

Bewertung der Ergebnisse von Beständigkeits- und Alterungsprüfungen an O-Ringen bzw. O-Ring Werkstoffen unter anwendungstechnischen Gesichtspunkten

Dipl.-Ing. Bernhard Richter O-Ring Prüflabor Richter

Einführung

Die Frage nach der ausreichenden Beständigkeit stellt sich O-Ring Anwendern immer wieder neu, sei es im Rahmen der Qualifikation einer neuen Rezeptur bzw. eines neuen Lieferanten, einer neuen Anwendung mit anderen Temperaturanforderungen mit neuen, anders additivierten Ölen oder mit anderen neuen Betriebsflüssigkeiten wie zum Beispiel Kraftstoffe oder Kühlmittel. Gleichzeitig werden die Entwicklungszeiten für neue Produkte ständig verkürzt, was eine ausführliche Testphase nicht erlaubt. Auch zählt sich der typische Anwender nicht zu den Elastomerspezialisten, sodass er sich natürlich besonders einfache Entscheidungskriterien wünscht. Der Vortrag wendet sich daher speziell an diese Gruppe von Anwendern, die sich schon jetzt mit der Vielfalt von Beständigkeitskriterien schwer tun. Der Vortrag stellt zuerst die klassische Methode der Auswertung von Beständigkeits-test vor und erläutert die unterschiedlichen Zielvorgaben dieser Prüfungen, darüber hinaus werden einfache Vorgehensweisen zur Qualifikation von O-Ringen für unterschiedliche Medien oder Temperaturbereiche vorgestellt.

Was bedeutet denn „beständig“

So banal die Frage klingt, so schwierig ist sie allgemeingültig für alle O-Ring Anwendungen zu beantworten, hier 3 Ansätze dazu:

1. *Aus anwendungstechnischer Sicht* - der O-Ring muss über ein vorgegebenes Zeit / Temperaturkollektiv hinweg die Einwirkung aller umgebenden Medien überstehen, ohne dass er eine Leckage verursacht.
2. *Werkstofftechnischer Idealfall*- die Umgebungsmedien dürfen die Lebensdauer des O-Rings gegenüber der Lebensdauer in Luft nicht signifikant verkürzen, siehe Bild 1/R1/: Die Getriebeöle 2 und 3 erzeugen am Dichtungswerkstoff nach Einlagerung erheblich höhere Änderungen der Eigenschaften als in Luft, während die Getriebeöle 1,4 und 5 keine erheblich höhere Änderungen erzeugen.
3. *Spezifikationstechnisch*- wird ein vorgegebenes Grenzkriterium erreicht, gilt der Werkstoff gegen das betreffende Medium als beständig. Das ist die gängige Praxis, deshalb gibt es hierzu auch zahllose technische Spezifikationen. Im praktischen Alltag stellen sich dabei häufig die 2 Fragen- ist die Spezifikation zu schwach oder zu scharf ? – und- wie gehe ich mit Abweichungen um.

