzt, so ist der Versuch ungültig. Von diesem Gesichtspunkt aus würden alle Versuche von PC bei 77 K ungültig sein.

Man muß aber grundsätzlich 3 Gesichtspunkte bei der Bewertung und Beurteilung der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{Ic} berücksichtigen:

1. Der Orientierungsvorgang des Rißspitzenmaterials, was ein konkurrierender Prozeß zum Rißwachstum sein wird, verhindert das Rißwachstum und damit die Nichtlinearität der Kraft-Rißöffnungskurve.
2. Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} wird nicht, wie im Bereich der Keramik, mittels der maximalen Kraft, sondern allgemein mit Hilfe der Gleichung 3.6 bestimmt; sie ist damit ein gültiger Wert.
3. Der Orientierungsvorgang des Rißspitzenmaterials (Craze) gibt derart dominant die kritische Kraft bei der Rißinitiierung vor, daß die verfälschenden Effekte durch unterschiedliche Kerbgeometrien (blunting-effect) nicht zum tragen kommen. Dies wurde auch experimentell bestätigt /47/.

Nicht die Eigenschaften des Bulk-Materials, sondern die physikalischen Eigenschaften des Rißspitzenmaterials während der Belastungsphase bestimmen maßgebend die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} . Obwohl sich das Bulk-Material in dem Experiment linear-elastisch, d.h. zeitunabhängig verhält, variiert die Energiefreisetzungsrate $G_{Ic}(\dot{\delta})$ sehr drastisch mit der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$.

Polyethylen (HDPE)

Bei Rißöffnungsgeschwindigkeiten oberhalb $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7}$ m/s verhält sich das Bulkmaterial von HDPE linear-elastisch, und es findet instabiles Rißwachstum statt. Bei Rißöffnungsgeschwindigkeiten unterhalb $\dot{\delta} < 2 \cdot 10^{-7}$ m/s findet stabiles Rißwachstum statt. Das stabile Rißwachstum wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert.

Bei HDPE hängt das Rißausbreitungsverhalten nicht nur von der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$, sondern auch ganz entscheidend vom zeitlichen Belastungsablauf ab. Im Falle der instabilen Rißausbreitung, d.h. bei Rißöffnungsgeschwindigkeiten größer als $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7}$ m/s, hängen das Rißausbreitungsverhalten und die kritische Energiefreisetzungsrate in HDPE davon ab, wie lange man nach einem "materialspezifischen" Anriß die verbleibende Restspannung σ_R auf das Rißspitzenmaterial einwirken läßt.

1. Wenn die Restspannung kürzer als $\Delta t < 22$ sec auf die Rißspitze einwirkt, kann man ein ähnliches Rißfortschrittsverhalten wie bei 4.2 K beobachten.

2. Wenn die Restspannung länger als $\Delta t \geq 22$ sec auf die Rißspitze einwirkt, kann man nach einer weiteren Rißinitiierung keinen Rißstopp mehr im Probenkörper beobachten.

zu 1. $\Delta t < 22$ sec

Die Ursache für das Rißstoppverhalten ist, entsprechend wie bei 4.2 K, ein isotherm-adiabatischer Übergang an der Rißspitze, wenn der Riß instabil durch das Probenmaterial läuft. Die sehr kleine Wärmekapazität von Polymeren bei kryogenen Temperaturen ruft, selbst bei kleinen Beträgen an spannungsinduzierter Plastifizierungsenergie, einen hohen Temperaturanstieg ΔT_{ad} an der Rißspitze hervor. Der Anstieg der Bruchenergie R kann nun durch zwei unterschiedliche Prozesse hervorgerufen werden:

- a. Mit ansteigender Temperatur des Rißspitzenmaterials sinkt die Fließspannung $\sigma_f(T)$, so daß sich spannungsinduziert ein größeres Plastifizierungsvolumen ausbilden kann.
- b. Der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß die Temperatur des Rißspitzenmaterials von HDPE bei 77 K nun in der Größenordnung des sekundären Glasüberganges ist. Bei dieser Temperatur wird ein weiterer Freiheitsgrad der Moleküllkettendynamik aufgetaut. Zusätzlich zum spannungsinduzierten Energieverbrauch findet eine durch thermisch aktivierte Platzwechselprozesse hervorgerufene Energiedissipation $\tan \delta(\sigma, T, t)$ statt.

