



**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 5706

# **Bruchprozesse von Polymeren bei tiefen Temperaturen**

**G. Christoph**  
Institut für Materialforschung

Februar 1996

---



**FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**  
Technik und Umwelt  
Wissenschaftliche Berichte  
FZKA 5706

# **Bruchprozesse von Polymeren bei tiefen Temperaturen**

**Gerrit Christoph**

Institut für Materialforschung

von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH)  
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1996

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**ISSN 0947-8620**

## Abstract

### Bruchprozesse von Polymeren bei tiefen Temperaturen

Das Rißausbreitungsverhalten der amorphen Polymere PC und PMMA und der teilkristallinen Polymere HDPE und PTFE wird bei Temperaturen zwischen 77K und 220K in einer He-Gasatmosphäre untersucht.

Bei tiefen Temperaturen kommt es insbesondere mit Chevron-gekerbten Probenkörpern zu instabiler Rißausbreitung mit Rißstoppverhalten. Die adiabatische Temperaturerhöhung an der Spitze eines instabil laufenden Risses führt zu einer verstärkten Plastifizierung. Dadurch wird die Bruchenergie  $R$  erhöht, und der Riß stoppt.

Bei höheren Temperaturen findet ein Übergang zu stabiler Rißausbreitung statt.

Die Materialparameter mittlere kritische Energiefreisetzungsrate  $\bar{G}_{Ic}$  und Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  werden in Abhängigkeit von der Rißöffnungsgeschwindigkeit und der Temperatur ermittelt. Bei 77K führen bei langsamer Deformation Orientierungsvorgänge an der Rißspitze zu erhöhten Materialparametern. Bei höheren Temperaturen macht sich insbesondere der Einfluß von Glasübergängen auf die Materialkenngrößen bemerkbar.

Bei Messungen, die in einer  $LN_2$ -Umgebung (anstelle von kaltem He-Gas) durchgeführt werden, steigen die untersuchten Materialparameter infolge einer Craze-Bildung an der Rißspitze stark an.

REM-Aufnahmen von Bruchoberflächen geben Aufschluß über das Deformationsverhalten vor und das Bruchverhalten während eines Rißvorgangs.

### Fracture processes of polymers at low temperatures

The crack propagation behavior of amorphous polymers PC and PMMA and of semi-crystalline polymers HDPE and PTFE has been investigated in a gaseous He-atmosphere within a temperature range of 77K to 220K.

At low temperatures unstable crack propagation and intrinsic crack stop behavior takes place especially in the Chevron-notched specimens. Adiabatic temperature rise at the tip of a fast running crack leads to an enhanced plastification. Thus the fracture energy  $R$  is increased and the crack stops.

At elevated temperatures a transition to stable crack growth takes place.

The mean critical energy release rate  $\bar{G}_{Ic}$  and fracture toughness  $K_{Ic}$  have been determined as a function of the crack opening displacement rate and the temperature. At 77K and slow deformation rates orientation processes at the crack tip lead to an increase of the material parameters considered. At elevated temperatures the material parameters are influenced by glass transitions.

Experiments performed in a  $LN_2$ -environment (instead of cold He-gas) show strongly increased material parameters due to a craze formation at the crack tip.

REM-pictures of fracture surfaces give information on the deformation behavior before and the fracture behavior during a fracture process.

# Inhaltsübersicht

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Bisheriger Kenntnisstand	2
1.2 Zielsetzung und Überblick	3
<b>2. Linear Elastische Bruchmechanik</b>	<b>5</b>
2.1 Das Energiekonzept der Bruchmechanik von Griffith	5
2.2 Der Spannungsintensitätsfaktor	9
2.3 Zusammenhang zwischen $K_{Ic}$ und $G_{Ic}$	11
<b>3. Bruchprozesse</b>	<b>13</b>
3.1 Das Hauptspannungsfließkriterium (Irwin-Modell)	13
3.2 Das Dugdale-Modell	15
3.3 Crazeing	16
3.4 Scherfließen (Shear Yielding)	18
3.5 Der Rißstopp	19
<b>4. Tieftemperatureigenschaften von Polymeren</b>	<b>22</b>
4.1 Glasübergänge und Platzwechselfvorgänge	23
4.2 Thermische Eigenschaften von Polymeren	26
4.3 Adiabatische Erwärmung vor der Rißspitze	29
<b>5. Das Experiment</b>	<b>32</b>
5.1 Die Apparatur	32
5.2 Die Chevron-Probe	34
5.3 Bestimmung der Materialparameter bei instabilen Rissen	36
5.4 Bestimmung der Materialparameter bei stabilen Rissen	41
<b>6. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
6.1 Abhängigkeit der Materialparameter von der Rißöffnungsgeschwindigkeit	43
6.2 Abhängigkeit der Materialparameter von der Temperatur	49
6.3 Abhängigkeit der Materialparameter vom Umgebungsmedium	58
6.4 Bruchoberflächen	63
6.5 Gültigkeitskriterien der LEBM	75
<b>7. Zusammenfassung</b>	<b>76</b>
<b>8. Literaturverzeichnis</b>	<b>79</b>

## Liste der verwendeten Symbole

$a$	Rißlänge	m
$a_t$	Temperaturleitwert	$m^2/s$
$A$	Fläche	$m^2$
$\alpha$	relative Rißlänge	
$b$	Breite der Rißfront	m
$B$	Probenbreite	m
$c_{(p,v)}$	spezifische Wärme	$J/(gK)$
$\bar{c}$	gemittelte spezifische Wärme	$J/(gK)$
$C$	Compliance	$m/N$
$d$	Länge der plastischen Zone	m
$d_{Dug}$	Länge der plastischen Zone nach dem Dugdale-Modell	m
$d_{Irwin}$	Länge der plastischen Zone nach dem Irwin-Modell	m
$\delta$	Rißöffnung	m
$\dot{\delta}$	Rißöffnungsgeschwindigkeit	$m/s$
$\tan\delta$	mechanischer Verlustfaktor	
$E$	Elastizitätsmodul	Pa
$E^*$	reduzierter Elastizitätsmodul	Pa
$F$	Kraft	N
$\Delta F$	Kraftdifferenz zwischen Ent- und Belastung	N
$\Phi$	Potential	$J/mol$
$\Delta\Phi$	Potentialbarriere	$J/mol$
$G_{(c)}$	(kritische) Energiefreisetzungsrate	$J/m^2$
$G_{I(c)}$	(kritische) Energiefreisetzungsrate bei Modus I-Belastung	$J/m^2$

$\bar{G}_{Ic}$	mittlere kritische Energiefreisetzungsrate	J/m <sup>2</sup>
$\gamma_e$	spezifische Oberflächenenergie	J/m <sup>2</sup>
$K_{(I)}$	Spannungsintensitätsfaktor (bei Modus I-Belastung)	Nm <sup>-3/2</sup>
$K_{Ic}$	kritischer Spannungsintensitätsfaktor	Nm <sup>-3/2</sup>
$\kappa$	Wärmeleitfähigkeit	W/(mK)
$m$	Masse	kg
$n$	Geometriefaktor	
$\nu$	Poissonzahl	
$\nu_0$	thermische Grundfrequenz	Hz
$p$	dimensionsloser Exponent	
$\dot{Q}$	Fluß der Heizleistung	W
$Q_{diss}$	dissipierte Energiedichte	J/m <sup>3</sup>
$\Delta Q$	thermische Energie	J
$R$	Bruchenergie rate	J/m <sup>2</sup>
$\rho$	Dichte	kg/m <sup>3</sup>
$\sigma_{(c)}$	(kritische) Spannung	Pa
$\sigma_F$	Fließspannung	Pa
$t_w$	Wärmeentwicklungszeit	s
$T$	Temperatur	K
$T_g$	Glasübergangstemperatur	K
$\Delta T_{ad}$	adiabatische Temperaturerhöhung	K
$\tau$	Relaxationszeit	s
$\tau_t$	thermische Relaxationszeit	s
$\tau_{xy}$	Schubspannung	Pa

$U_0$	elastische Energie der unendlichen Platte ohne Riß	J
$U_a$	Änderung der elastischen Energie durch den Riß	J
$U_{el}$	elastisch gespeicherte Energie	J
$U_\gamma$	Oberflächenenergie	J
$U_{kin}$	kinetische Energie	J
$U_{pl}$	Plastifizierungsenergie	J
$v$	halbe Höhe der plastischen Zone	m
$v_{Ri\beta}$	Rißgeschwindigkeit	m/s
$W$	Restligamentlänge	m
$dW$	Energie der äußeren Belastung	J/mol
$\omega_{Bel}$	Belastungsfrequenz	Hz
$Y^*$	Geometriefunktion des Probenkörpers	

## Koordinaten

$x, y, z$  kartesische Koordinaten

$r, \theta, \phi$  Polarkoordinaten

## Konstanten

$R$  allgemeine Gaskonstante 8.3 J/(mol·K)

# 1. Einleitung

Polymere lassen sich mit einer großen Variationsbreite von Eigenschaften einfach herstellen. Die Beschreibung der meisten Eigenschaften ist jedoch nicht so einfach.

Polymere besitzen eine andere Struktur als übliche Festkörper. Sie bestehen aus gegeneinander schwach gebundenen Molekülketten, die ihrerseits aus meist unterschiedlichen Molekülstücken polymerisiert sind. Die gegenseitigen Beweglichkeiten der Ketten einerseits und der Kettenstücke andererseits sind temperatur- und zeitabhängig und als viskoelastische Prozesse beschreibbar.

Die Viskoelastizität hat folgende Ursachen:

Durch den losen Kettenzusammenhalt und die wenig periodische Kettenstruktur gibt es für eine Reihe von Molekülsegmenten zwei (oder mehrere) Gleichgewichtspositionen, die durch eine Potentialbarriere getrennt sind. Die Umlagerung zwischen diesen beiden Potentialminima kann durch äußere Belastung initiiert werden. Sie ist ein statistischer Prozeß, der Zeit braucht, die sogenannte Relaxationszeit. Letztere ist stark temperaturabhängig und umso kürzer, je höher die Temperatur ist.

Je nach Höhe der Potentialbarriere friert die Umlagerungswahrscheinlichkeit ab einer bestimmten Temperatur, die man Glasübergangstemperatur nennt, ein. Anhand von speziellen Eigenschaftsänderungen (z.B. Modulstufe oder Dämpfungsmaximum) ist die Glasübergangstemperatur definierbar.

Außer bei sehr tiefen Temperaturen ( $T < 50\text{K}$ ) beeinflussen viskoelastische Prozesse die meisten Polymereigenschaften sehr stark. Dies gilt auch für die mechanischen Eigenschaften und die Bruchprozesse.

Bei letzteren kommt noch ein charakteristisches Element hinzu. Bei rißbehafteten Proben treten bei Belastung an der Rißspitze sehr hohe Spannungen auf, die die Umlagerungsprozesse beschleunigen und die Molekülketten so verschieben können, daß eine gewisse Orientierung an der Rißspitze auftritt. Die Orientierung erhöht den Rißwiderstand lokal und ist somit ein zusätzlicher zeit- und temperaturabhängiger Parameter zur Beschreibung des Rißverhaltens.

Entscheidend für diese Untersuchungen war es nun, ein geeignetes Temperaturintervall und solche Belastungsgeschwindigkeiten zu wählen, die das Relaxationszeitspektrum unterhalb und oberhalb der (sekundären) Glasübergänge der jeweiligen Polymere überstreichen.

Dies führte zu einem Temperaturbereich von etwa 77K bis 220K. Dieser Tieftemperaturbereich hat weiterhin den Vorteil, daß die Polymere sich einigermaßen linear elastisch verhalten und wenig irreversible Verformungen auftreten, die schwierig zu beschreiben sind.

Im Tieftemperaturbereich treten jedoch zusätzliche Prozesse dominant auf, die den instabilen Rißfortschritt stark beeinflussen. Innere Reibung und Kettenbruch erzeugen während des Rißfortschritts Wärme an der Rißspitze, die zu einer Temperaturerhöhung führt. Diese ist bei tiefen Temperaturen besonders groß, da die spezifische Wärme klein ist. Da Polymere, insbesondere bei tiefen Temperaturen, eine geringe Wärmeleitung besitzen, handelt es sich beim instabilen Rißfortschritt um eine adiabatische Temperaturerhöhung. Die erhöhte Temperatur an der Rißspitze bewirkt eine lokale Plastifizierung und fördert die Molekülorientierung unter Spannung. Dadurch wird der Rißwiderstand erhöht, und es kommt in vielen Fällen zu einem Rißstopp nach einem gewissen Rißlängenintervall (Selbststoppverhalten).

Eine weitere Komplikation tritt bei einigen Polymeren durch das Umgebungsmedium (Kühlmedium) auf. Eine Reihe von Experimenten aus der Literatur und erweitert in dieser Arbeit weisen darauf hin, daß (z.B. in  $\text{LN}_2$ -Umgebung) Stickstoffmoleküle (oder Atome) als Keile in das Rißspitzenmaterial eindringen und die Verschiebbarkeit der Molekülketten fördern, was zu einer erhöhten Orientierung (sogar Craze-Bildung) führt. Dadurch wird der Rißwiderstand zusätzlich erhöht. In Helium-Atmosphäre bei jeweils gleicher Proben temperatur tritt dieser Effekt nicht auf.

Wichtige Materialparameter, die das Bruch- und Deformationsverhalten charakterisieren, sind die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  und der kritische Spannungsintensitätsfaktor  $K_{Ic}$ . Sie können in Rißfortschrittsexperimenten bestimmt werden und hängen von der Temperatur und teilweise auch von der Deformationsgeschwindigkeit ab. Diese Parameter wurden in dieser Arbeit mit Probenkörpern mit Chevron-Kerben bestimmt.

Die je nach Polymer unterschiedlich dominanten Prozesse sind:

- 1) Viskoelastische Deformationen (insbesondere Änderungen beim Glasübergang)
- 2) Orientierungseffekte an der Rißspitze
- 3) Adiabatische Temperaturerhöhung beim instabil laufenden Riß
- 4) Diffusion des Umgebungsmediums

Die Liste dieser Prozessarten ist sicher nicht vollständig.

## 1.1 Bisheriger Kenntnisstand

In früheren Experimenten am Forschungszentrum Karlsruhe [1] wurde das Rißausbreitungsverhalten verschiedener Polymere (Polycarbonat - PC, Polystyrol - PS, und Polyethylen hoher Dichte - HDPE) bei 4.2K und 77K untersucht. Die Proben befanden sich bei 4.2K in einem LHe- und bei 77K in einem  $\text{LN}_2$ -Bad. Es wurde instabile Rißausbreitung mit Rißstoppvorgängen registriert. Die bruchmechanischen Kennwerte zeigten bei 4.2K keine Abhängigkeit von der Rißöffnungsgeschwindigkeit, während bei 77K eine deutliche Abhängigkeit festgestellt wurde. Bei sehr langsamen Rißöffnungsgeschwindigkeiten wurde bei PS und HDPE bei 77K stabiler Rißfortschritt festgestellt. Eine Beeinflussung der Rißausbreitung und damit auch der Materialkenngrößen durch den umgebenden flüssigen Stickstoff wurde vermutet.

In anderen Veröffentlichungen (z.B. [2]) wurde bereits auf das Auftreten von Crazes in Experimenten, bei denen sich die Probe in einer Stickstoff-Atmosphäre befindet, hingewiesen.

Die theoretische Berechnung oder experimentelle Ermittlung der teilweise beträchtlichen Temperaturerhöhung an der Spitze eines laufenden Risses ist Gegenstand vieler Publikationen (z.B. [3]). Ein wichtiger Hinweis auf das Vorhandensein und die Auswirkungen solcher adiabatischer Temperaturerhöhungen ist auch die Tatsache, daß es bei Tieftemperaturmessungen sogar mit herkömmlichen CT-Proben zu Rißstoppvorgängen nach instabiler Rißausbreitung kommen kann. Dies wurde mit Epoxidharz-Proben bei 77K [4] und sogar bei Raumtemperatur [5] nachgewiesen.

Kontrovers diskutiert wird indes die Frage, wie die Materialparameter und der mechanische Verlustfaktor  $\tan\delta$  zusammenhängen. In einigen Veröffentlichungen wird vermutet, daß die kritische Energiefreisetzungsrate am Glasübergang, wo der Verlustfaktor ein Maximum durchläuft, ebenfalls ein Maximum aufweisen sollte. Am Beispiel von PTFE ist dieser Effekt u.a. in [6] dargestellt.

## 1.2 Zielsetzung und Überblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, das Rißausbreitungsverhalten verschiedener thermoplastischer Polymere bei 77K und höheren Temperaturen zu untersuchen und die Materialparameter  $K_{Ic}$  und  $G_{Ic}$  in Abhängigkeit von der Rißöffnungsgeschwindigkeit zu ermitteln. Eine vorhandene Grundapparatur mußte so erweitert und modifiziert werden, daß es möglich war, Experimente in einer Helium-Gasatmosphäre bei einer beliebigen konstanten Temperatur zwischen 77K und Raumtemperatur durchzuführen. Dadurch war einerseits ein Vergleich mit Messungen in  $LN_2$ -Atmosphäre möglich, andererseits konnte aber auch das veränderte Bruchverhalten der Polymere bei Annäherung an einen Glasübergang überprüft werden.

Als Probenmaterialien wurden mit Polycarbonat (PC) und Polymethylmetacrylat (PMMA) sowie Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und Polytetrafluorethylen (PTFE) jeweils zwei amorphe und zwei teilkristalline Thermoplaste ausgewählt. Ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl war dabei die Temperaturlage der Sekundär- oder Tertiärglasübergänge, die bei PC, HDPE und PTFE zwischen 150K und 200K liegen. Bei PMMA findet innerhalb des Meßbereichs kein Glasübergang statt.

Die Polymere verhalten sich bei tiefen Temperaturen in guter Näherung linear elastisch und sind daher mit den Methoden der Linear Elastischen Bruchmechanik beschreibbar. Je nach Temperatur, Umgebungsmedium und Deformationsgeschwindigkeit findet instabile Rißausbreitung mit anschließendem Rißstopp oder auch stabile Rißausbreitung statt. Durch Variation einer der drei äußeren Parameter konnten mehrere Übergänge zwischen instabilem und stabilem Rißfortschritt festgestellt werden.

Die Abhängigkeiten der im Experiment bestimmten Materialparameter lassen sich mit lokalen Orientierungs- und Plastifizierungsvorgängen an der Rißspitze erklären. Hinweise (aber keine Beweise) auf Craze-Bildung an der Rißspitze wurden in den Experimenten in flüssigem Stickstoff gefunden.

Die Bruchoberflächen, insbesondere von PC, lassen bei mikroskopischen Untersuchungen Strukturen erkennen, die weitere Aufschlüsse über die vor und beim Rißfortschritt auftretenden Prozesse geben.

In der vorliegenden Arbeit werden zunächst die zur Beschreibung der Bruchvorgänge benötigten Konzepte der Linear Elastischen Bruchmechanik (Kapitel 2) und anschließend die auftretenden Bruchprozesse (Kapitel 3) erklärt. Dann werden die Tieftemperatureigenschaften von Polymeren (Kapitel 4) und der experimentelle Aufbau mit den verwendeten Auswertemethoden (Kapitel 5) vorgestellt. Das zentrale Kapitel 6 behandelt die Ergebnisse der Messungen, die dann diskutiert werden. Außerdem werden mehrere Fotos von Oberflächen gebrochener Proben gezeigt, ehe in Kapitel 7 die Arbeit zusammengefaßt wird. In Kapitel 8 wird schließlich die zitierte Literatur aufgelistet.

## 2. Linear Elastische Bruchmechanik (LEBM)

Die Linear Elastische Bruchmechanik beschreibt das Bruchverhalten von Materialien, die dem Hookeschen Gesetz gehorchen. Bei tiefen Temperaturen reagieren polymere Werkstoffe auf äußere Belastungen in guter Näherung linear elastisch bis zum Bruch. Die Anwendung der Konzepte der LEBM, die in diesem Kapitel beschrieben werden, ist daher für die vorliegenden Messungen angebracht.

Basierend auf zwei unterschiedlichen Konzepten (dem Energiekonzept der Bruchmechanik und dem Zugang über den Spannungsintensitätsfaktor) liefert die LEBM geometrieunabhängige Versagenskriterien, die materialspezifische Kenngrößen enthalten. Mit Hilfe dieser Materialkenngrößen, die von Faktoren wie z. B. der Temperatur oder der Deformationsgeschwindigkeit abhängen können, lassen sich Aussagen über das Bruchverhalten der Materialien machen.

In den folgenden Abschnitten werden zunächst die beiden Zugänge zur LEBM vorgestellt.

### 2.1 Das Energiekonzept der Bruchmechanik von Griffith

A. A. Griffith [7] stellte 1920 ein Sprödbbruchkriterium auf, dem die Erhaltung der Energie in einem abgeschlossenen System zugrunde liegt.

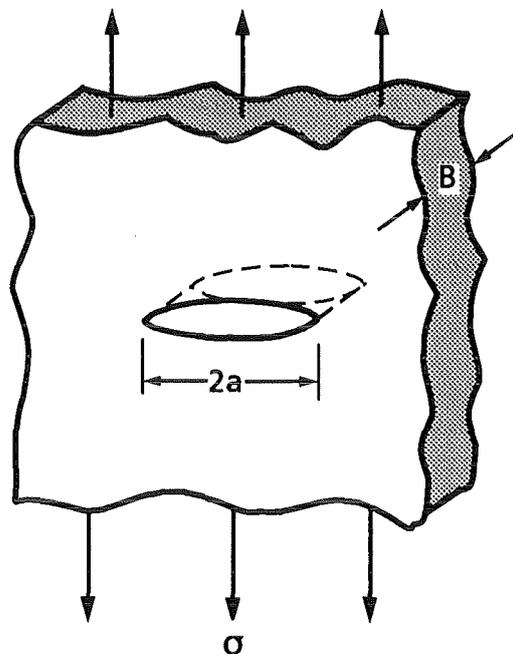


Abb. 2.1: Unendlich ausgedehnte Platte mit Innenriß.

Ein vorhandener Riß kann sich nur dann ausbreiten, wenn sich die Gesamtenergie des Systems durch die Rißverlängerung vermindert oder zumindest konstant bleibt. Betrachtet man eine unendlich ausgedehnte Platte der Dicke  $B$  mit einem durchgehenden Riß der Länge  $2a$ , die mit einer konstanten Spannung  $\sigma$  belastet wird (Abb. 2.1), dann ist die elastisch gespeicherte Energie der angerissenen Platte

$$U_{el}(a) = U_0 + U_a(a) \quad (2.1)$$

mit  $U_0$ : elastische Energie der Platte ohne Riß  
 und  $U_a$ : Term, der die Änderung der elastischen Energie durch den Riß beschreibt

Die **Energiefreisetzungsrates**  $G$  ist die bei einer angenommenen Verlängerung des Risses um die Flächeneinheit frei werdende Energie. Erfolgt die Rißverlängerung bei konstanter Gesamtverlngerung, wird keine Arbeit von außen in das System eingebracht, und es ist

$$G = - \frac{dU_a}{dA} \quad (2.2)$$

Die **Bruchenergiesrate**  $R$  ist die gesamte beim Rißfortschritt um die Flächeneinheit verbrauchte Energie. Sie beinhaltet energiedissipierende Prozesse, wie z.B. die Oberflächenenergie  $U_\gamma$  und die Plastifizierungsenergie  $U_{pl}$ .

$$R = \frac{dU_\gamma}{dA} + \frac{dU_{pl}}{dA} + \dots \quad (2.3)$$

Bei Polymeren wird der größte Teil der Energie durch Plastifizierungsprozesse an der laufenden Rißspitze verbraucht.

Rißfortschritt ist möglich, wenn die Energiefreisetzungsrates einen kritischen Wert  $G_c = R$  erreicht, das heißt, wenn sie mindestens so groß ist wie die beim Rißfortschritt verbrauchte Energie:

- $G < R$       kein Rißfortschritt
- $G = R$       stabiler Rißfortschritt
- $G > R$       beschleunigter, instabiler Rißfortschritt

Im letzten Fall wird die Differenz zwischen elastisch freigesetzter Energie und Bruchenergie in kinetische Energie umgewandelt (Term  $dU_{kin}/dA$ ) - der Riß wird beschleunigt. Die kritische

Energiefreisetzungsrates ist ein Materialparameter, der im allgemeinen von der Temperatur und der Rioffnungsgeschwindigkeit abhängt.

Beim Sprdbruchkriterium wird der Term der Plastifizierungsenergie in Glg.(2.3) vernachlässigt, die gesamte Bruchenergie besteht nur aus Energie, die zur Bildung der neuen Oberfläche nötig ist. Im Falle des stabilen Rißfortschritts ist  $G = R$ , und (nur dann) ergibt sich

$$-\frac{dU_a}{dA} = \frac{dU_\gamma}{dA} \quad (2.4)$$

Die Rißfläche  $dA$  ist die Projektion des Risses, also nur die Hälfte der neu erzeugten Oberfläche. Im vorliegenden Fall des Risses in der Platte (Abb. 2.1) ist  $A = 2aB$  und daher auch  $dA = 2Bda$ . Damit ergibt sich dann

$$\frac{d}{da}(U_\gamma - U_a) = 0 \quad (2.5)$$

Die Oberflächenenergie  $U_\gamma$  ist gleich dem Produkt aus der spezifischen Oberflächenenergie des Materials  $\gamma_e$  und der erzeugten Rioberflche  $2 \cdot 2aB$  (die im Gegensatz zur Rißfläche  $A$  beide Rihlften beinhaltet):

$$U_\gamma = 4aB\gamma_e \quad (2.6)$$

$U_a$  berechnet sich für die unendlich ausgedehnte Platte mit Innenri nach Inglis [8] zu

$$U_a = -\frac{\pi\sigma^2 a^2 B}{E} \quad (2.7)$$

$U_a$  ist negativ, da die Platte durch den Riß an Steifigkeit verliert und die elastische Energie der Platte damit sinkt. Weiter folgt dann

$$\frac{2\pi\sigma^2 a}{E} = 4\gamma_e \quad (2.8)$$

Die kritische Spannung  $\sigma_c$ , die zu einer Rißverlängerung führt, wenn man von vornherein stabile Rißausbreitung voraussetzt und nur Oberflächenenergie als dissipativ betrachtet, ist

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{2E\gamma_e}{\pi a}} \quad (2.9)$$

Für die Energiefreisetzungsrate der unendlichen Platte mit Innenri ergibt sich aus (2.2), (2.7) und  $dA = 2Bda$  schließlich

$$G = \frac{\pi\sigma^2 a}{E} \quad (2.10)$$

Anhand dieses einfachen Beispiels läßt sich mit Glg. (2.10) eine Beziehung zwischen den Materialparametern kritische Energiefreisetzungsrate und kritischer Spannungsintensitätsfaktor (der im nächsten Abschnitt vorgestellt wird) herleiten.

## 2.2 Der Spannungsintensitätsfaktor

Ein anderer Zugang zur Bruchmechanik wurde Mitte der 50er-Jahre von *Irwin* [8] u.a. vorgeschlagen. *Irwin* zeigte, daß sich die Spannungen in der Umgebung einer Rißspitze in der Form

$$\sigma_{ij} = \frac{K}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) + \text{Terme höherer Ordnung} \quad (2.11)$$

angeben lassen, wobei  $r$  und  $\theta$  die Polarkoordinaten eines Punktes bezogen auf die Rißspitze sind (Abb. 2.2).

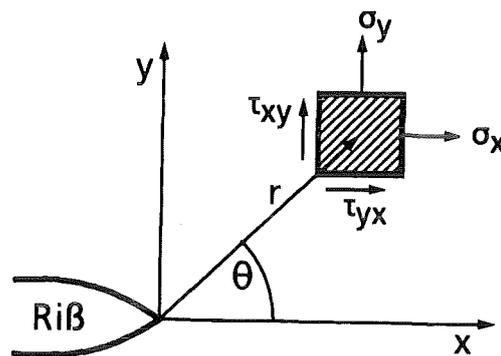


Abb. 2.2: Koordinatensystem vor der Rißspitze.

Der **Spannungsintensitätsfaktor  $K$**  ist ein Parameter, der die Höhe des elastischen Spannungsfeldes angibt.

Nach den möglichen Rißöffnungsarten unterscheidet man die Spannungsintensitätsfaktoren  $K_I$  (einfache Rißöffnung durch Zugspannung),  $K_{II}$  (Längsscherung) und  $K_{III}$  (Querscherrung). In der Praxis hat die Rißöffnungsart I die größte Bedeutung, und auch in dieser Arbeit ist die Belastung vom Typ I.

Als explizite Darstellung des ersten Gliedes der Gleichung (2.11) erhält man die **Williams-Irwin-Gleichung**:

$$\sigma_x = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right) \quad (2.12 \text{ a})$$

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2}\right) \quad (2.12 \text{ b})$$

$$\tau_{xy} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \frac{\theta}{2} \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \quad (2.12 \text{ c})$$

Bei Vorliegen des Ebenen Dehnungszustandes (EDZ), der im Inneren von dicken Bauteilen herrscht, tritt infolge der Verformungsbehinderung in z-Richtung (parallel zur Rifront) noch die Spannungskomponente

$$\sigma_z = \nu (\sigma_x + \sigma_y) \quad (2.13)$$

auf.  $\nu$  ist die **Poisson-** oder **Querkontraktionszahl**. Sie ist temperaturabhängig und liegt für Polymere im Bereich zwischen 0.3 und 0.5 (siehe Tab. 4.1).

Im Falle des Ebenen Spannungszustandes (ESZ), der an Bauteiloberflächen oder in dünnen Bauteilen auftritt, ist  $\sigma_z = 0$ .

In der Riebene ( $\theta = 0$ ) erhält man aus (2.12)

$$\sigma_x = \sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (2.14)$$

Wegen der Vernachlässigung der Terme höherer Ordnung in (2.11) sind die Gleichungen (2.12) und (2.14) Näherungslösungen und nur in unmittelbarer Umgebung der Rißspitze gültig. Das vollständige Spannungsfeld an der Spitze eines nach Modus I beanspruchten Risses läßt sich somit durch einen einzigen Parameter, den Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$ , charakterisieren.

Bei einer vorgekerbten Probe wie in Abb. 2.2 wird der Rißfortschritt direkt an der momentanen Rißspitze auftreten. Setzt man in (2.14) jedoch den Ort der Rißspitze ( $r = 0$ ) ein, so ergibt sich eine Spannungssingularität:  $\sigma_y \rightarrow \infty$ . Die Spannung allein ist daher als Bruchkriterium ungeeignet. Da der Spannungsintensitätsfaktor jedoch das Spannungsfeld vor der Rißspitze angibt, postulierte Irwin die Bruchbedingung: Bruch erfolgt, wenn

$$K_I \geq K_{Ic} \quad , \quad (2.15)$$

wobei  $K_{Ic}$  der **kritische Spannungsintensitätsfaktor** oder die **Rißzähigkeit** ist.  $K_I$  läßt sich stets angeben in der Form

$$K_I = \sigma \sqrt{a} Y^*\left(\frac{a}{W}\right) \quad , \quad (2.16)$$

wobei  $Y^*(a/W)$  eine geometrieabhängige, dimensionslose Funktion ist.  $a$  ist die Rißlänge und  $W$  die Länge des Restligaments (siehe Probengeometrie, Abb. 5.3). Durch die Erhöhung der angelegten Spannung steigt auch  $K_I$  an, und bei Erreichen des kritischen Wertes  $K_{Ic}$  setzt Rißverlängerung ein.

Die Einführung der Geometriefunktionen erlaubt den Vergleich der Spannungsintensitätsfaktoren von Proben völlig unterschiedlicher Geometrie. Die Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  ist ein Materialkennwert, der unabhängig von der Probengeometrie ist. Näherungslösungen für die einzelnen Geometriefunktionen sind in vielen Handbüchern verzeichnet. Eine der einfachsten Funktionen ist beispielsweise diejenige für den Griffith-Riß in einer unendlich ausgedehnten Platte (siehe Abb. 2.1):

$$Y^* = \sqrt{\pi} \quad (2.17)$$

In realen Materialien wird das Auftreten der rechnerischen Singularität in (2.14) durch die Reaktion des Materials verhindert. Vor der Rißspitze bildet sich durch plastische Verformung (Fließen) eine Zone aus, deren Form und Größe in verschiedenen Modellen behandelt wird. Die wichtigsten Modelle dieser Art werden in Kapitel 3 vorgestellt.

### 2.3 Zusammenhang zwischen $K_{Ic}$ und $G_{Ic}$

In den vorhergehenden Abschnitten wurden zwei Bruchparameter vorgestellt, die das Verhalten von Rissen beschreiben. Die Energiefreisetzungsrate  $G_I$  ist ein Maß für die Änderung der potentiellen Energie, die mit einer Rißlängenvergrößerung einhergeht, während der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  die Spannungen an der Rißspitze charakterisiert.  $K_I$  ist ein statischer Parameter, der die Rißinitiierung beschreibt, während  $G_I$  den laufenden Riß charakterisiert. Es besteht in linear elastischen Materialien ein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $K_I$  und  $G_I$ , wenn die beteiligten Energieterme (wie Plastifizierungs-, Orientierungs- oder Beschleunigungsenergie) während der Rißausbreitung konstant bleiben. Die Herleitung dieses Zusammenhangs ist am Beispiel der unendlichen Platte (Abb. 2.1) sehr einfach:

Aus den Gleichungen (2.16) und (2.17) erhält man den Zusammenhang

$$\sigma^2 = \frac{K_I^2}{\pi a} \quad (2.18)$$

Zusammen mit (2.10) ergibt sich dann unmittelbar die **Irwin-Beziehung**<sup>1</sup>:

$$G_I = \frac{K_I^2}{E} \quad (2.19)$$

Da es sich um eine Modus-I-Belastung handelt, wurde für  $G$  bereits  $G_I$  eingesetzt. Beim Elastizitätsmodul  $E$  muß noch unterschieden werden, ob im Werkstoff der Ebene Dehnungs- oder der Ebene Spannungszustand vorliegt. Allgemein verwendet man daher den reduzierten Modul

$$E^* = \begin{cases} \frac{E}{1-\nu^2} & \text{(EDZ)} \\ E & \text{(ESZ)} \end{cases} \quad (2.20)$$

mit der Poissonzahl  $\nu$ .

