

Dichtungsversagen bei tiefen Temperaturen

DIPL.-ING. BERNHARD RICHTER, DIPL.-ING. (FH) ULRICH BLOBNER

1. EINORDNUNG UND HÄUFIGKEIT DES SCHADENS-BILDES

Dichtungsausfälle in der Kälte, das heißt bei Temperaturen oberhalb der unteren Auslegungstemperatur, stellen für bestimmte Anwender ein häufiges Problem bzw. eine permanente Herausforderung dar. Diese Art von Ausfällen kann immense Kosten bei der Fehlerbehebung auslösen. Auch wenn dabei praktisch fast nie eine Dichtung zu Schaden kommt, gehört diese Thematik zum Themenbereich „Ausfallursachen von Dichtungen und deren Prävention“. Dieser Schadensmechanismus schlägt sich zwar nicht direkt in der Statistik der Schadensanalyse nieder, ist aber bezüglich Häufigkeit und Fehlerkosten von sehr hoher praktischer Relevanz in der anwendungstechnischen Beratung.

2. FACHLICHES HINTERGRUNDWISSEN ZUM SCHADENS-BILD

Für Anwender von Elastomeren ist das rezepturspezifische Wissen über das Werkstoffverhalten seiner Dichtungen in den Temperaturrandbereichen von großer Bedeutung. Im oberen Temperaturbereich geht es v. a. um Alterung, chemische Prozesse und irreversible Veränderungen in der Polymerstruktur. Im Tieftemperaturbereich treten physikalische, reversible Prozesse in den Fokus.

Die Reversibilität stellt für den Schadensanalytiker ein Problem dar, da er nicht wie meist üblich bleibende Schäden begutachten kann, sondern den Schaden theoretisch nachvollziehen muss. Dem Analytiker bleibt lediglich die praktische Möglichkeit durch Laborversuche Aussagen über das Kälteverhalten des ausgefallenen Werkstoffes zu bekommen oder den Schadensfall nachzustellen.

2.1 Häufige Probleme bei der Auslegung von Dichtungen in Tieftemperaturanwendungen

Die Dichtungsauslegung im Tieftemperaturbereich erfordert viel Erfahrung und Elastomerefachwissen. Die folgende Auflistung benennt die häufigsten Problembereiche:

- Jedes Elastomer friert bei einer bestimmten Temperatur ein und verliert sein Rückstellverhalten. Besonders schwierig

wird die Auswahl von Dichtungswerkstoffen unterhalb einer Anwendungstemperatur von -30 °C .

- Innerhalb fast jeder Elastomerfamilie wie z. B. NBR, EPDM oder FKM, gibt es sehr große Rezepturunterschiede bezüglich des Einfrierverhaltens.
- Informationen zur Tieftemperaturgrenze auf Werkstoffdatenblättern sind ohne Angabe von genormten Kälteprüfverfahren nicht aussagefähig und belastbar.
- Die unterschiedlichen Arten der Beanspruchungen bei tiefen Temperaturen bezüglich Druck- und Spaltänderungen können bei derselben Dichtung Unterschiede in der Leckage-Temperatur von bis zu 20 Kelvin erklären.
- Teilweise wird nicht klar genug zwischen Auftraggeber und Lieferant kommuniziert, ob sich die genannten unteren Temperaturgrenzen nur auf Lagerung oder eine Dichtheitsfunktion beziehen.
- Die Bedeutung des Einbauraumes von Dichtungen wird in der Regel unterschätzt. Oberflächenbeschaffenheit der Dichtflächen, Durchmesser und der Verformungsgrad der Dichtung können einen großen Einfluss ausüben.
- Die Alterung der Dichtung durch die Betriebsbedingungen kann zu einer Verschlechterung der unteren Temperatureinsatzgrenze führen, ebenso wie ein Schwund durch die Extraktion von Weichmachern.
- Die Möglichkeiten einer FEA-Simulation zur Klärung des Dichtungsverhaltens in der Kälte werden praktisch kaum genutzt.
- Und schließlich sind die meisten kälteflexibleren Mischungen (deutlich) teurer als Standardmischungen. Diese Vielfalt an Einflussmöglichkeiten – die einigen Dichtungsanwendern gar nicht bewusst ist – macht schnell klar, dass es leicht zu Problemen mit der Dichtheit in der Kälte kommen kann.

2.2 Besonderheiten beim Kälteverhalten von Polymeren (Glasübergang, Kristallisation)

Kühlt man Elastomere stetig ab, kann man feststellen, dass das Material von einem elastischen erst in einen zähen,

Tabelle 1: DSC-Glasübergangstemperaturen unterschiedlicher Polymerfamilien, ermittelt im O-Ring Prüflabor: Innerhalb derselben Polymerfamilie kann die Glasübergangstemperatur je nach Rezeptur-aufbau sehr unterschiedlich sein, bei NBR beträgt die Spannweite sogar mehr als 50 Kelvin.