Auf der Bruchoberfläche sind keine ausgeprägten Arrest-Linien zu finden; lediglich eine Schattierung kennzeichnet die jeweilige Rißfortschrittsfläche. Ähnlich wie bei PS bei 4.2 K scheint es sich bei den Schattierungen um eine drastisch aufgeweitete Arrest-Linie zu handeln, die mit den Modellen der LEBM nicht mehr beschreibbar ist.

Der Anstieg der Bruchenergie R erzwingt einen Rißstopp, bei dem der thermisch beeinflussten Zustand des Rißspitzenmaterials eingefroren wird. Die adiabatisch vergrößerte, thermisch beeinflusste plastische Zone täuscht nun bei einem Belastungsvorgang eine zu große Bruchenergie R , und damit eine zu große kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} vor. Wenn der Riß nach einem Belastungsvorgang isotherm ins Bulkmaterial hineinläuft, bildet sich entsprechend der 77 K eine kleinere Plastifizierungszone aus und es können keine thermisch aktivierten Platzwechsel stattfinden. Die Bruchenergie R ist kleiner als die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} und es kann instabiles Rißwachstum stattfinden.

zu 2. $\Delta t \geq 22 \text{ sec}$

Wenn die Restspannung länger als $\Delta t \geq 22 \text{ sec}$ auf die Rißspitze einwirkt, erhält man beim nächsten Belastungsvorgang eine erhöhte kritische Kraft P_c und damit auch eine erhöhte kritische Energiefreisetzungsrates G_{Ic} ¹². Die erhöhte kritische Kraft P_c könnte durch einen isothermen Orientierungsvorgang des Rißspitzenmaterials unter der wirkenden Restspannung σ_R in dem Wartezeitraum Δt verursacht werden. Die kritische Kraft P_c , die durch die eingefrorene, adiabatisch vergrößerte, thermisch beeinflusste Plastifizierungszone größer ist als man es vom Bulk-Material bei 4.2 K erwarten würde, wird nun durch einen isothermen Materialorientierungsvorgang innerhalb der Plastifizierungszone noch einmal vergrößert.

Die so durch zeitliche Manipulation vergrößerte Energiefreisetzungsrates verhindert einen Rißstopp innerhalb des Probenkörpers, selbst für den Fall einer adiabatischen Temperaturerhöhung an der Rißspitze.

Der isotherme "Orientierungsvorgang" erzeugt ausgeprägte Arrest-Linien auf der Bruchoberfläche, wenn die Wartezeit größer als $\Delta t \geq 22 \text{ sec}$ ist. Die Breite dieser Arrest-Linien ist sehr gut mit dem Irwin-Modell beschreibbar, wenn man mit der Fließspannung σ_f von HDPE bei 77 K rechnet.

Ein Ermüdungsanriß erzeugt zwar eine materialgerechte Rißspitze im isothermen Zustand, berücksichtigt aber nicht die mögliche thermische Beeinflussung des Rißspitzenmaterials. Das thermisch beeinflusste Rißspitzenmaterial kann eine größere kritische Kraft P_c ertragen als das unbeeinflusste Material. Die thermischen Eigenschaften eines Materials beeinflussen die kritische Energiefreisetzungsrates, und damit auch das Rißausbreitungsverhalten, maßgebend mit. Wenn man annimmt, daß die Bruchenergie R des sich instabil ausbreitenden Risses in beiden Fällen dieselbe, d.h. unabhängig vom Belastungsprofil, ist, so kann mit der Variation des Belastungsprofils sowohl die kritische Energiefreisetzungsrates $G_{Ic}(\dot{\delta}, \Delta t(\sigma), \Delta T, \tan \delta(\sigma, T, t))$ als auch das Rißausbreitungsverhalten eines Risses gesteuert werden.