Der gesuchte Zusammenhang für die kritischen Werte ist dann

$$G_{Ic} = \frac{K_{Ic}^2}{E^*} \quad (2.21)$$

Beim stabilen Rißfortschritt, mit Energietermen, die nicht vom Rißfortschritt abhängen, ist diese Beziehung richtig (siehe Abschnitt 6.2). Bei instabilen Rissen gilt sie jedoch nur differentiell beim Rißbeginn für ein initiales  $G_{Ic}$ .

Beim instabilen Rißfortschritt kann die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  nicht im Moment der Rißinitiierung, sondern nur gemittelt über das beim Rißfortschritt freigelegte Rißlängenintervall bestimmt werden. Bildet man den Quotienten  $K_{Ic}^2/(\bar{G}_{Ic} \cdot E^*)$  mit der gemittelten Energiefreisetzungsrate  $\bar{G}_{Ic}$ , dann ergeben sich Werte, die wesentlich größer als eins sind. Der Grund liegt darin, daß während des instabilen Rißfortschritts energieverbrauchende Prozesse (Plastifizierung, Orientierung, Beschleunigung) initiiert werden und damit  $\bar{G}_{Ic} < G_{Ic}$  gilt. Bei der Plastifizierung von Polymeren beispielsweise wird Wärme erzeugt, die dem Bruchprozeß und damit  $G_{Ic}$  verlorenght.

<sup>1</sup>: Diese Beziehung wurde hier für eine unendliche Platte hergeleitet, man kann jedoch zeigen, daß sie geometrieunabhängig gültig ist (siehe z.B. [10], [11]).

### 3. Bruchprozesse

Verschiedene Verformungsprozesse gehen dem eigentlichen Bruch voraus. Die Spannungsverteilung vor der Rißspitze nach Glg. (2.11) ist so beschaffen, daß am Ort der Rißspitze die Spannung singular wird. In realen Materialien bildet sich bei Erreichen einer bestimmten Fließspannung  $\sigma_F$  eine plastische Zone aus, innerhalb derer lokale Spannungsspitzen durch Fließen abgebaut werden. Form und Größe der plastischen Zone hängen vom Material, der Temperatur und der Art der Deformation ab. Für die Anwendbarkeit der LEBM ist es wichtig, daß die Größe der plastischen Zone klein gegenüber der Rißlänge und den Probendimensionen ist. Bei tiefen Temperaturen ist diese Forderung des "small scale yielding" gut erfüllt.

Die unterschiedlichen Verformungsmechanismen werden durch Modelle beschrieben. Die wichtigsten und für diese Arbeit relevantesten Modelle werden in diesem Kapitel vorgestellt. Im letzten Abschnitt wird erklärt, wie die adiabatische Temperaturerhöhung an der Rißspitze zu einem Stoppen des Rißvorgangs führen oder zumindest beitragen kann.

#### 3.1 Das Hauptspannungsfliekriterium (Irwin-Modell)

Das Irwin-Modell beschreibt eine zylinderförmige plastische Zone vor der Rißspitze (Abb.3.1). Zunächst wird angenommen, daß sich ab der Stelle  $r_F$  vor der Rißspitze, an der die Spannung die Fließspannung übersteigt, eine plastische Zone ausbildet. Eine erste Abschätzung der Größe der plastischen Zone erhält man durch Einsetzen der Fließspannung  $\sigma_F$  in (2.14) ([11]):

$$r_F = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_F} \right)^2 \quad (3.1)$$

Die in dieser ersten plastischen Zone durch Fließen abgebaute Spannung bewirkt nun ihrerseits eine Spannungserhöhung im Bereich  $r > r_F$ . Die schraffierte Fläche in Abb. 3.1 repräsentiert Kräfte, die in einem ideal elastischen Material vorhanden wären, im elastisch-plastischen Fall jedoch nicht auftreten, weil die Spannung die Fließspannung nicht berschreiten kann. Die plastische Zone muß daher größer werden, um diese Kräfte zu kompensieren. Eine einfache Kräftebilanz führt zu einer Abschätzung zweiter Ordnung:

$$\sigma_F d_I = \int_0^{r_F} \sigma_{el} dr = \int_0^{r_F} \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} dr \quad (3.2)$$

Die Integration liefert dann für die Größe  $d_I$  der plastischen Zone einen Wert, der doppelt so groß ist wie der Wert  $r_F$  aus der Abschätzung erster Ordnung:

$$d_I = \frac{1}{\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_F} \right)^2 = 2r_F \quad (\text{ESZ}) \quad (3.3)$$

Im Ebenen Dehnungszustand ist die plastische Zone kleiner, da das Fließen durch den dreiachsigen Spannungszustand unterdrückt wird. Rechnerisch wird dies durch einen zusätzlichen Faktor  $1/3$  ausgedrückt:

$$d_I = \frac{1}{3\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_F} \right)^2 \quad (\text{EDZ}) \quad (3.4)$$

Bei einer exakten Rechnung, die beispielsweise mit der Methode der finiten Elemente durchgeführt werden kann, muß die schraffierte Fläche in Abb. 3.1 aus energetischen Gründen gerade mit der punktierten Fläche unter der Spannungsverteilung nach lokalem Fließen übereinstimmen.

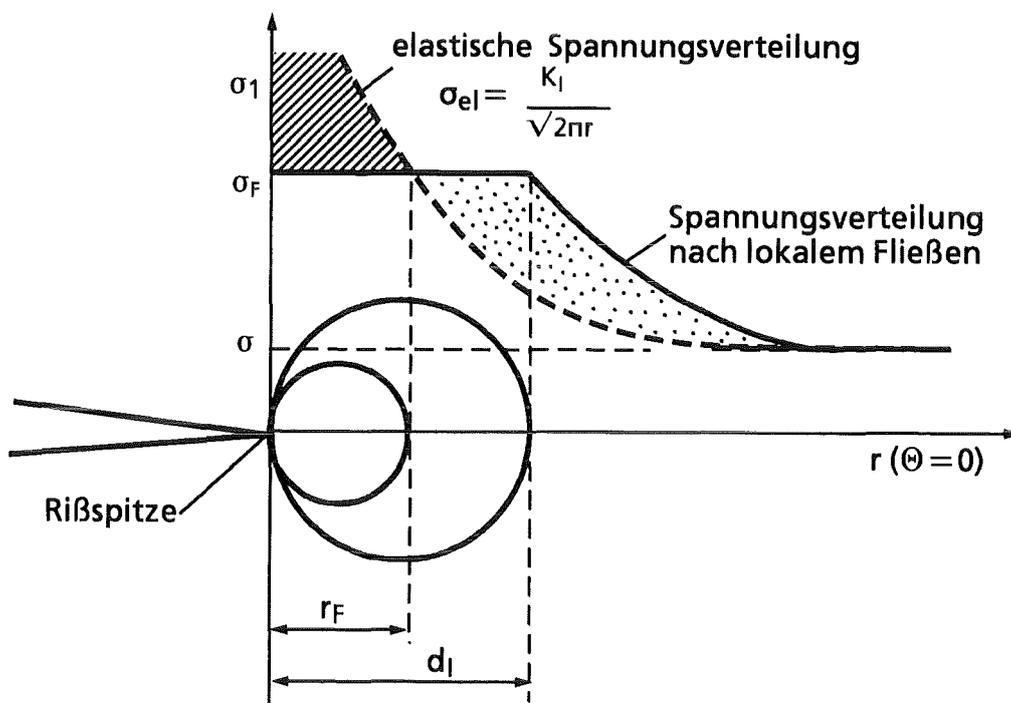


Abb. 3.1: Die plastische Zone nach Irwin.

In diesem einfachen Modell wird die plastische Zone nur direkt in der Rißebene berechnet. Auch werden keine Orientierungseffekte berücksichtigt, die bei Polymeren auftreten können und die durch die große Differenz zwischen den Bindungskräften kovalenter und van-der-Waals-Bindungen zu einem deutlich veränderten Spannungsfeld führen können.

### 3.2 Das Dugdale-Modell

Das Dugdale-Modell wurde zuerst von Dugdale [12] und Barenblatt [13] vorgeschlagen. Dabei wird ein schmaler durchgehender Riß in einer Platte betrachtet, an dessen Enden sich plastische Zonen der Länge  $d_D$  ausbilden (Abb. 3.2). In den plastischen Zonen bildet sich durch Orientierungen beliebiger Art eine "Schließspannung", die gleich groß wie die Fließspannung  $\sigma_F$  ist und der auferlegten Spannung entgegenwirkt. Die Singularität der Spannung an der Rißspitze wird durch eine Superposition von angelegter Spannung und Schließspannung vermieden. Die Länge der plastischen Zone wird so aus der Bedingung der verschwindenden Singularität bei Überlagerung von beiden Spannungen errechnet (z. B. [11]).

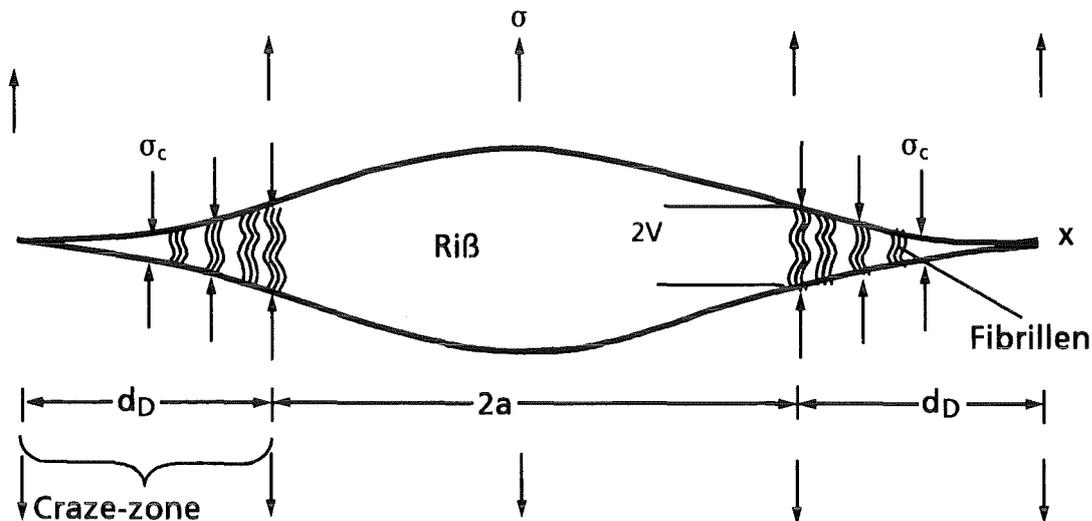


Abb. 3.2: Die plastische Zone nach Dugdale. Die Orientierung wird durch Schließspannungen an den Rißspitzen modelliert.

Für die Größe der plastischen Zone erhält man auf diesem Wege

$$d_D = \frac{\pi}{8} \left( \frac{K_I}{\sigma_F} \right)^2 \quad (3.5)$$

Die Längen der plastischen Zonen nach Irwin und Dugdale unterscheiden sich somit nur um einen konstanten Faktor.

Auf den Oberflächen durchgebrochener Proben einiger polymerer Werkstoffe lassen sich schon mit bloßem Auge Linien erkennen, die beim Stoppen eines instabil laufenden Risses entstehen. Hinter diesen Linien sieht man Zonen, die sich in ihrer Oberflächenstruktur deutlich vom restlichen Material unterscheiden. PC ist beispielsweise ein Material, bei dem man die Größe dieser plastischen Zonen direkt ausmessen und dann mit den berechneten Werten aus den einzelnen Modellen vergleichen kann (siehe Kapitel 6.4).

### 3.3 Crazing

Bruchvorgänge sind immer eng verknüpft mit vorhergehenden Deformationen. In glasartigen (also vor allem amorphen) Thermoplasten ist die Craze-Bildung der häufigste Deformationsmechanismus vor dem Bruch (allg. [14], [15]). Crazes bilden sich an Rißspitzen unter Zugbelastung. Direkt vor der Rißspitze, wo die Spannung am größten ist, werden aus dem Bulkmaterial Polymerketten herausgezogen und ordnen sich in Fibrillen parallel zur Zugrichtung an (Abb. 3.3). Zwischen den Fibrillen bilden sich Hohlräume, die bewirken, daß die Dichte des Craze-Materials nur ungefähr 60 % der Dichte des Bulkmaterials beträgt. Damit unterscheidet sich die Craze-Bildung als Fließvorgang in einem wichtigen Punkt von der herkömmlichen Plastizität in anderen Materialien, die normalerweise aus volumenerhaltendem Scherfließen (shear yielding) besteht (siehe Abschnitt 3.4).

Die Länge der Craze-Zone läßt sich recht gut mit dem Dugdale-Modell berechnen. Verschiedene komplizierte analytische Funktionen z. B. von Goodier und Field [16] oder von Rice [17] ermöglichen die Berechnung der Craze-Breite  $2v(x)$  an jeder Position entlang des Crazes. Direkt an der Rißspitze ( $x=0$ ) läßt sich die Craze-Breite mit Hilfe bruchmechanischer Ausdrücke angeben:

$$2v = \frac{K_I^2}{\sigma_F E^*} \quad (3.6)$$

Beide Parameter  $d$  und  $v$ , die die Form der plastischen Zone beschreiben, hängen also stark vom Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  und damit von der angelegten Spannung ab. Bemerkenswert ist jedoch, daß das Verhältnis beider Größen

$$\frac{2v}{d_D} = \frac{8}{\pi} \frac{\sigma_F}{E^*} \quad (3.7)$$

nur noch von Materialkenngrößen abhängt und die Form der plastischen Zone damit unabhängig von der Höhe der jeweiligen Belastung ist.

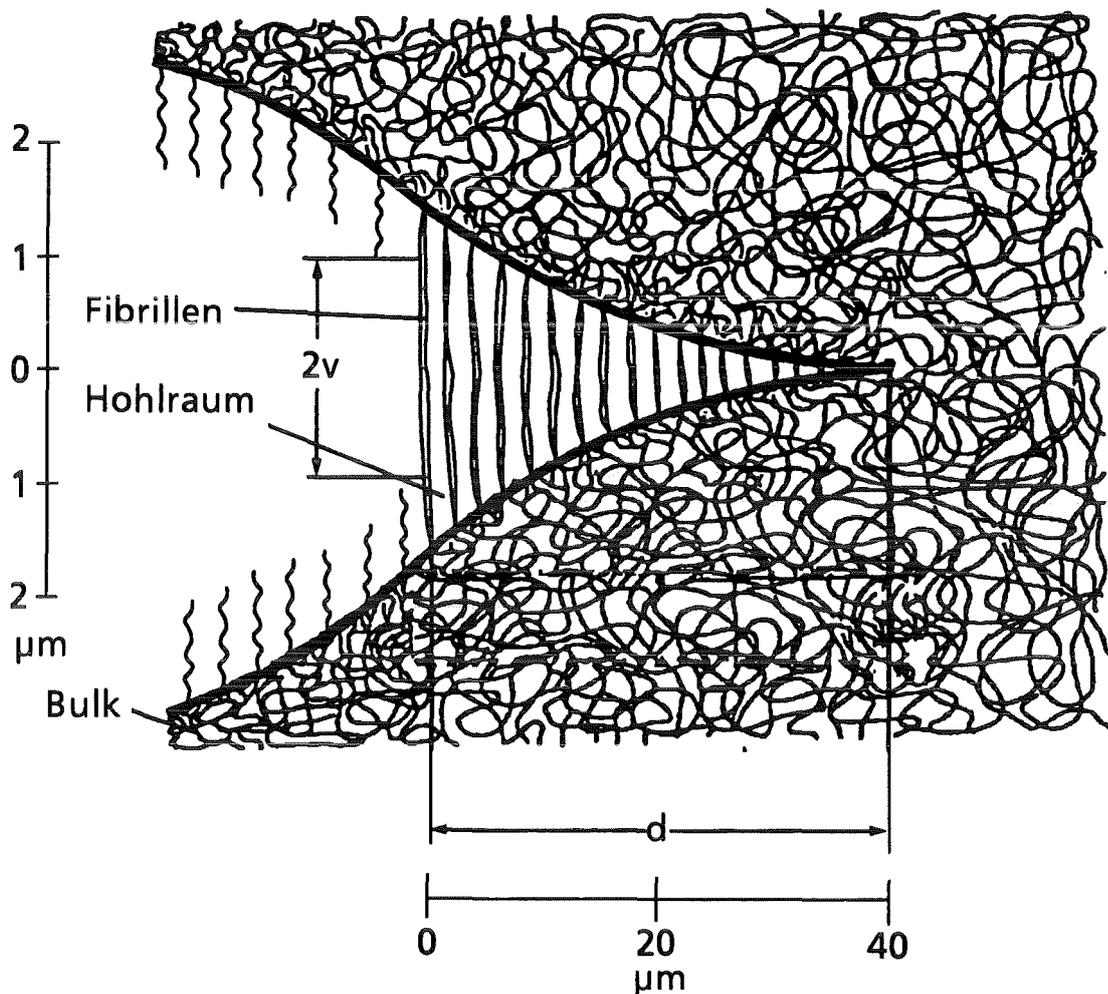


Abb. 3.3: Schematische Darstellung eines Crazes an der Spitze eines Risses. Man beachte die unterschiedlichen Maßstäbe von Craze-Länge und -Breite.

Craze-Zonen bewirken einen hohen Reißwiderstand, da zunächst bei ihrer Bildung eine gewisse Energiemenge benötigt wird und sie durch die orientierten Fibrillen, die beim Reißfortschritt durchtrennt werden müssen, dem Reiß das Weiterlaufen erschweren. Während bei 4.2K keine Crazes gebildet werden, ist bisher unklar, ab welcher Temperatur eine Craze-Bildung möglich ist. Bei 77K wurden schon von einigen Arbeitsgruppen Crazes nachgewiesen (z.B. [2], [18]). Durch den geringeren Brechungsindex des Craze-Materials gegenüber dem Bulk ist es bei Raumtemperatur möglich, Reißspitzencrazes direkt mit interferenzoptischen Mitteln zu beobachten (z.B. [18]). Im Tieftemperaturbereich gestaltet sich dieses Vorhaben schwierig, da die Apparatur thermisch isoliert und gleichzeitig im optischen Strahlengang transparent gemacht werden muß. Außerdem erfordert die hohe Reißgeschwindigkeit bei kryogenen Temperaturen einigen Aufwand, will man die Interferenz an der instabil laufenden Reißspitze fotografieren. Die Frage, ob sich nun bei 77K in bestimmten Materialien Crazes bilden und, wenn ja, unter welchen Bedingungen, ist ein entscheidender Gesichtspunkt dieser Arbeit und wird ausführlich in Kapitel 6 diskutiert.

### 3.4 Scherfließen (Shear Yielding)

Das Scherfließen ist ein volumenerhaltender Deformationsprozeß, der in Polymeren in Konkurrenz zum Crazing auftritt. Das Scherfließen erzeugt wie das Crazing fibrillare Strukturen (Scherbänder) im Probenmaterial, jedoch schräg zur Beanspruchungsrichtung und ohne Hohlrumbildung (Abb. 3.4). Scherverformungen sind dabei nicht nur unter Zug- sondern auch unter Druckbelastung oder Torsion möglich. Die Hohlräume in Crazes verursachen lokale Spannungsüberhöhungen, die den vorzeitigen Bruch des Materials zur Folge haben. Daher sind Materialien, die sich durch Scherfließen verformen, im allgemeinen stärker dehnbar und weniger spröde. Da die Materialverformung durch Crazing auf Zugbelastung beschränkt ist, tritt eine echte Konkurrenz zwischen beiden Prozessen nur unter dieser Belastung auf. Bei tiefen Temperaturen dominiert dabei meistens die Craze-Bildung, bei höheren Temperaturen findet ein Übergang zum Scherfließen statt. Man spricht dann vom Spröd-Zäh-Übergang des Materials. In Polypropylen entstehen beispielsweise bei 0°C Crazes, während bei 23°C Scherprozesse dominieren [19].

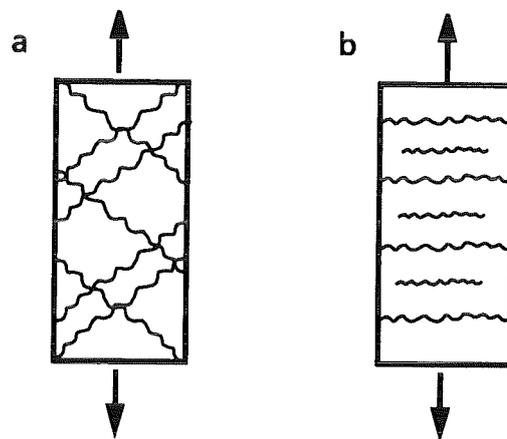


Abb. 3.4: Verformungsmechanismen unter Zugbelastung a) Scherfließen b) Crazing ([20]).

Die Form der plastischen Zone, die beim Scherfließen entsteht, läßt sich in Abhängigkeit des Winkels  $\theta$  (unter dem die Scherbänder entstehen) angeben, wenn man geeignete Fließkriterien anwendet. Ein Fließkriterium gibt eine Vergleichsspannung  $\sigma_v$  an, die bei Erreichen eines kritischen Wertes (z.B. der Fließspannung) ein Scherfließen ermöglicht.

Die bekanntesten Kriterien dieser Art, die beim Scherfließen Verwendung finden, sind (z.B. [11])

- das Kriterium der maximalen Schubspannung (Tresca-Kriterium)

$$\sigma_v = \sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_F$$

- und das Kriterium der Gestaltänderungsenergie (von Mises-Kriterium).

$$\sigma_v = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2} = \sigma_F$$

$\sigma_1, \sigma_2$  und  $\sigma_3$  sind dabei die Hauptspannungen, mit  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ .

Bei der Anwendung dieser Kriterien auf Polymere muß noch berücksichtigt werden, daß die Fließspannungen von Polymeren vom hydrostatischen Druck abhängen. Beide Fließkriterien sind jedoch unabhängig vom hydrostatischen Druck und müssen daher noch modifiziert werden.

### 3.5 Der Rißstopp

Sehr oft werden bruchmechanische Untersuchungen zur Ermittlung von Materialkennwerten bei Raumtemperatur an CT-Proben durchgeführt. Bei sehr tiefen Temperaturen führt die Sprödigkeit und Unbeweglichkeit der Materialien jedoch dazu, daß keine stabile Rißausbreitung stattfindet. Hier würde eine CT-Probe bei Erreichen einer kritischen Last von einem instabilen Riß vollständig durchtrennt. Das Einbringen eines Initialrisses ist dann nicht möglich. In dieser Arbeit werden daher Proben mit dreiecksförmigen Chevron-Kerben (siehe Kap. 5.2, Abb. 5.3) verwendet. Diese Probenform fördert den Rißstopp, der bei Polymeren unter bestimmten Voraussetzungen (Temperatur, Umgebungsmedium, Rißöffnungsgeschwindigkeit, siehe Kap. 6) von selbst innerhalb des Probenkörpers stattfindet. Die mit der Rißlänge ansteigende Rißfrontbreite führt dazu, daß bei jedem neuen Rißfortschritt um eine infinitesimale Rißlänge  $\Delta a$  eine größere Oberfläche freigesetzt werden muß als beim vorigen Rißfortschritt um  $\Delta a$ . Dadurch steigt auch die zum Rißfortschritt notwendige Energie an.

Neben der ansteigenden freizusetzenden Rißoberfläche ist für das Auftreten von Rißstoppvorgängen vor allem die **adiabatische Temperaturerhöhung an der Rißspitze** verantwortlich. Rechnerisch wird in Abschnitt 4.3 gezeigt, daß bei 77K lokale Erwärmungen in der Größenordnung von 50 bis 100K möglich sind. In einigen Thermoplasten werden durch solche

Temperaturerhöhungen bereits Sekundärglasübergänge überschritten, was eine größere Flexibilität der Polymerketten zur Folge hat. Letzteren ist es dann möglich, sich entlang der Belastungsrichtung teilweise zu orientieren und so den Reißwiderstand zu erhöhen. In Abb. 3.5 ist der instabile Reißvorgang schematisch dargestellt.

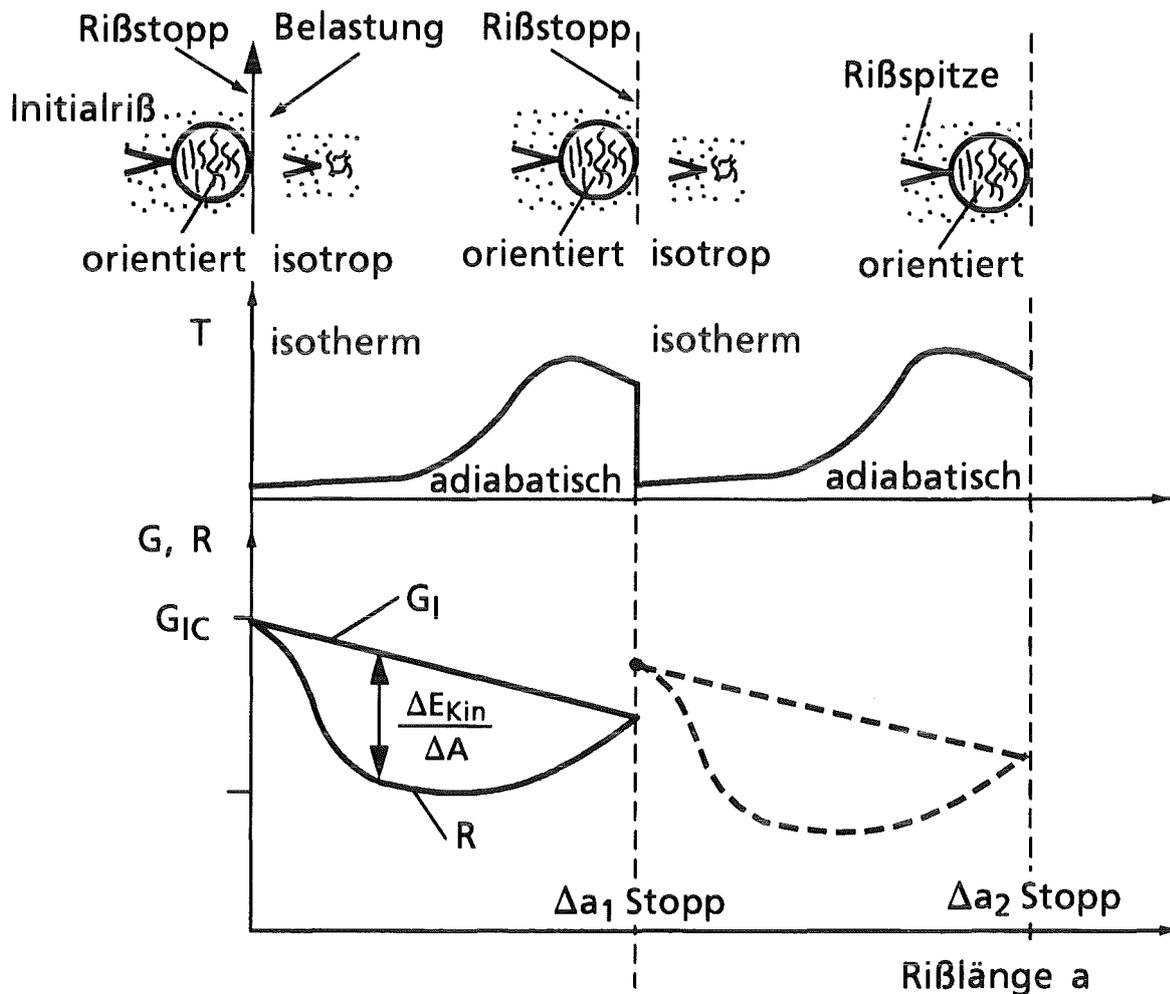


Abb. 3.5: Schematische Darstellung des instabilen Reißvorgangs ([20]).

Nach dem Anhalten des instabil laufenden Initialrisses befindet sich vor der Reißspitze eine plastische Zone, in der die Polymerketten teilweise parallel zur Belastungsrichtung orientiert sind. Die Orientierung ist lokal auf einen sehr kleinen Bereich beschränkt und in der Abbildung stark übertrieben dargestellt.

Da die kovalenten Bindungen längs der Polymerketten sehr viel stärker sind als die van der Waals-Bindungen zwischen den Ketten, erschwert die Orientierung der Moleküle den weiteren Reißfortschritt. Eine größere Anzahl von Ketten muß vom nächsten Reiß durchtrennt und nicht nur einfach entschläuft oder auseinandergezogen werden.

Im Experiment vergrößert der Schrittmotor die Reißöffnung und erhöht die Kraft, die auf die Probe wirkt. Der Reiß startet nach Erreichen eines kritischen Wertes. Die ausgerichteten

Polymerketten des Rißspitzenmaterials werden durchtrennt, und anschließend läuft der Riß in isotropes, unorientiertes Material hinein. Die Bruchenergie rate  $R$ , die für die Rißausbreitung notwendig ist, fällt stark ab, da das Auftrennen des "jungfräulichen" Materials viel weniger Energie erfordert. Die Differenz zwischen der Energiefreisetzungsr ate und der Bruchenergie rate wird in Form von kinetischer Energie frei; der Riß beschleunigt. Durch Reibung, Kettenriß und Deformationen wird an der Rißspitze Wärme erzeugt. Diese Wärme führt zu einer Temperaturerhöhung an der Rißspitze, die bei tiefen Temperaturen besonders groß ist, weil die spezifische Wärme des Materials gering ist. So führt eine kleine Wärmemenge schon zu einer deutlichen Temperaturerhöhung.

Die Wärme, die durch die thermische Leitfähigkeit abtransportiert wird, ist vernachlässigbar, und es herrschen adiabatische Bedingungen an der Rißspitze.

Die Temperaturverhältnisse sind in der Mitte des Schaubildes zu sehen.

Bei einer adiabatischen Temperaturerhöhung von 50 bis 100K können in einigen Polymeren Sekundärglasübergangstemperaturen überschritten werden. In jedem Fall steigt die Molekülbeweglichkeit an, und es werden lokal Temperaturen erreicht, bei denen eigentlich stabiler Rißfortschritt stattfindet.

Die temperaturinduzierte, zunehmende Flexibilität ermöglicht es den Polymerketten, sich entgegen der Belastung auszurichten. Dadurch steigt die Bruchenergie rate  $R$  wieder an.

Die Energiefreisetzungsr ate  $G_I$  fällt bei einem weggesteuerten Experiment, wie im unteren Teil des Schaubildes gezeigt, bei der Rißausbreitung leicht ab.

Sobald die ansteigende Bruchenergie rate  $R$  die Energiefreisetzungsr ate übertrifft, kann keine weitere Rißausbreitung mehr stattfinden, und der Riß bleibt stehen. Die plastische, orientierte Zone wird unter Last eingefroren. Auf der Probenoberfläche (z.B. von Polycarbonat) zeugen nach dem vollständigen Bruch eine Arrestlinie und ein dahinter befindlicher, besonders strukturierter Bereich von diesem Vorgang.

Um den Riß weiter laufen zu lassen, ist dann eine erneute Erhöhung der Belastung erforderlich, bis  $G_I$  wieder größer als  $R$  geworden ist. Bei jedem Rißstoppvorgang entsteht so eine orientierte Zone vor der Rißspitze, bis der Riß die Probe schließlich bis zum Ende durchlaufen hat.

## 4. Tieftemperatureigenschaften von Polymeren

Polymere sind Festkörper, die aus langen Molekülketten bestehen. Sie unterscheiden sich vor allem durch die Monomer-Einheiten, aus denen sie bestehen, aber auch durch Konfiguration (relative Anordnung der Monomere in einer Kette) und durch Konformation (geometrische Anordnung der Kette). Unvernetzte Polymere, die bei hohen Temperaturen schmelzen, nennt man **Thermoplaste**. Zwischen den Ketten eines Thermoplasten wirken van der Waals-Kräfte, innerhalb der Kette die viel stärkeren kovalenten Kräfte.

Ein zusätzliches, teilweise äußerlich sichtbares Unterscheidungsmerkmal thermoplastischer Polymere besteht in der Kettenstruktur:

Bei **amorphen** Thermoplasten sind die Polymerketten willkürlich verschlauft. Sie sind normalerweise optisch transparent. **Teilkristalline** Polymere bestehen aus einer amorphen und einer kristallinen Phase, deren relativer Anteil herstellungsbedingt ist. Die Struktur der kristallinen Phase (z. B. lamellar oder als Helix) ist vom Material abhängig.

Untersucht wurden in dieser Arbeit zwei amorphe (**Polycarbonat, PC**, und **Polymethylmetacrylat, PMMA**) und zwei teilkristalline (**Polyethylen hoher Dichte, HDPE**, und **Polytetrafluorethylen, PTFE**) Thermoplaste. In Abb. 4.1 sind die Monomereinheiten der vier Polymere dargestellt. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 in den folgenden Abschnitten angegeben.

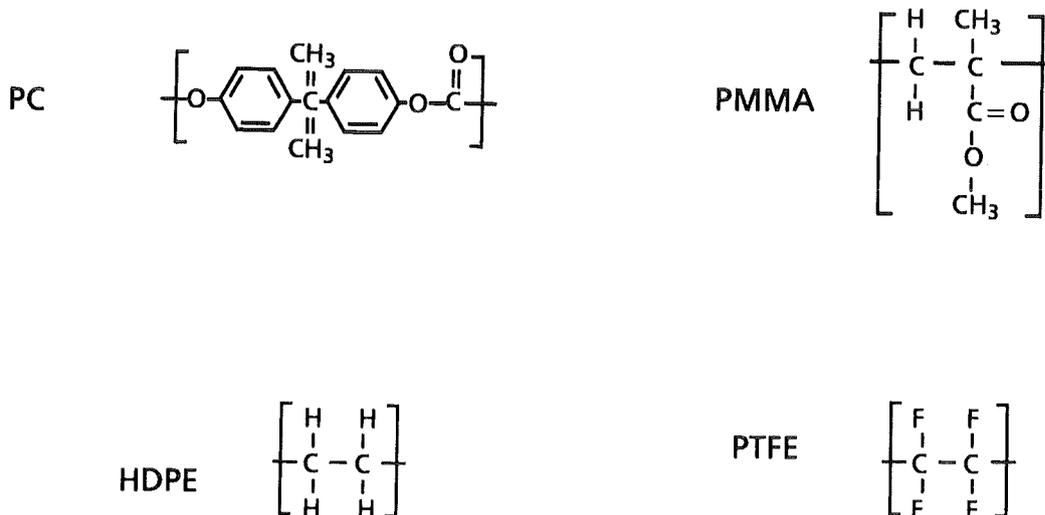


Abb. 4.1: Monomereinheiten der untersuchten Thermoplaste.