Basispolymer	Anzahl gemessener Proben	Maximal an einer Probe gemessener Wert [°C]	Minimal an einer Probe gemessener Wert [°C]	Spannweite („range“) [Kelvin]
NBR	34	-19	-73	54
EPDM	54	-45	-64	19
AEM	22	-32	-44	12
HNBR	45	-13	-46	33
FKM	35	-5	-46	41
FVMQ	20	-65	-68	3

lederartigen und schließlich in einen glasartigen Zustand wechselt. Die Lage und Breite dieses Übergangsbereiches ist für jede Elastomermischung individuell verschieden. Durchläuft ein Werkstoff diesen Übergangsbereich spricht man von einem „Einfrieren“ des Materials. Der Übergang eines Werkstoffes von der Gummielastizität bzw. der Entropieelastizität in den Glaszustand bzw. in die Energieelastizität wird häufig mit der sogenannten Glasübergangstemperatur T_g beschrieben. Da sich diese Temperatur noch im Übergangsbereich zum eigentlichen Glaszustand befindet, ist dies häufig eine Grenztemperatur, bei der eine Dichtung gerade noch funktioniert. Diese Grenztemperatur wird am besten mit der DSC-Prüfung (siehe Kap. 5.1) ermittelt, die auf einem kalorimetrischen Messprinzip beruht und damit den thermodynamischen Zustand der Moleküle beschreiben kann. **Tabelle 1** zeigt, wo diese Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit des Rezepturaufbaus und der Polymerfamilie liegen kann. Dies erklärt anschaulich, warum sich Anwender oft mit der richtigen Werkstoff- bzw. Rezepturauswahl schwertun.

Bei manchen Elastomeren kann zusätzlich der Effekt einer Kältekristallisation auftreten, der zu einer weiteren Versteifung des Materials führt. Die Kältekristallisation ist ebenso ein reversibler Vorgang, der durch Wärme wieder rückgängig gemacht werden kann.

Praxisrelevant für Dichtungsanwender ist die Kältekristallisation bei bestimmten EPDM- und HNBR-Rezepturen. So können ein hoher Ethylengehalt (z. B. 70 %) bzw. lange Ethylensequenzen in der Polymerkette bei EPDM-Polymeren kristalline Sequenzen bilden, die zwischen 0 °C und 80 °C aufschmelzen und damit erst oberhalb dieses Temperaturbereiches ihre negative Auswirkung auf das Rückstellverhalten verlieren [1]. Vergleichbare Effekte gibt es auch beim HNBR [2].

Die Versteifung durch Kältekristallisation setzt also bei höheren Temperaturen ein als die Versprödung durch den Glasübergang. Kristallisationsvorgänge sind außerdem nicht so schlagartig wie der Glasübergang, sondern benötigen längere Zeiträume.

2.3 Verschiedene Beanspruchungsarten von Dichtungen bei tiefen Temperaturen

Zur Ermittlung realistischer Tieftemperaturgrenzen muss zunächst definiert werden, wie die Beanspruchung der Dichtung in der Kälte tatsächlich aussieht. Hierzu kann man nach drei verschiedenen Belastungsgruppen unterscheiden.

Statisches, druckloses Dichtsystem (ohne Druck- und Spaltänderung)

Diese Beanspruchung stellt für statische Abdichtungen die häufigste Art dar. Sie ist im Wesentlichen drucklos, entsprechende Dichtheitsprüfungen finden in der Regel bei ca. 1 bar Innendruck statt, und es treten keine Spaltänderungen auf. Die Dichtwirkung ist ausreichend, solange noch Kontakt zwischen Dichtung und Gegenfläche besteht. Die Kontaktkräfte spielen bei dieser Dichtungsart eine untergeordnete Rolle. Das entscheidende Kriterium für die Dichtungsfunktion ist nicht die Flexibilität bzw. Elastizität der Dichtung, sondern der physikalische Kontakt bzw. ein tolerierbarer Mindestspalt zwischen Dichtung und Gehäuse. Dieser Dichtspalt darf nicht mehr als wenige µm betragen. Bei Dichtungen im Niederdruckbereich (< 2 bar) reicht schon der reine Kontakt der Dichtung mit der Dichtfläche gegen eine Leckage.