Polystyrol (PS)

Der Verlauf der kritischen Energiefreisetzungsrates G_{Ic} in Abhängigkeit der Rißöffnungsgeschwindigkeit von PS ist ähnlich dem von HDPE:

Bei Rißöffnungsgeschwindigkeiten oberhalb $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$ verhält sich das Bulkmaterial von PS linear-elastisch, und es findet instabiles Rißwachstum statt. Bei Rißöff-

¹² Wenn bei HDPE die Wartezeit $\Delta t \geq 22 \text{ sec}$ ist, ist die dimensionslose Compliancefunktion nicht mehr gültig.

nungsgeschwindigkeiten unterhalb $\dot{\delta} < 2 \cdot 10^{-7}$ m/s findet stabiles Rißwachstum statt. Mit dem Übergang von stabilem zu instabilem Rißwachstum steigt der Wert der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{ic} stark an; der Verlauf der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{ic} entspricht einer Stufenfunktion. Das stabile Rißwachstum wird im letzten Abschnitt dieses Kapitels diskutiert.

Beim PS kann, ähnlich wie bei PC, bei Rißöffnungsgeschwindigkeiten oberhalb $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7}$ m/s, nur katastrophales Rißwachstum beobachtet werden. Es findet kein Rißstopp mehr innerhalb des Probekörpers statt. Es war hier nicht möglich, einen materialspezifischen Anriß zu erzeugen.

Die kritische Energiefreisetzungsrate wurde auch hier mit Hilfe der kritischen Kraft, bei der Rißinitiierung stattfindet, und der Korrekturfunktion entsprechen Gleichung 3.6 bestimmt und sollte daher ein Materialkennwert sein. Einen verfälschenden Einfluß der Kerbgeometrie (blunting-effect) dürfte auch hier wie bei PC durch einen dominierenden Orientierungsprozeß des Rißspitzenmaterials verhindert werden. Die Materialumorientierung an der Rißspitze zeigt jedoch in dem untersuchten Rißöffnungsgeschwindigkeitsbereich keine Zeitabhängigkeit, was sich in der Konstanz der kritischen Energiefreisetzungsrate für $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7}$ m/s widerspiegelt. Es scheint sich hier also um einen prinzipiell anderen Umorientierungsvorgang im Rißspitzenmaterial zu handeln als bei PC.

Vielleicht könnte durch die mehrachsige Spannungskonzentration an der Rißspitze die Plastifizierungszone durch die Ausbildung von "Scher-Bändern" /20/ gebildet werden. Diese "Scher-Bänder" werden beim Erreichen einer kritischen Scherspannung gebildet und zeigen daher nur eine geringe Zeitabhängigkeit. Die Zeitabhängigkeit dieses Fließprozesses wird in dem untersuchten Rißöffnungsgeschwindigkeitsbereich nicht erfasst.

Die zur Verfügung gestellte Energie pro Rißfortschrittsfläche ist in dem hier untersuchten Rißöffnungsgeschwindigkeitsbereich immer größer als der tatsächliche Energieverbrauch an der Rißspitze, so daß kein Rißstopp innerhalb des Probekörpers erfolgen kann, siehe Abbildung 22. Auch eine mögliche adiabatische Temperaturerhöhung an der Rißspitze scheint die Bruchenergie nicht ausreichend zu erhöhen; hier könnte sich das Fehlen eines ausgeprägten sekundären Glasüberganges bemerkbar machen.

stabiles Rißwachstum

Bei HDPE und PS konnte bei 77 K und sehr kleinen Rißöffnungsgeschwindigkeiten, $\dot{\delta} < 2 \cdot 10^{-7}$ m/s, stabiles Rißwachstum beobachtet werden. Dies entspricht dem erwarteten Rißausbreitungsverhalten in einer Chevron-Probenform (vgl. Kapitel 1.4). In diesem Fall ist sowohl der Belastungs- als auch Rißausbreitungsvorgang isotherm.

In dem Bulkmaterial finden während des Belastungsvorganges, wie man z.B. in Abbildung 19 erkennt, geringfügige plastische Prozesse statt; in 1. Näherung verhält sich das Bulkmaterial aber wegen der kleinen äusseren Kraft und der sehr niedrigen Temperatur, die weit unterhalb der sekundären Glasübergangstemperatur ist, im gesamten Rißöffnungsgeschwindigkeitsbereich linear-elastisch.