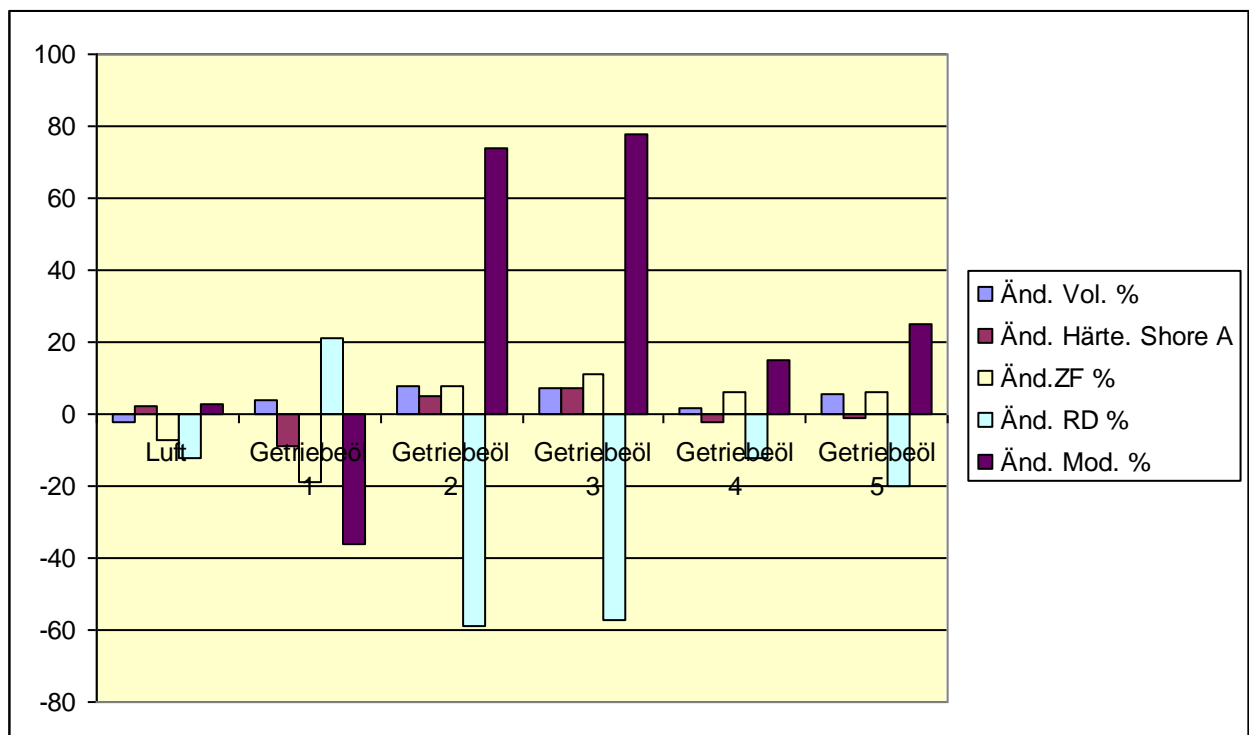


Bild 1- Eigenschaftsänderungen von 5 verschiedenen Getriebeölen an einem ACM70-Werkstoff nach 168h/150°C im Vergleich zu einer Luftalterung

Pict.1-Change of properties of an ACM70 compound with 5 different gear-oils after 168h/150°C in comparison with an accelerated ageing in air.

Fazit - wenn wir über das Thema Beständigkeiten reden, ist die Gefahr für Missverständnisse groß. Letztlich sollten alle Beständigkeitsprüfungen dem Zweck dienen, den oben genannten Punkt 1 abzusichern, und das mit großer Effektivität, das heißt mit möglichst geringem zeitlichen und prüftechnischem Aufwand und mit einer hohen Aussagesicherheit.

Die klassischen Beständigkeitsnachweise

Die Aufgabe für den Werkstoffspezialisten besteht nun darin, eine Prüfung zu definieren, welche die Anforderungen der Anwendung einfach abbildet. Hierzu bieten die klassischen Einlagerungstests verschiedene Möglichkeiten /I1/V1/. Grundlage für die Verträglichkeitsuntersuchungen sind in der Regel Einlagerungstests nach ISO 1817 oder VDA 675 301, die Prüfbedingungen und Grenzkriterien richten sich nach den jeweiligen Zielvorgaben, die wie folgt aussehen können:

1. **Einfache Quelltests** - sie dienen nur zur Ermittlung des Quell-/Extraktionsverhaltens. Ziel des Tests ist lediglich die Erkenntnis, ob sich die untersuchte Paarung Werkstoff/Öl prinzipiell für den Einsatz eignet - oder ob sich an dem Verhalten gegenüber anderen Werkstoff-/Ölchargen etwas geändert hat. Für diesen Zweck reichen Tests über 72 oder 168 Stunden bei 100°C aus, betrachtet wird lediglich die Volumen- und Härteänderung. Für O-Ringe gelten für statische Anwendungen bis zu 25% als unkritisch, für dynamische ca. 10%. Eine Volumenabnahme sollte möglichst immer vermieden werden, in keinem Fall sollte sie über 10% hinausgehen.
2. **Kurzzeit-Orientierungstests**- diese gehen über 72 bis 168 Stunden bei der oberen Dauertemperaturgrenze des Dichtungswerkstoffes (mind. 100°C) oder der max. Dauereinsatzgrenze des Öles (meistens max. 150°C) und schließen die Änderungen der Zugfestigkeit, der Reißdehnung und des 100%-Moduls mit ein. Diese Prüfungen lassen bereits in vielen Fällen chemische Unverträglichkeiten (falls vorhanden) erkennen, in dem die Änderungen erheblich höher sind als in einer entsprechenden Prüfung in Luft. Daher werden diese Prüfungen gerne als Nachweis für eine definierte Beständigkeit in Rahmen von Spezifikationen angewendet, auch sind diese gut als vergleichende Prüfung von verschiedenen Öl- oder Werkstoffrezepturen geeignet. Als typische Grenzkriterien für die relative Änderung der Reißdehnung, was als empfindlichste Indi-

kator für einen chemischen Angriff gilt, werden in der Regel Änderungen von 25-30% festgelegt.