Entsprechende Dichtheitstests bei DuPont [3] ließen erkennen, dass im vorliegenden Beanspruchungsfall eine Gasdichtheit von 10-15 Kelvin unterhalb des TR10-Wertes möglich ist. Dies stellt vermutlich die häufigste Beanspruchungsart einer statischen Dichtung dar.

Statisches Dichtsystem mit konstantem Druck (ohne Druck- und Spaltänderung)

Bei dieser Beanspruchungsart wird eine statisch eingesetzte Dichtung im flexiblen Zustand einem konstanten Druck von min. 50 bar ausgesetzt, also druckaktiviert und dann stark abgekühlt. In der Kälte erfährt sie keine Druck- oder Spaltänderungen. Als Funktionskriterium muss die Dichtung noch anliegen, so dass die Dichtflächenpressung aufrecht erhalten bleibt. In diesem Fall sind Dichtheiten bis mehr als 20 Kelvin unterhalb des TR10-Wertes möglich. Die hier geschilderte Bean-



Bild 1: Ungünstige Oberflächenstruktur an der Dichtfläche eines Kunststoffbauteiles, durch die Riefen kann es zu einem frühzeitigen Überblasen kommen

spruchung ist typisch für einen Gastank und kommt insgesamt aber eher selten vor.

Dynamisches oder statisches Dichtsystem (mit Druck – und/oder Spaltänderung)

Dieser Fall stellt die größte Herausforderung an ein Dichtsystem dar. Als Funktionskriterium muss neben dem Anliegen der Dichtung immer noch ein Rest an Elastizität vorhanden sein, damit die Dichtung noch druckaktiviert werden kann oder einer Spaltänderung in angemessener Zeit folgen kann. Bei dynamischen Dichtsystemen haben dann in der Kälte das auftretende Spaltmaß und die Oberflächengüte, insbesondere auch die Oberflächenstruktur einen erheblichen Einfluss auf die untere Funktionsgrenze. Als typische Spaltbewegungen werden Werte von max. 0,02 mm eingestuft verbunden mit Oberflächenstrukturen in Umfangsrichtungen. In der Anwendungspraxis hat sich der TR10-Wert als untere Grenztemperatur bewährt.

Liegt kein TR10-Wert vor, kann bei dieser Beanspruchungsart in vielen Fällen noch eine Dichtheit bis zu der Temperatur erreicht werden, bei welcher der Kälte-Druckverformungsrest (DVR) 80 % beträgt.

2.4 Wichtige weitere Einflussfaktoren auf die Dichtheit in der Kälte

Besonders mit Hilfe der TR10-Werte lassen sich realistische Grenztemperaturen für Dichtungen ermitteln. Allerdings darf man dabei nicht übersehen, dass es verschiedene Einflussgrößen bezüglich Einbauraum und Beanspruchung gibt, die diese möglichen Tieftemperaturgrenzen erheblich nach oben verschieben können.

Höhe der Verpressung (Verformungsgrad)

Eine hohe Verpressung, d. h. ein hoher Verformungsgrad eines O-Rings oder einer kompakten Dichtung, erzeugt neben einer

verlängerten Anlagenbreite der Dichtung an den Dichtflächen progressiv wachsende innere Spannungen im Kern der Dichtung. In der Praxis sind O-Ring-Verpressungen bis zu 40 % möglich, wenn versuchstechnisch nachgewiesen wurde, dass es unter einer so hohen Verpressung nicht zu inneren Spannungsrissen bei der Einsatztemperatur kommt.

Höhe der Spaltänderung bei tiefen Temperaturen

Bei sinkenden Temperaturen kann eine Elastomerdichtung immer langsamer dem sich öffnenden Spalt folgen, bis sie schließlich so stark erhärtet ist, dass sie ihr komplettes Rückfederungspotenzial verloren hat. Mit Hilfe eines Kälte-DVRs kann dieses Verhalten untersucht werden. Letztlich entscheidet die Höhe der Spaltbewegung, bei welcher Temperatur der O-Ring undicht werden wird. Die Verantwortung des Konstrukteurs ist es also, diesen Einfluss zu minimieren.

Oberflächenstruktur der Dichtfläche

Sucht man nach Empfehlungen für die Oberflächenausführung von Dichtflächen, so trifft man primär auf Vorgaben für Ra- und Rz-Werte, z. B. in der ISO 3601-2. In der Praxis hat aber die durch das Fertigungsverfahren erzeugte Oberflächenstruktur oft eine genauso große Bedeutung. Querstrukturen zur Umfangsrichtung, siehe **Bild 1**, können zu einer deutlich verfrühten Unterwanderung von Dichtungen bei tiefen Temperaturen führen.