Die kritische äussere Kraft P_c , die während der Rißausbreitung auf das Material einwirkt, ist größer als im Falle der instabilen Rißausbreitung; das Rißspitzenmaterial scheint während des isothermen Belastungsvorganges genügend Zeit zu haben, sich im Spannungsfeld optimal auszurichten. Das ausgerichtete Rißspitzenmaterial kann eine größere Kraft P_c ertragen, als das teilausgerichtete Rißspitzenmaterial bei Rißöffnungsgeschwindigkeiten oberhalb $\dot{\delta} \geq 2 \cdot 10^{-7}$ m/s.

Beim stabilen Rißwachstum befindet sich das System zu jedem Zeitpunkt im energetischen Gleichgewicht: die vom Bulkmaterial zur Verfügung gestellte Energie wird momentan von der wachsenden Rißspitze aufgebraucht. Es gilt:

$$\bar{G}_{IC} = R = G_{IC} \quad (4.1)$$

Die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} , die beim stabilen Rißwachstum immer gleich der Bruchenergie R ist, wurde mit der direkten Methode, siehe "3.3) Experimentelle Meßmethoden", ermittelt.

Der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} wurde mit der maximalen Kraft und dem Minimum der Korrekturfunktion /45/ ausgewertet.

Beim stabilen Rißwachstum kann der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} und die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} unabhängig voneinander bestimmt werden. Bei Gültigkeit der Methoden der LEBM ergibt sich im Falle der stabilen Rißausbreitung eine Diskrepanz zwischen der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} und dem kritischen Spannungsintensitätsfaktor K_{IC} . Wie in der letzten Spalte der Tabelle 2 zu erkennen ist, ist die Gültigkeit der Gleichung $K_{IC}^2 = G_{IC} E^*$ nicht mehr gewährleistet.

(Die Diskrepanz wäre dann behoben, wenn man formal für E den Modul von dem Rißspitzenmaterial (Craze) einsetzen würde, der größenordnungsmäßig etwa 5 mal größer als vom Bulkmaterial ist.)

5) Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} von dem teilkristallinen Thermoplasten Polyethylen (HDPE) und den amorphen Thermoplasten Polycarbonat (PC) und Polystyrol (PS) in Abhängigkeit der Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$ bei den Temperaturen 4.2 K und 77 K bestimmt.

In dem Experiment wurde sichergestellt, daß die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der LEBM gut erfüllt sind. In der hier vorgestellten Arbeit zeigt sich, daß die Thermodynamik des Materials und Crazeing wesentlichen Einfluß auf das Rißausbreitungsverhalten und die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} hat, auch wenn die Voraussetzungen der Anwendbarkeit der LEBM erfüllt sind. Die Plastifizierungsprozesse (Crazeing, adiabatische Temperaturerhöhung) an der Rißspitze sind sowohl temperatur- als auch zeitabhängig und beeinflussen die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} .

Das Zusammenspiel der freigesetzten elastischen Energie pro Rißfortschrittseinheitsfläche G_I und der Bruchenergie R mit der Rißausbreitung bestimmen das Rißausbreitungsverhalten. In der eigens für diese Arbeit entwickelten Chevron-Probenform sollte in einem rißöffnungsgesteuertem Experiment stabiles Rißwachstum stattfinden. Bei 4.2 K findet bei allen Polymeren in einem Chevron-Probenkörper instabiles Rißwachstum mit anschließendem Rißstopp statt. Dieses Rißfortschrittsverhalten wird in einem Chevron-Probenkörper in einem rißöffnungsgesteuerten Experiment nicht erwartet. Der Grund für dieses Rißfortschrittsverhalten ist eine Änderung der Bruchenergie R mit zunehmender Rißfortschrittsfläche in Abhängigkeit der Rißgeschwindigkeit \dot{a} :