3. **Langzeit-Beständigkeitsnachweise**- diese gehen mindestens über 500, meistens aber über 1000 Stunden und werden bei der oberen Dauertemperaturgrenze des Dichtungswerkstoffes (mind. 100°C) oder der max. Dauereinsatzgrenze des Öles (meistens max. 150°C) durchgeführt. Sind nach diesen langen Einlagerungszeiten keine Veränderungen insbesondere in der Zugfestigkeit, der Reißdehnung und des Moduls erkennbar, die höher sind als die bei einer entsprechenden Einlagerung in Luft, geht man von einer ausreichenden Medienbeständigkeit aus. Diese Art der Beständigkeitsnachweise finden sich häufig in Spezifikationen in der Automobilindustrie. Zulässige relative Änderungen in der Reißdehnung liegen hier bei bis zu 50%.
4. **Lebensdauer-Verträglichkeitsnachweise** - Will man die chemische Beständigkeit einer Dichtung über ihre gesamte Laufzeit versuchstechnisch absichern, so muss man zunächst für das über die gesamte Betriebszeit anzunehmende Temperaturkollektiv eine Ersatztemperatur ermitteln, welche an der oberen zulässigen Dauertemperatur des Dichtungswerkstoffes bzw. des Öles liegen sollte, um die Versuchszeiten auf ein Mindestmaß zu reduzieren. Da man für chemische Einwirkungen für den Zusammenhang zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit die Arrhenius-Gleichung zu Grunde legen kann, heißt das, dass die höheren Temperaturen wesentlich stärker gewichtet werden müssen als die niedrigen, in der Regel geht man davon aus, dass bei einer Temperaturerhöhung von 10-15 °C sich die Geschwindigkeit für chemische Reaktionen verdoppelt, was sich auch für viele Alterungsprozesse bei elastomeren Werkstoffen bestätigt hat. Somit kann man beispielsweise eine isotherme Beanspruchung von 6000h bei 80°C einer Temperaturbeanspruchung von 3000h/90°C oder 1500h/100°C oder 750h/110°C in etwa gleichsetzen. Dieser angenommene Zusammenhang bezieht sich aber ausschließlich auf eine betrachtete chemische Reaktion zwischen dem Öl und dem Dichtungswerkstoff, in dem Moment, wo sich das Öl chemisch infolge thermischer Alterung verändert, gelten diese Annahmen nicht mehr. Als Grenzkriterien werden hier relative Änderungen der Reißdehnung bis max. 60-70% noch als zulässig eingestuft, solange der Absolutwert der Reißdehnung nicht unter 50% rutscht.

Unterschiede zwischen Einlagerungstests und Anwendungsbedingungen

Aus obigen Betrachtungen zeigt sich schon, dass der Begriff der Beständigkeit auf viele Arten in Form von Werkstofftests definiert werden kann und teilweise relativ lange Prüfzeiten dazu erforderlich sind. Aber auch trotz langer Prüfzeiten sind diese Tests nicht immer dazu geeignet, das Verhalten von O-Ringen in diesen Medien ausreichend abschätzen zu können. Das liegt letztlich daran, dass diese Prüfbedingungen die Anwendung unzureichend abbilden, was beispielsweise den Spannungszustand und die Geometrie betrifft, aber auch den Vulkanisationsgrad der Proben. Jeder Einfluss allein schon kann aber den entscheidenden Unterschied zur Anwendung darstellen, schließt man jetzt auch noch die Alterungs- bzw. Druckverformungsrestprüfungen in Luft mit ein, **siehe Bild 2**.

	Beständigkeitsprüfung (z.B. ISO 1817) bzw. beschleunigte Alterung (ISO 188) und Druckverformungsrest (DIN ISO 815)	Anwendungsbedingung typischer O-Ring Einsatz
Temperatur	konstant	zyklisch/intermittierend
Benetzung mit Prüfmedium/Luft	allseitig	partiell
Spannungszustand	spannungsfrei	3-axialer Spannungszustand - Einflussgrößen -Verformungsgrad / Schnurstärke -Temperatur -Zeit -Quellrate
Geometrie	Verhältnis Probenoberfläche/Probenvolumen S2/Stab: 1,5(1/mm) Knopf 13x6: 0,47 (1/mm)	Verhältnis Probenoberfläche/Probenvolumen d2= 1,0: 4,0 (1/mm) d2= 6,99: 0,57 (1/mm)
Vulkanisationsgrad der Proben	optimal (z.B. 20 Min./177°C + 4h/160°C getempert)	variabel,(z.B. 3 Min. 180°C + 4h/160°C getempert)

Bild 2 – Vergleich der Testbedingungen von Verträglichkeits- und Alterungstests mit Anwendungsbedingungen von O-Ringen.