## 4.1 Glasübergänge und Platzwechselfvorgänge

Die physikalischen Eigenschaften amorpher Thermoplaste verändern sich mit der Temperatur. Bei einer bestimmten kritischen Temperatur, der Glasübergangstemperatur  $T_g$ , ist diese Änderung besonders stark ausgeprägt. Bei einem **Glasübergang** wird durch eine Temperaturerhöhung eine zusätzliche molekulare Beweglichkeit aufgetaut. Je nach Art der Beweglichkeit unterscheidet man [20]

- Hauptglasübergang: Beweglichkeit der gesamten Kette
- Sekundärglasübergang: Beweglichkeit von Segmenten der Hauptkette, z. B. Kurbelbewegungen
- Tertiärglasübergang: Beweglichkeit von Seitengruppen

Die Temperaturen von Sekundär- und Tertiärglasübergängen liegen bei den meisten Polymeren im Bereich von 50 bis 200K. Bei teilkristallinen Thermoplasten beobachtet man Glasübergänge der amorphen Phase.

Ursache für das Auftreten von Glasübergängen ist das thermisch induzierte Umlagern von Molekülgruppen:

In amorphen Polymeren (oder auch in der amorphen Phase von teilkristallinen Polymeren) existiert ein relativ großes freies Volumen, das es einzelnen Molekülgruppen gestattet, zwei oder mehr unterschiedliche Positionen einzunehmen. Mögliche Positionen werden durch Potentialmulden (z.B. im Rotationspotential oder van der Waals-Potential) charakterisiert, die durch eine Potentialbarriere getrennt sind (Abb. 4.2). Umlagerungen finden statt, wenn die thermische Energie der Teilchen ausreicht, um die Potentialbarriere zu überspringen. Die mittlere Dauer für einen solchen Umlagerungsprozess wird durch die Relaxationszeit  $\tau$  beschrieben.  $\tau$  ist sehr stark temperaturabhängig:

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{\Delta\Phi - dW}{RT}\right) \quad (4.1)$$

$\nu_0 \cong 10^{12} - 10^{13}$  Hz: thermische Grundfrequenz des Moleküls in der Potentialmulde

$R = 8.3$  J/(mol · K): allgemeine Gaskonstante

$\Delta\Phi$  in J/mol: Potentialbarriere der Umlagerung

$dW$  in J/mol: Energie der äußeren Belastung

Durch eine äußere Belastung  $dW$  wird das Gleichgewicht zwischen den beiden möglichen Konformationen gestört. Bei starken äußeren Belastungen (z.B. Prozesse an stark belasteten Reißspitzen), wenn  $dW \approx \Delta\Phi$  ist, verringert sich die Relaxationszeit, und der Platzwechsel wird wahrscheinlicher. Trotzdem besteht zwischen der äußeren Belastung und der Reaktion des Materials eine zeitliche Verzögerung, wodurch ein Teil der Belastungsenergie dissipiert wird. Bei zyklischer Belastung, beispielsweise mit einem Torsionspendel, resultiert ein Verlustwinkel  $\delta$  zwischen Belastung und Reaktion des Materials.

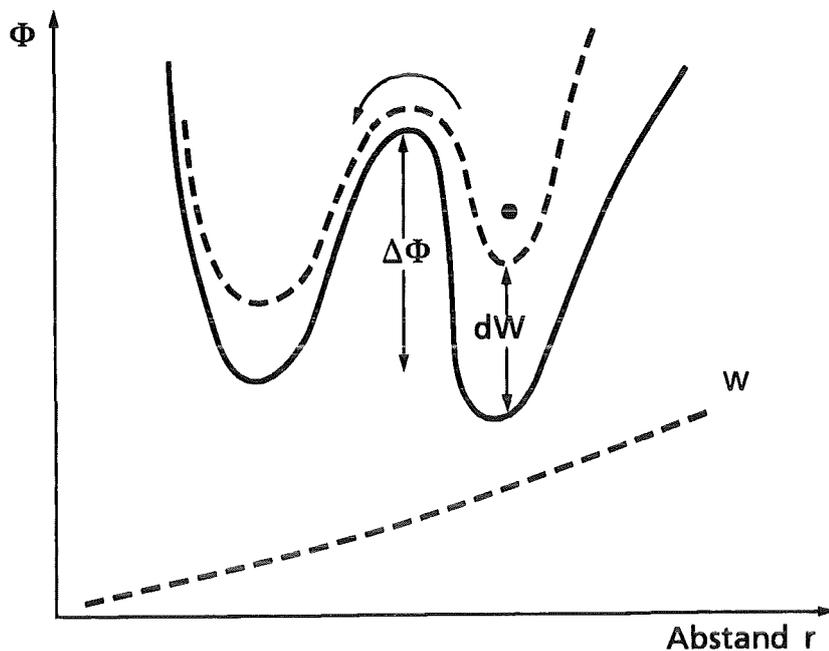


Abb. 4.2: Doppelmuldenpotential mit einer äußeren Belastung  $dW$ .

Als Maß für die mechanische Verlustleistung wird üblicherweise der Tangens des Verlustwinkels  $\tan\delta$  angegeben. Die Verlustleistung hat bei einer konstanten Temperatur ein Maximum, wenn die Frequenz der zyklischen Belastung mit der reziproken Relaxationszeit übereinstimmt:  $\omega_{\text{Bel}} \cdot \tau = 1$ .

Hält man umgekehrt die Belastungsfrequenz (bei einem geringen Wert im Bereich 1 bis 10 Hz) konstant und variiert die Temperatur, dann wird der Verlustfaktor  $\tan\delta$  bei einer Glasübergangstemperatur maximal. In Abb. 4.3 sind die Dämpfungsspektren verschiedener Polymere aus Torsionspendelmessungen [20], [21] zu sehen.

Bei den beiden teilkristallinen Polymeren HDPE und PTFE sind deutlich ausgeprägte Maxima zu erkennen. Jeweils ist das Auftauen von Bewegungen der Hauptkette in der amorphen Phase am Rande der Kristallite die Ursache. Bei HDPE vermutet man kollektive Rotationsbewegungen von mindestens vier  $\text{CH}_2$ -Gruppen um eine gemeinsame Drehachse (Kurbelbewegung). Während PC ein sehr breites Maximum aufweist, zeigt PMMA im gesamten Temperaturbereich einen stetigen Dämpfungsanstieg, ohne daß ein Maximum durchlaufen wird.

Ein Glasübergang hat auf viele physikalische Eigenschaften eines amorphen Polymers Einfluß. Besonders deutlich wird das beim Elastizitätsmodul  $E$ , der am Glasübergang eine Dispersionsstufe aufweist. Der Modul wird zu höheren Temperaturen hin kleiner.

In Tab. 4.1 sind die  $E$ -Moduln der untersuchten Polymere bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Je ausgeprägter das Maximum des Verlustfaktors ist, umso deutlicher tritt auch die Stufe im  $E$ -Modul auf. Klar ersichtlich ist auch, daß PMMA als sprödestes Material über weite Temperaturbereiche den höchsten  $E$ -Modul besitzt. In der Tabelle ist auch die Poissonzahl  $\nu$  angegeben, die in Glg. (2.20) zur Berechnung des reduzierten Moduls gebraucht wird.

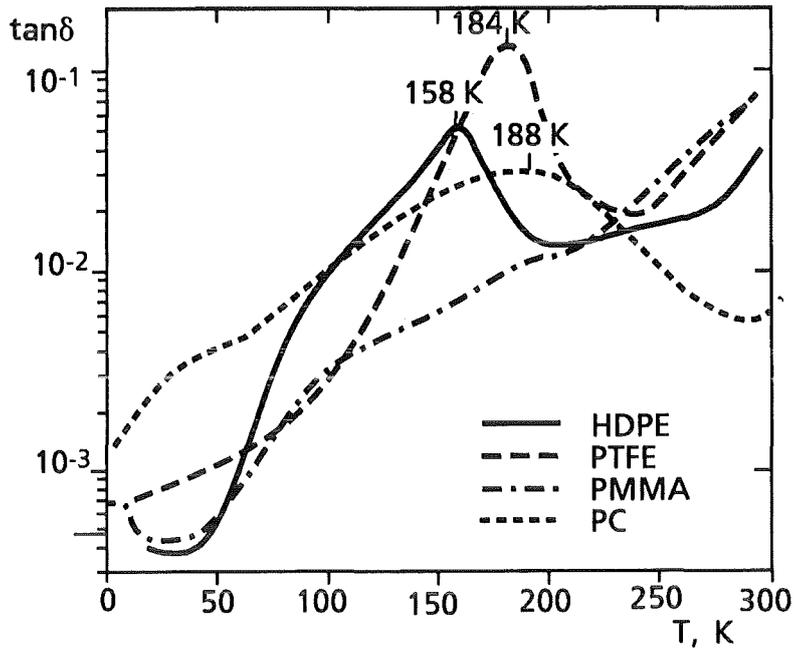


Abb. 4.3: Verlustfaktor  $\tan\delta$  verschiedener Polymere aus Torsionspendelmessungen ([20],[21]).

Material	PC		PMMA		HDPE		PTFE	
	$\nu$	E [GPa]						
77	0.368	4.9	0.320	8.0	0.298	8.0	0.340	6.7
120	0.373	4.4	0.322	7.8	0.314	6.9	0.332	6.2
140	0.377	4.1	0.323	7.5	0.314	6.1	0.331	5.8
160	0.379	3.6	0.324	7.4	0.314	4.3	0.333	4.9
180	0.380	3.1	0.325	7.3	0.324	3.2	0.337	3.0
200	0.380	2.8	0.326	7.3	0.333	3.0	0.336	2.0

Tab. 4.1: Elastizitätsmoduln und Poissonzahlen der untersuchten Polymere ([20]).

## 4.2 Thermische Eigenschaften von Polymeren

### Spezifische Wärme

Erhitzt man einen Körper der Masse  $m$  mit einer thermischen Energie  $\Delta Q$ , dann erhöht sich die Temperatur des Körpers um einen Wert  $\Delta T$ , der vom Material abhängt. Der Materialparameter, der die Wärmemenge und die Temperaturerhöhung in Beziehung setzt, ist die massebezogene spezifische Wärme  $c$  mit der Einheit  $J/(g \cdot K)$ :

$$c = \frac{\Delta Q}{m \Delta T} \quad (4.2)$$

Man unterscheidet die spezifische Wärme bei konstantem Volumen  $c_v$  und bei konstantem Druck  $c_p$ . Bei tiefen Temperaturen unterscheiden sich  $c_v$  und  $c_p$  eines Festkörpers jedoch kaum, und es gilt:  $c_v \approx c_p = c$ .

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme von amorphen und teilkristallinen Thermoplasten ist in Abb. 4.4 schematisch zu sehen (vgl. z.B. [20]).

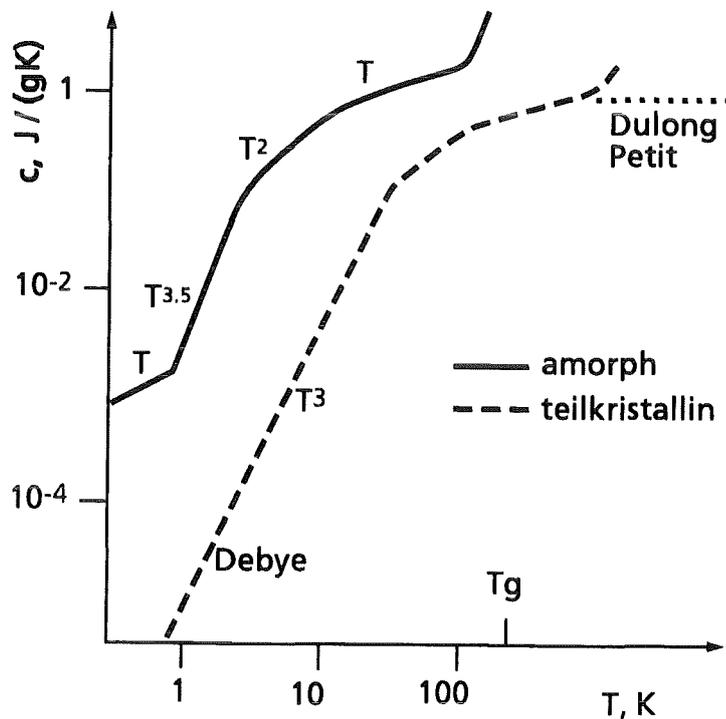


Abb. 4.4: Spezifische Wärme amorpher und teilkristalliner Polymere.

Der Wärmehalt eines Körpers kann durch Phononen (thermische Schwingungen als Wärmespeicher) beschrieben werden. Bei tiefen Temperaturen steigt  $c$  sehr stark an. Im Idealfall eines Kristalls gilt das *Debye-Gesetz*  $c \sim T^3$ . Dieses Gesetz ergibt sich aus der Quantisierung der Phononenenergie. Neue Phononen werden nicht kontinuierlich mit steigender Temperatur gebildet, sondern nur in Temperaturschritten, die einem Quant der Phononenenergie  $\hbar\omega$  entsprechen.  $\omega$  ist dabei die Grundfrequenz des Oszillators. Diese Einschränkung wirkt sich nur bei sehr tiefen Temperaturen aus, wo nur einige wenige Phononen angeregt sind. Bei hohen Temperaturen hingegen sind sehr viele Phononen angeregt, und der Quantisierungseffekt wird verwischt.

Bei tiefen Temperaturen sind nur niederenergetische, langwellige Phononen aktiviert, die sich dreidimensional im Körper ausbreiten können, also auch zwischen den Polymerketten. Dreidimensionale Phononenausbreitung bewirkt aber die Debye'sche Beziehung.

Ab ca. 60 bis 80K werden nur noch kurzwellige Phononen aktiviert, die sich nur entlang der Kette ausbreiten können, weil die Wellenlängen kleiner als der mittlere Molekülkettenabstand sind. Diese eindimensionale Phononenausbreitung bewirkt  $c \sim T$ .

Bei hohen Temperaturen ist der Quantisierungseffekt verwischt, und die Phononenenergie  $U$  ist proportional  $T$ . Daraus folgt mit  $c = dU/dT$  das *Dulong-Petit-Gesetz*  $c \cong \text{const.}$  Bei Polymeren ist diese Abhängigkeit allerdings kaum zu beobachten, da bei hohen Temperaturen Hauptglasübergänge auftreten, die die spezifische Wärme ihrerseits vergrößern.

### Wärmeleitfähigkeit

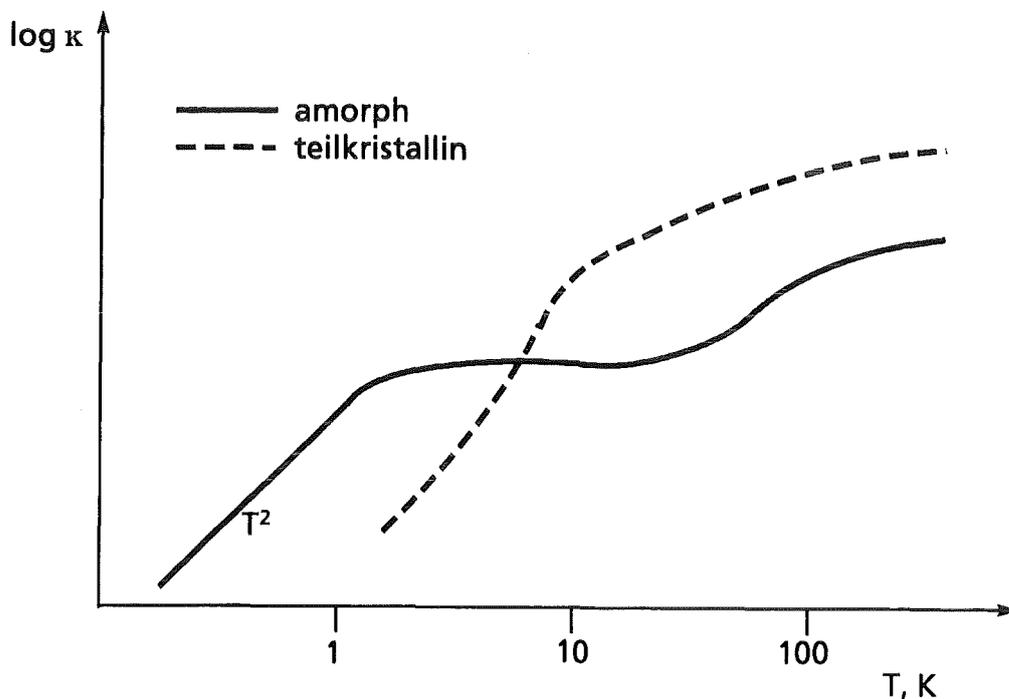


Abb. 4.5: Wärmeleitfähigkeit amorpher und teilkristalliner Polymere.

Ein Temperaturgradient erzeugt in einem Körper einen Energietransport, durch den ein Gleichgewicht hergestellt wird. Die Beziehung zwischen dem Fluß der Heizleistung  $\dot{Q}$  pro Fläche  $A$  und dem Temperaturgradienten  $T$  ist gegeben durch

$$\frac{\dot{Q}}{A} = -\kappa \text{ grad } T \quad (4.3)$$

$\kappa$  ist die thermische Leitfähigkeit mit der Einheit  $W/(m \cdot K)$ .

Bei der Wärmeleitung wird die Energie nicht durch Strahlung oder Konvektion übertragen, sondern durch Schwingungen (Phononen). Ein thermisches Gleichgewicht zwischen warmen und kalten Bereichen wird dabei durch einen thermischen Widerstand erreicht, der die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit (Abb. 4.5) bestimmt [20].

Streuzentren sind bei teilkristallinen Thermoplasten die Grenzflächen zwischen amorpher und kristalliner Phase und bei vernetzten Polymeren (z.B. Epoxiden) die Vernetzungspunkte. Bei amorphen Thermoplasten kommt es durch den unperiodischen Aufbau zu Störstellen. Bei Temperaturen oberhalb von 10K ist die Wärmeleitung teilkristalliner Polymere besser, fällt aber wegen der Grenzflächenstreuung unterhalb von 10K stark ab.

Allgemein steigt bei tiefen Temperaturen die Wärmeleitfähigkeit stark mit der Temperatur an, da zunehmend mehr Phononen zum Transport angeregt werden.

Bei amorphen Polymeren tritt zwischen ca. 4 und 10K ein Plateaubereich ( $\kappa \approx \text{const.}$ ) auf, dessen Entstehungsursache nicht geklärt ist.

### 4.3 Adiabatische Erwärmung vor der Rißspitze

Ein instabil laufender Riß erzeugt durch Kettenriß, Reibung oder andere dissipative Prozesse Wärme an der Rißspitze. Bei tiefen Temperaturen ist die spezifische Wärme polymerer Werkstoffe gering, und schon eine kleine Wärmemenge erhöht die Temperatur deutlich. Die allgemeine Wärmeleitungsgleichung lautet [22], [23]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho c} \operatorname{div} \operatorname{grad} T = a_t \Delta T = a_t \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) T \quad (4.4)$$

mit der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$ , der Dichte  $\rho$  und der spezifischen Wärme  $c$ . Der Temperaturleitwert  $a_t$  ist definiert als

$$a_t = \frac{\kappa}{\rho c} \quad (4.5)$$

mit der Einheit  $\text{m}^2/\text{s}$ .

Da bei einem instabil laufenden Riß kontinuierlich Wärme erzeugt wird, muß in der Wärmeleitungsgleichung noch ein zusätzlicher Term berücksichtigt werden, der die dissipierte Energiedichte  $Q_{\text{diss}}$  in  $\text{J}/\text{m}^3$  enthält:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a_t \Delta T + \frac{\partial}{\partial t} \left( \frac{Q_{\text{diss}}}{\rho c} \right) \quad (4.6)$$

Die Ausgleichszeit, in der eine bestimmte Temperaturdifferenz in einem Raumbereich der Dicke  $d$  auf den Bruchteil  $1/e$  abgefallen ist, wird mit Hilfe der thermischen Relaxationszeit  $\tau_t$  charakterisiert.

$$\tau_t = n \frac{d^2}{a_t} \quad (4.7)$$

$n$  ist ein geometrieabhängiger Faktor. Für eine zylinderförmige plastische Zone gilt beispielsweise  $n = 1.1$ . Während  $\tau_t$  also ein Maß für den Wärmeabtransport ist, gibt die Wärmeentwicklungzeit  $t_w$  an, in welcher Zeit die Wärmequelle (der Riß) eine bestimmte Wegstrecke (die plastische Zone) durchläuft. Maßgeblich für  $t_w$  ist daher neben dem Durchmesser  $d$  der plastischen Zone die Rißgeschwindigkeit  $v_{\text{RiB}}$ .

$$t_w = \frac{d}{v_{\text{RiB}}} \quad (4.8)$$

Die Größenverhältnisse der thermischen Relaxationszeit und der Wärmeentwicklungszeit zueinander bestimmen den thermodynamischen Zustand an der Rißspitze:

- $\tau_t \ll t_w$  isotherm
- $\tau_t \gg t_w$  adiabatisch
- $\tau_t \approx t_w$  die Temperaturerhöhung wird vor allem von  $t_w$  beeinflusst

Die maximale Rißgeschwindigkeit  $v_{\text{RiB}}$  während der instabilen Rißausbreitung beträgt in einem Polymer ungefähr 1/3 der transversalen Schallgeschwindigkeit des Materials. Rechnungen zeigen, daß bei einem Polymer bei tiefen Temperaturen für das Verhältnis der beiden Zeiten

$$\frac{\tau_t}{t_w} \cong 10 \text{ bis } 500 \quad (4.9)$$

gilt. Es existieren also bei instabiler Rißausbreitung adiabatische Bedingungen an der Rißspitze. In diesem Fall kann man den ersten Term auf der rechten Seite von Glg. (4.6), der den Wärmeabtransport beschreibt, vernachlässigen, und für die adiabatische Temperaturerhöhung ergibt sich ([20], [24])

$$\Delta T_{\text{ad}} = \frac{Q_{\text{diss}}}{\rho c} \quad (4.10)$$

Um eine quantitative Angabe über die Temperaturerhöhung machen zu können, muß die dissipierte Energiedichte bekannt sein. Eine Größe, die alle irreversiblen Deformationsprozesse beim Bruch beinhaltet, ist die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{\text{ic}}$ . Messungen zeigen, daß etwa 60% der freigesetzten Energie in Wärme umgewandelt wird ([3], [25]). Im adiabatischen Grenzfall kann man dagegen annehmen, daß die gesamte Energie als Wärme zur Verfügung steht. Der Anteil der Wärme an der freigesetzten Energie wird allgemein durch einen Faktor  $f$  berücksichtigt.

Da die Energiefreisetzungsrate auf die Bruchfläche normiert, die dissipierte Energie aber auf das Volumen vor der Rißspitze bezogen ist, muß die Energiefreisetzungsrate zusätzlich noch durch die Höhe der plastischen Zone dividiert werden. Nimmt man eine zylinderförmige plastische Zone nach dem Irwin-Modell an, dann ist die Höhe  $v$  der plastischen Zone gerade gleich der Länge  $d_1$  nach Glg. (3.4). Vergleiche der gemessenen Zonenlängen mit den Modellen zeigten jedoch, daß zumindest bei PC das Dugdale-Modell für die Beschreibung der plastischen Zone geeigneter ist (siehe Kap. 6.4). Die Höhe  $2v$  der plastischen Zone kann in diesem Fall mit Glg. (3.6) berechnet werden. Zur Berechnung des Volumens wird nur die halbe Höhe  $v$  verwendet, um der Keilform der Zone gerecht zu werden. Mit der vollen Höhe  $2v$  würde man eine quaderförmige plastische Zone zugrunde legen.

Die adiabatische Temperaturerhöhung ist damit letztlich gegeben durch

$$\Delta T_{ad,Dug} = f \frac{\bar{G}_{Ic}}{\rho \bar{c}v_{Dug}} \quad (4.11)$$

$$\Delta T_{ad,Irw} = f \frac{\bar{G}_{Ic}}{\rho \bar{c}d_{Irw}} \quad (4.12)$$

In Tabelle 4.2 sind einige Materialwerte von PC bei 77K und die damit berechneten Temperaturerhöhungen angegeben.

$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	$c_p$ J/gK	$G_{Ic}$ kJ/m <sup>2</sup>	$K_{Ic}$ MNm <sup>-3/2</sup>	$\sigma_F$ MPa	$d_{Dug}$ mm	$d_{Irw}$ mm	$2v_{Dug}$ mm	$\Delta T_{ad,Dug}$ K	$\Delta T_{ad,Irw}$ K
1.2	0.5	1.3	5.0	155	0.41	0.11	0.028	93 / 155	12 / 20

Tab. 4.2: Materialparameter, Kennwerte der plastischen Zonen und daraus berechnete adiabatische Temperaturerhöhungen an der Rißspitze von PC bei 77K. Die beiden Zahlenwerte der Temperaturerhöhung beziehen sich auf Rechnungen mit den Faktoren  $f = 0.6$  / und  $f = 1$ .

Da die spezifische Wärme stark temperaturabhängig ist, müßte die Berechnung der Temperaturerhöhung eigentlich iterativ erfolgen. Die in der Tabelle angegebenen Werte für  $\Delta T_{ad}$  sind jedoch mit einem gemittelten Wert von  $c_p$  berechnet, der aus den spezifischen Wärmen von 77K und höheren Temperaturen [20] bestimmt wurde.

Auch wenn es nicht möglich ist, die adiabatische Temperaturerhöhung exakt anzugeben, sieht man doch, daß sich die Rißspitze eines bei 77K instabil laufenden Risses durchaus um Werte der Größenordnung 50 bis 100K erwärmen kann. Daß die Flexibilität der Polymerketten dadurch erhöht wird, ist klar, unter Umständen kann die Temperatur lokal in die Gegend eines Sekundärglasübergangs gelangen.

## 5. Das Experiment

### 5.1 Die Apparatur

Kryogene Messungen der Rißausbreitung stellen zweierlei entscheidende Anforderungen an den apparativen Aufbau. Zunächst muß die Maschine eine hohe Steifigkeit aufweisen, um unter Last die Eigendehnung gegenüber der Probendehnung möglichst gering zu halten. Im Kraft-Rißöffnungsdiagramm (Abb. 5.4) sieht man, daß nach einer instabilen Rißausbreitung außer dem Kraftabfall ein abrupter Dehnungszuwachs resultiert. Bei einem unendlich steifen Meßsystem sollte im vorliegenden weggesteuerten Experiment der Kraftabfall senkrecht nach unten ohne Dehnungszuwachs erfolgen. Andererseits würde eine sehr steife, massive Apparatur den kryogenen Einsatz durch einen hohen Wärmetransport erschweren.

Die verwendete Apparatur stellt daher einen Kompromiß zwischen beiden Anforderungen dar. Die endliche Maschinensteifigkeit ist für die durchgeführten Messungen ausreichend, auch wenn sie einige unerwünschte Begleiterscheinungen (siehe Kap. 5.3) bewirkt.

In Abb. 5.1 ist der prinzipielle Aufbau der Maschine, eingesetzt in den Kryostaten, dargestellt. Die Aufweitung der Probe erfolgt über einen Hebelarm (Untersetzungsverhältnis 7:1) und eine Zugstange. Die Bewegung der Zugstange wird vom Rechner aus über einen 5-Phasen-Schrittmotor gesteuert. Mit Hilfe von Planetengetrieben, die zusätzlich zwischen Schrittmotor und Zugstange eingesetzt werden, kann die Geschwindigkeit der Rißöffnung zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-4}$  m/s variiert werden.

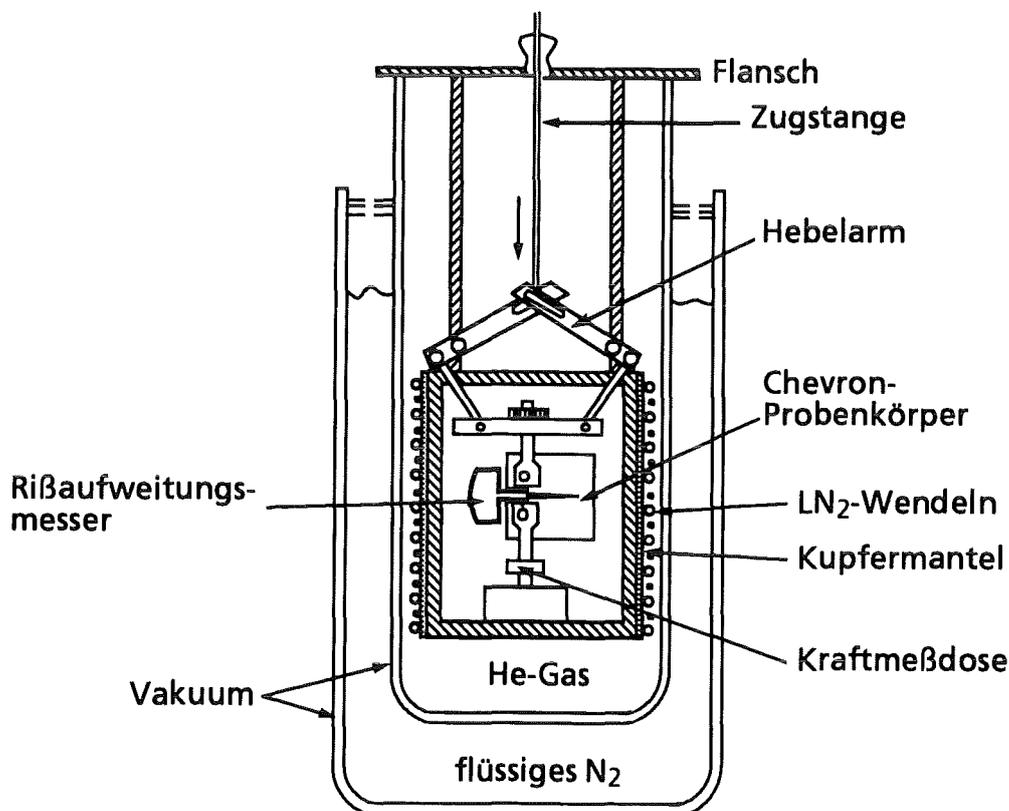


Abb. 5.1: Apparatur für Rifortschrittsmessungen.

Meßgrößen im Experiment sind die Kraft, die auf die Probe wirkt, und die Dehnung in der Lastlinie der Probe. Die Kraft wird mit einer Kraftmeßdose gemessen. Auch hier ist eine möglichst steife Meßdose von Vorteil. Die maximal meßbare Kraft beträgt 10 kN bei einem Meßweg von 0.04 mm.

Um die Dehnung direkt in der Lastlinie messen zu können, wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. A. Nyilas vom Institut für Technische Physik des Forschungszentrums Karlsruhe ein Wegaufnehmer aus Berylliumbronze mit aufgeklebten tieftemperaturtauglichen Dehnungsmeßstreifen konstruiert (Abb. 5.2). Dehnungen bis zu 2 mm sind damit meßbar [26].

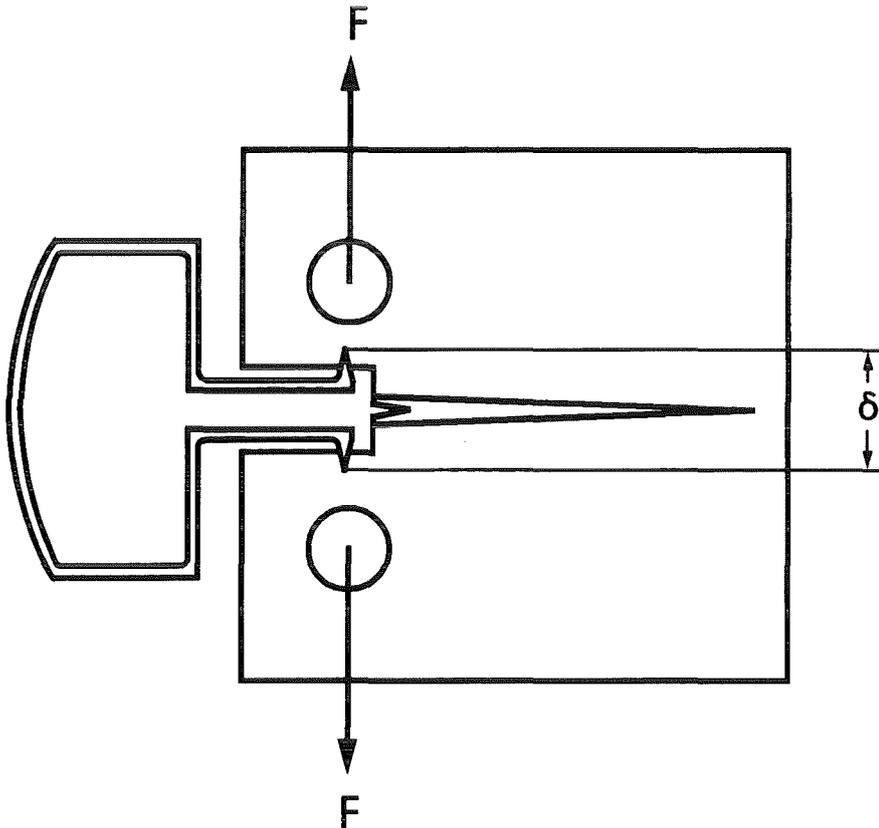


Abb. 5.2: Lastlinien-Wegaufnehmer.

Das Experiment wird weggesteuert mit konstanter Geschwindigkeit gefahren. Weggesteuert bedeutet, daß im Moment der Rißinitiation die Probe über die Bolzen bei der momentanen Rißöffnung gehalten und keine zusätzliche Energie mehr eingespeist wird. Entscheidend ist der sofortige Stopp der Maschine, wenn instabile Rißausbreitung beginnt. Die Detektierung des Rißstarts erfolgt durch den damit verbundenen Kraftabfall. Der zeitliche Kraftverlauf wird differenziert, und bei Überschreiten einer einstellbaren Triggerschwelle wird der Schrittmotor automatisch angehalten.