Zu Beginn des Rißfortschritts fällt die Bruchenergie R stark ab und der Riß wird instabil. Die sehr kleine spezifische Wärmekapazität $c_p(T)$ von Polymeren bei tiefen Temperaturen ruft eine adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} an der instabil laufenden Rißspitze hervor. Die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} erwirkt eine verstärkte Plastifizierung, welche in der Chevron-Probenform bei 4.2 K einen Rißstopp erzwingt. Wenn die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} so hoch ist, daß ein sekundäres Glasübergangsgebiet erreicht wird, wird die Bruchenergie R noch zusätzlich ansteigen. Wenn der Riß nach einem erneuten Belastungsvorgang aus dem thermisch induzierten, teilorientierten Material isotherm in das jungfräuliche Material hineinläuft, fällt die Bruchenergie R ab, und der Riß wird instabil. Die adiabatische Temperaturerhöhung ΔT_{ad} spiegelt sich auch in dem Wert der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{IC} wieder:

Der Wert der kritischen Energiefreisetzungsrate wird nicht nur durch die mechanischen Eigenschaften, sondern auch durch die thermischen Eigenschaften des Bulkmaterials bestimmt; die adiabatische Temperaturerhöhung bewirkt, daß das mechanische Materialverhalten bei höheren Temperaturen als die Versuchstemperatur die kritische Energiefreisetzungsrate G_{IC} vorgibt.

Bei 4.2 K konnte selbst bei der kleinsten verfügbaren Rißöffnungsgeschwindigkeit $\dot{\delta}$ kein stabiles Rißwachstum beobachtet werden.

Bei 77 K kann die instabile Rißausbreitung mit anschließendem Rißstopp nur bei HDPE beobachtet werden. In diesem Fall ist die adiabatische Temperaturerhöhung an der instabil laufenden Rißspitze so hoch, daß das sekundäre Glasübergangsgebiet das Rißausbreitungsverhalten und den Wert der kritischen Energiefreisetzungsrate G_{ic} mitbestimmt. Das Rißfortschrittverhalten hängt hier jedoch davon ab, wie lange man nach einem materialspezifischen Anriß die verbleibende Restkraft auf das Rißspitzenmaterial einwirken läßt. Wenn die verbleibende Restspannung länger als eine definierte Zeit einwirken kann, scheint ein isothermer Materialorientierungsvorgang während dieser Wartezeit einen weiteren Rißstopp zu verhindern

Die starke Variation der kritischen Energiefreisetzungsrate mit der Rißöffnungsgeschwindigkeit von PC bei 77 K weist darauf hin, daß die Eigenschaften des Rißspitzenmaterials maßgebend die kritische Energiefreisetzungsrate bestimmen. Hier kann bei allen Rißöffnungsgeschwindigkeiten instabiles Rißwachstum ohne Rißstopp beobachtet werden. Der Riß durchläuft instabil den gesamten Probenkörper. Ein temperatur-zeitabhängiger Orientierungsvorgang an der Rißspitze (Crazing) bestimmt die kritische Rißinitiierungskraft und damit die kritische Energiefreisetzungsrate, obwohl sich das Bulkmaterial bis zum Punkt der Rißinitiierung linear-elastisch verhält. Das Umgebungsmedium (flüssiger Stickstoff) könnte in diesem Zusammenhang einen Einfluß auf den Orientierungsvorgang ausüben. Wenn der Riß aus dem hochorientierten Craze-Material in das jungfräuliche Material hineinläuft, fällt die Plastifizierungsenergie stark ab, und der Riß wird instabil; es kann kein Rißstopp mehr innerhalb des Probenkörpers stattfinden. Dieses Rißausbreitungsverhalten kann man auch in PS bei 77 K und großen Rißöffnungsgeschwindigkeiten beobachten.

Bei PS und HDPE konnte bei 77 K bei sehr kleinen Rißöffnungsgeschwindigkeiten $\dot{\delta} < 2 \cdot 10^{-7}$ m/s stabiles Rißwachstum beobachtet werden. Die kritische Energiefreisetzungsrate ist bei diesen isothermen Bedingungen der Rißausbreitung kleiner als im Falle der instabilen Rißausbreitung. Beim stabilen Rißwachstum konnte die kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} und der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} unabhängig voneinander bestimmt werden. Es zeigt sich, daß die gemessenen Größen G_{ic} und K_{Ic} nicht mit dem Elastizitätsmodul des Bulkmaterials verknüpft werden können: bei Polymeren bei kryogenen Temperaturen ist die Gleichung $K_{Ic}^2 = G_{ic}E^*$ nicht gültig.