Quellung und Extraktion

Bekannt ist, dass sich die Quellung einer Dichtung positiv auf das Kälteverhalten auswirkt: Sie wird weicher und die Glasübergangstemperatur verschiebt sich nach unten, zusätzlich erhöht die Quellung die Dichtflächenpressung. Dieser Effekt kann sich bei weichmacherhaltigen Werkstoffen (z. B. EPDM oder NBR) durch eine Extraktion der Weichmacher ins Gegenteil verkehren.

Wärmealterung

Bei einer Wärmebeanspruchung verliert ein Elastomer an Elastizität und damit kommt es zu einer Verschiebung der Glasübergangstemperatur hin zu höheren Temperaturen. Das kann sich ebenfalls negativ auf die untere Grenztemperatur auswirken.

Hohe Druckanstiegsgeschwindigkeiten

Die Druckaktivierung von O-Ringen setzt eine Verformung der O-Ringe bzw. ein Walken voraus. Dadurch erhöht sich die Dichtflächenpressung des O-Rings, um den erhöhten Systemdruck sicher abzudichten. Das findet aber zeitlich verzögert statt, da sich Gummiwerkstoffe nicht ideal elastisch verhalten. Je näher die Betriebstemperatur am Glasübergangspunkt liegt, desto langsamer kann die Dichtung einer Druck- oder Spaltänderung folgen.

Sonstige Einflussfaktoren

Darüber hinaus wird in der technischen Literatur beschrieben, dass sich der Glasübergangspunkt von Elastomeren bei sehr hohen Absolutdrücken nach oben verschiebt, was einen unerwartet frühen Ausfall verursachen kann [4]. Erwähnt werden soll auch der Einfluss der Viskosität des abzudichtenden Mediums, was wiederum zu einem günstigeren Verhalten als erwartet führen kann, nämlich zu einer Verschiebung der unteren Grenztemperatur der Dichtheit hin zu noch tieferen Temperaturen

2.5 Ausfallmechanismen bei tiefen Temperaturen

Überblasen

Mit dem Überblasen meint man das ungewollte Entweichen von Gasen über die Dichtung hinweg. Da Gase kompressibel sind, lassen sie nur begrenzte Druckgradienten bzw. Druckänderungsgeschwindigkeiten zu. Daher kommt dieser Schadensmechanismus sehr selten vor. Zu erwähnen ist aber der wohl bekannteste Schaden durch eine überblasene Dichtung, nämlich das Unglück der Challenger-Raumfähre von 1986. Hier kamen untypisch hohe Spaltänderungen an der Dichtstelle während des Startvorgangs mit der Auswirkung von niedrigen Temperaturen zusammen. Dies führte zu einer signifikanten Verlangsamung der Rückstellgeschwindigkeit des O-Rings und dem daraus folgenden Systemschaden, nämlich die Explosion der Raumfähre.

Überströmen

Mit Überströmen bezeichnet man die Leckage von Flüssigkeiten, die in der Regel von Anwendern kritischer als das Überblasen bewertet werden, weil die Leckagespuren sichtbar sind. Mit dem Begriff „Überströmen“ verbindet man hohe Strömungsgeschwindigkeiten eines Fluids über eine Dichtung, was aber erhebliche Spalte voraussetzen würde. Diese hohen Strömungsgeschwindigkeiten sind eher selten und kommen nur vor, wenn man die Tieftemperaturgrenze der eingesetzten Dichtung deutlich unterschreitet und entsprechend hohe Drücke anwendet. Die Situation verschärft sich noch, wenn das abzudichtende Fluid eine eher geringe Viskosität hat, wie zum Beispiel bei der Abdichtung von Gasen in der Flüssigphase oder bei Otto-Kraftstoffen. Allerdings würde man bei einem so starken Überströmen zuallererst von einer falschen Auslegung bzw. von einem falschen Dichtungswerkstoff als Primärursache ausgehen und das Überströmen wäre als Sekundärschaden der falschen Werkstoffauslegung anzusehen.

Ausfall durch Kältespröbruch

Im Dichtungsbereich treten Dichtungsausfälle durch einen Spröbruch in der Kälte so gut wie nicht auf. Diese Thematik betrifft eher Elastomerformteile, wie z. B. Faltenbälge oder Schläuche, die in der Kälte große Verformungen und plötzliche Stoßbeanspruchungen erfahren können.

2.6 Besonderheiten ausgewählter Elastomertypen in Bezug auf das Kälteverhalten

Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

Die meisten EPDM-Typen (v. a. amorphe) haben eine relativ gute Kälteflexibilität, der TR10-Wert kann deutlich unterhalb von -40 °C liegen. Eine wichtige Rolle bei der Kälteflexibilität von EPDM spielt der Ethylengehalt. Bei EPDM-Polymeren kann der Ethylengehalt je nach Polymerarchitektur zwischen 40 bis ca. 85 % variieren. Ist er sehr hoch ($>60\text{--}65\%$), kann dies zu kristallinen Sequenzen führen. Kristalline EPDM-Werkstoffe können bereits bei -10 °C einen Druckverformungsrest von 80 % oder höher zeigen oder einen TR10-Wert oberhalb von -30 °C .