Die Apparatur befindet sich in einem Kryostaten, dessen Außenraum mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Der Innenraum, in dem sich die Probe befindet, läßt sich mit einem Deckelflansch vakuumdicht verschließen.

Der Kryostat läßt sich zur Kühlung der Probe auf zwei unterschiedliche Arten verwenden:

- **Badkryostat** : Der Probenraum wird mit  $\text{LN}_2$  gefüllt. Die Probe ist in direktem Kontakt mit flüssigem Stickstoff.
- **Verdampferkryostat** : Die Kryostatwand wird auf eine einstellbare Temperatur (77K bis RT) gekühlt. Dies geschieht durch einen gesteuerten  $\text{LN}_2$ -Fluß durch ein aufgebrachtes Röhrensystem und Heizwendeln. Im Probenraum kann man als Kontaktgas Stickstoff oder Helium verwenden.

Der Verdampferkryostat bietet die Möglichkeit, die Rißausbreitung in Umgebung eines inerten Gases wie Helium zu untersuchen. Dies ist ein großer Vorteil, da die Anwesenheit von  $\text{LN}_2$  den Bruchprozeß stark beeinflusst (siehe Abschnitt 6.3). Außerdem ist es durch die wählbare Proben temperatur möglich, das Bruchverhalten polymerer Werkstoffe in der Nähe von Sekundär- oder Tertiärglasübergangstemperaturen zu beobachten. Mit einer Temperatursonde kann die Temperatur direkt an der Probe ermittelt werden.

## 5.2 Die Chevron-Probe

Rißausbreitungsmessungen werden bei Raumtemperatur üblicherweise an CT-Proben (Compact Tension) durchgeführt. Die Kerben, die als Anfangsriß in die Probenkörper eingebracht werden, unterscheiden sich je nach Fertigung voneinander. Um gültige Materialkennwerte zu ermitteln, müssen die Proben daher einen materialspezifischen Anriß erhalten. Dies kann beispielsweise durch Einschwingen in einer Wechsellastapparatur oder durch langsame, stabile Rißausbreitung erfolgen. Bei kryogenen Temperaturen bereitet das Einbringen eines solchen materialspezifischen Anrisses große Probleme: Ein Riß wird bei 77K beispielsweise sofort instabil und durchläuft den gesamten CT-Probenkörper.

Eine ähnliche Problematik tritt bei der Bestimmung der Materialparameter bei spröden Keramiken auf. *Nakayama* [27] hat 1965 als erster eine Probe mit dreiecksförmiger Bruchfläche benutzt. Die Verwendung einer solchen Chevron-Probe (Abb. 5.3) erlaubt es, auch bei 77K einen materialspezifischen Anriß einzubringen.

Die beiden Probenhälften hängen über eine Dreiecksfläche zusammen, an deren Spitze die Rißausbreitung beginnt. Die Rißinitiiierung findet bereits bei einer im Vergleich zur CT-Probe geringen Kraft statt, wodurch die elastisch in der Probe gespeicherte Energie geringer ist.

Durch die zunehmende Rißfrontbreite wird die beim Rißfortschritt freigesetzte Oberfläche größer, wodurch das Rißstoppverhalten unterstützt wird. Bei höheren Temperaturen findet auch stabiler Rißfortschritt durch den ganzen Probenkörper hindurch statt. Auf den Unterschied zwischen stabiler und instabiler Rißausbreitung wird in den nächsten beiden Abschnitten detailliert eingegangen.

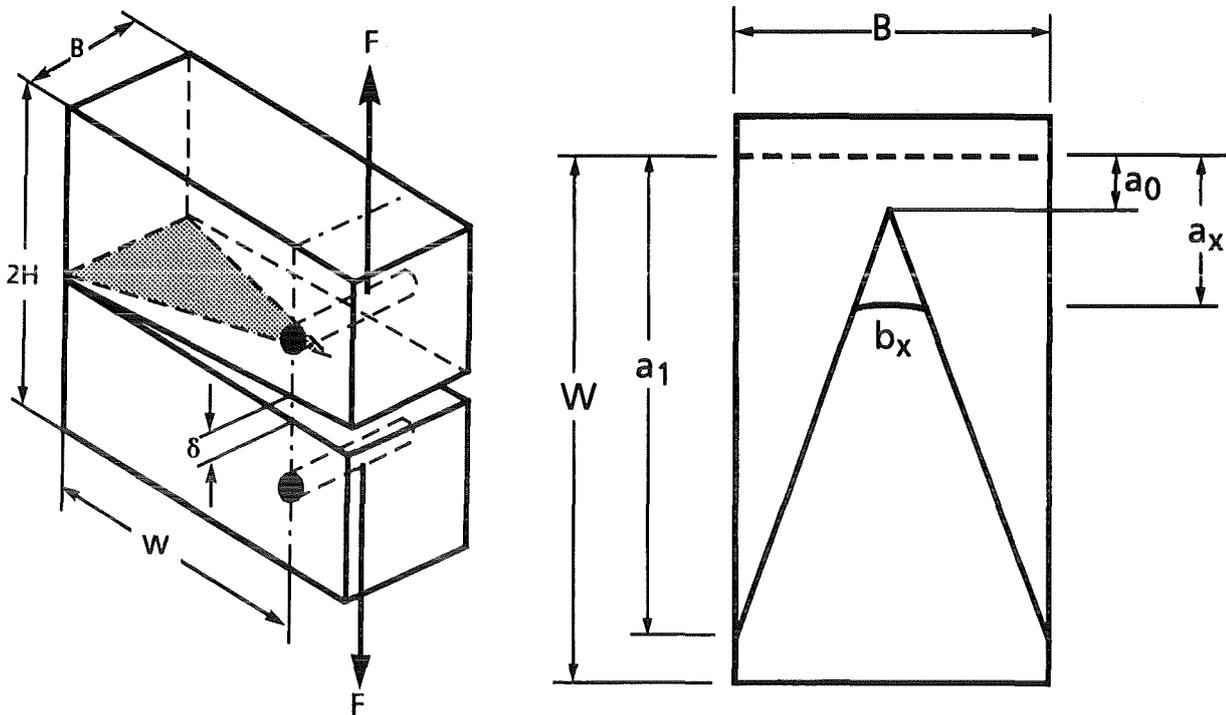


Abb. 5.3: Chevron-Probenkörper.

Bei der Verwendung von CT-Proben ist es notwendig, seitlich Führungskerben anzubringen, die verhindern, daß der Riß aus der Mittelebene herausläuft. In der Chevron-Probenform sind diese Führungen bereits automatisch enthalten.

Die Maße der in dieser Arbeit verwendeten Chevron-Probenform sind in Tab. 5.1 aufgeführt. Mit  $\alpha_x = a_x / W$  werden relative Rißlängen bezeichnet.

B [mm]	2H [mm]	W [mm]	$a_0$ [mm]	$a_1$ [mm]	$\alpha_0$	$\alpha_1$
21	42	35	3.4	32.2	0.097	0.92

Tab. 5.1: Maße der Chevron-Probe.

Für die Breite  $b_x$  der Rifront an der Stelle  $a_x$  gilt nach dem Strahlensatz

$$b_x = B \frac{a_x - a_0}{a_1 - a_0} = B \frac{\alpha_x - \alpha_0}{\alpha_1 - \alpha_0} \quad (5.1)$$

## 5.3 Bestimmung der Materialparameter bei instabilen Rissen

Ziel dieser Arbeit ist es, die Materialkenngrößen Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  und kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  in Abhängigkeit von der Temperatur, der Deformationsgeschwindigkeit und der Umgebung zu bestimmen, um daraus eventuell Rückschlüsse auf Bruchprozesse im Material ziehen zu können. In diesem Abschnitt wird erläutert, wie die Materialparameter aus den Meßgrößen Kraft  $F$  und Rißöffnung  $\delta$  bestimmt werden.

### Die Compliance

Abb. 5.4 zeigt ein typisches Kraft-Rißöffnungsdiagramm einer 77K-Messung an Polycarbonat (PC) in He-Atmosphäre.

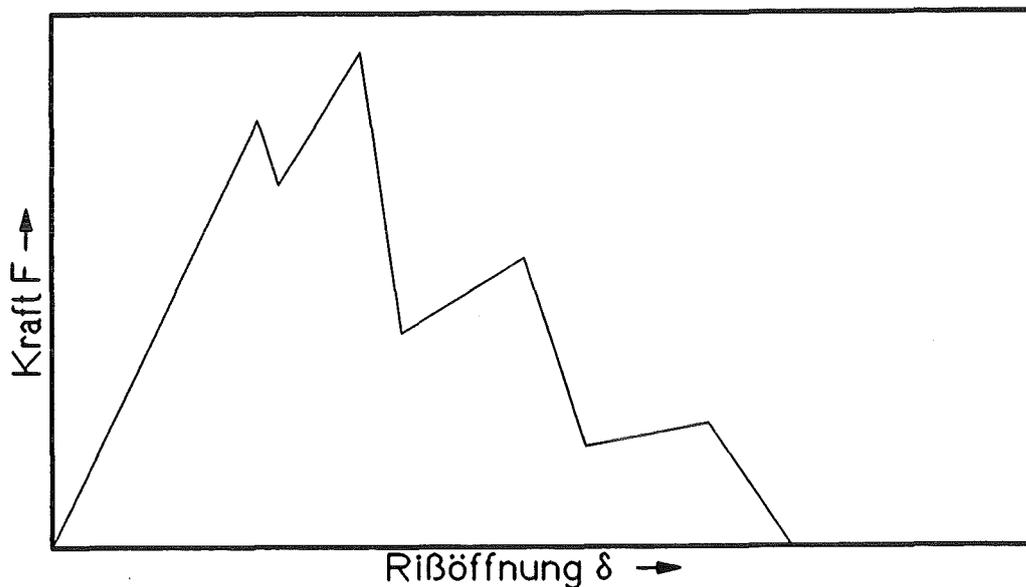


Abb. 5.4: Schematisches Kraft-Rißöffnungsdiagramm von PC bei 77K.

Die Belastungskurven sind Geraden, die sich idealerweise im Ursprung schneiden. PC verhält sich bei 77K linear elastisch bis zum Bruch. Während die Belastung je nach Rißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta}$  einige Stunden bis zum Bruch dauern kann, vollzieht sich die Rißausbreitung mit anschließendem Rißstopp - zu sehen als Kraftabfall im  $F(\delta)$ -Diagramm - in Bruchteilen von Sekunden. Die Steigungen der Belastungsgeraden sind ein Maß für die Steifigkeit des Probenkörpers, die sich bei jedem Rißfortschritt ändert. Eine nützliche Größe ist die **Compliance**

$$C = \frac{\delta}{F} \quad (5.2)$$

Sie ist die reziproke Steifigkeit und damit auch rißlängenabhängig. Diese Tatsache erlaubt es, mit Hilfe der Compliance die jeweilige Rißlänge zu bestimmen. Steifigkeit und Compliance einer Probe werden durch die Fläche, über die beide Probenhälften noch zusammenhängen, und den Elastizitätsmodul des Probenmaterials bestimmt. Führt man die dimensionslose Compliance  $\lambda$  mit

$$\lambda(\alpha) = E^* B C(\alpha) \quad (5.3)$$

ein, dann erhält man eine universelle Größe, die unabhängig vom Material bei gleichen Rißlängen stets den gleichen Wert annimmt.

Um eine  $\lambda(\alpha)$  – Eichkurve aufzunehmen, wurden Proben aus unterschiedlichen Materialien mit Sägeschnitten bekannter Länge versehen. Aus den Steigungen der Belastungsgeraden wurden die Compliance-Werte und mit den jeweiligen Elastizitätsmoduln die Werte von  $\lambda$  bestimmt. Trägt man die ermittelten Werte halblogarithmisch gegen die bekannten Rißlängen  $\alpha$  auf, erhält man in guter Näherung eine Gerade (Abb. 5.5). Sie läßt sich durch die empirische Gleichung

$$\lambda(\alpha) = e^{(1.894 + 4.684 \alpha)} \quad (5.4)$$

beschreiben. Damit ist umgekehrt die Möglichkeit gegeben, anhand der Belastungsgeraden die zugehörigen Rißlängen zu bestimmen.

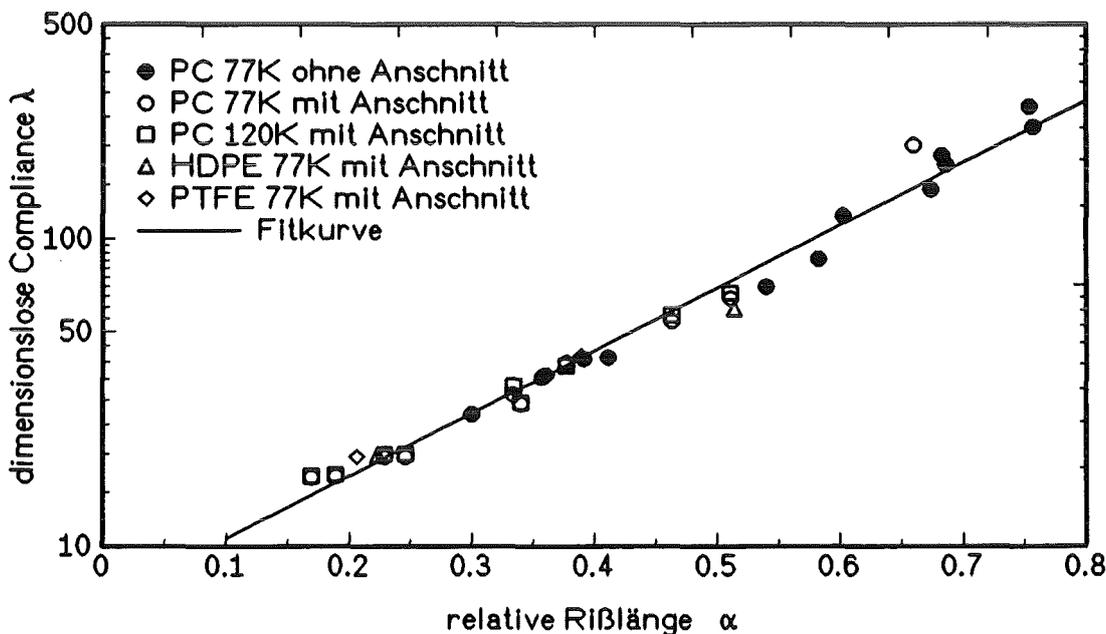


Abb. 5.5: Dimensionslose Compliance  $\lambda$  verschiedener Polymere.

Bei einigen Probenmaterialien, wie z.B. PC, entstehen auf der Bruchoberfläche beim Rißstopp Arrestlinien, die eine direkte Bestimmung der Rißlängen ermöglichen. Vergleiche zwischen gemessenen und berechneten Rißlängen zeigten eine gute Übereinstimmung.

### Die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate

Die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate  $\bar{G}_{Ic}$  wird direkt aus dem Kraft-Rißöffnungsdiagramm (Abb. 5.6) bestimmt. Die Auswertung erfolgt beim zweiten Rivorgang, nachdem der Initialriß materialspezifische Bedingungen erzeugt hat.

Im Moment der Rißinitiierung im Punkt A ist die Energie  $U_i$  in der Probe elastisch gespeichert. Diese Energie entspricht der Dreiecksfläche OAD. Nach dem Rißstopp im Punkt B ist nur noch die Energie  $U_p$ , die der Dreiecksfläche OBC entspricht, in der Probe gespeichert. Während des Rißvorgangs wird durch die Änderung des Verhältnisses Maschinensteifigkeit zu Probensteifigkeit zusätzliche Arbeit  $W$  zugeführt, die der Probe zum Rißfortschritt zur Verfügung steht. Diese Arbeit entspricht der Fläche ABCD. Die beim Rißfortschritt verbrauchte Energie  $\Delta U_{el}$  ist dann gerade

$$\Delta U_{el} = U_f - (U_i + W) \quad (5.5)$$

und entspricht der (negativen) schraffierten Dreiecksfläche OAB.

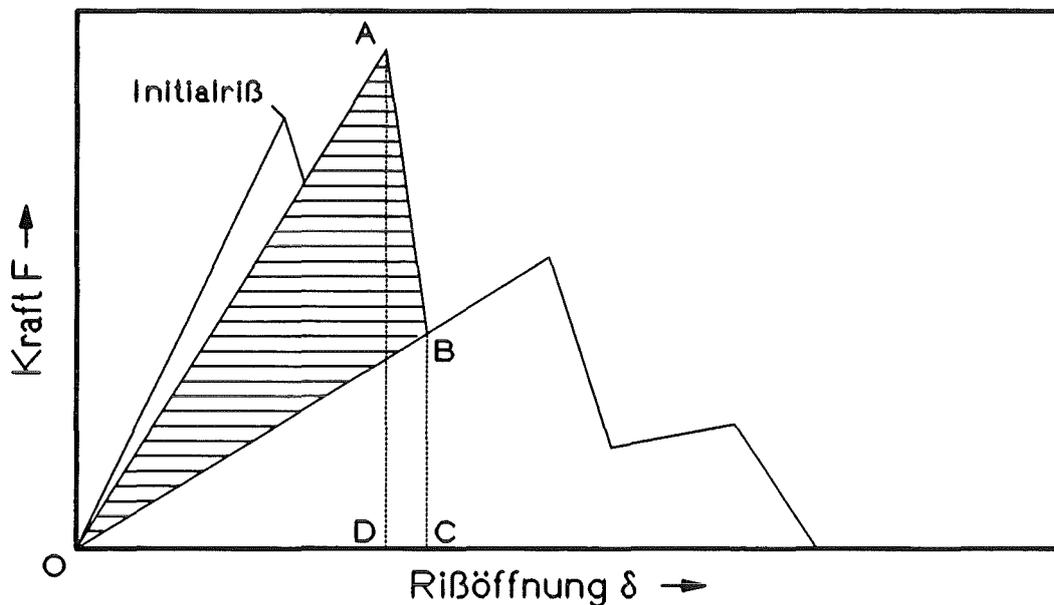


Abb. 5.6: Schematisches Kraft-Rißöffnungsdiagramm.

Dividiert man diese Energie durch die während des Rißvorgangs auf einer Probenhälfte freigesetzte Rißfläche  $\Delta A$ , dann erhält man die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate  $\bar{G}_{Ic}$ :

$$\bar{G}_{Ic} = -\frac{\Delta U_{el}}{\Delta A} \quad (5.6)$$

Die (Energie-) Flächen in den Kraft-Rißöffnungsdiagrammen wurden mit einem Planimeter ausgemessen, während die Bruchoberflächen mit Hilfe der Rißlängen aus der  $\lambda(\alpha)$  - Eichkurve bestimmt wurden.

Leider ist es beim instabilen Rißfortschritt nicht möglich den Anfangswert  $G_{Ic}$  zu bestimmen.

### Die Rißzähigkeit

Eine analoge Form der Glg. (2.16) für den Spannungsintensitätsfaktor ist

$$K_I = \frac{F}{B\sqrt{W}} Y^*(\alpha) \quad (5.7)$$

Die Energiefreisetzungsrate läßt sich zu jedem Zeitpunkt berechnen aus (z.B. [10])

$$G_I = \frac{F^2}{2} \frac{dC}{dA} \quad (5.8)$$

Aus der Geometrie der Chevron-Probe ergibt sich  $dA = bda$  und mit der Irwin-Beziehung  $K_I^2 = G_I E^*$  folgt dann

$$K_I = F \sqrt{\frac{E^*}{2b} \frac{dC}{da}} \quad (5.9)$$

Mit (5.1), (5.3) und  $\alpha = a/W$  erhält man schließlich

$$K_I = \frac{F}{B\sqrt{W}} \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{\alpha - \alpha_0} \frac{d\lambda}{d\alpha}} \quad (5.10)$$

Vergleicht man diesen Ausdruck mit (5.7), folgt sofort für die Geometrie-Funktion  $Y^*$  der Chevron-Probe

$$Y^* = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{\alpha_1 - \alpha_0}{\alpha - \alpha_0} \frac{d\lambda}{d\alpha}} \quad (5.11)$$

Eine ähnliche Form der Herleitung mit dem gleichen Ergebnis findet man in [28]. Die Formel (5.11) ist auch bei instabilen Bruchvorgängen gültig.

Der Spannungsintensitätsfaktor  $K_I(F, \alpha)$  nach (5.10) wächst bei konstanter Rißlänge  $\alpha$  mit zunehmender Last  $F$  an, bis es bei Erreichen der kritischen Last  $F_c$  zum Bruch kommt. Um die Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  zu bestimmen, muß man lediglich in (5.10) die maximale Kraft im Moment der Rißinitiierung einsetzen.

### Die Rißöffnungsgeschwindigkeit

Die Rißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta}$  jeder Messung läßt sich rechnergesteuert über die Verzögerungszeit zwischen den Einzelschritten des Schrittmotors einstellen. Mit zwischengeschalteten Planetengetrieben ist die Geschwindigkeit außerdem um ganze Größenordnungen variierbar.

Mit einem zweiten XY-Schreiber wird die Rißöffnung zeitabhängig gemessen. Die Steigung der  $\delta(t)$ -Kurve gibt die momentane Rißöffnungsgeschwindigkeit an. Wie gewünscht sind die  $\delta(t)$ -Kurven bei stationären Rissen Geraden, was einer konstanten Rißöffnungsgeschwindigkeit entspricht.

Durch die sprunghafte Veränderung der Probensteifigkeit im Verhältnis zur Maschinensteifigkeit steigt die Rißöffnungsgeschwindigkeit bei jedem Rißfortschritt etwas an. Der Geschwindigkeitsanstieg ist bei PMMA-Proben am größten, weil PMMA bei 77K den größten E-Modul aller untersuchten Polymere besitzt. Die Geschwindigkeit kann sich bei einem Riß bis kurz vor das Probenende ungefähr verdoppeln. Mit einer unendlich hohen Maschinensteifigkeit könnte diese Geschwindigkeitsänderung vermieden werden.

Für die Ermittlung der Materialparameter wurde nur der jeweils erste Riß nach dem Initialriß ausgewertet und die zugehörige Geschwindigkeit ermittelt. Der Geschwindigkeitsanstieg im weiteren Verlauf des Experiments ist somit lediglich eine Begleiterscheinung und stellt kein Problem in Bezug auf die Ermittlung der Materialkenngrößen dar.

## 5.4 Bestimmung der Materialparameter bei stabilen Rissen

### Die RiBzähigkeit

Oberhalb von 150K tritt bei allen untersuchten Thermoplasten stabile RiBausbreitung auf, bei einigen bereits bei niedrigeren Temperaturen. Der wesentliche Unterschied zum instabilen RiBfortschritt besteht darin, daß während der stabilen RiBausbreitung stets  $G_I = R$  gilt.

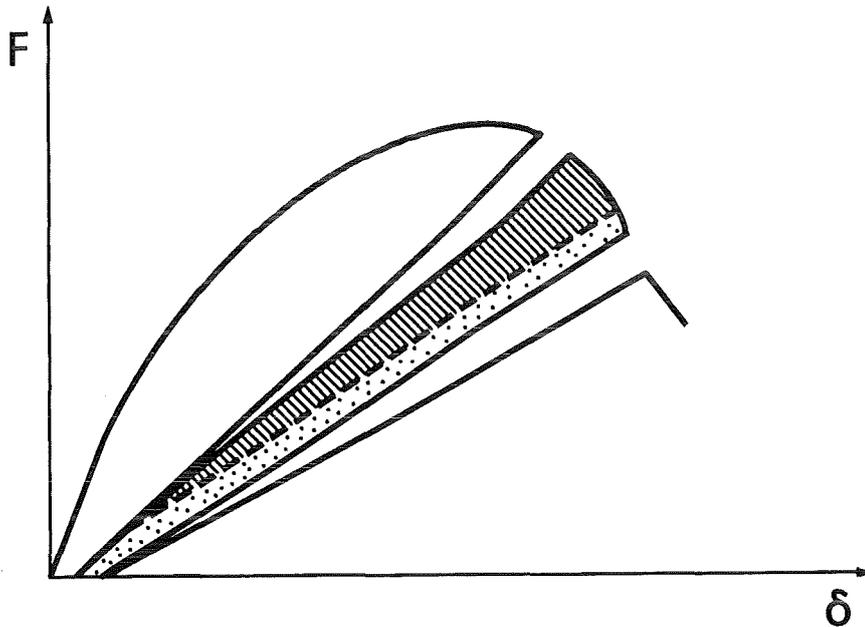


Abb. 5.7: Kraft-RiBöffnungsdiagramm von PC bei 200K.

In Abb. 5.7 ist ein Kraft-RiBöffnungsdiagramm von PC bei 200K dargestellt. Nach einem linearen Anstieg biegt die Kurve langsam ein und durchläuft ein Maximum. Das Abweichen der Kurve vom linearen Anstieg geschieht bereits durch plastische Verformungen an der RiBspitze, der genaue Startpunkt der RiBinitiierung ist dem Diagramm nicht zu entnehmen. Die Ursache für das Auftreten eines Maximums ist die besondere Form der Geometriefunktion der Chevron-Probe.  $Y^*(\alpha)$  nach Glg. (5.11) durchläuft an der Stelle  $\alpha_{ext} = 0.310$  ein Minimum. Wenn man annimmt, daß die RiBzähigkeit unabhängig von der RiBlänge ist (das ist für  $\alpha < 0.5$  zumindest näherungsweise erfüllt, siehe Abschnitt 6.1), dann muß die  $F(\alpha)$ -Kurve an der Stelle  $\alpha_{ext}$  ein Maximum besitzen. Unabhängig von Material oder Temperatur ist damit die RiBlänge bei der Maximalkraft eindeutig festgelegt. Die Glg. (5.10) reduziert sich dadurch zu

$$K_{Ic} = F_{max} \cdot 4.080 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}} \quad , \quad (5.12)$$

wenn man den Zahlenwert von  $F_{\max}$  in kN und für  $B$ ,  $W$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_0$ ,  $\lambda(\alpha)$  und  $\alpha_{\text{ext}}$  die bekannten Werte einsetzt. Ebenso gebräuchlich ist die Einheit  $\text{MNm}^{-3/2}$ , mit  $1\text{MPa}\sqrt{\text{m}} = 1\text{MNm}^{-3/2}$ .

### Die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate

Um Kenntnis über weitere Rißlängen zu gewinnen, muß die Probe, wie in Abb. 5.7 geschehen, mehrfach entlastet und erneut belastet werden. Die Ent- und Belastungskurven sind im Idealfall linear, und die Geradensteigungen lassen mit Glg. (5.4) auf die entsprechenden Rißlängen schließen.

Ähnlich wie beim instabilen Rißvorgang stellt die schraffierte Fläche zwischen den Be- und Entlastungskurven wieder die beim Rißfortschritt verbrauchte Energie  $\Delta U_{\text{el}}$  dar. Berücksichtigen muß man noch, daß infolge plastischer Verformung eine zusätzliche Dehnung entstanden ist. Die daraus resultierende parallelogrammähnliche Fläche (punktiert in Abb. 5.7) darf bei der Berechnung von  $\Delta U_{\text{el}}$  nicht mit berücksichtigt werden ([29]). Mit der freigesetzten Rißfläche  $\Delta A$  aus den berechneten Rißlängen läßt sich dann  $\bar{G}_{\text{Ic}}$  angeben. Beim stabilen Rißfortschritt gilt in guter Näherung  $G_{\text{Ic}} = \bar{G}_{\text{Ic}}$ , und die Irwin-Beziehung ermöglicht eine Überprüfung beider Materialkennwerte.

Abhängig von der Temperatur und der Ent- und Belastungsgeschwindigkeit treten bei einigen Messungen deutliche Abweichungen der Ent- von der darauffolgenden Belastungskurve auf. Dieser Effekt wird durch Relaxationen im Rißspitzenmaterial verursacht und verhindert die zuverlässige Ermittlung der Rißlänge. Auf diese Beobachtung wird im Abschnitt 6.2 näher eingegangen.

## 6. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Messungen an den Thermoplasten PC, PMMA, HDPE und PTFE vorgestellt. Bei 77K und in He-Gasatmosphäre findet in den amorphen Polymeren PC und PMMA instabiler Rißfortschritt mit anschließendem Rißstopp statt, während HDPE stabil reißt. In PTFE ist die Rißausbreitung instabil, jedoch mit starken, irreversiblen Deformationen verbunden.

Bei instabilem Rißfortschritt kann möglicherweise eine Abhängigkeit der Materialparameter  $K_{Ic}$  und  $\bar{G}_{Ic}$  von der Rißöffnungsgeschwindigkeit beobachtet werden. Davon wird im Abschnitt 6.1 berichtet.

In 6.2 wird dann bei einer festen Rißöffnungsgeschwindigkeit die Temperatur variiert. Interessant ist hier besonders, wie sich die Materialparameter in der Nähe von Sekundär- oder Tertiärglasübergängen ändern.

Während alle Messungen in den ersten beiden Abschnitten in einer He-Gasatmosphäre durchgeführt wurden, wird im Abschnitt 6.3 gezeigt, wie sich das Bruchverhalten der Thermoplaste ändert, wenn sie sich in direktem Kontakt mit flüssigem Stickstoff befinden.

### 6.1 Abhängigkeit der Materialparameter von der Rißöffnungsgeschwindigkeit

Alle Messungen, von denen in diesem Abschnitt die Rede sein wird, wurden bei 77K und in He-Gasatmosphäre durchgeführt. Da die Rißöffnungsgeschwindigkeit bei stabilem Rißfortschritt keinen allzu großen Einfluß auf die Materialparameter haben sollte, werden in diesem Abschnitt nur instabile Rißfortschritte diskutiert, wie sie bei den amorphen Thermoplasten PC und PMMA auftreten.

Die Kraft-Rißöffnungskurven von PC und PMMA (siehe Abb. 5.4) sind bei instabiler Rißausbreitung jeweils linear. Die Belastungen bis zum Bruch dauern je nach Rißöffnungsgeschwindigkeit einige Sekunden bis zu einigen Stunden. Der Kraftabfall nach der Initiierung eines instabilen Risses erfolgt in Bruchteilen einer Sekunde.

Der rechnergesteuerte Schrittmotor wurde so eingestellt, daß er nach dem Erkennen eines Risses eine Sekunde stehenblieb, bevor die Probe weiter belastet wurde.

Die Materialkennwerte wurden nach der in Abschnitt 5.3 vorgestellten Methode ermittelt. Die Rißlängen konnten nach dem vollständigen Auftrennen der Proben bei PC direkt auf den Bruchoberflächen ausgemessen werden (Fotos der Bruchoberflächen werden in Kapitel 6.4 gezeigt). Bei PMMA konnten die unterschiedlichen Linien nicht eindeutig den einzelnen Bruchvorgängen zugeordnet werden, daher wurde die jeweilige Rißlänge anhand der Steigung der Kraft-Rißöffnungskurve mit der geeichten Compliance-Funktion nach Glg. (5.4) bestimmt. Der Fehler, der sich dadurch für die Rißlänge ergibt, pflanzt sich in die Materialparameter fort, sollte dort jedoch höchstens im Bereich von 10% liegen.

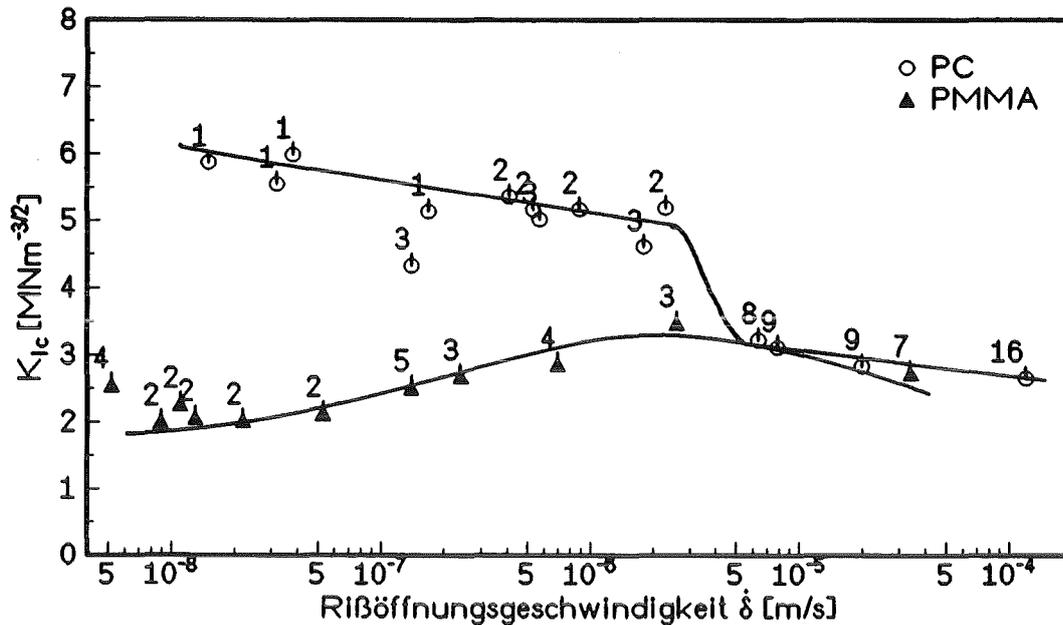


Abb. 6.1: Kritische Spannungsintensitätsfaktoren von PC und PMMA bei 77K in Abhängigkeit von der Rißöffnungsgeschwindigkeit. Die Zahlen an den Meßpunkten geben an, wie viele Rißstoppvorgänge bis zum totalen Bruch der Probe aufgetreten sind.

In Abb. 6.1 sind die kritischen Spannungsintensitätsfaktoren  $K_{Ic}$  von PC und PMMA bei 77K in Abhängigkeit von der Rißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta}$  dargestellt. Die Meßwerte wurden jeweils aus dem Kraft-Rißöffnungsdiagramm des ersten Risses nach dem Initialriß mit der Maximalkraft und Glg. (5.10) berechnet. Der Einfluß der Deformationsgeschwindigkeit macht sich bei beiden Polymeren unterschiedlich bemerkbar:

Bei **PMMA** ist  $K_{Ic}$  nur schwach abhängig von  $\dot{\delta}$ . Die Meßwerte schwanken um einen mittleren Wert von  $K_{Ic} \approx 2.3 \text{ MNm}^{-3/2}$ . Im Bereich der Deformationsgeschwindigkeit  $\dot{\delta} \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  liegt möglicherweise ein sehr breites Maximum vor, dessen Ursache unklar ist.