Nur im Falle des stabilen Rißwachstums kann man die wahre kritische Energiefreisetzungsrate G_{ic} des Probenmaterials bei der Versuchstemperatur bestimmen. Im Falle des instabilen Rißwachstums mit anschließendem Rißstopp wird durch die verstärkte Plastifizierung, hervorgerufen durch die adiabatische Temperaturerhöhung an der

Rißspitze, eine zu große kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} bestimmt. Insbesondere in amorphen Polymeren können Orientierungsvorgänge an der Rißspitze (Crazing) eine kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} hervorrufen, die viel größer als die vom jungfräulichen Bulkmaterial ist. Nicht die mechanischen Eigenschaften des Bulk-Materials bei der Versuchstemperatur, sondern der physikalische Zustand des Rißspitzenmaterials bestimmt die Stärke der Spannungsamplitude an der Rißspitze. Die resultierende, gespeicherte Energiedichte, und damit auch die kritische Energiefreisetzungsrate G_{Ic} , wird durch die elastischen Eigenschaften des Bulk-Materials spezifiziert.

Die Experimente bei 77 K wurden im flüssigen Stickstoff durchgeführt, der sehr wahrscheinlich das Rißausbreitungsverhalten beeinflusst. Insbesondere könnte er die Phase der Rißinitiation und damit den Wert der kritischen Energiefreisetzungsrate (Environmental Stress Cracking) manipulieren. Es muß hier in weiteren Experimenten bei 77 K, aber Heliumatmosphäre geklärt werden, bei welchen Materialien und unter welchen Versuchsbedingungen der flüssige Stickstoff einen Einfluß ausübt.

Die Plastifizierungs- und Orientierungsvorgänge sind bisher nur bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen untersucht worden. Um das kryogene mechanische Materialverhalten besser verstehen zu können, müssen entsprechende Versuche auch bei kryogenen Temperaturen durchgeführt werden.

6) Literaturverzeichnis

- /1/ B. Kneifel; Nonmetal.Mat.Comp.Low Temp.,Vol.2(1982)pp125-138
- /2/ H. Westergaard;J.Appl.Mech. (1939)ppA49-A53
- /3/ G.R. Irwin; Eng.Fract.Mech.,Vol.1(1968)pp241-257
- /4/ F.A. McClintock, G.R. Irwin; ASTM STP 381(1964)pp84-113
- /5/ P.B. Bowden, J.A. Jukes; J.Mat.Sci.,Vol.7(1972)pp52-63
- /6/ D.S. Dugdale;J.Mech.Phys.Solids, Vol.8(1960)pp100-104
- /7/ J.R. Rice;Fracture,Vol.1, ed. H.Liebowitz, Academic Press, (1968)pp191-311
- /8/ A.A. Griffith; Phil.Trans.Roy. Soc.London A, Vol.221(1921)pp163-198
- /9/ G.R. Irwin; "Fracture",Encyclopaedia of Physics; ed. S. Flügge, Springer pp551-589
- /10/ A.J.M. Spencer; Int.J.Eng.Sc.,Vol.3(1965)pp441-449
- /11/ G.R. Irwin; Appl.Mats.Res., Vol.3(1964)pp65-81
- /12/ V.V. Tarassov; Zur.Fiz.Chim.,Vol.24(1950)pp111-128
- /13/ W. Reese, J.E. Tucker; J.Chem.Phys.,Vol.43(1965)pp105-114
- /14/ S. Glasstone,K.J. Laidler,H. Eyring; 'The Teory of Rate Processes',
New York:McGraw-Hill(1941)
- /15/ G. Hartwig, G. Schwarz; Adv.Cryog.Eng.Mat.,Vol.30(1984)pp61-70
- /16/ T.F. Schatzki; J.Polym.Sci.,Vol.57(1962)pp496-497
- /17/ R. Bonart, A.J. Owen, I. Paulus; Col.Polym.Sci.,Vol.263(1985)pp435-442
- /18/ A.I. Slutsker; Makromol.Chem.,Macromol.Symp.,Vol.27(1989)pp207-222
- /19/ A. Tobolsky,H. Eyring; J.Chem.Phys.,Vol.11(1943)pp125-134
- /20/ T.E Brady, G.S.Y. Yeh; J.Mat.Sci.,Vol8(1973)pp1083-1094
- /21/ W. Döll, U. Seidelmann, L. Könczöl J.Mater.Sci.,Vol.15(1980)pp2389-2394