Pict. 2- comparison of test conditions from compatibility- and ageing-tests with real application conditions of o-rings.

Die Abweichungen bezüglich konstanter und intermittierender bzw. zyklischer Temperatur wird sich als Zeitraffereffekt bemerkbar machen, was ja wünschenswert ist, ebenso die in der Prüfung allseitige Benetzung der Probekörper mit Prüfmedium bzw.

Luft. Die unterschiedlichen geometrischen Verhältnisse wird sich bei Einlagerungsversuchen mit Schulterstäben ab einer Schnurstärke von ca. 2,62 mm (=genormte Schnurstärke) ebenso als Zeitraffereffekt bemerkbar machen, darunter (1,78 mm) wird sich das aber umkehren. Ein sehr starker zeitverzögernder Einfluss ist jedoch bei Druckverformungsrestmessungen an Testknöpfen 13x6 mm im Vergleich zu O-Ringen gegeben. Erst eine 6,99 mm Schnurstärke ist letztlich vergleichbar mit einem 13x6 mm Knopf- jede dünnere Schnurstärke hat also ein größeres Verhältnis von freier Oberfläche zum Volumen bzw. zur Masse als der Normprobekörper 13x6 mm. Dies hat bereits bei der Dauertemperatur eines Gummiwerkstoffes (1000h/Kriterium) einen erheblichen Einfluss auf das Ergebnis und verschärft sich bei höheren Temperaturen, was hier jedoch nur am Rande behandelt werden soll /R2/. Worauf hier aber besonders hingewiesen werden soll ist der Unterschied bezüglich des Spannungszustandes der Proben, der bei O-Ringen erheblich anders ist als bei den Einlagerungstests, ebenso wie der Vulkanisationsgrad der Proben.

Beispiele für Beständigkeitstests an O-Ringen

Will man also der oben - unter anwendungstechnischer Sicht aufgestellten - Beständigkeits-Definition gerecht werden, sollten Beständigkeitsnachweise möglichst an Original-Abmessungen, unter Serienbedingungen vulkanisiert und unter anwendungsnahen Bedingungen verformten (25% Verpressung) O-Ringen durchgeführt werden. Wie das praktisch aussehen kann, wird an einigen Beispielen gezeigt, die jeweils mit vertretbarem Aufwand zu einem klaren Entscheidungskriterium geführt haben, was bei den spannungsfreien Einlagerungstests nicht eindeutig möglich war.

Beispiel 1: Für die Anwendung in einem Dampferzeuger werden von 2 Lieferanten zwei unterschiedliche Lösungen vorgeschlagen, ein Lieferant empfiehlt einen EPDM-Werkstoff, der zweite einen FKM-Werkstoff und verweist auf gute Ergebnisse aus Einlagerungsversuchen. Daraufhin wurden bei uns im Prüflabor Vergleichstests durchgeführt, **siehe Bild 3.**

Probekörper: O-Ringe mit $d_2=2,0$ mm	EPDM 70 (perox.)	FKM 70
Wasser 336h/150°C (ISO 1817)		
Vol.-Änderung, %	7,9	10,6
Härteänderung, IRHD	-6	9
Zugfestigkeitsänderung, %	-42	-28
Reißdehnungsänderung, %	-20	+10
Druckverformungsrest 336h/150°C		
in Luft, DIN ISO 815, %	62,8	14,7
in Wasser, DIN ISO 815, %	24,0	94,4

*Bild 3- Vergleich der Ergebnisse von Einlagerungstests in Wasser und von Druckverformungsrestmessungen in Luft und Wasser.
Pict.3-comparison of results from immersion tests in water and compression set tests in air and water.*

Ergebnis der Untersuchung: Der FKM-O-Ring zeigt bei erhöhten Temperaturen keine gute Beständigkeit in Wasser, siehe hoher Druckverformungsrestwert. An den spannungsfreien Einlagerungsversuchen hat sich das nicht angedeutet.