$K_{Ic}$  von **PC** hingegen hängt sehr stark von der Rißöffnungsgeschwindigkeit ab. Je langsamer die Probe auseinandergezogen, das Rißspitzenmaterial also deformiert wird, umso größer ist die Rißzähigkeit  $K_{Ic}$ . Im betrachteten Geschwindigkeitsintervall verdoppelt sich  $K_{Ic}$  dabei von ungefähr 3 bis auf  $6 \text{ MNm}^{-3/2}$ .

Die Ursache für das Ansteigen der Rißzähigkeit bei langsamer Rißöffnung ist wahrscheinlich eine lokal auf das Rißspitzenmaterial beschränkte Orientierung der Polymerketten. Bei sehr langsamer Deformation bleibt den Molekülketten genügend Zeit, sich zumindest teilweise parallel zur Belastungsrichtung auszurichten. Infolge der vermehrten Anzahl von Polymerketten, die der Belastung ihr kovalent gebundenes Polymerrückgrat anstelle loser Verschlaufungen oder schwacher van der Waals-Bindungen zu Nachbarmolekülen entgegenstellen, ist die Probe in der Lage, eine immer höhere Last zu tragen. Dadurch erhöht sich die Rißzähigkeit  $K_{Ic}$ . Bei tiefen Temperaturen ist der Grad der Orientierung höchstwahrscheinlich gering, er steigt aber offensichtlich mit abnehmender Rißöffnungsgeschwindigkeit an.

Im Bereich von  $\dot{\delta} \approx 3 \cdot 10^{-6}$  m/s fällt der  $K_{Ic}$ -Wert überproportional stark in Form einer Stufe ab. Bei höheren Riffnungsgeschwindigkeiten ( $\dot{\delta} > 5 \cdot 10^{-6}$  m/s) ist die Rizähigkeit dann nahezu konstant. In diesem Bereich ist offenbar keine Orientierung mehr vorhanden.

Wenn man annimmt, daß die zu einer Orientierung erforderliche Belastungszeit und die Temperatur über eine Arrhenius-Beziehung (Glg. (4.1)) zusammenhängen, dann sollte die beobachtete Stufe im  $K_{Ic}(\dot{\delta})$ -Diagramm bei tieferen Temperaturen nach links (zu kleinen Geschwindigkeiten = langen Belastungszeiten), und bei höheren Temperaturen nach rechts (zu hohen Geschwindigkeiten = kurzen Belastungszeiten) hin verschoben werden. Dieser zu erwartende Effekt ist in Abb. 6.2 schematisch angedeutet.

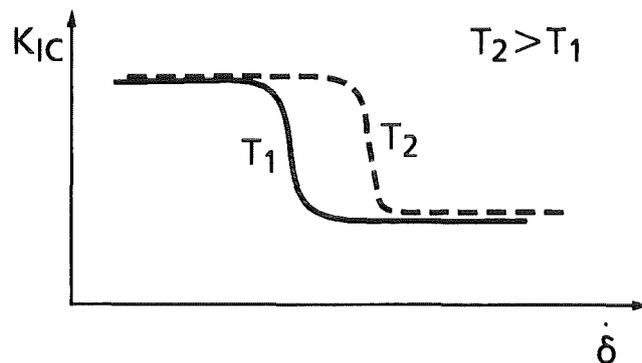


Abb. 6.2: Vermutetes Verschieben der  $K_{Ic}(\dot{\delta})$ -Stufe bei einer geänderten Metemperatur.

In frheren Messungen [1] an PC und anderen Thermoplasten wurde festgestellt, daß die Materialkennwerte bei 4.2K unabhngig von der Deformationsgeschwindigkeit sind. Bei einer derart tiefen Temperatur ist eine Orientierung in endlichen Zeiten wohl unmglich. Bei hheren Temperaturen ergibt sich durch den bergang zum stabilen Rifortschritt, der bei 110K beispielsweise schon auftritt, keine Mglichkeit, ein Verschieben der Stufe zu beobachten. Klarheit knnten daher am ehesten Messungen bei 40 bis 50K schaffen.

Die Zahlen an den Mepunkten in Abb. 6.1 geben an, wie oft in dem betreffenden Experiment Ristopps aufgetreten sind. Eine eins bedeutet also, daß der Initialri innerhalb des Probenkrpers zum Stehen gekommen ist, der nchste Ri die Probe dann jedoch ganz durchlaufen hat.

Bei **PMMA** ist keine eindeutige Abhngigkeit der Ristoppzahl von der Riffnungsgeschwindigkeit zu erkennen. Meistens wurden zwei, drei oder vier Ristopps beobachtet.

Ganz anders bei **PC**: Hier steigt die Anzahl der Ristopps innerhalb des Probenkrpers stark mit der Riffnungsgeschwindigkeit an. Die Erklrung dafr ist einfach: Bei langsamer Deformation findet die oben erwhnte Teilorientierung statt, und die Probe ist in der Lage, eine hhere Last zu tragen als bei schneller Deformation. Dadurch steigt aber auch der Betrag der in der Probe gespeicherten elastischen Energie stark an. Nach der Riinitiierung, wenn die Bruchenergie im unorientierten Bereich stark abfllt, steht somit eine groe Energiemenge zur Verfgung, die in kinetische Energie umgewandelt wird - der Ri luft weit in die Probe hinein. Bei schneller Deformation reißt die Probe bereits bei einer geringen Last, die

gespeicherte Energiemenge ist gering, und der Riß kommt schon nach kurzer Laufstrecke wieder zum Stehen. Bei PC konnten so zwischen ein und 16 Rißstopps beobachtet werden. Trägt man die Ristoppzahl von PC gegen die Deformationsgeschwindigkeit auf (Abb. 6.3), so beobachtet man ein starkes Anwachsen der Ristoppzahl genau bei der Geschwindigkeit, bei der im  $K_{Ic}$ -Diagramm eine Stufe auftritt.

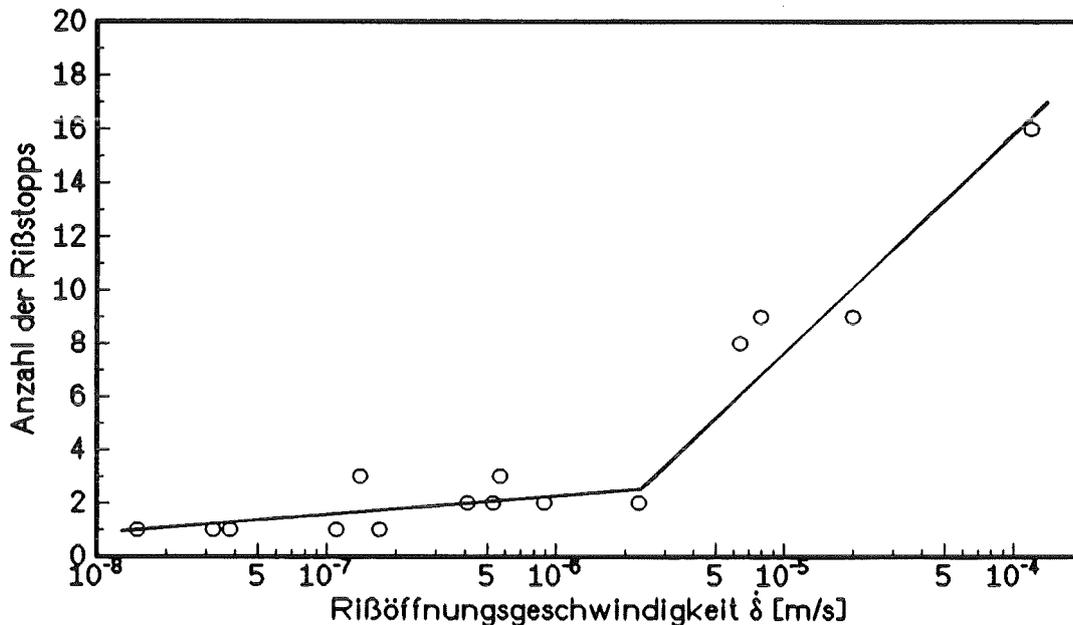


Abb. 6.3: Anzahl der Rißstoppvorgänge von PC bei 77K.

Im Vergleich zur thermisch induzierten Orientierung vor dem Rißstopp, läuft die hier beobachtete isotherme Orientierung vor dem Ristart unter einer anderen Zeitskala ab. Zusätzlich zur plastischen Zone, die vor dem Rißstopp gebildet wird, entsteht eine weitere plastische Zone, die der ersten berlagert ist. Auf den Oberflächen der PC-Proben (siehe Fotos in Kapitel 6.4) kann man deutlich zwei unterschiedliche Zonen erkennen.

Unklar ist, ob es sich bei der Orientierung in den PC-Proben um eine Form des Crazing handelt. Messungen in flüssigem Stickstoff (Abschnitt 6.3) legen den Verdacht nahe, daß es prinzipielle Unterschiede zwischen den beobachteten Orientierungen in He- und  $LN_2$ -Atmosphäre gibt. Interferenzoptische Untersuchungen, die im Rahmen dieser Arbeit am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik in Freiburg in flüssigem Stickstoff durchgeführt wurden, scheiterten an den geringen Probandimensionen, die die dortige Laserinterferenzapparatur zulässt. Es war leider nicht mglich, den Riß innerhalb der nur 8mm kurzen Probe zum Stehen zu bringen. Mit aufwendigen Umbauten knnte jedoch versucht werden, den laufenden Riß zu fotografieren.

Auch die Frage, warum sich bei PC die Polymerketten unter Last ausrichten und bei PMMA anscheinend nicht, lässt sich nicht eindeutig beantworten. Es ist denkbar, daß ein Orientierungsproze in PMMA lediglich eine wesentlich längere Belastungszeit außerhalb des beobachteten Bereichs erfordert.

Die mittleren kritischen Energiefreisetzungsraten von PC und PMMA bei 77K sind in Abb. 6.4 dargestellt. Obwohl die beiden Materialparameter  $K_{Ic}$  und  $\bar{G}_{Ic}$  auf völlig unterschiedliche Art und Weise bestimmt werden, ist die Abhängigkeit von der Riößöffnungsgeschwindigkeit praktisch gleich. In Experimenten, die einen hohen  $K_{Ic}$ -Wert liefern, ist auch  $\bar{G}_{Ic}$  groß, und bei kleinen Werten gilt entsprechendes. Sowohl die Stufe bei PC als auch das schwach ausgeprägte Maximum bei PMMA treten auch bei der mittleren kritischen Energiefreisetzungsrate auf. Die Messungen mit nur einem Riößstopp liefern keine Ergebnisse für  $\bar{G}_{Ic}$ , weil hier zur Auswertung noch ein weiterer Riößstopp nach dem Initialriöß notwendig ist. Da es bei instabilem Riößfortschritt nicht möglich ist, den Anfangswert  $G_{Ic}$  zu ermitteln, läßt sich die Irwin-Beziehung nicht überprüfen. Für den Quotienten  $K_{Ic}^2/(\bar{G}_{Ic} \cdot E^*)$  ergeben sich für beide Thermoplaste Werte zwischen 1.5 und 5.

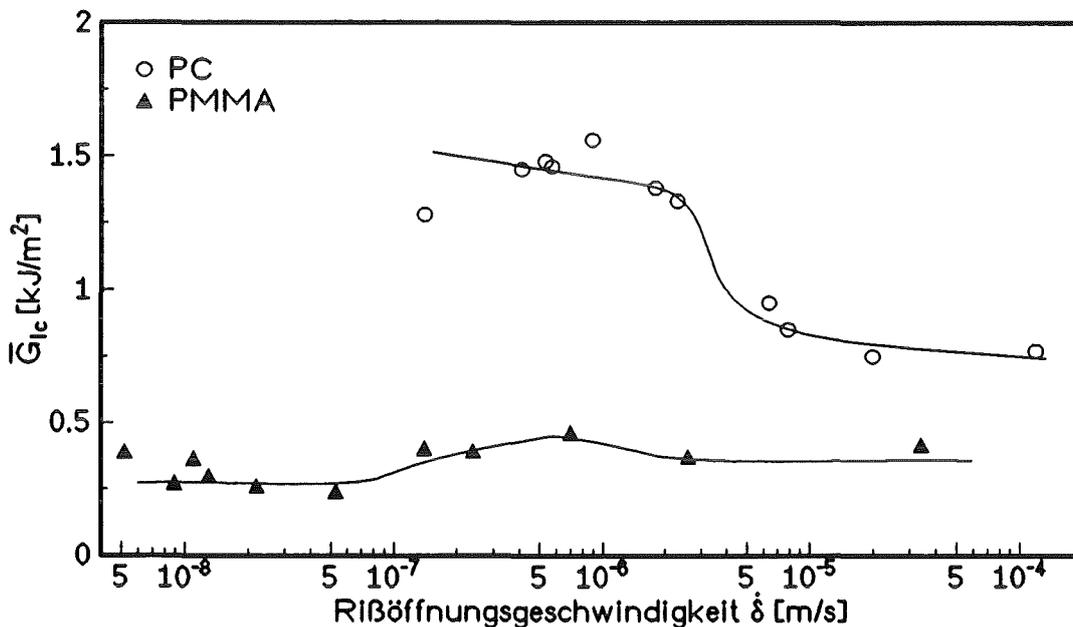


Abb. 6.4: Mittlere kritische Energiefreisetzungsraten von PC und PMMA bei 77K.

Um gültige Materialkennwerte zu erhalten, ist es erforderlich, daß spezielle Kriterien für die Probengeometrie erfüllt sind. Die Gültigkeit dieser Kriterien wird in Abschnitt 6.5 überprüft. Außerdem müssen die Materialparameter unabhängig von der Riößlänge sein. In Abb. 6.5 sind die Riößzähigkeiten einiger signifikanter PC-Messungen in Abhängigkeit von der Riößlänge dargestellt. Meßpunkte von ein- und derselben Probe tragen das gleiche Symbol und sind der Übersichtlichkeit wegen mit einer Geraden verbunden.

In allen Experimenten, sowohl bei PC als auch bei PMMA, wurde ein leichter Abfall der Riößzähigkeit mit der Riößlänge festgestellt. Bei den Messungen, die mit hoher Riößöffnungsgeschwindigkeit durchgeführt wurden, sieht man, daß die  $K_{Ic}$ -Werte bei kleinen Riößlängen zunächst einen Plateau-Bereich bilden und etwa von der relativen Riößlänge  $\alpha = 0.5$  an kleiner werden.

Als Ursache für den Abfall sind mehrere Aspekte denkbar:

Die **endliche Maschinensteifigkeit** sorgt dafür, daß trotz gesteuerter Motorleistung bei größeren RiBlängen ein größeres  $\delta$  an der Probe ankommt, als bei kleineren RiBlängen (Abschnitt 5.3). Dies führt bei PC, wie bereits gezeigt, zu geringeren Materialparametern. Gegen diese These spricht allerdings, daß die verringerten  $K_{Ic}$ -Werte erst ab  $\alpha = 0.5$  zu beobachten sind.

Bei großen RiBlängen kommt es möglicherweise zu einer **Wechselwirkung des Spannungsfeldes mit dem Probenende** [30], was zu einer Verringerung der Materialparameter führen kann.

Da die RiBzähigkeiten und mittleren kritischen Energiefreisetzungsraten jedoch immer beim ersten RiB nach dem InitialriB und damit im Plateau-Bereich  $\alpha < 0.5$  bestimmt wurden, sollten sie als Materialkennwerte gültig sein.

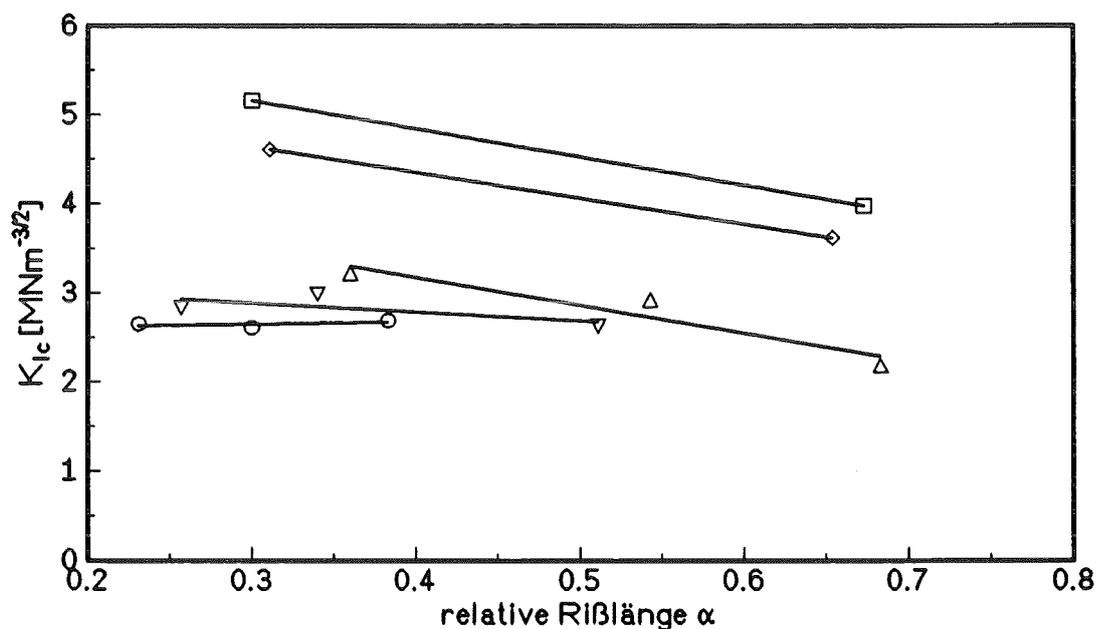


Abb. 6.5: RiBzähigkeiten von PC bei 77K in Abhängigkeit von der relativen RiBlänge.

## 6.2 Abhängigkeit der Materialparameter von der Temperatur

Die Temperatur hat einen entscheidenden Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften und das Bruchverhalten der Polymere. Vor allem im Bereich von Glasübergangstemperaturen ändern sich wichtige Eigenschaften wie mechanischer Verlustfaktor  $\tan\delta$ , E-Modul oder Deformierbarkeit, die sich auf das Bruch- und Deformationsverhalten auswirken, drastisch. In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von Messungen vorgestellt, die bei einer konstanten Deformationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen in He-Gasatmosphäre durchgeführt wurden. Mit  $\dot{\delta} \approx 6 \cdot 10^{-6} \text{m/s}$  wurde für alle Messungen eine Geschwindigkeit gewählt, die inmitten des in 6.1 diskutierten Bereichs liegt.

Die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter  $K_{Ic}$  und  $\bar{G}_{Ic}$  wird in einigen Veröffentlichungen kontrovers diskutiert. So wird beispielsweise (u.a. in [31]) gezeigt, daß ein Zusammenhang zwischen der Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  und dem Verlustfaktor  $\tan\delta$  besteht:

$$K_{Ic} \sim v_{RiB}^p \quad (6.1)$$

mit

$$\tan \delta = \tan \frac{\pi p}{2} \quad (6.2)$$

und der Rißgeschwindigkeit  $v_{RiB}$ .

Auch für die kritische Energiefreisetzungsrate (bei stabilem Rißfortschritt gilt ja  $\bar{G}_{Ic} = G_{Ic}$ ) wird ein Zusammenhang mit Sekundärglasübergängen erwartet. Bei stabilem Rißfortschritt sind beide Materialkennwerte direkt proportional mit dem Elastizitätsmodul als Proportionalitätsfaktor (Irwin-Beziehung). Da der E-Modul aber bei der Glasübergangstemperatur sehr stark abfällt, ist es auch möglich, daß der Temperaturverlauf beider Materialparameter völlig unterschiedlich ist.

Die Temperaturabhängigkeit von  $K_{Ic}$  und  $\bar{G}_{Ic}$  von PC bei stabilem Rißfortschritt ist in Abb. 6.6 zu sehen. Beide Materialparameter verändern sich nur schwach mit der Temperatur. Die Rißzähigkeit fällt leicht ab, wie es für amorphe Polymere bei stabilem, aber sprödem Bruch vorhergesagt wird [6]. Der Verlustfaktor  $\tan\delta$  von PC (Abb. 4.3) weist in Abhängigkeit von der Temperatur eine sehr breite Schulter auf, das Maximum ist nur schwach ausgeprägt. Ein deutliches Maximum ist daher auch in der  $K_{Ic}(T)$ -Kurve nicht zu erwarten.

Eine klarere Antwort auf die Frage nach dem Zusammenhang der Materialkennwerte mit Sekundärglasübergängen sollten die Messungen an den teilkristallinen Thermoplasten HDPE und PTFE ergeben, die stark ausgeprägte Glasübergänge mit sehr großen Dispersionsstufen (Abfall des Moduls) besitzen. Bei beiden Polymeren weist der Verlustfaktor ein deutlich ausgeprägtes Maximum bei der Glasübergangstemperatur auf.

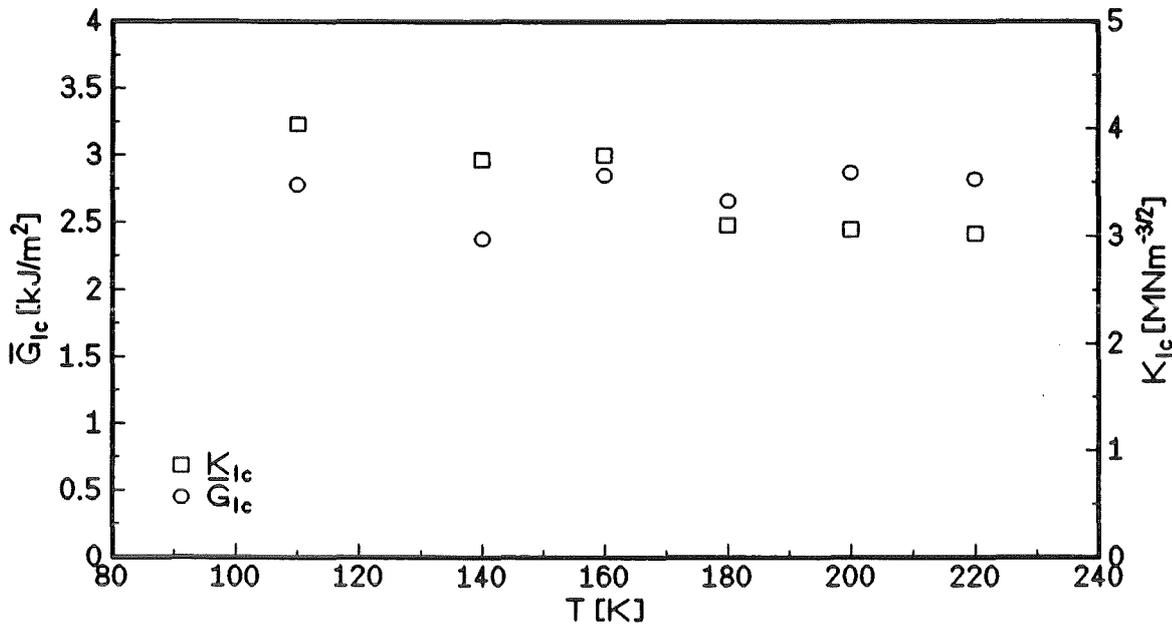


Abb. 6.6: Abhängigkeit der Materialparameter von PC bei stabilem Rißfortschritt und der Rißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta} = 6 \cdot 10^{-6}$  m/s von der Temperatur.

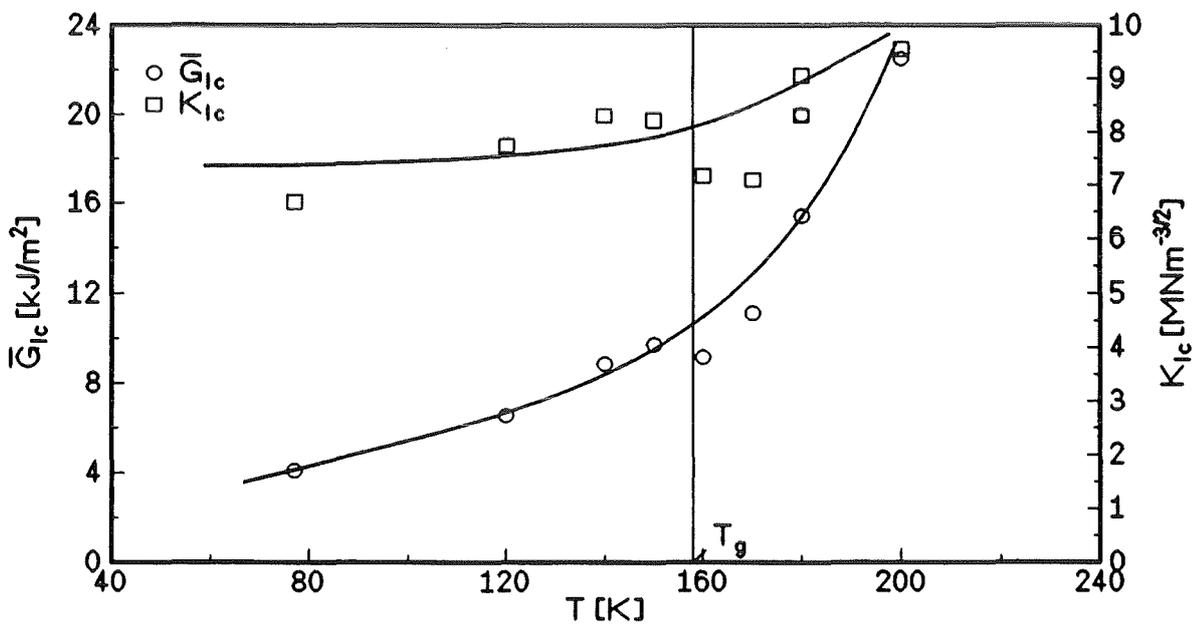


Abb. 6.7: Abhängigkeit der Materialkennwerte von HDPE bei stabilem Rißfortschritt und der Rißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta} = 6 \cdot 10^{-6}$  m/s von der Temperatur.

Die Sekundärglasübergangstemperatur des sehr zähen HDPE liegt bei ungefähr 158K, bei einer Frequenz  $\omega \approx 7\text{Hz}$  [20]. Die Reißfähigkeit von HDPE (Abb. 6.7) ist unterhalb dieses Übergangs konstant und steigt dann oberhalb deutlich an. Die mittlere kritische Energiefreisetzungsrates weist bereits unterhalb des Glasübergangs einen leichten Anstieg mit der Temperatur auf, oberhalb von 160K ist der Anstieg dann sehr stark. Ein Maximum wird in beiden Fällen nicht durchlaufen.

Die Molekülketten des teilkristallinen Thermoplasten PTFE sind ähnlich aufgebaut wie HDPE (die Wasserstoff-Atome in HDPE sind durch Fluor-Atome ersetzt), die Kettenkonformation der kristallinen Bereiche ist jedoch unterschiedlich: mäanderförmig bei HDPE und helixförmig bei PTFE.

In Abb. 6.8 ist die Temperaturabhängigkeit der Materialparameter von PTFE dargestellt. Sowohl die Reißfähigkeit als auch die mittlere kritische Energiefreisetzungsrates durchlaufen in der Nähe der Sekundärglasübergangstemperatur von 184K ein deutlich ausgeprägtes Maximum. Bei 120K bis hin zur Übergangstemperatur findet stabile Reißausbreitung statt. Bei höheren Temperaturen zeigen sich dann überraschenderweise deutliche Instabilitäten in den Kraft-Reißöffnungsdiagrammen. Der Grund für diesen "Zäh-Spröd-Übergang" ist unklar.

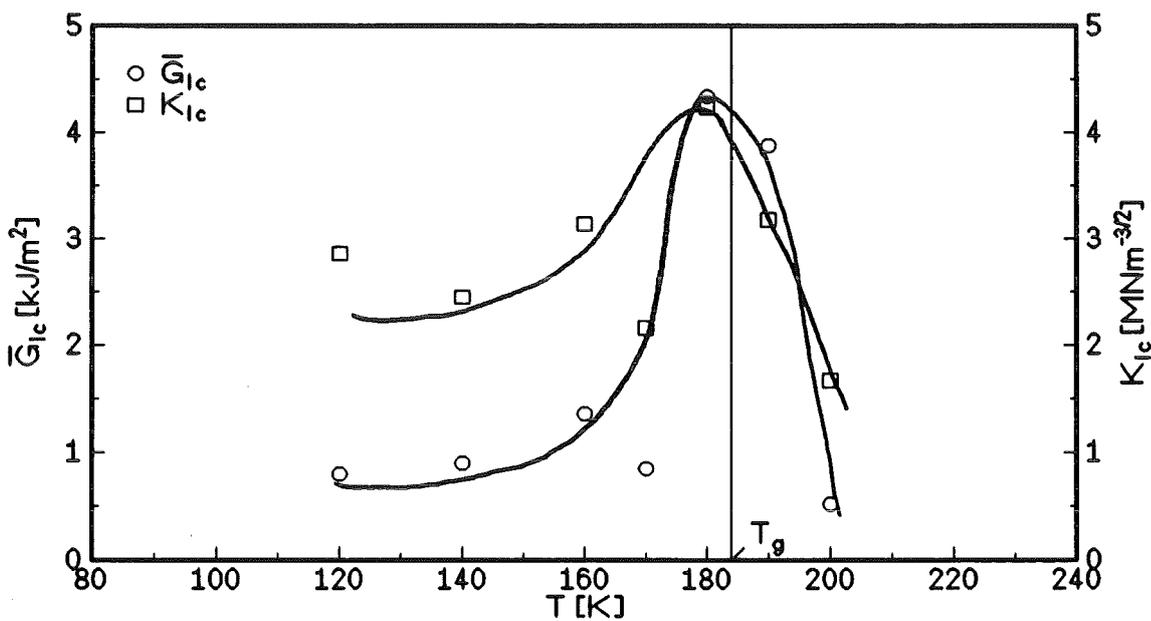


Abb. 6.8: Abhängigkeit der Materialkennwerte von PTFE bei der Reißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta} = 6 \cdot 10^{-6}$  m/s von der Temperatur.

Als problematisch hat sich die Verwendung von Proben einer anderen Charge erwiesen. Aufgrund eines anderen Molekulargewichts oder Kristallinitätsanteils (die leider unbekannt sind) war mit diesen Proben bei 77K stabile Reißausbreitung zu beobachten. Auch zeigten die Messungen keine Instabilitäten oberhalb der Glasübergangstemperatur mehr und lieferten dort höhere Materialkennwerte, die die Maxima von  $K_{Ic}$  und  $\bar{G}_{Ic}$  verschwinden lassen.

Offensichtlich läßt sich für PTFE keine konkrete Einteilung in stabilen oder instabilen Reißfortschritt vornehmen. Die Reißausbreitung steht in bestimmten Temperaturbereichen "auf der Kippe", und schon eine kleine Änderung eines äußeren Parameters oder einer

Materialgröße kann die Art des Bruchs in die eine oder andere Richtung verändern. Auch die starken Deformationen, die trotz instabiler Rißausbreitung in den Kraft-Riffnungskurven bei 77K auftreten, zeugen davon.

### Die Irwin-Beziehung

Die Materialkennwerte  $K_{Ic}$  und  $G_{Ic}$  hängen mit den in Abschnitt 2.3 diskutierten Einschränkungen über die Irwin-Beziehung zusammen. In diesem Experiment lässt sich jedoch die kritische Energiefreisetzungsrate  $G_{Ic}$  im Moment der Rißinitiierung nicht direkt bestimmen, sondern lediglich eine über den ganzen Riß bis zum Rißstopp gemittelte Energiefreisetzungsrate. Bei einem instabilen Riß unterscheidet sich diese gemittelte Rate deutlich vom eigentlichen kritischen Anfangswert. Je nach Rißöffnungsgeschwindigkeit liefert die Berechnung von  $K_{Ic}^2/(\bar{G}_{Ic} \cdot E^*)$  bei PC und PMMA Werte zwischen 1.5 und 5 bei 77K. Im Fall der stabilen Rißausbreitung gilt während des gesamten Rißvorgangs  $\bar{G}_{Ic} \approx G_{Ic}$ , und die Irwin-Beziehung ist wesentlich besser erfüllt.

In Abb. 6.9 sind die berechneten Werte von  $K_{Ic}^2/(\bar{G}_{Ic} \cdot E^*)$  von PC, HDPE und PTFE bei stabilem Rißfortschritt aufgetragen.

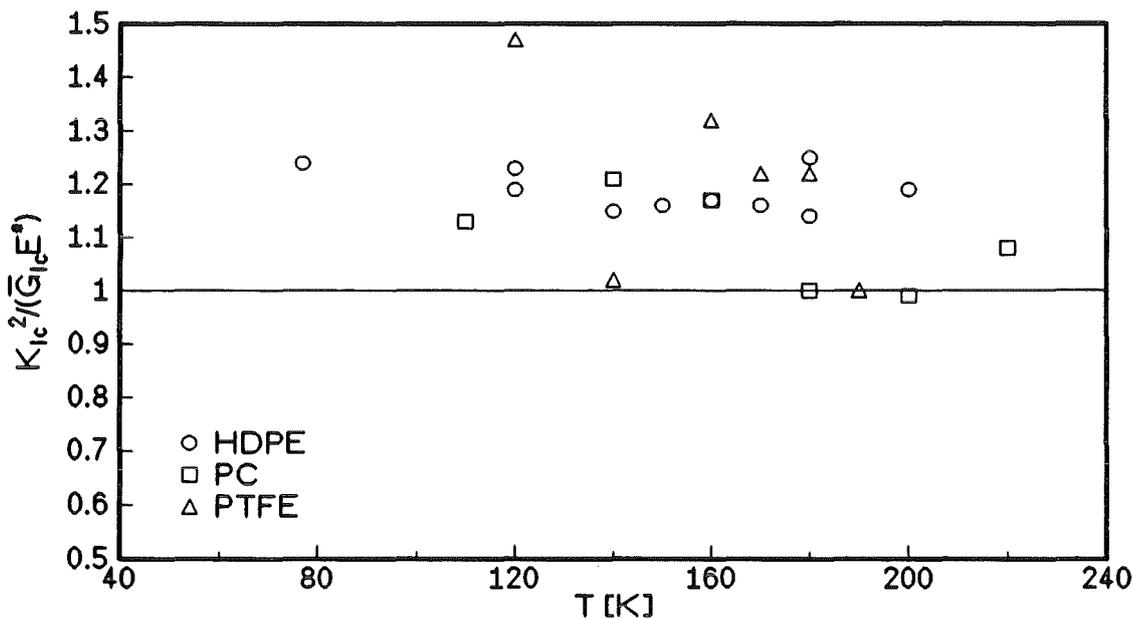


Abb. 6.9: Überprüfung der Irwin-Beziehung mit den bei stabilem Rißfortschritt ermittelten Materialparametern.