Fluorkautschuke (FKM, FEP, FFKM)

Standard FKM-Werkstoffe haben nur eine mäßige Kälteflexibilität (Glasübergangstemperatur T_g : -12 °C bis -16 °C). Es gibt jedoch eine Vielzahl an kaltoptimierten Typen (Terpolymere VF2/PMVE/TFE), die aber preislich mehrere Faktoren über Standardtypen liegen. Mit ihnen lassen sich T_g -Werte im Bereich von ca. -45 °C erreichen, teilweise noch tiefer.

Generell gilt, dass mit zunehmendem Fluorgehalt die chemische und thermische Beständigkeit verbessert wird, während sich die Kälteflexibilität verschlechtert. Die beste Hitze- und Medienbeständigkeit hat das vollfluorierte FFKM, allerdings bei einer Glasübergangstemperatur von ca. 0 °C bis -10 °C , Tieftemperatur-Sondertypen können auch bis ca. -30 °C gehen [5].

Bei Standard FKM-, FEP- und FFKM-Typen liegt die Glasübergangstemperatur relativ nahe bei Raumtemperatur (RT), so dass die Kettenbeweglichkeit des Polymers bereits stark eingeschränkt sein kann. Diese begrenzte Beweglichkeit genügt nicht mehr für eine ausreichende Rückstellung, wenn die verformte Dichtung einmal erwärmt wurde und sich die Polymerketten infolge der thermischen Aktivierung neu orientiert bzw. relaxiert haben und danach in der neuen Orientierung abkühlen. Das heißt, es findet im erwärmten Zustand eine Neuorientierung der Polymerketten statt, was dann zu einer erheblichen bleibenden Verformung bei anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur auch ganz ohne Alterung führen kann. In einem solchen Fall ist das hohe Setzverhalten von FKM-Dichtungen also nicht auf eine schlechte Vulkanisation oder eine Schwefelvernetzung zurückzuführen, sondern auf die Polymereigenschaften.

Silikone (VMQ, FVMQ)

Silikone sind für ihre ausgezeichnete Kälteflexibilität bekannt. Fast alle Silikontypen sind noch unterhalb von -50 °C flexibel, besondere Typen sogar deutlich darunter. Treten bei Silikonproblemen in der Kälte auf, so liegt es meist nicht an einer zu hohen Glasübergangstemperatur, sondern an ihrer Kristallisationsneigung. Allerdings gibt es Sondertypen (MPQ), die

