

Alterung und Lebensdauervorhersage von O-Ring-Dichtungen

vorgelegt von
M.Sc.
Anja Kömmling
geb. in Berlin

von der Fakultät III – Prozesswissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktorin der Ingenieurwissenschaften
- Dr.-Ing. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Walter Reimers

Gutachter: Prof. Dr. Manfred H. Wagner

Gutachter: Dr. Matthias Jaunich

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. März 2017

Berlin 2017

Kurzfassung

Für Anwendungen, bei denen Elastomerdichtungen ihre Dichtheit über sehr lange Zeiträume (z. B. Jahrzehnte) behalten müssen, ohne dass ein Austausch praktikabel wäre, ist es nötig, die Lebensdauer solcher Dichtungen zuverlässig bestimmen zu können. Aus diesem Grund wurden Alterungsversuche an O-Ring-Dichtungen sowie Flachproben auf Basis von hydriertem Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und Fluorkautschuk (FKM) über bis zu zwei Jahre bei mehreren Temperaturen durchgeführt. Zur Untersuchung der auftretenden Eigenschaftsveränderungen wurden u. a. Härtemessungen, Zugversuche, dynamisch-mechanische und thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Zur Beurteilung des Relaxations- und Rückstellverhaltens der alternden Dichtungen wurden außerdem Druckspannungsrelaxations- und Druckverformungsrestmessungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde die Leckagerate gemessen, um ein Versagen der Dichtung zu detektieren. Durch die Untersuchung der gealterten Proben wurden sowohl die auftretenden Eigenschaftsveränderungen charakterisiert wie auch die damit zusammenhängenden Alterungsmechanismen diskutiert. Anhand der großen Datenmenge aus Ergebnissen von verschiedenen Untersuchungsmethoden, die für mehrere Alterungszeiten und -temperaturen durchgeführt wurden, sollte zusätzlich die günstigste Vorgehensweise für Lebensdauervorhersagen ermittelt werden. Dies beinhaltete auch die Bestimmung eines Lebensdauerkriteriums, das mit dem Auftreten von Leckage und damit dem Versagen der Dichtung zusammenhängt. Hinsichtlich der Eigenschaftsänderungen und Alterungsmechanismen wurde beim HNBR eine starke Versprödung aufgrund dominanter Vernetzungsreaktionen während der Alterung festgestellt. Diese resultierten auch darin, dass die Sauerstoffpermeabilität abnahm, so dass der Sauerstofftransport ins Innere der Probe (hauptsächlich bei den dickeren O-Ringen) behindert wurde. Dies führte dazu, dass diffusionsbegrenzte Oxidationseffekte (DLO-Effekte) auftraten, d. h. dass das Probeninnere weniger stark alterte als oberflächennahe Bereiche. Während der Alterung von EPDM traten sowohl Kettenspaltungen wie auch Vernetzungsreaktionen auf, was sich vor allem in einer Verschlechterung der Zugeigenschaften und einer Abnahme der Druckkraft sowie in einem steigenden Druckverformungsrest äußerte. Bei sehr stark gealterten Proben dominierten ebenfalls Vernetzungsreaktionen, was sich auch in deutlichen DLO-Effekten äußerte. Aufgrund seiner ausgeprägten Oxidations- und Hochtemperaturbeständigkeit wies FKM vergleichsweise geringe Degradationserscheinungen auf. Nur mit Druckspannungsrelaxation und Druckverformungsrest waren nennenswerte Änderungen ersichtlich. Messungen der statischen Leckagerate ergaben, dass die O-Ringe erst bei sehr weit fortgeschrittener Degradation undicht wurden und bis zu diesem Zeitpunkt kein allmählicher Anstieg der Leckagerate beobachtet werden konnte. Aus diesem Grund wurden Leckagemessungen mit einem modifizierten Versuchsaufbau durchgeführt, bei dem die Dichtung während der Messung leicht entlastet wird. Da dieser Test eine dynamische Rückstellung der Dichtung erfordert und damit höhere Ansprüche an die Dichtung stellt, wurde am geprüften EPDM-O-Ring ein früheres Versagen beobachtet. Der entsprechende Alterungszeitpunkt wurde als Versagenszeitpunkt definiert. Dieser wurde anhand der Daten verschiedener Messmethoden mit dem Degradationszustand korreliert und entspricht beispielsweise einem Druckverformungsrest von 80 %. Auf der Grundlage dieses Kriteriums konnten Lebensdauern mittels Zeit-Temperatur-Verschiebung bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zahlreiche Erkenntnisse darüber gewonnen, worauf bei beschleunigten Alterungsversuchen und Lebensdauerprognosen von O-Ringen zu achten ist und welche Fehlerquellen vermieden werden sollten. Dies wird zusammen mit Empfehlungen für eine bestmögliche Versuchsdurchführung ausführlich diskutiert.