Bei allen drei Polymeren ist keine Temperaturabhängigkeit des berechneten Quotienten zu erkennen. Die Werte liegen größtenteils zwischen 1.0 und 1.3.

## Der Einfluß von Relaxationen auf die Belastungskurven

Bei sehr tiefen Temperaturen, wo die Rivorgnge instabil und die Belastungskurven linear sind, lassen sich die Rißlängen anhand der Geradensteigungen bestimmen. Liegt dagegen bei höheren Temperaturen stabile Rißausbreitung vor, dann ist lediglich im Maximum des Kraft-Riffnungsdiagramms die Rißlänge bekannt (siehe Abschnitt 5.4). Um außerdem noch Kenntnis über zusätzliche Rißlängen zu erhalten, muß die Probe entlastet und anschließend wieder belastet werden. Im Idealfall sind die Ent- und Belastungskurven aufeinanderliegende Geraden. In der Realität ergeben sich aber abhängig von der Temperatur sehr unterschiedliche Kurven, deren Verlauf mit Relaxationen im Material korreliert ist.

Abb. 6.10 zeigt schematisch den Verlauf der Ent- und Belastungskurven bei drei unterschiedlichen Temperaturen und einer einheitlichen Rißöffnungsgeschwindigkeit, wie er beispielsweise bei HDPE zu beobachten ist.

### $T < T_g$ :

Bei Temperaturen unterhalb des Sekundrglasbergangs sind die beiden Kurven Geraden, die jedoch nicht aufeinanderliegen. Die Steigung der Entlastungskurve ist groer als die Steigung der darauffolgenden Belastungskurve. Da die Steigung der  $F(\delta)$ -Kurven jedoch ein Maß für die Steifigkeit (die reziproke Compliance) des Materials ist, ist aus dieser Beobachtung zu schließen, daß die Steifigkeit des Materials abgenommen hat. Dies ist sicherlich dann der Fall, wenn ein Riß die Fläche, an der die beiden Probenhälften zusammenhängen, verkleinert hat. Ein stabil laufender Riß sollte jedoch spätestens kurz nach Beginn der Entlastung zum Stehen kommen, außerdem ist der lineare Verlauf der Entlastungskurve ein Indiz dafür, daß sich die Rißlänge während der Entlastung nicht ändert. Die Tatsache, daß sich die verringerte Geradensteigung sofort nach Aufnahme der Wiederbelastung einstellt, spricht dafür, daß in dem Moment, in dem die Probe ohne Belastung ist, Veränderungen im Probenmaterial stattfinden, die letztlich das beobachtete Verhalten verursachen. Dies ist jedoch gerade bei tiefen Temperaturen unwahrscheinlich. Eine Erklärung dieses Phänomens konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht gegeben werden.

### $T = T_g$ :

Bei Temperaturen in der Nähe des Sekundrglasbergangs (z.B. 158K bei HDPE) sind die Ent- und Belastungskurven aufeinanderliegende Geraden. Die Steifigkeit der Probe ändert sich also zwischen Ent- und Belastung nicht. Das Materialverhalten ist linear elastisch, wie es bei tiefen (aber eben auch bei noch tieferen) Temperaturen erwartet wird.

### $T > T_g$ :

Bei Temperaturen oberhalb des Sekundrglasbergangs entstehen Ent- und Belastungskurven, die an Hysterese-Schleifen erinnern. Da bei völliger Entlastung Restdeformationen übrigbleiben, trifft der Begriff Hysterese strenggenommen nicht zu. Die Polymerketten sind derart beweglich geworden, daß weitreichende plastische Verformungen stattfinden, die auch bei der Entlastung nur allmählich und unvollständig zurückgehen. Zu Beginn der Entlastung bleibt die Probe wie ein zäher Gummi zunächst stark gedehnt und zieht sich erst langsam wieder

zusammen. Bei der Wiederbelastung stellt sich zunächst eine Orientierung ein, und das zähe Material kann eine hohe Last tragen, ehe wieder größere Dehnungen möglich sind. Die Fläche zwischen den beiden Kurven ist ein Maß für die bei der plastischen Verformung dissipierte Energie.

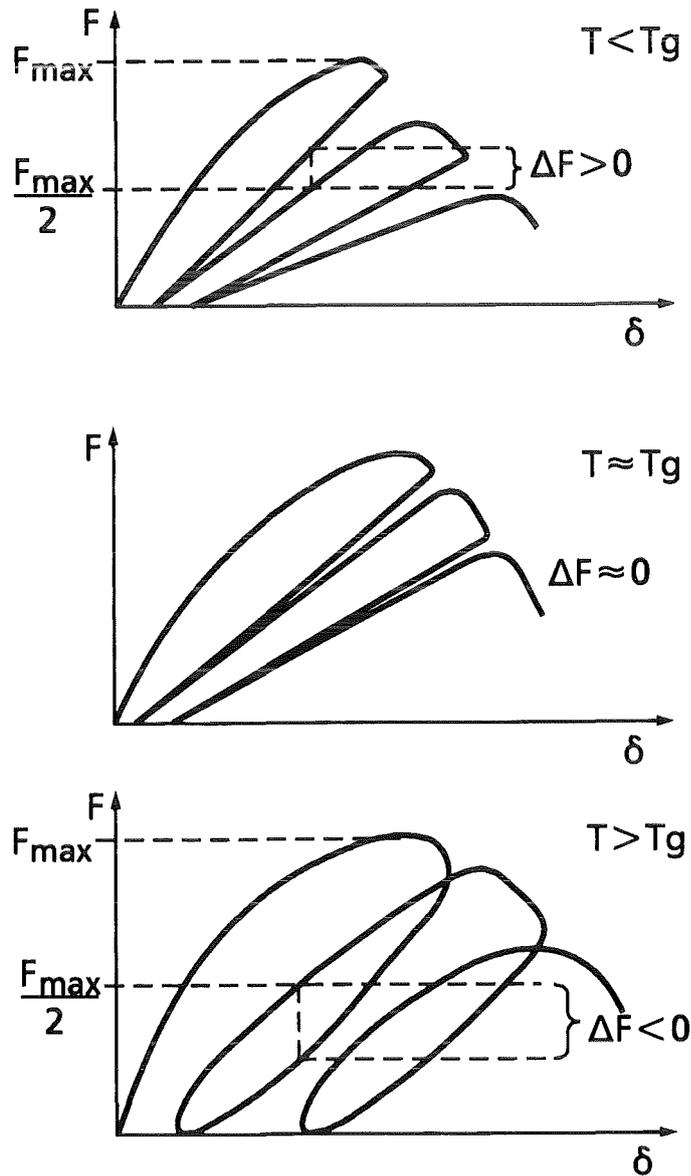


Abb. 6.10: Schematische Darstellung der Kraft-Rißöffnungsdiagramme von HDPE bei einer Rißöffnungsgeschwindigkeit von  $\dot{\delta} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  und verschiedenen Temperaturen.

Um die Veränderung der  $F(\delta)$ -Kurven mit der Temperatur quantitativ beschreiben zu können, wurde in den Kraft-Rißöffnungsdiagrammen an der Stelle  $\delta$ , wo die Kraft der Wiederbelastungskurve genau halb so groß wie die vorher erreichte Maximalkraft ist, die Differenz gebildet zwischen der Kraft der Entlastungs- und der Belastungskurve (siehe Abb. 6.10). Zahlenmäßig ergeben sich so im Bereich  $T < T_g$  positive und bei  $T > T_g$  negative Werte für  $\Delta F$ . Die Berechnung einer Fläche zwischen beiden Kurven würde sich zwar bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs anbieten, ist jedoch unterhalb  $T_g$  nicht möglich, da beide Kurven keine Fläche mehr miteinander einschließen. Die vorgestellte Kraftdifferenz  $\Delta F$  ist lediglich eine willkürlich gewählte Modellgröße, die sich zur Beschreibung des beobachteten Effekts als nützlich erwiesen hat.

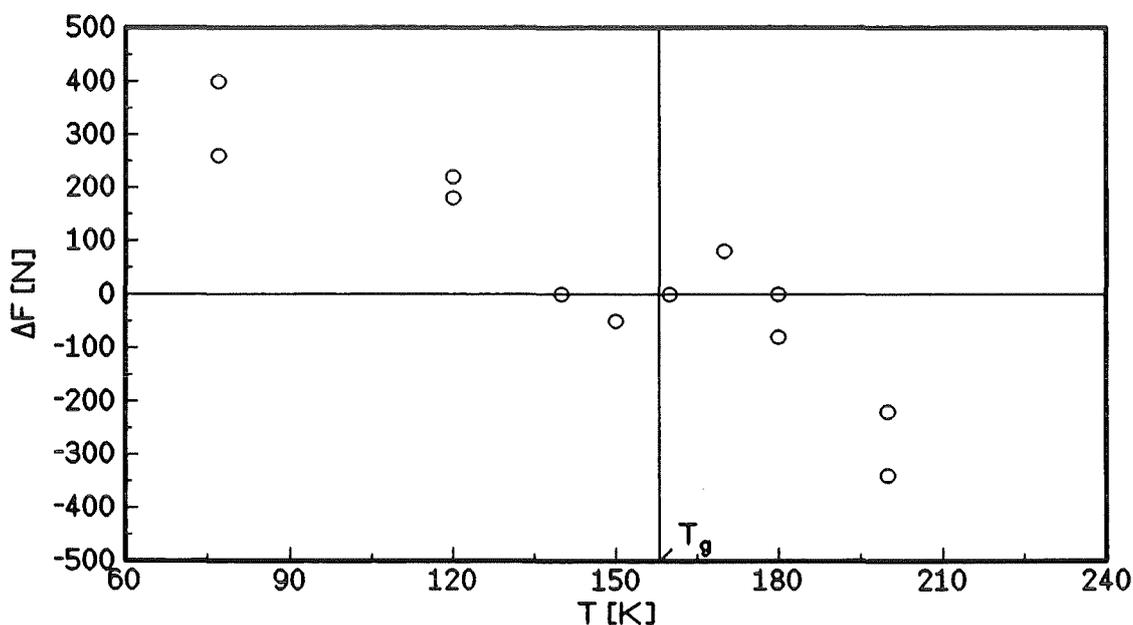


Abb. 6.11: Kraftdifferenz zwischen Ent- und Belastungskurve von HDPE bei verschiedenen Temperaturen und der Rißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta} = 6 \cdot 10^{-6}$  m/s. Die Sekundär-glasübergangstemperatur ist mit eingezeichnet.

Die auf diese Art berechneten Kraftdifferenzen der Meßkurven von HDPE sind in Abb. 6.11 angegeben. Alle Messungen wurden bei der Rißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta} = 6 \cdot 10^{-6}$  m/s durchgeführt. Auffällig ist, daß die temperaturabhängige Kraftdifferenz genau im Bereich der Glasübergangstemperatur einen Nulldurchgang hat. Offensichtlich ist es mit der Modellgröße  $\Delta F$  möglich, Aussagen über die Temperaturlagen von Glasübergängen zu machen.

Wie sich bei der Auswertung von Meßkurven anderer Polymere gezeigt hat, ist dieses Verfahren jedoch nur in ganz bestimmten Bereichen der Deformationsgeschwindigkeit anwendbar.

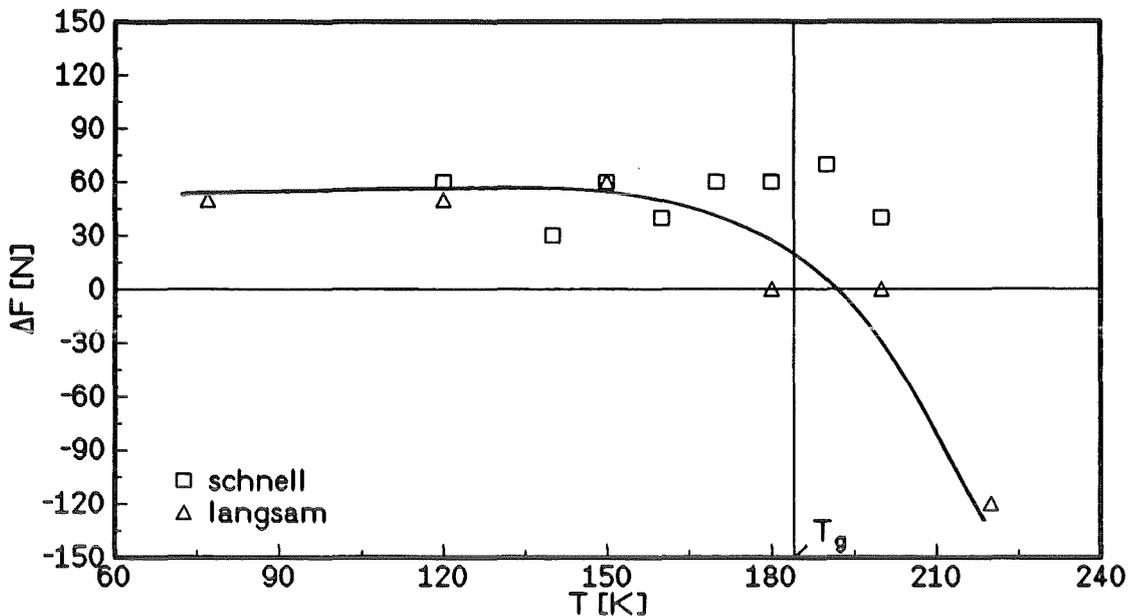


Abb. 6.12: Kraftdifferenz zwischen Ent- und Belastungskurve von PTFE bei verschiedenen Temperaturen und den Riffnungsgeschwindigkeiten  $\dot{\delta} = 6 \cdot 10^{-6}$  m/s (schnell) und  $\dot{\delta} = 8 \cdot 10^{-8}$  m/s (langsam). Die Glasbergangstemperatur ist mit angegeben.

Die Messungen an PTFE (Abb. 6.12) zeigen bei der gleichen Riffnungsgeschwindigkeit ein anderes Aussehen als die HDPE-Messungen. Zwar ergeben sich bei Temperaturen unterhalb des Glasbergangs positive Werte fr  $\Delta F$ , bei Temperaturen im Bereich des Glasbergangs und oberhalb liegen die Entlastungskurven jedoch noch immer ber den Belastungskurven,  $\Delta F$  bleibt also positiv.

Warum ist das Deformationsverhalten der beiden Polymere so gänzlich unterschiedlich?

Die Relaxationszeit ist nach (4.1) stark abhängig von der Potentialbarriere  $\Delta\Phi$ , der Umlagerung und der aufgebrauchten Belastungsarbeit  $dW$ :

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \exp\left(\frac{\Delta\Phi - dW}{RT}\right) \quad (6.3)$$

Die Potentialbarriere ist bei PTFE mit 45 kJ/mol grer als bei HDPE mit 39 kJ/mol, was sich in den jeweiligen Glasbergangstemperaturen widerspiegelt ([32]). Bei gleichem  $dW$  sind die Relaxationszeiten von PTFE und HDPE bei ihren jeweiligen Glastemperaturen gleich, wobei vorausgesetzt ist, da letztere mit den gleichen Belastungsgeschwindigkeiten bestimmt wurden (z.B. gilt bei einer Belastungsfrequenz  $\omega$  bei der Glastemperatur  $T_g$  immer:  $\omega \cdot \tau(T_g) = 1$ ).

Wenn beide Relaxationszeiten gleich sind, sollte der Nulldurchgang von  $\Delta F$  bei PTFE ebenfalls bei dessen Glasbergangstemperatur (also bei etwa 184K) erfolgen.

Diese Überlegung ist richtig, wenn die äußere Belastung  $dW$  in (6.3) bei beiden Polymeren gleich ist. In Wirklichkeit ist  $dW$  bei HDPE jedoch größer. Die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate  $\bar{G}_{Ic}$  ist ein brauchbares Maß, um die äußere Belastung  $dW$  abzuschätzen. Bei den jeweiligen Glasübergangstemperaturen ist:

$$\bar{G}_{Ic} (\text{HDPE, 160K}) = 9.16 \text{ kJ/m}^2 \quad (6.4a)$$

$$\bar{G}_{Ic} (\text{PTFE, 180K}) = 4.34 \text{ kJ/m}^2 \quad (6.4b)$$

Berücksichtigt man die Differenz der äußeren Belastung, dann ist die Relaxationszeit nach Glg. (6.3) von PTFE bei 184K etwa 50-mal so groß wie diejenige von HDPE bei 158K. Die viel größere Relaxationszeit von PTFE könnte der Grund für das unterschiedliche Deformationsverhalten beider Polymere sein. Dann aber müßte sich das Deformationsverhalten von PTFE ändern, wenn die Deformationsgeschwindigkeit verkleinert wird.

Tatsächlich verlaufen bei einer Geschwindigkeit  $\dot{\delta} = 8 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$  (eine um den Faktor 75 kleinere Geschwindigkeit als bei HDPE) die Ent- und Belastungskurven analog wie bei HDPE (siehe Abb. 6.10), und  $\Delta F$  hat einen Nulldurchgang bei ca. 180K.

Im Bereich von 180K entstehen aufeinanderliegende Geraden, und bei höheren Temperaturen bilden sich Schleifen, ähnlich Hysterese-Kurven.

Während es bei der schnelleren Geschwindigkeit dem Material im wesentlichen nicht möglich war, auf die Belastung durch Verformung zu reagieren, treten bei langsamer Deformation deutliche plastische Verformungen auf.

In Abb. 6.12 sind die Ergebnisse der Messungen an PTFE bei beiden Deformationsgeschwindigkeiten aufgetragen. Während bei schneller Deformation keine Temperaturabhängigkeit der Kraftdifferenz zu erkennen ist, wird bei langsamer Reißöffnungsgeschwindigkeit der Nulldurchgang von  $\Delta F$  wieder im Bereich der Glasübergangstemperatur bei 184K erreicht.

Bei geeigneter Wahl der Deformationsgeschwindigkeit (die in diesem Fall bei HDPE zunächst zufällig erfolgt ist) ist es bei stabiler Reißausbreitung damit möglich, nur mit Hilfe von Kraft-Reißöffnungsdiagrammen die Temperaturbereiche, in denen Sekundärglasübergänge stattfinden, zu bestimmen.

### **Das Abknicken der Entlastungskurven bei instabiler Reißausbreitung**

Ein interessantes Phänomen wurde bei Messungen an den teilkristallinen Polymeren HDPE und PTFE im Falle instabiler Reißausbreitung beobachtet:

Die Belastungskurve steigt nach einem instabilen Reiß so flach an (Abb. 6.13), daß ihre Verlängerung die Kraft-Achse weit entfernt vom Ursprung schneidet. Entlastet man die Probe, dann verläuft die Entlastungskurve zunächst ähnlich flach, knickt dann aber ab, kurz bevor sie die erste Belastungskurve schneiden kann. Nach dem Abknicken ist die Steigung in etwa gleich der Steigung der Erstbelastungskurve. Letzteres deutet auf einen Reißschließvorgang hin. Das **Reißschließen** ist eine Folge von an den Reißflanken zurückgebliebenen plastischen

Deformationen [33] und macht sich durch ein Aufsitzen der Rißfronten beim Entlasten bemerkbar. Einem deutlichen Abfall der Kraft steht dabei ein nur noch geringes Abnehmen der Dehnung gegenüber. Die Ursache für die geringen Steigungen zu Beginn der Be- und Entlastung ist jedoch unklar. In jedem Fall verhindert dieser Effekt eine Ermittlung der Rißlänge mit der Compliance-Methode.

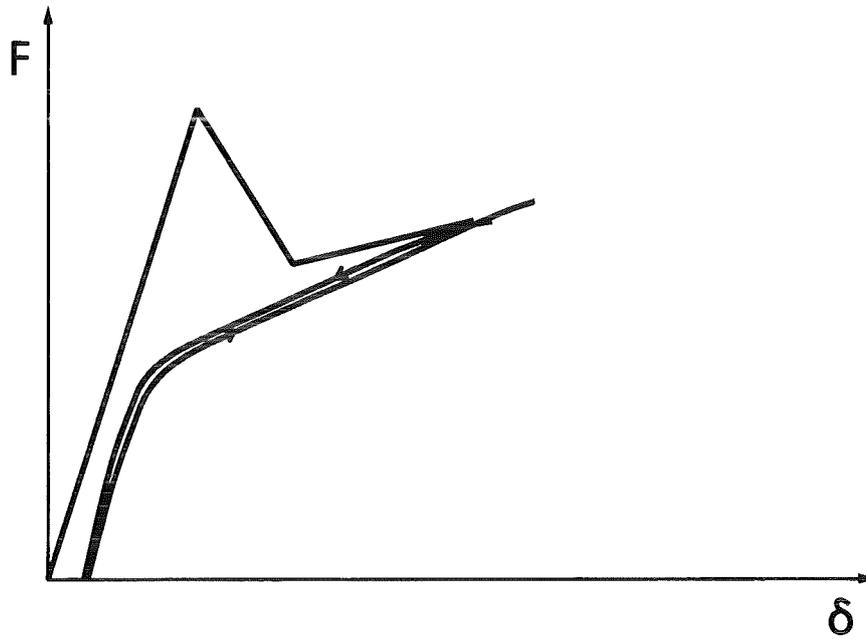


Abb. 6.13: Schematisches Kraft-Rißöffnungsdiagramm von PTFE bei instabilem Rißfortschritt.

### 6.3 Abhängigkeit der Materialparameter vom Umgebungsmedium

Der Einfluß von aggressiven Umgebungsmedien auf die Rißausbreitung ist in vielen Bereichen der Werkstoffkunde bekannt. Ein typisches Beispiel ist die Spannungsrißkorrosion, die Salzwasser in vielen Metallegierungen hervorruft. Auch polymere Werkstoffe zeigen in Anwesenheit bestimmter Umgebungsmedien veränderte Schädigungsmechanismen.

In allen bisher diskutierten Messungen wurde Helium als Kontaktgas verwendet. Helium ist als Edelgas chemisch inert und sollte daher die experimentellen Ergebnisse nicht beeinflussen. Andererseits wurden auch bei Anwesenheit des Edelgases Argon bereits Auswirkungen auf die Bruchausbreitung in Polymeren entdeckt [2]. Technisch wäre es zwar auch möglich, im Probenraum der Apparatur ein Vakuum zu erzeugen, der Abkühlvorgang würde ohne Anwesenheit eines Kontaktgases jedoch wesentlich länger dauern.

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse von Messungen diskutiert, bei denen sich die Probe direkt in einem Bad aus flüssigem Stickstoff befindet. Für den Experimentator hat dieses Verfahren den Vorteil, daß die Probe bereits wenige Sekunden, nachdem sie mit flüssigem Stickstoff in Berührung gekommen ist, die gewünschte Temperatur von 77K erreicht hat. Der ganze Abkühlvorgang dauert auf diese Weise nur etwa eine Stunde. Andererseits können auch nur Messungen bei 77K durchgeführt werden.

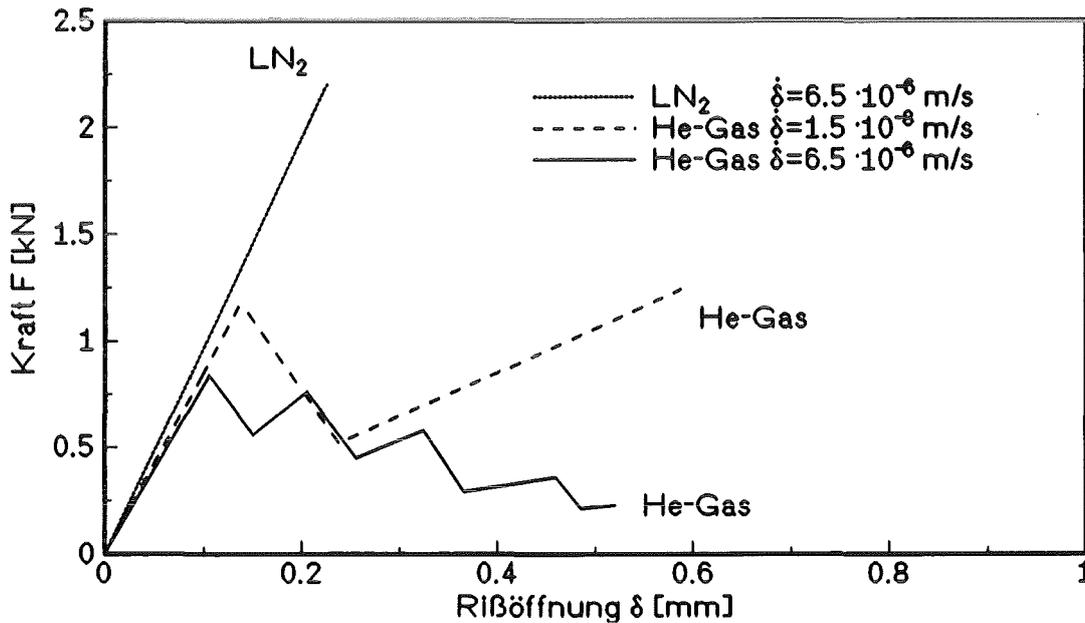


Abb. 6.14: Kraft-Rißöffnungsdiagramme von PC bei 77K.

Drei verschiedene Kraft-Rißöffnungsdiagramme von PC bei 77K sind in Abb. 6.14 dargestellt. Bei den beiden in He-Gasatmosphäre aufgenommenen Diagrammen sieht man, daß mit höherer Rißöffnungsgeschwindigkeit mehr Rißstoppvorgänge erzeugt werden, dafür aber die kritische Last, bei der Rißverlängerung einsetzt, geringer ist. Wird nun die gleiche (schnellere) Messung in einem Bad aus flüssigem Stickstoff durchgeführt, dann ist die Probe in der Lage, eine sehr hohe Last zu tragen, bis ein totaler Bruch ohne Rißstopp auftritt. Diese Beobachtung deckt sich auch mit früheren Messungen an PC in LN<sub>2</sub>-Atmosphäre [1].

Untersuchungen von anderen Arbeitsgruppen [2] geben Anlaß zu der Vermutung, daß in PC in Anwesenheit von Stickstoff (oder auch in Argon) Crazing stattfindet. In Helium-Umgebung oder in Vakuum wurden dagegen keine Hinweise auf Crazes gefunden.

Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung ist das Diffusionsvermögen der N<sub>2</sub>-Moleküle. Wie Keile dringen sie in das Rißspitzenmaterial ein und fördern eine Orientierung der Polymerketten unter Last. Außerdem erzeugen sie beim Eindringen Hohlräume, die für Crazes charakteristisch sind.

Wie aus Abb. 6.14 ersichtlich wird, ist es in  $\text{LN}_2$ -Atmosphäre nicht möglich, einen material-spezifischen Anriß zu erzeugen. Um trotzdem Materialkennwerte in Stickstoff-Atmosphäre bestimmen zu können, wurde der Probenraum für einige Messungen zunächst mit Helium-Gas gefüllt. In Helium-Atmosphäre bleibt der Initialriß nach einer gewissen Laufstrecke stehen. Nach dem Einbringen eines solchen Anrisses wurde die Probe sofort entlastet,  $\text{LN}_2$  in den Probenraum gefüllt und dann bei erneuter Belastung  $K_{Ic}$  in  $\text{LN}_2$  bestimmt.

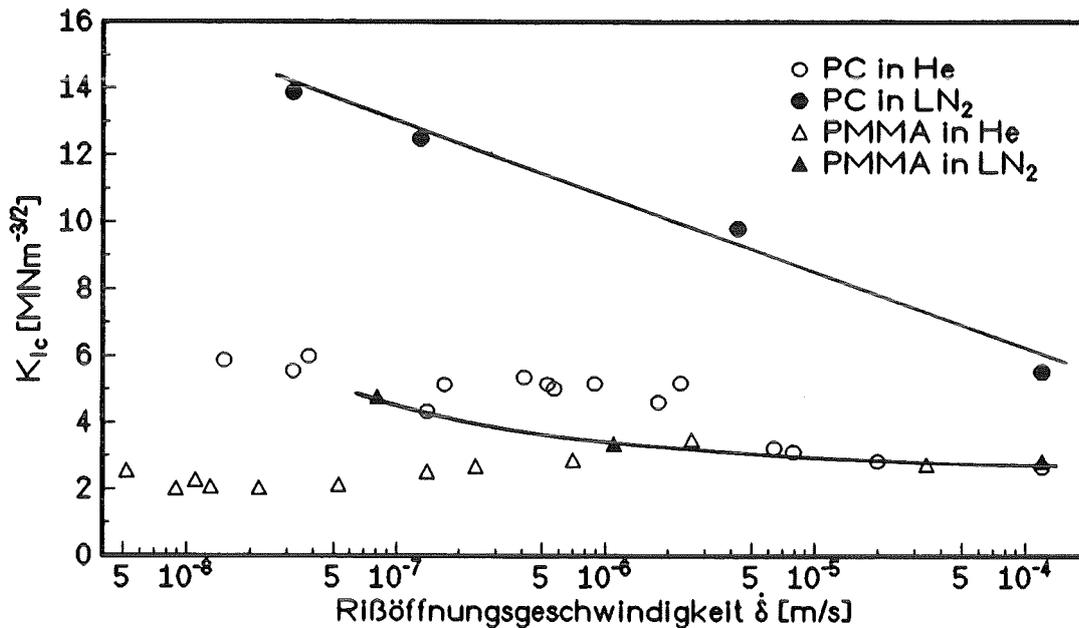


Abb. 6.15: Rißzähigkeiten von PC und PMMA bei 77K in He- und  $\text{LN}_2$ -Atmosphäre.

In Abb. 6.15 sind die kritischen Spannungsintensitätsfaktoren von PC und PMMA bei 77K in beiden Umgebungsmedien angegeben. Die  $K_{Ic}$ -Werte von beiden Thermoplasten sind in  $\text{LN}_2$ -Atmosphäre deutlich höher als in He-Atmosphäre. Die Abhängigkeit der Rißzähigkeit von der Deformationsgeschwindigkeit in  $\text{LN}_2$  ist bei PC anders, als sie in Helium beobachtet wurde.  $K_{Ic}$  steigt mit abnehmender Rißöffnungsgeschwindigkeit ebenfalls an, eine Stufe ist im betrachteten Geschwindigkeitsbereich allerdings nicht mehr zu erkennen.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei PC bei sehr langsamer Belastung (bei den beiden Meßpunkten mit der langsamsten Deformationsgeschwindigkeit) in  $\text{LN}_2$  stabile Rißausbreitung beobachtet wurde.

Wenn man annimmt, daß stabiler Rißfortschritt im Grunde dasselbe ist wie instabiler Rißfortschritt mit unendlich vielen Rißstopps, dann würde dies bedeuten, daß die Anzahl der Rißstopps hier sogar mit abfallender Geschwindigkeit wieder ansteigen würde. Das ist aber gerade eine Umkehrung der Systematik, die in Helium beobachtet wurde.

Zunächst einmal begünstigt eine sehr langsame Deformationsgeschwindigkeit und die Anwesenheit von flüssigem Stickstoff die Bildung einer orientierten Zone oder sogar einer Craze-Zone. Wenn nun die Orientierung von frischem Bulkmaterial am Ende der plastischen Zone genau so schnell (oder schneller) abläuft wie die Materialtrennung bei Erreichen der kritischen Kraft, dann ist stabiler Rißfortschritt möglich, und die plastische orientierte Zone behält ihre Länge beim Rißfortschritt bei.

Dieser Mechanismus kann bei einer kurzen orientierten Zone, die ein startender Riß in krtester Zeit durchquert, nicht zum Tragen kommen, da die Bruchenergie rate dann sofort stark abfällt und der Riß beschleunigt wird (siehe Abschnitt 3.5). Erst ab einer bestimmten Zonenlnge ist das Auftreten von stabilem Rißfortschritt wieder möglich.

Auch in **PMMA** ist in  $LN_2$ -Atmosphäre (anders als in He) eine Zunahme der Rißzähigkeit mit abnehmender Rißöffnungsgeschwindigkeit zu beobachten. Wahrscheinlich ist ebenfalls die Bildung einer Craze-Zone die Ursache.

Im Gegensatz zu den Messungen an PC wurde bei den 77K-Experimenten an PMMA bei keiner Rißöffnungsgeschwindigkeit stabile Rißausbreitung festgestellt.

Die Tendenz zu größerer Instabilität bei der Rißausbreitung in  $LN_2$  wird auch bei den Messungen an den teilkristallinen Thermoplasten HDPE und PTFE deutlich. In Helium-Atmosphäre ist bei HDPE beispielsweise die Rißausbreitung bei jeder Geschwindigkeit stabil. In  $LN_2$  hingegen ist die Rißausbreitung instabil, und Rißstopps treten auf. Die Frage, ob sich dabei durch die Anwesenheit der Stickstoffmoleküle Crazes bilden, läßt sich nicht beantworten.

Auch bei PTFE fördert die  $LN_2$ -Umgebung eindeutig die Instabilität der Rißausbreitung, allerdings können in PTFE auch schon in He-Atmosphäre instabile Risse beobachtet werden. Wie bei PC findet man auch bei PTFE einen Übergang zwischen stabiler und instabiler Rißausbreitung durch Variation der Deformationsgeschwindigkeit. Bei PTFE tritt dieser Übergang bereits in He-Atmosphäre auf.

Material	Umgebungsmedium	$\delta$ klein	$\delta$ groß
PC	$LN_2$	<b>stabil</b>	instabil kein Rißstopp
	He	instabil 1-2 Rißstopps	instabil bis zu 16 Rißstopps
PMMA	$LN_2$	instabil kein Rißstopp	instabil kein Rißstopp
	He	instabil 2 bis 4 Rißstopps	instabil 3 bis 7 Rißstopps
HDPE	$LN_2$	instabil 0 bis 1 Rißstopp	instabil bis zu 6 Rißstopps
	He	<b>stabil</b>	<b>stabil</b>
PTFE	$LN_2$	instabil 0 bis 1 Rißstopp	instabil bis zu 4 Rißstopps
	He	<b>stabil</b>	instabil bis zu 4 Rißstopps

Tab. 6.1: Riausbreitungsmechanismen verschiedener Polymere bei 77K in He- und  $LN_2$ -Atmosphäre.