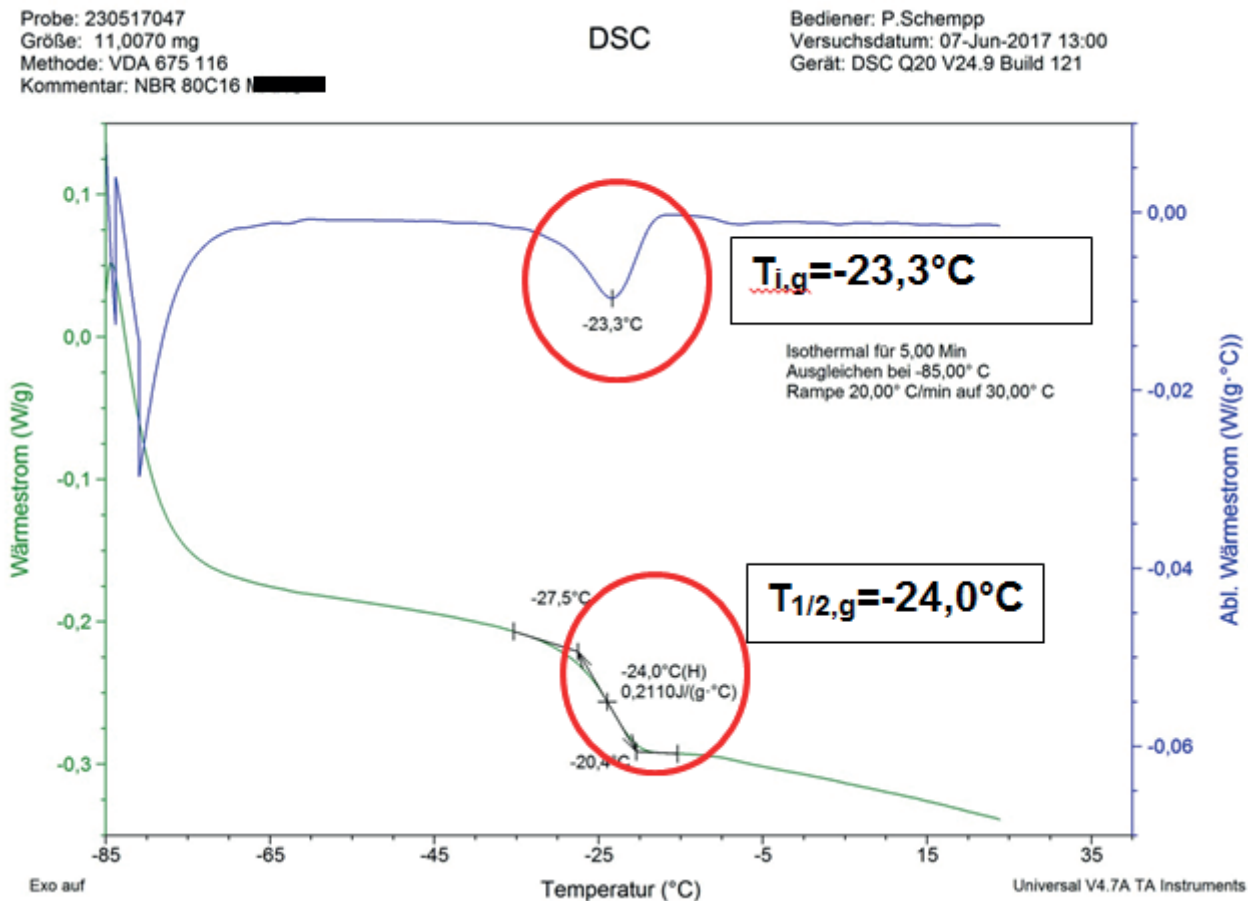


Bild 2: Ergebniskurven einer DSC-Prüfung zur Bestimmung des Glasübergangs

keine kristallinen Bereiche bilden und daher bis zu -100 °C eingesetzt werden können.

3. SCHADENSBLD

3.1 Beschreibung des Schadensbildes und problematischer Bereiche

Kommt es durch mangelhafte Kälteflexibilität zu einem Überblasen der Dichtung, sind normalerweise keine optischen Schädigungen an der Dichtung erkennbar. Der Schadensfall wird nur durch den Anwender bemerkt, sei es durch sichtbare Leckagen oder bei Gasen durch einen Druckabfall im System.

3.2 Auswirkungen des Schadens

Es kann zu kleinen zeitlich begrenzten und tolerierbaren Leckagen kommen, bis hin zu Leckagen, die ein komplettes Systemversagen auslösen. Hinzu kommt, dass Leckagen auf Grund ständig sich verschärfender Umweltauflagen immer mehr zu vermeiden sind.

3.3 Abgrenzung zu ähnlichen Schadensbildern

Einige der in der Kälte überblasenen Dichtungen zeigen keine Schädigungsspuren, so dass es zu keinen Verwechslungen mit anderen Schadensmechanismen kommen kann. Fand das Überblasen häufig statt (durch Temperaturwechsel)

und wurden abrasive Medien eingesetzt, kann es zur Ausbildung von Riefen kommen. In Zweifelsfällen sollte durch entsprechende Tests geklärt werden, ob das Überblasen/Überströmen nur in der Kälte oder auch bei erhöhten Temperaturen stattfindet.

4. PRÄVENTIONSMASSNAHMEN

4.1 Erstellung Lastenheft und genaue Kenntnis der tatsächlichen Einsatzbedingungen

Für die Auswahl eines geeigneten Werkstoffes ist ein detailliertes Lastenheft sehr wichtig. Wichtige Informationen in Bezug auf das Kälteverhalten, sind die tiefsten auftretenden Temperaturen und deren Dauer, maximale Drücke, Art des Dichtsystems (statisch oder dynamisch) und möglicherweise erlaubte kleine Leckagen. Aus Kostengründen empfiehlt es sich den benötigten Tieftemperaturbereich ziemlich genau einzugrenzen. Bei manchen Werkstoffen können schon wenige Grad Unterschied gravierende Kostensteigerungen zur Folge haben (z. B. bei FKM). Von pauschalen Temperaturforderungen sollte abgesehen werden.