Beispiel 2: Aufgrund auffällig hoher Verformungsgrade von O-Ringen aus Feldrückläufern, die in einer Otto-Kraftstoffanwendung eingesetzt waren, soll der Werkstoff bzw. der O-Ring Lieferant gewechselt werden. Die Tests sollen die Effektivität dieser Maßnahme belegen, was hier am Beispiel eines von mehreren getesteten Kraftstoffgemischen (FAM B-DIN 51604) aufgezeigt werden soll, siehe **Bild 4**

Die Auswertung des spannungsfreien Einlagerungsversuches weist zwar auf deutlich unterschiedliche Quellraten hin, lässt aber keinen chemischen Angriff erkennen (siehe Werte nach Rücktrocknung), die Zunahme der Festigkeit beim alten O-Ring erklärt sich vermutlich mit einer Nachvulkanisation (der Druckverformungsrestwert in Luft zeigt an, dass die O-Ringe nicht optimal vulkanisiert sind). Die Tests erklären zum einen die gefundenen hohen bleibende Verformungen der O-Ringe aus Feldrückläufern, zum anderen belegen sie auch das deutlich bessere Verhalten der neuen O-Ringe. Und das nach einer Prüfzeit von einer Woche.

O-Ringe mit $d_2=1,78$ mm	FKM neu	FKM alt
FAM B 168h/130°C		
Vol.-Änderung, %	22,8	37,7
Härteänderung, IRHD	-15	-22
Zugfestigkeitsänderung, %	-53	-45
Reißdehnungsänderung, %	-16	-7
anschl. Rücktrocknung 22h/125°C		
Vol.-Änderung, %	0	-1,3
Härteänderung, IRHD	-1	-1
Zugfestigkeitsänderung, %	-9	33
Reißdehnungsänderung, %	5	7
Druckverformungsrest 168h/130°C		
in Luft, DIN ISO 815, %	9	19
in FAM B, DIN ISO 815, %	14	72

Bild 4- Vergleich der Ergebnisse von Einlagerungstests in Prüfkraftstoff FAM B und Druckverformungsrestmessungen in FAM B und Luft

Pict.4-comparison of results of immersion tests in test-fuel FAM B and compression set-tests in FAM B and air.

Ein drittes Beispiel: Zur gleichen Thematik, nämlich FKM-O-Ringe in Kraftstoffen, wurde ein Nachweis gefordert, dass diese auch unter Kraftstoffeinsatz für höhere Temperaturen (160°C) geeignet sind. Auch hier wurde als Nachweis eine Druckverformungsrestprüfung in Prüfkraftstoff FAM B durchgeführt, der Beständigkeitsnachweis wurde hier, wie für FKM-O-Ringe durchaus üblich, im Rahmen einer Einlagerung in FAM B bei Raumtemperatur durchgeführt. Parallel wurde mittels Druckverformungsrestmessungen bei 180°C ein Nachweis über die ausreichende Langzeitbeständigkeit des O-Rings gegenüber Wärmeeinwirkung durchgeführt, siehe **Bild 5**.

O-Ringe mit $d_2=2,0$ mm	FKM 70
FAM B 168h/23°C	
Vol.-Änderung, %	29,8
Härteänderung, IRHD	-11
Zugfestigkeitsänderung, %	-54
Reißdehnungsänderung, %	-30
anschl. Rücktrocknung 22h/85°C	
Vol.-Änderung, %	1,6
Härteänderung, IRHD	-1
Zugfestigkeitsänderung, %	-9
Reißdehnungsänderung, %	2
Druckverformungsrest DIN ISO 815	
in Luft, 1008h/180°C, %	49
in FAM B, 504h/160°C, %	> 100

Bild 5: Langzeit-Druckverformungsrestverhalten eines FKM O-Ringes in Prüfkraftstoff FAM B und in Luft

Pict.5: long –term compressionset-behavior of a FKM O-Ring on Test-Fuel FAM B and in air.

Die Ergebnisse zeigen auf, dass der geprüfte FKM-O-Ring nicht für den Einsatz in methanolhaltigem Ottokraftstoff bis 160°C geeignet ist, sofern der O-Ring tatsächlich auch bei 160°C beidseitig im Prüfkraftstoff liegt, was in einer typischen O-Ring Anwendung ja so nicht der Fall ist. Damit erzeugt man also einen Zeitraffereffekt, was ja prinzipiell erwünscht ist, nur eben bei der Bewertung für die Anwendung berücksichtigt werden muss.