Zusammenfassend sind in Tab. 6.1 die Ergebnisse der Experimente bei 77K in Helium und Stickstoff einander gegenübergestellt. Die stabile Rißausbreitung ist jeweils fettgedruckt, um den Übergang stabil - instabil hervorzuheben. Die Bezeichnung " $\delta$  klein" bezieht sich auf einen Geschwindigkeitsbereich von  $10^{-9}$  bis  $10^{-7}$  m/s, mit " $\delta$  groß" sind Rißöffnungsgeschwindigkeiten zwischen  $10^{-6}$  und  $10^{-4}$  m/s gemeint.

Nicht berücksichtigt sind in dieser Aufstellung Experimente in den Übergangsbereichen insbesondere der PC- und PTFE-Messungen, wo sich beide Riausbreitungsarten überlagern. Im Übergangsbereich stabil - instabil ist es möglich, daß ein stabiler Riß nach einer bestimmten Laufstrecke instabil wird. Bei den langsamsten Experimenten von PC in  $\text{LN}_2$  und PTFE in Helium wurde jeweils ein rein stabiler Riß beobachtet.

An dieser Stelle sei noch einmal besonders darauf hingewiesen, daß in den Experimenten dieser Arbeit **drei Arten von Orientierung** beobachtet wurden, die sich in den äußeren Bedingungen ihres Auftretens deutlich voneinander unterscheiden:

- 1) An der Spitze eines instabil laufenden Risses wird eine Orientierung durch eine **lokale Temperaturerhöhung** hervorgerufen.
- 2) Eine sehr **langsame Deformation** (durch ein kleines  $\delta$ ) erzeugt ebenfalls eine Orientierung an der Rißspitze.
- 3) Bei der **Anwesenheit von  $\text{LN}_2$**  dringen die  $\text{LN}_2$ -Moleküle wie Keile zwischen die Molekülketten des Rißspitzenmaterials und unterstützen die Bildung von Orientierung unter Last.

Die beiden ersten Arten dürfen vom viskoelastischen Verhalten der Polymere herrühren. Im ersten Fall wird die Relaxationszeit selbst durch eine Temperaturerhöhung in den Bereich der Deformationszeit gebracht. Im zweiten Fall geschieht die Deformation so langsam, daß die Relaxation (die Antwort des Materials auf die Deformation) wahrscheinlich wird. In beiden Fällen ist es unklar, ob bei der beobachteten Orientierung Crazes auftreten. Dies scheint hingegen bei der dritten Form der Orientierung der Fall zu sein.

## 6.4 Bruchoberflächen

Die Oberflächen, die beim Bruch freigelegt werden, lassen oft schon mit bloßem Auge Strukturen erkennen, die charakteristisch für die jeweiligen Deformations- und Bruchvorgänge sind. Von den untersuchten Materialien gilt dies vor allem für den amorphen Thermoplasten PC. Die Bruchoberflächen von PMMA lassen sich zwar in unterschiedliche Bereiche einteilen, aber schon die Zuordnung eines Rißstoppvorgangs zu einer bestimmten Linie oder einem Bereich ist nur schwer möglich. Bei den teilkristallinen und nicht transparenten Polymeren HDPE und PTFE, bei denen überwiegend stabile Rißausbreitung zu beobachten war, ist die gesamte Bruchoberfläche mehr oder weniger einheitlich. Auf die teilkristallinen Thermoplaste wird daher in diesem Abschnitt nicht weiter eingegangen.

Die Bruchoberflächen wurden sowohl mikroskopisch als auch mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht und fotografiert.

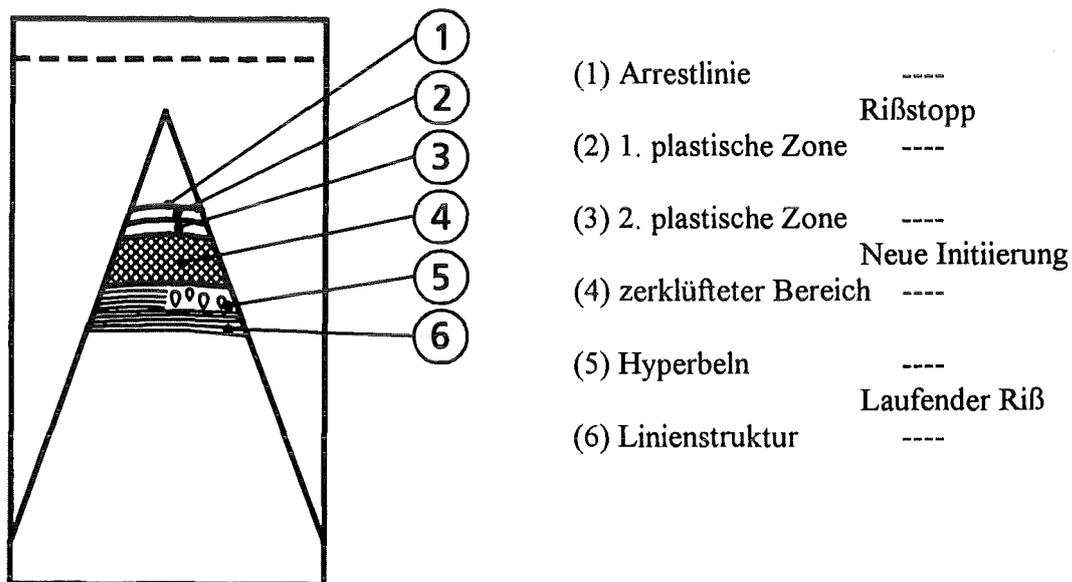


Abb. 6.16: Skizze der Oberfläche einer PC-Probe nach instabilem Rißfortschritt bei 77K.

In Abb. 6.16 ist die Skizze der Oberfläche einer instabil gebrochenen PC-Probe zu sehen. Beim Stoppen des Initialrisses bildet sich eine Arrestlinie (1), der sich eine zweigeteilte plastische Zone (2) und (3) anschließt. Die Arrestlinie ist die Stelle, an der der Riß nach dem Rivorgang stehengeblieben ist. Zwischen beiden plastischen Zonen ist eine Linie zu erkennen. Die Größe der Zonen ist sehr stark von der Deformationsgeschwindigkeit  $\dot{\delta}$  und damit auch von der Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  abhängig.

Der instabil laufende zweite Riß erzeugt einen stark aufgerauhten Bereich (4), dessen Größe ebenfalls von der Rißzähigkeit abhängt. Diese Zone geht schließlich in einen Bereich über, in dem stellenweise tropfenähnliche, hyperbolische Strukturen (5) zu erkennen sind. Der restliche Bereich ist mit sehr schmalen äquidistanten Linien (6) berst.

Die folgenden Abbildungen zeigen Fotos dieser einzelnen Bereiche. Der Grund für das Auftreten der einzelnen Strukturen wird dann jeweils erklärt.

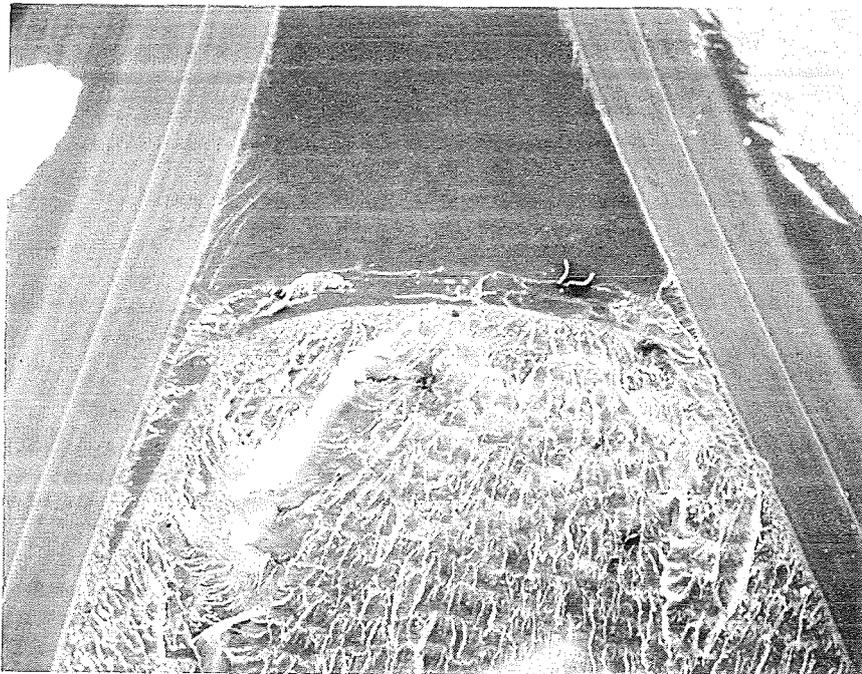


Abb. 6.17: REM-Aufnahme einer PC-Probe, die bei 77K mit der Rißöffnungsgeschwindigkeit  $\dot{\delta} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  in  $\text{LN}_2$  gebrochen wurde ( $1 \text{ cm} \cong 2.2 \text{ mm}$ ). Der Initialriß wurde in He erzeugt. Der Riß hat die Probe von oben nach unten durchlaufen.

Auf der REM-Fotografie in Abb. 6.17 sieht man die Oberfläche einer bei 77K zerbrochenen PC-Probe. Die dreiecksförmige Bruchfläche der Chevron-Probe ist deutlich zu erkennen. Die glatte Fläche im oberen Teil des Bildes zeugt von der hohen Geschwindigkeit des instabilen Initialrisses. Etwa in der Mitte des Bildes sieht man die zweigeteilte plastische Zone ((2) und (3) in Abb. 6.16). Die Linie zwischen beiden Teilen ist auf diesem Foto nicht sehr gut zu erkennen, wird jedoch bei höherer Vergrößerung in einigen der nächsten Abbildungen deutlicher. An die plastische Zone schließt sich ein rauher, stark deformierter Bereich (4) an.

#### Der Bereich starker Deformation (4)

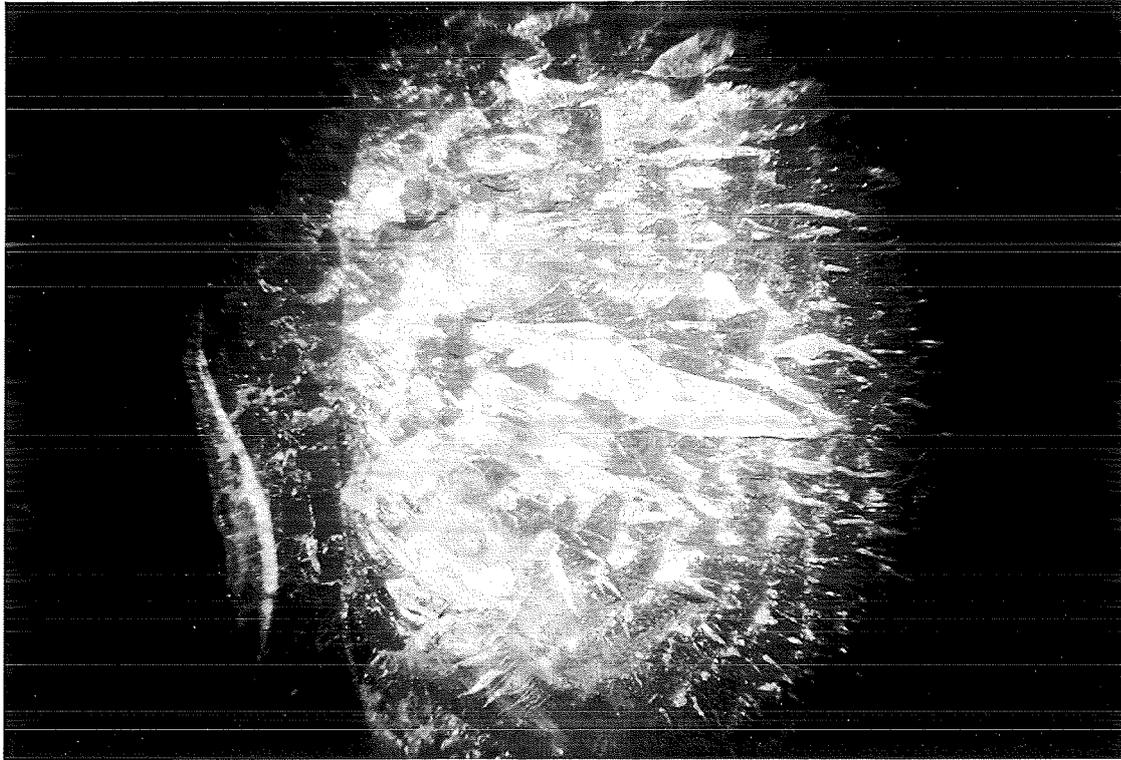


Abb. 6.18: Lichtmikroskopische Aufnahme der Zone (4) einer bei 77K in  $\text{LN}_2$  (Anriß in He) gebrochenen PC-Probe (1cm  $\cong$  0.7mm). Die Rißausbreitung erfolgte von links nach rechts.

Da die Probe in  $\text{LN}_2$ -Umgebung gebrochen wurde, sind sowohl die Rißzähigkeit  $K_{Ic}$  als auch der Betrag der elastisch in der Probe gespeicherten Energie groß. Im Moment der Rißinitiiierung wird diese Energiemenge frei, und der Bruch verläuft zunächst nicht nur in einer Ebene. Es entsteht eine zerklüftete Oberfläche.

Abb. 6.18 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme dieses Bereichs bei einer anderen PC-Probe, die mit langsamer Rißöffnungsgeschwindigkeit ( $\delta = 1 \cdot 10^{-7}$  m/s) gebrochen wurde. Am linken Rand des Bildes ist ein Teil der plastischen Zone zu erkennen. In der Bildmitte befindet sich der rauhe Bereich. Zum rechten Bildrand hin wird die Oberfläche dann mit ansteigender Rißgeschwindigkeit zunehmend glatter.

Die Größe dieses stark zerklüfteten Bereichs wurde bei allen PC-Proben, die in He-Atmosphäre gebrochen wurden, ausgemessen, und in Abb. 6.19 gegen die jeweilige Rißzähigkeit aufgetragen. Bei Messungen mit langsamer Rißöffnungsgeschwindigkeit, also hoher Rißzähigkeit, ist dieser Bereich sehr groß. Bei den sehr schnellen Messungen mit kleinem  $K_{Ic}$ -Wert, wo die elastisch gespeicherte Energie nur gering ist, verschwindet er dann vollständig.

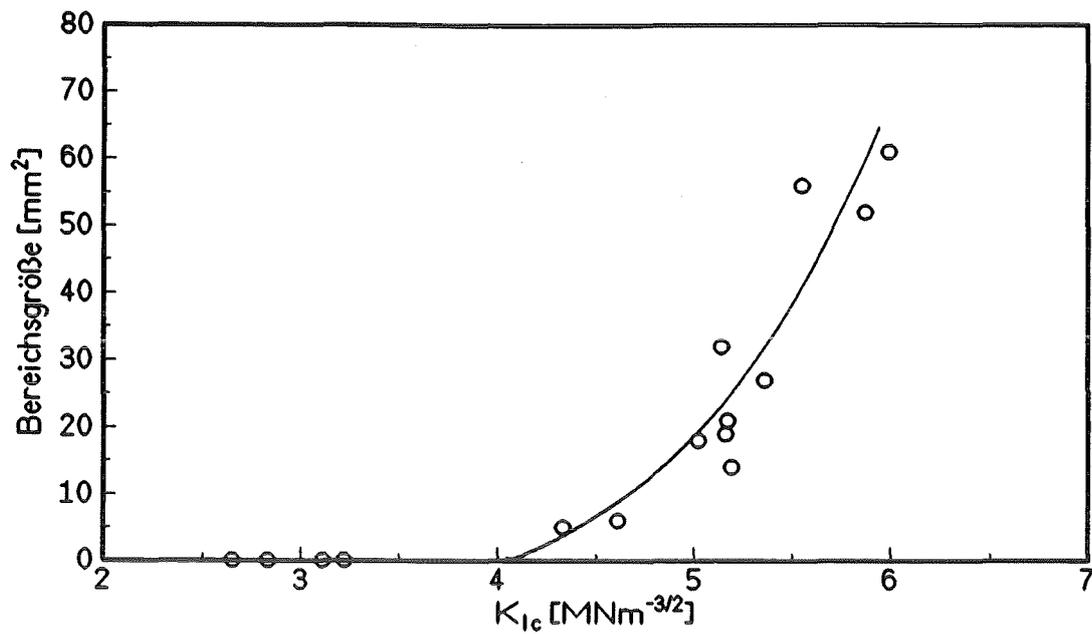


Abb. 6.19: Größe des zerklüfteten Bereichs auf der Oberfläche von PC-Proben, die bei 77K in He gebrochen wurden, in Abhängigkeit von der Rißzähigkeit.

### Die zweigeteilte plastische Zone (2) und (3)

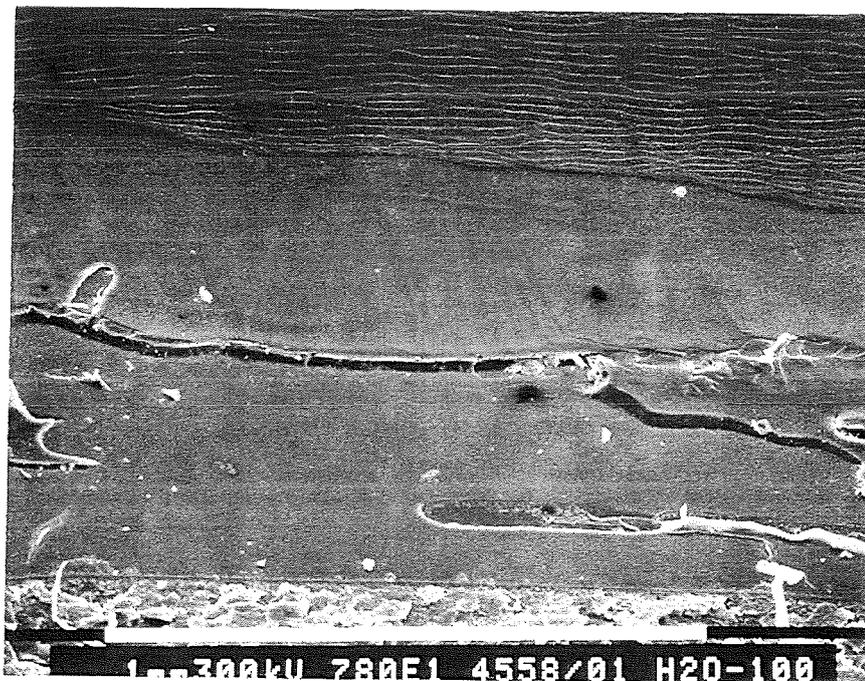


Abb. 6.20: REM-Aufnahme der plastischen Zone einer PC-Probe, die bei 77K gebrochen wurde (1cm  $\cong$  125 $\mu$ m). Der Riß lief von oben nach unten.

In Abb. 6.20 ist die plastische Zone derselben PC-Probe dargestellt, die schon in Abb. 6.17 gezeigt wurde. Am oberen Bildrand ist ein Muster aus dünnen Linien zu sehen, auf deren Ursprung später eingegangen wird. In der Bildmitte befindet sich eine breite plastische Zone, die durch eine dunkle Linie in zwei Teile gespalten wird. Dieselbe Linie ist in Abb. 6.21 bei noch höherer Vergrößerung zu sehen.

Die beiden Teile der plastischen Zone entstehen auf unterschiedliche Art und Weise. Der obere Teil ((2) in Abb. 6.16) wird beim Rißstopp gebildet. Die in Abschnitt 4.3 beschriebene adiabatische Temperaturerhöhung bewirkt eine erhöhte Flexibilität der Polymerketten und eine Orientierung unter Last. Beim Rißstopp wird diese Orientierung eingefroren - die plastische Zone (2) entsteht. Erneute Belastung erhöht die Spannung im Bereich der Rißspitze, und wie beim Irwin- oder Dugdale-Modell (Abschnitt 3.1 und 3.2) beschrieben reagiert das Material bei sehr langsamer Deformation mit plastischer Verformung - die plastische Zone vergrößert sich, und der Bereich (3) entsteht.

Unklar ist, warum sich zwischen beiden Bereichen eine scharfe Grenzlinie bildet.

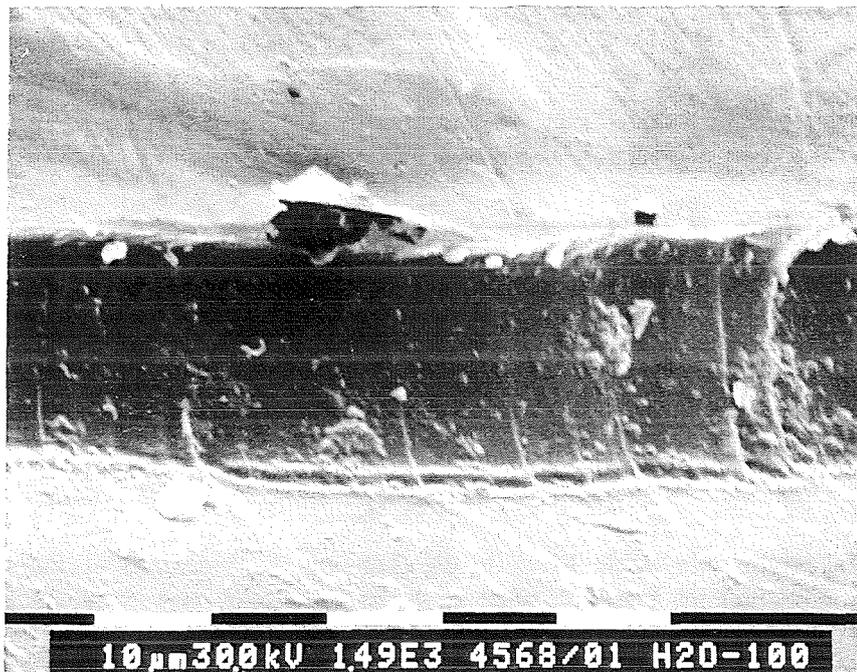


Abb. 6.21: REM-Aufnahme der Grenzlinie zwischen den plastischen Zonen einer PC-Probe, die bei 77K gebrochen wurde ( $1\text{ cm} \cong 6.2\mu\text{m}$ ).

Wie in den Gln. (3.4) und (3.5) ersichtlich ist, hängt die Breite  $d$  der plastischen Zonen nach *Irwin* und *Dugdale* vom Spannungsintensitätsfaktor  $K_I$  ab. Die gesamte Breite der plastischen Zone einer gebrochenen Probe sollte also umso größer sein, je größer der kritische Wert  $K_{Ic}$  des Spannungsintensitätsfaktors bei der Risausbreitung war. Da sich die plastischen Zonen auf

allen PC-Proben sehr gut ausmessen lassen, erhält man auf diesem Weg auch eine Möglichkeit, die beiden Rißmodelle mit den ausgemessenen plastischen Zonen zu vergleichen.

In Abb. 6.22 sind die gemessenen Gesamtbreiten beider plastischen Zonen gegen die zugehörigen kritischen Spannungsintensitätsfaktoren aufgetragen. Zusätzlich sind die berechneten theoretischen Werte nach den Modellen von *Irwin* und *Dugdale* angegeben. Als Fließspannung  $\sigma_F$  von PC bei 77K wurde dabei ein Wert von  $\sigma_F = 155$  MPa ([1], [20]) angenommen.

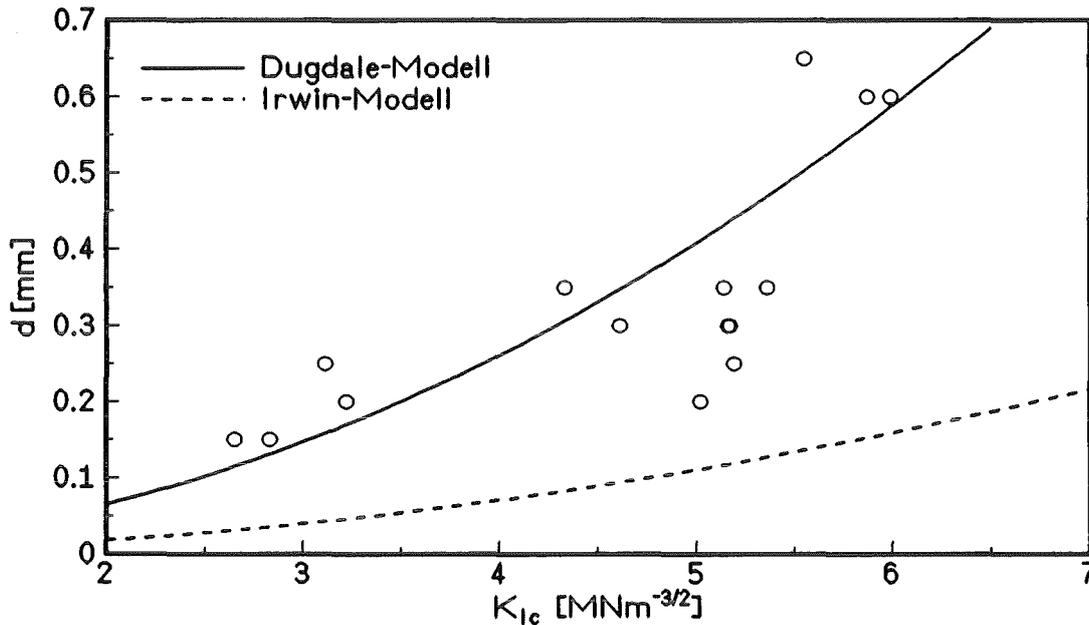


Abb. 6.22: Breite  $d$  der gesamten plastischen Zone, die vor dem Bruch der PC-Probe bei 77K in He entsteht, in Abhängigkeit von der Rißzähigkeit. Die nach den Modellen von *Irwin* und *Dugdale* berechneten Werte sind ebenfalls angegeben.

Die Meßwerte zeigen wie beide Modelle die Tendenz zu breiteren plastischen Zonen mit zunehmender Rißzähigkeit. Deutlich wird auch, daß die gemessenen Werte besser mit dem Modell von *Dugdale* übereinstimmen, das, anders als das *Irwin*-Modell, Orientierung an der Rißspitze beinhaltet. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, daß an der Rißspitze Orientierungen auftreten.

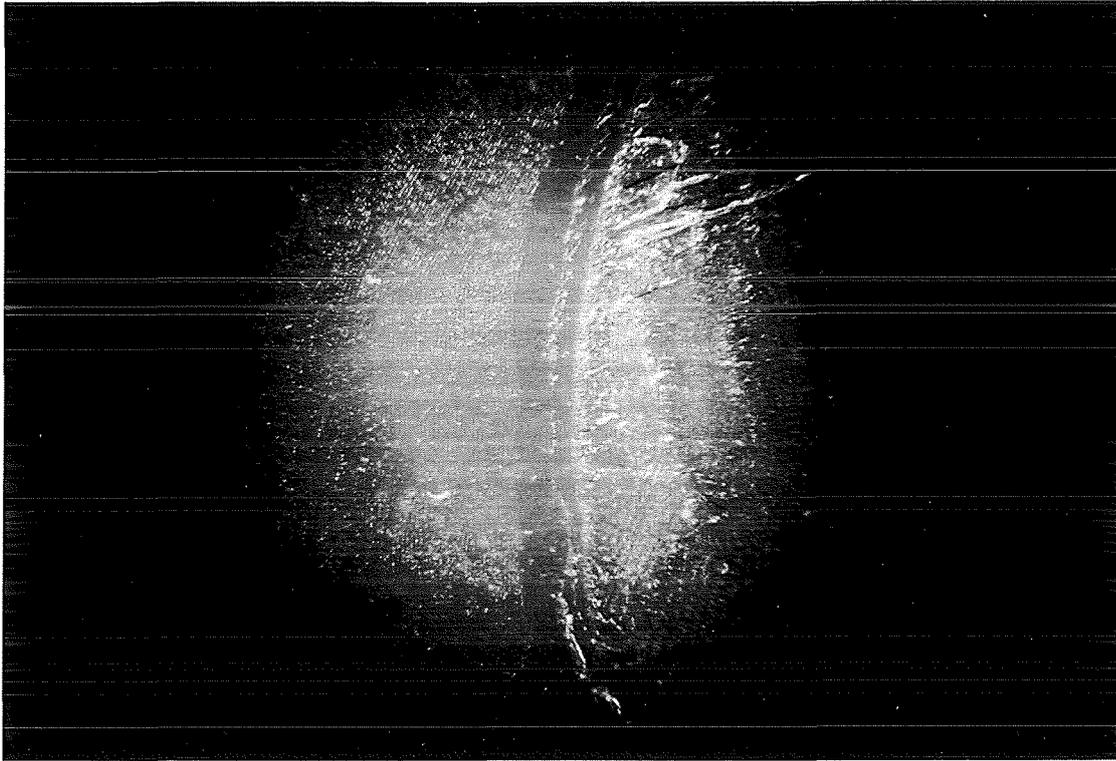


Abb. 6.23: Lichtmikroskopische Aufnahme der plastischen Zone einer PC-Probe, die bei 77K in He mit  $\dot{\delta} = 8 \cdot 10^{-8}$  m/s gebrochen wurde ( $1\text{cm} \cong 455\mu\text{m}$ ). Die Rißausbreitung erfolgte von links nach rechts.

In Abb. 6.23 ist auf einer lichtmikroskopischen Aufnahme noch einmal die breite plastische Zone einer PC-Probe, die bei 77K entstanden ist, zu sehen. Wieder ist die plastische Zone durch eine deutlich sichtbare Linie geteilt. Am linken Bildrand kann man die Linienstruktur (6) des schnell laufenden Risses und am rechten Bildrand die zerklüftete Zone (4) erkennen. Stellenweise sind auch in diesem Bereich bereits Linienstrukturen sichtbar.

### Die Arrestlinie (1)

Bei Experimenten, die mit sehr schneller Rißöffnungsgeschwindigkeit durchgeführt werden, treten viele (im untersuchten Geschwindigkeitsintervall bis zu 16) Rißstopps auf. Die plastischen Zonen, die bei den in diesem Fall geringen kritischen Werten des Spannungsintensitätsfaktors gebildet werden, sind dann sehr klein, und die zerklüfteten Zonen verschwinden völlig (vgl. Abb. 6.22 und Abb. 6.19). Trotzdem sind die beim Rißstopp gebildeten Arrestlinien (1) auch bei schneller Deformation gut sichtbar.

In Abb. 6.24 sind mehrere Arrestlinien mit den zugehörigen plastischen Zonen auf einer PC-Probe, die mit einer schnellen Rißöffnungsgeschwindigkeit gebrochen wurde, zu sehen.

Die REM-Aufnahme der Arrestlinie einer anderen PC-Probe ist in Abb. 6.25 mit hoher Vergrößerung zu sehen.

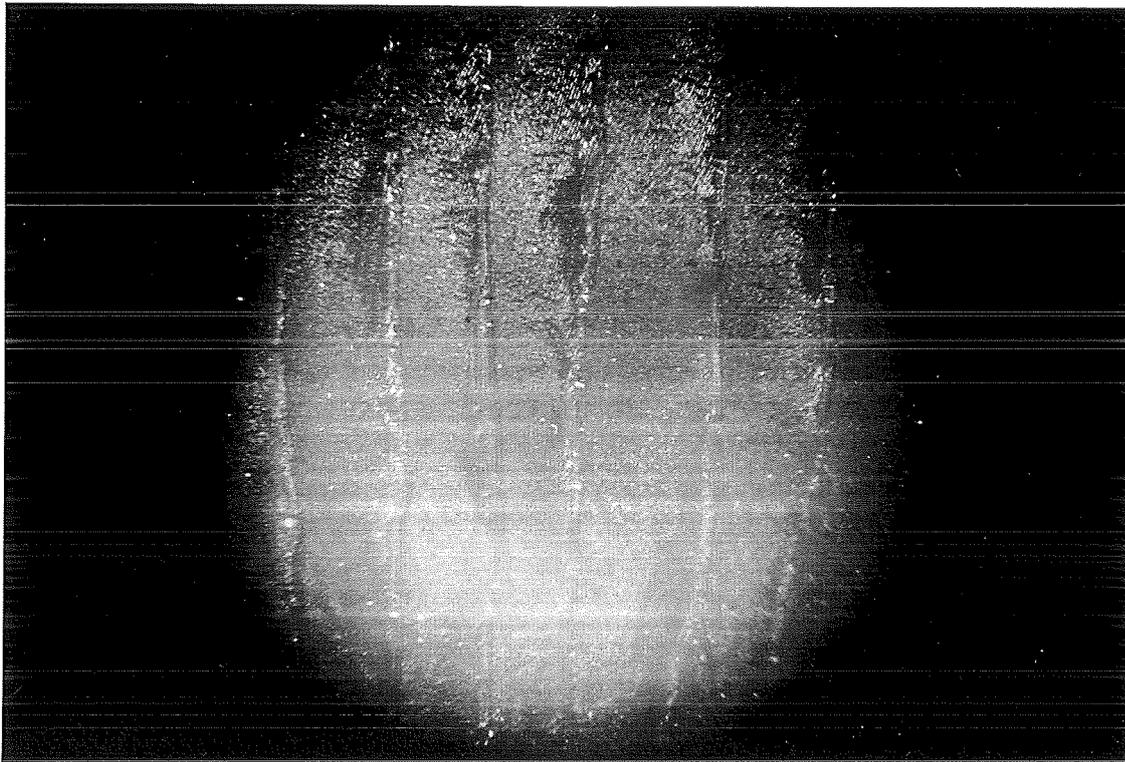


Abb. 6.24: Lichtmikroskopische Aufnahme der Arrestlinien einer PC-Probe ( $1\text{cm} \cong 910\mu\text{m}$ ), die bei 77K gebrochen wurde ( $\dot{\delta} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$ ). Der Riß lief von links nach rechts.