4.2 Werkstoffauswahl und -qualifizierung

Das Datenblatt eines Lieferanten kann bereits einen ersten Hinweis auf dessen Kompetenz in Bezug auf das Kälteverhal-

ten einer Mischung geben. Auf jeden Fall sollte beim Kältewert in den Anmerkungen angegeben sein, nach welcher Methode/Norm dieser Wert ermittelt wurde. Hat ein Lieferant Erfahrung mit der Ermittlung von Werkstoffdaten für die numerische Simulation des Kälteverhaltens oder noch besser mit der Durchführung solcher Simulationen, kann dies unnötige Versuchskosten sparen.

4.3 Rezepturgestaltung

Es gibt eine Vielzahl an Möglichkeiten Mischungen in Bezug auf die Kälteflexibilität zu optimieren. In der praktischen Anwendung sind die Wahl des Basispolymers, des Weichmachers, der Füllstoffe und des Vulkanisationsgrades wichtige Stellschrauben.

4.4 Berechnung FEA-Analyse

Mittels einer FEA-Analyse kann bei geeigneten Modellen überprüft werden, bis zu welcher Tieftemperaturgrenze die Dichtung einer Druck- und/oder Spaltänderung noch so weit und so schnell folgen kann, dass noch keine Leckage entsteht. Das kann damit den Entwicklungsaufwand und die Entwicklungszeit wesentlich reduzieren, dennoch wird dieses Instrument nur in Ausnahmefällen, häufig erst im Nachhinein bei Problemen, eingesetzt. Dazu müssen rezepturspezifische Daten durch DMA-Analysen ermittelt werden, sogenannte Multifrequenzanalysen, aus denen dann Masterkurven inklusive Shiftfaktoren gewonnen werden, um die Abhängigkeit zwischen Temperatureinfluss und Verformungsgeschwindigkeit abzubilden.

5. PRAXISTIPPS (PRÜFMÖGLICHKEITEN/NORM-EMPFEHLUNGEN)

Es gibt eine Unzahl von Prüfmöglichkeiten für das Kälteverhalten eines Elastomerwerkstoffes. „Grund dafür ist die Tatsache, dass sich die Tieftemperatureigenschaften von Elastomeren nicht bei einer bestimmten Temperatur zeigen, sondern durch einen Übergangsbereich gekennzeichnet sind (...). Dieser lässt sich zwar durch Kennwerte definieren. Definitionen sind aber immer mehr oder weniger willkürlich. [6]“

„Zur Charakterisierung des Einfrierverhaltens eines Elastomers wird die Temperaturabhängigkeit einer viskoelastischen, kalorischen oder thermischen Kenngröße bestimmt. Es wird zwischen verschiedenen Kenngrößen unterschieden, deren Temperaturabhängigkeit stufenförmig ist, wie z. B. dem dynamischen Schubmodul, der Härte (...) oder der spezifischen Wärmekapazität und Kenngrößen, die in Abhängigkeit von der Temperatur ein Maximum oder ein Minimum durchlaufen, wie z. B. dem Verlustmodul (...) [7]“

Es gibt nicht die allgemein perfekte Prüfmethode für das Kälteverhalten eines Werkstoffes, sondern es muss im Einzelfall untersucht werden, welche Methode sich für die jeweilige Fragestellung eignet. Die Eignung zeigt sich daran, ob mit der

gewählten Methode Vorhersagen für die Dichtungsfunktion in der Praxis möglich sind. In einer beeindruckenden Tabelle stellten DUARTE und Kollegen [8] an ein und demselben NBR-Werkstoff ermittelte Kältewerte vor. Sie prüften diesen NBR-Werkstoff nach 19 verschiedenen, größtenteils genormten Prüfmethoden zum Kälteverhalten. Sie erhielten mitunter stark unterschiedliche Messergebnisse in einem Temperaturbereich von -10 °C bis -40 °C. Dies belegt noch einmal deutlich, dass ein Kältewert auf einem Datenblatt ohne angegebene Prüfnorm wertlos ist.

5.1 Standardverfahren zur Bestimmung des Glasübergangsbereiches

Es gibt es zahlreiche Prüfverfahren zu den Kälteeigenschaften eines Werkstoffes, aber nur einige wenige sind dominierend. Unter diesen nimmt die DSC (Differential Scanning Calorimetry) wohl die führende Stellung ein und kann als das aktuelle Standardprüfverfahren zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet werden (Bild 2). Die nach einem kalorimetrischen Messprinzip ermittelte Glasübergangstemperatur stimmt jedoch nicht immer mit der thermomechanischen Glasübergangstemperatur überein. Das heißt, die ermittelten Temperaturen stellen nicht immer verlässliche Tieftemperaturgrenzen für Dichtungsanwendungen dar, wo insbesondere kristalline Sequenzen im Polymer die Rückstellung behindern können. Das kann besonders bei EPDM- und HNBR-Werkstoffen vorkommen. Daher wird für EPDM- und HNBR-Werkstoffe zur Ermittlung der Tieftemperaturgrenze ein anderes Verfahren empfohlen (TR 10 nach ISO 2921, Druckverformungsrest bei tiefen Temperaturen nach ISO 815-2).