Abstract

In some applications, elastomer seals have to remain leak tight over extended time periods (up to several decades) as an exchange of the seals is not practical. Therefore, it is necessary to be able to predict the lifetime of such seals reliably. For this reason, ageing experiments with O-rings and sheets based on hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR), ethylene propylene diene rubber (EPDM) and fluorocarbon rubber (FKM) were performed over up to two years at different temperatures. For investigating the changes of material properties during ageing, measurements of i.a. hardness and tensile behaviour as well as dynamic-mechanical and thermogravimetric analyses were conducted. For assessing the relaxation and recovery behaviour of the ageing seals, compression stress relaxation and compression set experiments were performed. Furthermore, leakage rate was measured to detect seal failure. By examining the aged samples, both the property changes and the responsible degradation mechanisms were characterised. Additionally, the most suitable approach for lifetime predictions should be determined using the large database of results from different test methods performed at several ageing times and temperatures. This included identifying an end-of-lifetime criterion that correlates with leakage and thus seal failure.

Regarding the property changes and degradation mechanisms of HNBR, a pronounced embrittlement was observed due to dominant crosslinking reactions during ageing. These also resulted in a decrease of oxygen permeability, leading to a reduction of the oxygen transport into the interior sample (mainly of the thicker O-rings). This resulted in diffusion-limited oxidation effects (DLO effects), meaning that the interior of the sample aged less strongly than regions close to the surface.

During ageing of EPDM, both chain scission and crosslinking occurred, which became noticeable in deteriorated tensile properties and decreased compression force as well as an increase of compression set. For strongly aged samples, crosslinking dominated as well and also led to pronounced DLO effects.

Due to its excellent heat and oxidative stability, FKM exhibited comparatively minor degradation effects. Only compression stress relaxation and compression set showed notable changes.

Measurements of static leakage rate revealed that O-rings became untight only after advanced degradation and that no gradual increase of leakage rate could be observed before failure. For this reason, additional leakage measurements were performed using a modified experiment that enabled a small decompression of the seal during the measurement. As this test requires a dynamic recovery of the seal and is thus more demanding, the tested EPDM O-ring failed earlier compared to the purely static test. The corresponding ageing state was defined as the point of failure and correlated to data from other test methods, corresponding e.g. to a compression set of 80 %. Based on this criterion, the lifetimes could be determined using the time-temperature superposition approach.

During this work, a number of findings regarding the best way to conduct accelerated ageing experiments and lifetime predictions of O-rings, and how to avoid possible error sources, were collected and are discussed in detail.

Danksagung

Während meiner Promotionszeit im Fachbereich 3.4 „Sicherheit von Lagerbehältern“ an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) wurde ich von zahlreichen Kollegen unterstützt, was die Arbeit in diesem Umfang erst ermöglichte. Der größte Dank gilt zuerst meinem Betreuer Dr. Matthias Jaunich, der zusammen mit Dr. Dietmar Wolff das Projekt initiiert und vorbereitet hat. In vielen tiefgründigen Diskussionen haben wir neue Ergebnisse ausgewertet und an den zahlreichen von mir verfassten Publikationen gefeilt. Dr. Matthias Jaunich hatte stets ein offenes Ohr für meine Fragen und nahm sich die Zeit, ausführlich alles mit mir zu besprechen.