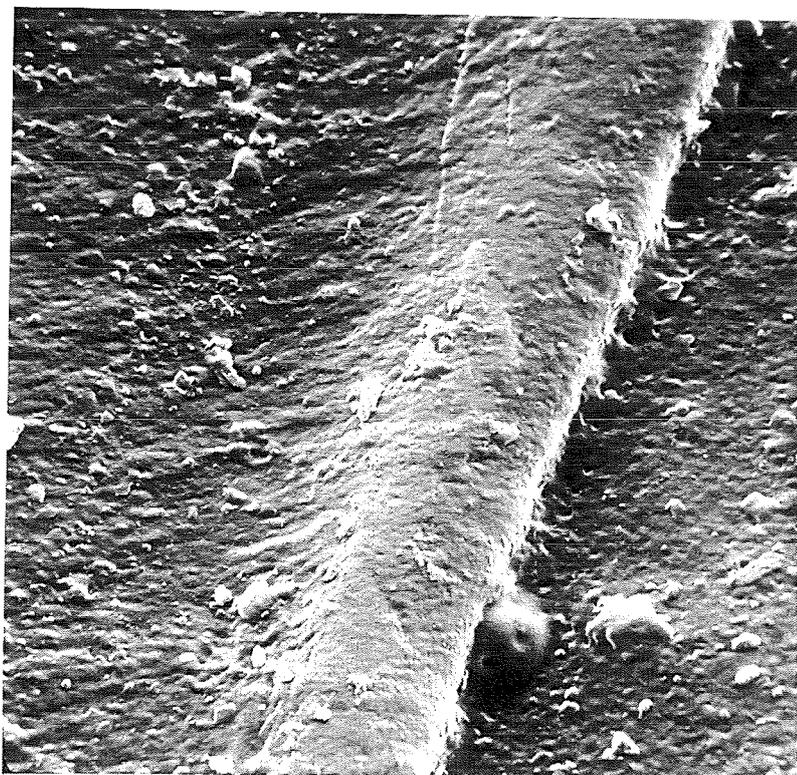


Abb. 6.25: REM-Foto der Arrestlinie einer PC-Probe, die bei 77K mit  $\dot{\delta} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ m/s}$  deformiert wurde ( $1\text{cm} \cong 2\mu\text{m}$ ). Die Rißausbreitung erfolgte von links nach rechts.

Arrestlinien sind Kanten, die gebildet werden, wenn ein stehengebliebener Riß nach einer erneuten Belastung weiterläuft. Arrestlinien, die in Experimenten mit verschiedenen Rißöffnungsgeschwindigkeiten entstanden sind, unterscheiden sich nicht signifikant voneinander.

### Die Hyperbeln (5) und die Linienstruktur (6)

An die zerfurchte Zone (4) auf einer PC-Probe schließt sich bei instabiler Rißausbreitung ein Gebiet an, in dem hyperbolische, tropfenähnliche Gebilde entstehen (Abb. 6.26).

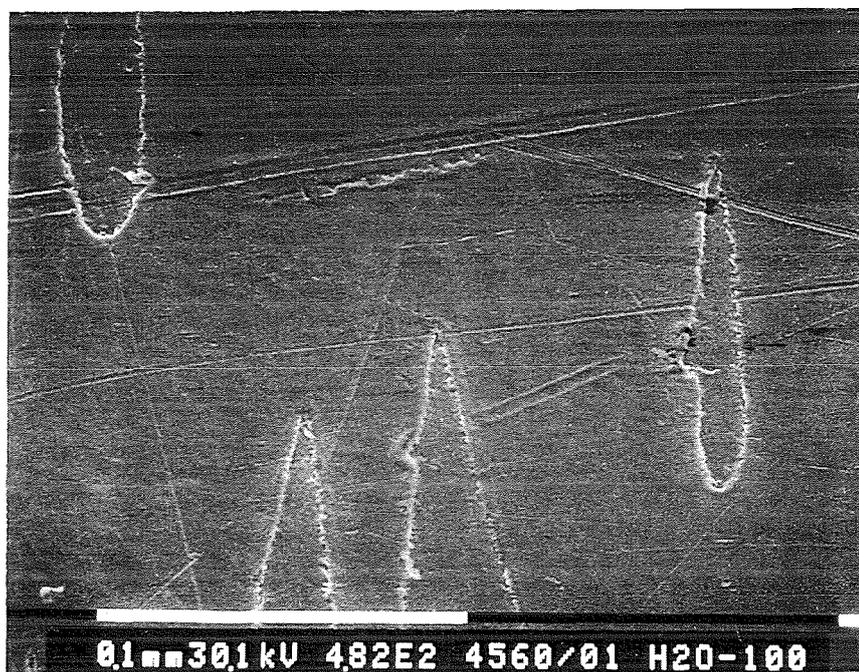


Abb. 6.26: REM-Aufnahme der hyperbolischen Formen auf der Oberfläche einer bei 77K gebrochenen PC-Probe (1cm  $\cong$  20 $\mu$ m). Die Rißausbreitung erfolgte von unten nach oben.

Bei genauem Hinsehen kann man erkennen, daß das tropfenähnliche Gebilde auf der Oberfläche dadurch entsteht, daß der Riß am runden Ende des (zweidimensionalen) "Tropfens" die bisherige Ebene der Rißausbreitung verlassen hat. Für eine kurze Strecke läuft er auf einer dicht darunter befindlichen Ebene weiter und springt dann wieder auf die ursprüngliche Rißebeine zurück. Die Spitzen aller "Tropfen" zeigen exakt in die Richtung, in die der Riß läuft.

Der Ebenenwechsel eines laufenden Risses in einem amorphen Thermoplasten ist schon des öfteren beobachtet worden (z.B. [34], [35], [36]).

Eine mögliche Ursache ist das Vorhandensein einer Störstelle, die den Riß für kurze Zeit lokal aus seiner ursprünglichen Laufstrecke bringt. So sind in Abb. 6.26 am runden Ende der Tropfen (vor allem am rechten gut zu sehen) kleine Partikel erkennbar, die den Riß umgeleitet

haben können. Interessant ist die Beobachtung in [36], daß die Abstände der Ebenen, in denen der Riß läuft, nur wenig temperaturabhängig sind. Der Abstand wurde bei PC zwischen 77K und 323K gemessen und lag dabei im Bereich von 0.37 bis 0.75µm. In dieser Größenordnung dürfte auch der Ebenenabstand in Abb. 6.26 liegen.

Bei Messungen an den amorphen Thermoplasten PMMA und Polystyrol (PS) wurde eine Rißausbreitung auf verschiedenen Ebenen mit der Bildung von hyperbelhnlichen Strukturen ebenfalls festgestellt ([37], [38], [39]). Die Tatsache, daß der Riß sich auf zwei Ebenen mit konstanten Abständen bewegt, legt die Vermutung nahe, daß es sich bei den Ebenen um die Grenzflächen zwischen dem Bulkmaterial und einem Craze handelt. Der Craze wird dabei vor dem laufenden Riß hergetrieben. Bei den 77K-Messungen an PC in [36] konnte mit optischen Methoden die Anwesenheit von Crazes leider nicht nachgewiesen werden.

In diesem Experiment läßt sich nicht feststellen, ob die unterschiedlichen Ebenen der Rißausbreitung die gleichen Abstände aufweisen. In jedem Fall ist es recht unwahrscheinlich, daß bei einer sehr schnellen Rißausbreitung bei 77K die Bildung eines Rispitzencrazes möglich ist.

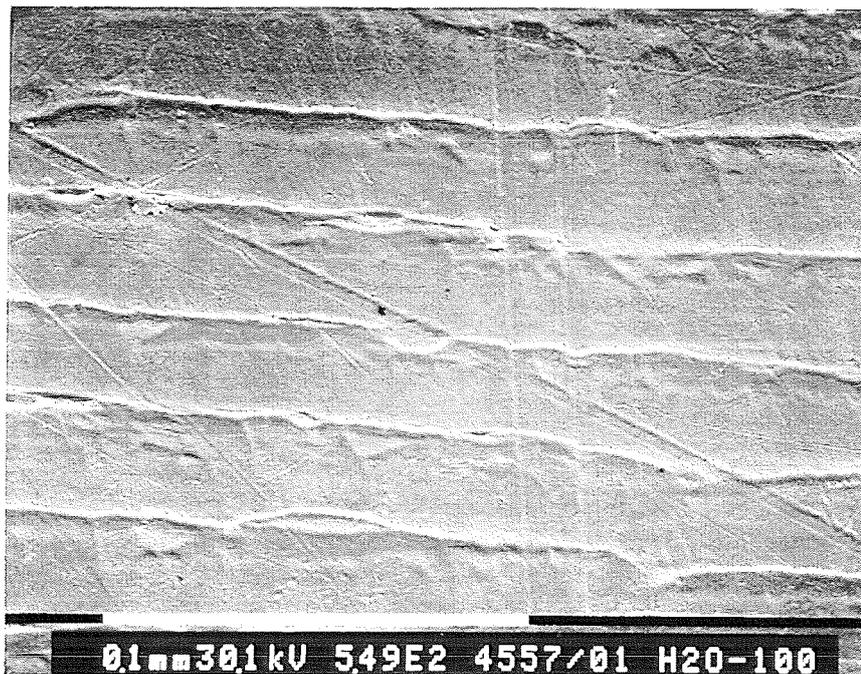


Abb. 6.27: REM-Foto der Linienstruktur einer bei 77K bei  $\dot{\delta} = 4 \cdot 10^{-6}$  m/s gebrochenen PC-Probe (1cm  $\cong$  18µm). Die Rißausbreitung erfolgte von oben nach unten.

Anschließend an den mit Hyperbeln übersäten Bereich (5) der schnellen Rißausbreitung findet man auf der Oberfläche von PC-Proben ein Gebiet, das von parallelen, äquidistanten Linien senkrecht zur Riausbreitungsrichtung durchzogen ist. Einige dieser Linien sind in Abb. 6.27 zu sehen.

Zieht man die (unwahrscheinliche) Möglichkeit der Craze-Bildung bei 77K unter schneller Rißausbreitung in Betracht, dann könnten auch diese Linien von einem berwechseln des laufenden Risses von einer Craze-Bulk-Grenzfläche zur anderen hervorgerufen worden sein. In vielen Veröffentlichungen (z.B. [36]) wird die Möglichkeit vorgeschlagen, daß am Probenende reflektierte Schockwellen dem Spannungsfeld des laufenden Risses überlagert werden. Das modulierte Spannungsfeld könnte das berwechseln des Risses innerhalb der Grenzflächen verursachen. Um die nach dieser These auftretende Schockwelle zu stören, wurde in einem Experiment eine PC-Probe verwendet, deren Oberfläche vorher mit Hilfe einer Feile, einer Säge und mit hineingeschlagenen Nägeln völlig unregelmäßig gemacht wurde. Bei der Untersuchung der freigesetzten Probenoberfläche unter dem Mikroskop wurde jedoch die gleiche Linienstruktur festgestellt, wie bei unbehandelten Proben mit gleichmäßiger Oberfläche. Sollten reflektierte Wellen die Ursache eines Rißfortschritts auf wechselnden Grenzflächen sein, dann hätte die Linienstruktur in diesem Versuch sicherlich gestört sein müssen.

Eine andere Möglichkeit der Erklärung bietet dagegen der sogenannte "Slip-Stick-Prozess" (u.a [36], [40]). Dabei breitet sich der Riß mit einer diskontinuierlichen Geschwindigkeit aus. Die Linien entstehen durch ein stndiges Abbremsen und Beschleunigen des laufenden Risses. In welchem Bereich sich dabei die Geschwindigkeiten verändern, ist unklar. Da der Rivorgang jedoch in Bruchteilen von Sekunden stattfindet, kann der Riß nicht sehr langsam werden. Für diese These spricht auch, daß die Linien in ihrem Aussehen den Arrestlinien ähneln. Durch eine Widerstandsmessung mit einer metallbeschichteten Probe könnte man Aufschluß über die Geschwindigkeit eines laufenden Risses bekommen. Der Abstand der Linien liegt im Bereich von 20 bis 40µm und deckt sich mit Beobachtungen anderer Arbeitsgruppen [40].

### **Oberflächenstrukturen von PMMA**

Auf den Oberflächen instabil gebrochener PMMA-Proben (z.B. Abb. 6.28) erkennt man mehrere unterschiedlich strukturierte Bereiche. Schon das Zuordnen einer Arrestlinie zum entsprechenden Ristoppvorgang ist jedoch schwierig. Möglicherweise entsteht die bnderartige Struktur ebenfalls durch eine Art Slip-Stick-Prozess, wobei die Bänder bei PMMA viel größer sind und auch in wesentlich größeren Abständen liegen. Das Fehlen einer scharfen Arrestlinie erschwert die Auswertung der PMMA-Messungen, da die Rißlängen nur über die Compliance der Belastungskurven im Kraft-Rißöffnungsdiagramm bestimmt werden können. Die errechneten Rißlängen liegen im allgemeinen inmitten der Bänderstruktur. Das könnte darauf hindeuten, daß, insbesondere beim Abbremsen und Beschleunigen vor und nach dem Rißstopp, der Slip-Stick-Prozess zum Tragen kommt. Auch hier könnte eine Messung der Geschwindigkeit des laufenden Risses zur Klärung beitragen.

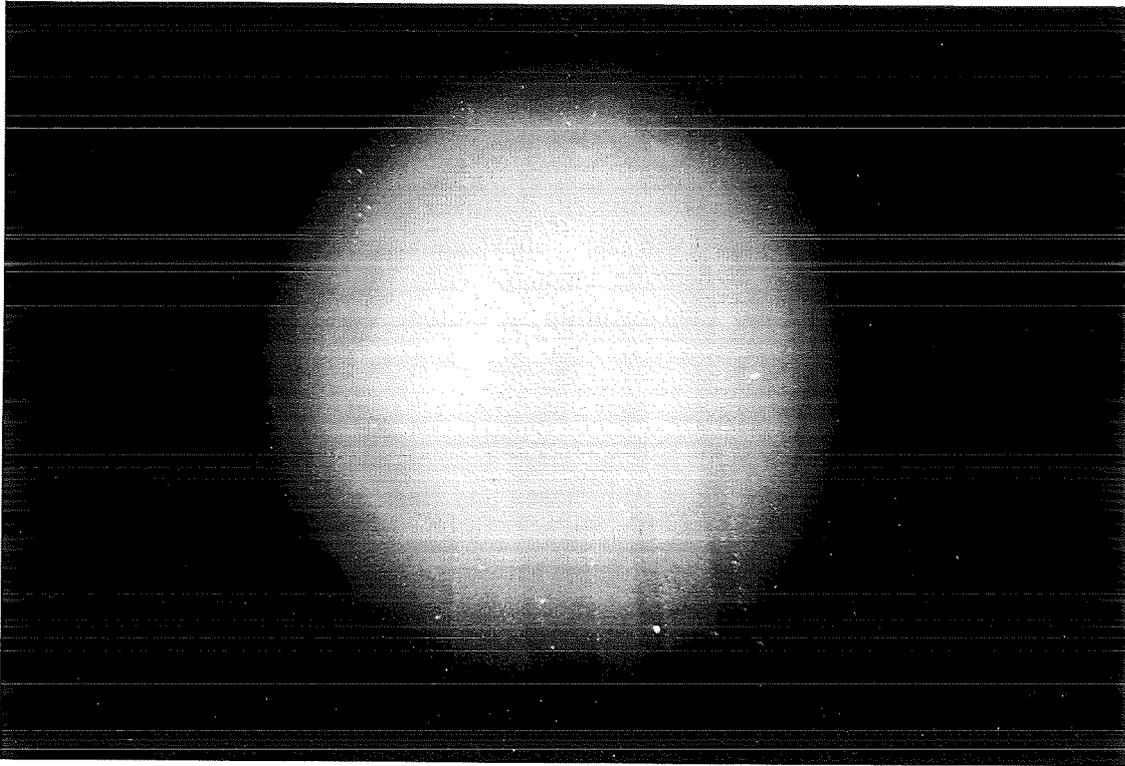


Abb. 6.28: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer bei 77K gebrochenen PMMA-Probe ( $1\text{cm} \cong 450\mu\text{m}$ ). Der Riß bewegte sich von links nach rechts.

## 6.5 Gültigkeitskriterien der LEBM

Neben der Forderung, daß die Materialkennwerte unabhängig von der Rißlänge sein müssen, gibt es nach der Norm E399 der American Society of Testing Materials (ASTM) verschiedene Bedingungen für den Zusammenhang zwischen der Größe der (Chevron-) Probe und der ermittelten Rißzähigkeit  $K_{Ic}$ .

Im betrachteten Rißlängenbereich  $0.25 < \alpha < 0.5$  muß für die Probenbreite  $B$ , die Rißlänge  $a$  und das Restligament  $W-a$  gelten:

$$\left. \begin{array}{l} B \\ W - a \\ a \end{array} \right\} \geq \frac{5}{2} \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma_F} \right)^2 \quad (6.5)$$

Umgekehrt kann man aus dieser Bedingung bei den gegebenen Probendimensionen für PC, wo ja die höchsten Werte gemessen wurden, einen maximal gültigen  $K_{Ic}$ -Wert von  $9.2 \text{ MNm}^{-3/2}$  errechnen. In diesem Bereich sind lediglich die in  $\text{LN}_2$  bestimmten Werte zum Teil nicht enthalten. Da auch die plastischen Zonen klein gegenüber der Probenbreite, der Rißlänge und dem Restligament sind und die Proben außer bei sehr hohen Temperaturen linear elastisch auf die Belastungen reagieren, ist die Gültigkeit der LEBM gewährleistet, und die ermittelten Meßgrößen sind gültige Materialkennwerte.

## 7. Zusammenfassung

Das Rißausbreitungsverhalten der amorphen Thermoplaste PC und PMMA sowie der teilkristallinen Thermoplaste HDPE und PTFE wurde bei 77K und höheren Temperaturen untersucht. Neben der Temperatur wurde die Rißöffnungsgeschwindigkeit variiert. Einige Versuche bei 77K wurden außerdem in einer LN<sub>2</sub>-Atmosphäre anstelle der sonst die Proben umgebenden He-Gasatmosphäre durchgeführt.

Bei 77K und in He-Atmosphäre breiten sich Risse in PC, PMMA und PTFE instabil aus, während bei HDPE stabile Rißausbreitung festgestellt wurde.

Bei PC wurde ein Ansteigen der Materialparameter  $K_{Ic}$  und  $\bar{G}_{Ic}$  mit abnehmender Rißöffnungsgeschwindigkeit registriert. Im Bereich von  $\dot{\delta} = 3 \cdot 10^{-6}$  m/s bildet sich dabei eine Stufe.  $K_{Ic}$  steigt im betrachteten Geschwindigkeitsintervall von 3 bis auf 6 MNmm<sup>-3/2</sup> an. Die Anzahl der Rißstoppvorgänge, die bei sukzessiver Belastung innerhalb eines Probenkörpers auftreten, nimmt mit steigender Deformationsgeschwindigkeit zu. Die Stufe und das allgemeine Ansteigen der Materialparameter ist auf eine zunehmende Orientierung des Rißspitzenmaterials bei langsamer Deformation zurückzuführen. Die Probe ist dadurch in der Lage, eine höhere Last zu tragen, was die Materialparameter erhöht, und eine größere Menge elastischer Energie zu speichern. Im Moment der Rißinitiierung wird die gespeicherte Energie frei und in kinetische Energie umgewandelt. Je mehr Energie vor dem Rißstart in der Probe gespeichert wurde, umso weiter läuft der Riß, und umso weniger Rißstopps finden innerhalb der Probe statt.

Bei PMMA wurde nur eine sehr schwache Abhängigkeit der Materialparameter von der Rißöffnungsgeschwindigkeit festgestellt. Lediglich im Bereich  $\dot{\delta} = 1 \cdot 10^{-6}$  m/s zeigt sich bei beiden Materialparametern ein breites, schwach ausgeprägtes Maximum, das bisher nicht erklärt werden konnte. Die  $K_{Ic}$ -Werte liegen zwischen 2 und 3 MNm<sup>-3/2</sup>. Für die Anzahl der Rißstoppvorgänge ließ sich ebenfalls keine eindeutige systematische Abhängigkeit von  $\dot{\delta}$  ausmachen.

Auf den Bruchoberflächen von PC wurden in mikroskopischen Untersuchungen Strukturen gefunden, die auf Deformationsprozesse vor und besondere Bruchmechanismen während der Rißausbreitung schließen lassen:

- ◆ Eine Arrestlinie gibt die Stelle an, an der der laufende Riß zum Stehen kam.
- ◆ Hinter der Arrestlinie findet man eine zweigeteilte plastische Zone. Der erste Teil der Zone entsteht, wenn der laufende Riß durch adiabatische Erwärmung und anschließende Orientierung der Polymerketten an der Rißspitze stoppt. Die orientierte Zone wird unter Last eingefroren. Der zweite Teil der Zone wird durch erneute Belastung der Probe bis zum Bruch gebildet.
- ◆ Hinter der plastischen Zone entsteht ein stark zerklüfteter Bereich, dessen Größe davon abhängt, wie groß die bei der Belastung in der Probe elastisch gespeicherte Energie im Moment der Rißinitiierung ist.

- ◆ Hyperbolische Formen auf der Oberfläche zeugen vom Abweichen des instabil laufenden Risses von der ursprünglichen Rißebeine.
- ◆ Eine ansonsten blanke Region, die mit äquidistanten dünnen Linien übersät ist, könnte entstehen, wenn sich der instabil laufende Riß mit diskontinuierlicher Geschwindigkeit ausbreitet. Die Linienabstände liegen zwischen 20 und 40 µm.

Vergleiche der auf den Probenoberflächen vermessenen plastischen Zonen von PC mit den berechneten plastischen Zonen aus Modellen von *Dugdale* und *Irwin* ergaben eine gute Übereinstimmung der gemessenen Zonengröße mit der plastischen Zone nach *Dugdale*. Da in diesem Modell Orientierungseffekte an der Rißspitze berücksichtigt werden, ist dies als weiterer Hinweis auf das tatsächliche Vorhandensein von lokalen Orientierungen zu verstehen.

Bei **Temperaturen von 120K und darüber** fand in allen Thermoplasten stabile Rißausbreitung statt. Die Messungen wurden mit einer mittleren Deformationsgeschwindigkeit von  $\dot{\delta} = 6 \cdot 10^{-6}$  m/s durchgeführt. Eine interessante Fragestellung bei diesen Experimenten war, ob sich ein Zusammenhang des Temperaturverlaufs der Materialparameter mit dem Auftreten eines Sekundär- oder Tertiärglasübergangs feststellen läßt. Dazu vergleicht man am besten den Verlauf der  $K_{Ic}(T)$ - oder  $\bar{G}_{Ic}(T)$ -Kurve mit der Temperaturabhängigkeit des mechanischen Verlustfaktors  $\tan\delta$ , dessen Maximum einen Glasübergang bei  $T_g$  charakterisiert.

Die Materialparameter von PC sind nur sehr schwach abhängig von der Temperatur. Wegen des breiten Maximums, das der Verlustfaktor  $\tan\delta$  von PC in Abhängigkeit von der Temperatur aufweist, war hier auch keine starke Abhängigkeit der Materialparameter zu erwarten.

Ein starkes Ansteigen beider Materialparameter oberhalb der Glasübergangstemperatur, aber kein Maximum, wurde bei **HDPE** festgestellt.

Bei **PTFE** dagegen zeigen beide Materialparameter ein Maximum bei der Glasübergangstemperatur. Auch treten oberhalb von  $T_g$  wieder deutliche Instabilitäten in der Rißausbreitung auf, deren Ursache unklar ist.

Eine andere Möglichkeit, Glasübergänge mit Hilfe von **Be- und Entlastungskurven** zu detektieren, wurde zunächst bei HDPE entdeckt. Zwischen den Be- und Entlastungskurven klaffen im  $F(\delta)$ -Diagramm Lücken, deren Größen temperaturabhängig sind. Bei Temperaturen unterhalb eines Glasübergangs ist bei gleicher Dehnung die Kraft bei der Entlastung größer als die bei erneuter Belastung. Bei höheren Temperaturen ist dies umgekehrt. Im Bereich von  $T_g$  liegen beide Kurven aufeinander. Trägt man die gemessenen Lücken  $\Delta F$  gegen die Temperatur auf, so erhält man näherungsweise eine Gerade, die ihren Nulldurchgang bei  $T_g$  besitzt. Dieses Verhalten setzt jedoch eine geeignete Deformationsgeschwindigkeit voraus, die korreliert ist mit der Relaxationszeit, die für Umlagerungen des Polymermaterials an der Rißspitze zutreffend ist. Diese hängt von der Höhe der Potentialbarriere der Umlagerung und der Belastungsenergie ab. Da die Relaxationszeit von PTFE bei 184K ungefähr 50-mal so groß ist wie diejenige von HDPE bei 158K (wenn man die äußere Belastung  $dW$  berücksichtigt), konnte der Nulldurchgang der  $\Delta F(T)$ -Kurve bei PTFE erst mit einer deutlich langsameren Deformationsgeschwindigkeit nachvollzogen werden. Bei Versuchen mit schnellerer Geschwindigkeit wurde der Nulldurchgang nicht festgestellt.

### **Flüssiger Stickstoff als Umgebungsmedium** begünstigt die instabile Rißausbreitung.

So konnten beispielsweise in **HDPE** bei 77K instabile Rißvorgänge mit anschließendem Rißstopp festgestellt werden, wenn die Probe sich in einer LN<sub>2</sub>-Umgebung befand.

Bei **PC** und bei **PMMA** bewirkt die Anwesenheit von LN<sub>2</sub> eine deutliche Erhöhung der Rißzähigkeiten. Vermutlich ist das Diffusionsvermögen der LN<sub>2</sub>-Moleküle der Grund dafür. Sie dringen in das Rißspitzenmaterial ein und schaffen Zwischenräume, die eine bessere Orientierbarkeit unter Last erlauben und sogar die Bildung von Crazes fördern. Mögliche Craze-Bildung in LN<sub>2</sub>-Umgebung wurde bereits von anderen Arbeitsgruppen festgestellt (z.B. [2]). Durch die Bildung der Craze-Zone ist die Probe in der Lage, höhere Lasten zu tragen, und K<sub>1c</sub> erhöht sich. Die mittlere kritische Energiefreisetzungsrate läßt sich in diesen Experimenten nicht bestimmen, da innerhalb des Probenkörpers kein Rißstopp mehr stattfindet.

Bei LN<sub>2</sub>-Experimenten mit einer sehr kleinen Rißöffnungsgeschwindigkeit breitet sich ein Riß in **PC** stabil aus. Dies ist eine Umkehrung der Tendenz zu instabiler Rißausbreitung, die ansonsten in LN<sub>2</sub>-Atmosphäre festzustellen war. Möglicherweise wird bei sehr langsamer Deformation die Craze-Zone vor der Rißspitze genauso schnell gebildet, wie ein zunächst langsam startender Riß den Craze am anderen Ende zerreißt. In **PMMA** wurde bei 77K kein stabiler Rißfortschritt registriert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit vertieften das Verständnis des Bruchverhaltens von Polymeren bei tiefen Temperaturen. Obwohl einige Beobachtungen früherer Untersuchungen (z.B. [1], [41]) mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit besser verstanden werden, bleiben noch verschiedene Fragen offen, zu deren Klärung es weiterführender Experimente bedarf.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] T. Saatkamp, "Bruchverhalten von Polymeren bei kryogenen Temperaturen", Dissertation, Universität Karlsruhe (1991)
- [2] N. Brown, "A Theory for Environmental Craze Yielding of Polymers at Low Temperatures", *J. of Polym. Sci.*, Vol. 11 (1973), pp. 2099 - 2111
- [3] W. Döll, "An Experimental Study of the Heat Generated in the Plastic Zone Region of a Running Crack in Different Polymeric Materials", *Eng. Fract. Mech.*, Vol. 5 (1973), pp. 259 - 68
- [4] B. Kneifel, "Fracture Properties of Epoxy Resins at Low Temperatures" in "Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperatures", ed. A. F. Clark, R. P. Reed and G. Hartwig, Plenum Press, New York, London (1979), pp. 123 - 9
- [5] A. Chudnovsky, A. Kim, C. P. Bosnyak, "An energy analysis of crack initiation and arrest in epoxy", *Int. J. of Fracture*, 55 (1992), pp. 209 - 22
- [6] A. J. Kinloch, R. J. Young, "Fracture Behavior of Polymers", Appl. Science Publishers Barking, Essex, England (1983)
- [7] A. A. Griffith, "The Phenomena of Rupture and Flow in Solids", *Philosophical Transactions, Series A*, Vol. 221 (1920), pp. 163 - 98
- [8] C. E. Inglis, "Stresses in a Plate Due to the Presence of Cracks and Sharp Corners", *Transactions of the Institute of Naval Architects*, Vol. 55 (1913), pp. 219 - 41
- [9] G. R. Irwin, "Analysis of Stresses and Strains near the End of a Crack Traversing a Plate", *J. of Appl. Mech.*, Vol. 24 (1957), pp. 361 - 4
- [10] G. R. Irwin, "Onset of Fast Crack Propagation in High Strength Steel and Aluminium Alloys" *Sagamore Research Conference Proceedings*, Vol. 2 (1956), pp. 289 - 305
- [11] T. L. Anderson, "Fracture Mechanics", CRC Press, Boca Raton, Florida (1995)
- [12] D. S. Dugdale, "Yielding in steel sheets containing slits", *J. of the Mech. and Phys. of Solids*, Vol. 8 (1960), pp. 100 - 4
- [13] G. I. Barenblatt, "The Mathematical Theory of Equilibrium Cracks in Brittle Fracture", *Adv. in Appl. Mech.*, Vol. VII, Academic Press (1962), pp. 55 - 129
- [14] W. Döll, L. Könczöl, "Micromechanics of Fracture under Static and Fatigue Loading: Optical Interferometry of Crack Tip Craze Zones", in "Advances in Polymer Science 91/92, *Crazing in Polymers Vol. 2*", ed. H. H. Kausch, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1990), pp. 137 - 214
- [15] E. Passaglia, "Crazes and Fracture in Polymers", *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 48, No. 11 (1987), pp. 1075 - 1100

- [16] J. N. Goodier, F. A. Field, "Plastic Energy Dissipation in Crack Propagation" in "Fracture of Solids", Wiley, New York (1963), pp. 103 - 18
- [17] J. R. Rice, in "Fracture - an Advanced Treatise", Academic Press, New York (1963) p. 191
- [18] W. Döll, L. Könczöl, M. Schinker, "Craze Formation and Cryogenic Toughness", in "Nonmetallic Materials and Composites at Low Temperatures 3" ed. G. Hartwig, D. Evans, Plenum Press, New York (1986), pp. 43 - 57
- [19] F. Ramsteiner, "Mechanische Eigenschaften von Kunststoffen" in "Vorlesungsskripte des 22. IFF-Ferienkurses der KFA Jülich" (1991)
- [20] G. Hartwig, "Polymer Properties at Room and Cryogenic Temperatures", Plenum Press, New York (1994)
- [21] G. Hartwig, G. Schwarz, "Correlation of dielectric and mechanical damping at low temperatures", Adv. Cryog. Eng. Mat., Vol. 30 (1984), pp. 61 - 70
- [22] H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", Oxford University Press, 2nd ed. (1959)
- [23] Gerthsen, Kneser, Vogel, "Physik", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1986)
- [24] K. Pöhlmann, "Verformungsverhalten von polymeren Werkstoffen bei tiefen Temperaturen in Abhängigkeit von der Deformationsgeschwindigkeit", Dissertation, Universität Karlsruhe (1985)
- [25] A. Engelter, F. H. Müller, "Thermische Effekte bei mechanischer Deformation, insbesondere von Hochpolymeren", Kolloid-Zeitschrift, Band 157, Heft 2 (1958), pp. 89 - 111
- [26] Dr. A. Nyilas, Forschungszentrum Karlsruhe, ITP, private Mitteilung
- [27] J. Nakayama, "Direct Measurement of Fracture Energies of Brittle Heterogeneous Materials", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 48 (1965), S. 583 - 7
- [28] D. Munz, R.T. Bubsey, J. E. Srawley, "Compliance and stress intensity coefficients for short bar specimens with chevron notches", Int. J. of Fract., 16 (1980), pp. 359 - 74
- [29] M. Sakai, J. Yoshimura, Y. Goto, M. Inagaki, "R-Curve Behavior of a Polycrystalline Graphite: Microcracking and Grain Bridging in the Wake Region", J. Am. Ceram. Soc., 71, 8 (1988), pp. 609 - 16
- [30] M. Sakai, M. Inagaki, "Dimensionless Load-Displacement Relation and its Application to Crack Propagation Problems", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 72, 3, (1989), pp. 388 - 94
- [31] Ref. [6], p. 245
- [32] Ref. [20], p. 126

- [33] K. H. Schwalbe, "Bruchmechanik metallischer Werkstoffe", Hanser-Verlag, München, Wien (1980)
- [34] G. Jacoby, C. Kramer, "Vorgänge vor und bis zum Bruch bei statischer und dynamischer Beanspruchung von Polycarbonat", *Rheologica Acta*, Band 7 (1968), pp. 23 - 51
- [35] W. Döll, "Fractography and Failure Mechanisms of Amorphous Thermoplastics" in "Fractography and Failure Mechanisms of Polymers and Composites", ed. A. C. Roulin-Moloney, Elsevier Appl. Science, London, New York (1989)
- [36] J. D. Hull, T. W. Owen, "Interpretation of Fracture Surface Features in Polycarbonate", *J. of Polym. Sci.*, Vol. 11 (1973), pp. 2039 - 55
- [37] J. P. Berry, "Fracture Processes in Polymeric Materials, III. Topography of Fracture Surfaces of Poly (methyl Methacrylate)", *J. Appl. Phys.*, Vol. 33, No. 5 (1962), pp. 1741 - 44
- [38] J. Murray, D. Hull, *Polymer*, Vol. 10 (1969), p. 451
- [39] J. Murray, D. Hull, *J. Polym. Sci.*, A-2, Vol. 8 (1970), p. 583
- [40] R. Ravetti, W. W. Gerberich, T. E. Hutchinson, "Toughness, fracture markings, and losses in bisphenol-A polycarbonate at high strain-rate", *J. of Mat. Sci.*, Vol. 10 (1975) pp. 1441 - 8
- [41] T. Saatkamp, G. Hartwig, "Fracture energy of polymers at low temperatures", *Cryogenics*, Vol. 31, No. 4 (1991), pp. 234 - 7