5.2 Praxisorientierte Prüfverfahren zur Beurteilung des Kälteverhaltens

TR-Test

Beim TR-Test [9] wird ein Schulterstab von 50 oder 100 mm Länge auf einen bestimmten Prozentsatz [10] gedehnt, die Dehnung wird durch einen Klemmmechanismus fixiert und in ein Kältebad (z. B. Ethanol oder Silikonöl) bei -70 °C getaucht. Nach 10 Minuten Konditionierung in der Kälte wird der Klemmmechanismus geöffnet. Das Kältebad wird nun mit einer Geschwindigkeit von 1 K/min erwärmt, wobei sich der gedehnte eingefrorene Probekörper frei zurückstellen (engl. „retract“) kann. Alle zwei Minuten wird die Rückverformung erfasst, bis sie 70 % erreicht hat.

Als Auswertung der Prüfergebnisse wird die prozentuale Rückverformung/Rückstellung über der Temperatur dargestellt. Oft werden noch die TR10 und TR70-Werte ermittelt, d. h. es wird die Temperatur angegeben, bei welcher die Rückverformung des Probekörpers um 10 % bzw. 70 % erfolgt ist.

„Von besonderem Interesse sind die Werte TR10 und TR70. Die Differenz zwischen ihnen nimmt mit zunehmender Kristallisationsneigung zu. Außerdem wurde festgestellt, dass der

TR70-Wert mit dem Druckverformungsrest bei niedrigen Temperaturen und der TR10-Wert mit den Sprödigkeitspunkten in Vulkanisaten auf der Basis von Polymeren ähnlichen Typs korreliert.“ [11]

Findet die Kristallisation aber deutlich oberhalb des Glasübergangs statt, dann lässt sich der Kristallisationseffekt bereits am hohen Wert des TR10-Wertes erkennen. So kann dieser bei EPDM-Werkstoffen erfahrungsgemäß von -24 °C (=starker Kristallisationseffekt) bis unterhalb von -50 °C liegen.

Kälte-Druckverformungsrest (DVR) mittels DMA nach JAUNICH
Beim DVR in der Kälte nach ISO 815-2 [12] wird ein Probekörper um 25 % verpresst, dann eingefroren und seine Rückstellung während des Aufwärmens gemessen. „Mit diesen Untersuchungen stellt man also zum Teil die auftretenden Belastungen einer statischen Dichtung nach und misst das Verhalten des Dichtungsmaterials unter diesen (annähernd realistischen) Bedingungen.“ [13] Nachteilig beim Kälte-DVR ist der Umstand, dass der Bediener erst die verpresste Probe entlasten muss und deswegen nicht sofort mit der Messung der Rückstellung beginnen kann. Aus diesem Grund entwickelte JAUNICH in seiner Dissertation ein Prüfverfahren, das die Kälte-DVR Prüfung in einer DMA simuliert, den sogenannten DVRDMA.

5.3 Prüfmethoden zur Kältesprödigkeit

Es gibt mehrere Normen, die durch Biegeversuche oder Stoßbelastung das Kälteverhalten eines Werkstoffes beschreiben. In der Regel wird die Grenztemperatur angegeben, bei welcher der Probekörper gerade noch nicht bricht. Dabei muss die Art der Beanspruchung bezüglich der Geometrie des Schlagkörpers und der Höhe der zugeführten Schlagenergie genau definiert werden. „Die mit diesem Verfahren ermittelten

Daten sollten (...) nur verwendet werden, um das Elastomerverhalten unter tiefen Temperaturen bei Anwendungen, deren Deformationsbedingungen den in der Prüfung beschriebenen ähnlich sind, vorherzusagen.“ [14]

Freihändige Biegeprüfungen, wie sie teilweise an Gummifertigteilen noch praktiziert werden, haben allenfalls einen orientierenden Charakter mit erheblichem Einfluss des Prüfers.

Zu den
Literaturangaben:



Autoren



DIPL.-ING. BERNHARD RICHTER
O-Ring Prüflabor Richter GmbH
71723 Großbottwar
Tel.: +49 7148 16602-0
bernhard.richter@o-ring-prueflabor.de



DIPL. ING. (FH) ULRICH BLOBNER
O-Ring Prüflabor Richter GmbH
08648 Bad Brambach
Tel.: +49 1512 3394547
ulrich.blobner@o-ring-prueflabor.de