- /22/ H.H Kausch, ed.;Advances in Polymer Science 91/92, Springer-Verlag 1989
- /23/ R. Schirrer, C. Goett; J.Mat.Sci.Letters,Vol.1(1982)pp355-357
- /24/ W. Döll, L. Könczöl, M.G. Schinker;
Nonmetal.Mat.Comp.Low Temp.,Vol.3(1986)pp43-57
- /25/ R.J. Oxborough, P.B. Bowden; Phil.Mag.,Vol.28(1973)pp547-559
- /26/ S.S. Sternstein, L. Ongchin; A.C.S.Division Polym.Chem.,
Vol.10(1969),Nr.2,pp1117-1128
- /27/ J.B.C. Wu, J.C.M. Li; J.Mat.Sci.,Vol.11(1976)pp434-444
- /28/ R. Weichert,K. Schönert; J.Mech.appl.Math.,Vol.31(1978)pp363-379
- /29/ J.C. Sung,J.D. Achenbach Int.J.Fracture,Vol.44(1990)pp301-309
- /30/ H.S Carslow,J.C. Jäger; 'Conduction of heat in solids', 2nd ed.(1959);
Oxford University press
- /31/ W. Döll; Eng.Fract.Mech.,Vol.5(1973)pp259-268
- /32/ K.N.G. Fuller, P.G. Fox, J.E. Field; Proc.R.Soc.Lond.,Vol.A341(1975)pp537-557
- /33/ R.J. Bird,J. Mann, G. Pogany, G. Rooney; Polymer,Vol.7(1966)pp742
- /34/ G. Hartwig,F. Wücher; Rev.Sci.Instrum.,Vol.46(1975)pp481-485
- /35/ H. Frisch;Elektronik,Vol.1(1967)pp1-6
- /36/ ASTM E399-83; Annual Book of ASTM Standards,Vol.02.02(1989)pp681-705
- /37/ J. Nakayama; J.Am.Ceram.Soc.,Vol.48(1965) pp583-587
- /38/ D.Munz, R.T. Bubsey and J.E. Srawley; Int.J.Fracture,Vol16(1980)pp359-374
- /39/ D. Munz, A. Brückner; Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK-Bericht 4015(1985)
- /40/ H. Stamm, B.R. Bass, C.E. Pugh; Nuclear Eng.Design,Vol.96(1986)pp255-268
- /41/ J.K. Kalthoff, J. Beinert, S. Winkler; ASTM STP 627(1977)pp161-176
- /42/ G. Schoeck; Int.J.Fract.,Vol.44(1990)pp1-14
- /43/ N. Mott; Eng.,Vol.165(1948)pp16-18

- /44/ G.T. Hahn, R.G. Hoakland, M.F. Kanninen, A.R. Rosenfield;
Pressure Vessel Technology, ASME, Vol.2(1973)pp981-994
- /45/ J. Shannon, D. Munz; NASA Tech.Memorandum 83319(1983)
- /46/ M. Sakai, M. Inagaki; J.Am.Ceram.Soc., Vol72(1989)pp388-394
- /47/ F.A. Johnson, A.P. Glover, J.C. Radon; Proceedings of the symposium
on mechanical behavior of materials 1, Kyoto(21-23 Aug. 1973)pp141-148
- /48/ J.R. Rice; Transaction of ASME, Vol.E35(1968)pp379-386
- /49/ G. Hartwig; Habilitationsschrift, Universität Erlangen(1989)
- /50/ M. Parrish, N. Brown; Nature Phys.Sc., Vol.237(1972)pp122-123