Das 4.Beispiel befasst sich jetzt nochmals mit wässrigen Medien, speziell mit einem 1:1 Gemisch aus Wasser und Glysantin G48, was für ein typisches Kühlwassergemisch stehen soll, wie es in Kraftfahrzeugen eingesetzt wird. Zur Abdichtung von Zylinderlaufbuchsen gegenüber Kühlwasser und Motoröl werden dort FKM O-Ringe eingesetzt, im Idealfall heißwasserstabilisierte Rezepturen, da FKM-Standardrezepturen bei dieser Anwendung nicht die von Anwendern gewünschte Standzeit schaffen und somit die Gefahr besteht, dass die Laufzeit eines Dieselmotors durch ungeeignete FKM-O-Ringe begrenzt wird. Entsprechende Erstausrüster Spezifikationen sehen daher für diese anspruchsvolle Anwendungen Langzeitqualifikationen über mind. 1000h vor, und das in der Regel an Normprobekörper. Für uns

als Prüflabor wird jedoch immer wieder die Anfrage nach einer Eignungsprüfung von O-Ringen für diese Anwendung herangetragen. Daher haben wir auch in diesem Fall den Weg beschrrieben, Druckverformungsrestprüfungen im Kühlwasser bei erhöhten Temperaturen (150°C) durchzuführen, siehe **Bild 6**

Prüfungen an FKM O-Ringen, Schnurstärke 3,7 mm					
	FKM 1	FKM 2	FKM 3	FKM 4	FKM 5
Farbe	grün	Schwarz	schwarz	grün	Schwarz
DVR 24h/200°C in Luft, %	29	20	25	20	25
DVR 168h/200°C in Luft, %	67	48	59	50	59
DVR 168h/150°C in KW, %	99	77	37	88	38
Änderung Härte nach 168h/150°C in KW *, Shore A	+17	+5	-7	+8	-7
DVR=Druckverformungsrest, KW = Kühlwasser Wasser/Glysantin G48 1:1 *Messung an den O-Ring Abschnitten aus der DVR-Prüfung in KW und anschließender Konditionierung 2h/150°C					

Bild 6-Vergleichsmessungen an FKM O-Ringen für nasse Zylinderlaufbuchsen

Pict.6-comparison of different FKM O-rings for wet cylinder liners

Die Ergebnisse lassen also bereits mit einer Woche eine klare Unterscheidung zu, die O-Ringe 3 und 5 schneiden dabei mit Abstand am besten ab.

Zusammenfassung

Der Vortrag beschreibt die Methodik bzw. die Auswertung von Beständigkeitsprüfungen wie sie allgemein in der Elastomertechnik üblich ist und wie sie sich auch vielfach bewährt hat, insbesondere bei der Ölverträglichkeitsüberprüfung. Darüber hinaus wird aufgezeigt, dass diese die Anwendungsbedingungen von O-Ringen nicht ausreichend abbilden. Die Druckverformungsrestprüfung unter Medieneinfluss an O-Ringen, welche unter Serienbedingungen hergestellt wurden, wird hier als effektive Methode vorgestellt. An vier Beispielen wird gezeigt, wie damit schon nach vergleichsweise kurzer Prüfzeit entscheidende Hinweise für die O-Ring Auswahl bzw. bezüglich der Vergleichbarkeit verschiedener Rezepturen gewonnen werden können.

Literaturquerverweise

- /D1/ DIN ISO 815 200-3, Bestimmung des Druckverformungsrestes bei Umgebungs-, erhöhten oder niedrigen Temperaturen
- /I1/ ISO 1817 2005-10 Rubber, vulcanized, Determination of the effects of liquids
- /I2/ ISO 188 2007-06 Rubber, vulcanized or thermoplastic- Accelerated ageing and heat resistance tests
- /R1/ B. Richter, Bewertung von Beständigkeitstests von Elastomeren Werkstoffen mit Getriebe- und Motorölen bezüglich des Funktionsverhalten von Radialwellendichtringen, Vortrag zum VII.Hamburger Dichtungstechnischem Kolloquium 24./25.9.2009
- /R2/ B.Richter, Lebensdauer von O-Ringen, o+p Ölhydraulik und Pneumatik 42 1998 Nr. 5,
- /V1/ VDA 675301 1992, Elastomere -Bauteile in Kraftfahrzeugen, Prüfverfahren zur Beständigkeitsprüfung, Einwirkung von Prüfölen