Dr. Dietmar Wolff steuerte ebenfalls viele wertvolle Hinweise zu den Publikationen bei und hatte immer ein scharfes Auge für grafische Details.

Bei Prof. Dr. Manfred H. Wagner vom Institut für Polymertechnik und –physik der TU Berlin möchte ich mich recht herzlich für die gute Zusammenarbeit und stets konstruktive Betreuung von Seiten der Universität bedanken.

Milan Goral war mein größter Helfer bei den praktischen Arbeiten rund um Probenbestückung und -entnahme. Während der vielen Fahrten zum BAM-Testgelände in Horstwalde haben wir immer gut zusammengearbeitet. Dank seiner körperlichen Stärke war für ihn auch das Hantieren mit den 20 kg schweren Platten- und Flanschpaaren mit verpressten Dichtungen kein Problem. Darüber hinaus hat er zur Lösung aller konstruktiven Fragestellungen im Rahmen dieser Arbeit einen wesentlichen Beitrag geleistet. Nicht zuletzt war er stets hilfsbereit, wenn es um Probenpräparation oder die Fertigung von Zubehör ging.

Weitere praktische Helfer waren meine studentische Hilfskraft Emmanouil Chatziannakis, der Härte- und Dichtemessungen sowie weitere Untersuchungen und Literaturrecherchen in einem anderen mir übertragenen Projekt durchgeführt hat, und Jutta Bosse, die neben weiteren Härte- und Dichtemessungen zusätzlich die Quellungsversuche durchgeführt hat.

Felix Denecke hat die Leckageratenmessung automatisiert, so dass das gesamte Messprogramm bei verschiedenen Temperaturen eigenständig ablief, was effiziente Messungen ermöglichte. Trotzdem war es nötig, den jeweils zu messenden Flansch manuell in den Klimaschrank einzubauen, was er bei unzähligen Fahrten auf das Testgelände tat. Auch für die Vorbereitung und Durchführung der Druckspannungsrelaxationsversuche möchte ich mich bei ihm bedanken.

Weiterhin danke ich Mike Weber für die Erstellung und Anpassung der FEM-Grafiken zur Darstellung der Spannungen in einer verpressten Elastomerdichtung.

Auch von Seiten des BAM-Fachbereichs 7.5 „Technische Eigenschaften von Polymerwerkstoffen“ erfuhr ich Unterstützung. Dietmar Schulze und dem Team des Elastomerlabors gebührt mein Dank für die Bereitstellung der Messkapazitäten, spezielle Probenpräparationen und die fachliche Beratung. Dr. Martin Böhning danke ich für die Permeationsmessungen und deren Auswertung. Auch Dr. Volker Wachtendorf danke ich für viele konstruktive Mittagsgespräche.

Ferner gilt mein Dank Payam Pourmand, der mich während meines zweimonatigen Forschungsaufenthaltes an der KTH in Stockholm sehr aufmerksam betreut hat, was nicht unwesentlich dazu beigetragen hat, dass der Aufenthalt dort eine tolle Erfahrung war.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinem Partner für einige Excel-Lösungen, die spezielle Datenauswertungen wesentlich erleichterten, und für seine konstante Loyalität bedanken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Grundlagen zu Elastomeren	3
2.1	Zusammensetzung.....	3
2.1.1	Kautschuk	3
2.1.2	Verarbeitung und Vernetzung.....	3
2.1.3	Füllstoffe.....	4
2.1.4	Weichmacher/Verarbeitungshilfsmittel.....	4
2.1.5	Stabilisatoren/Alterungsschutzmittel.....	5
2.2	Verwendete Elastomere.....	5
2.2.1	Hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR)	5
2.2.2	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)	6
2.2.3	Fluorkautschuk (FKM).....	6
2.3	Dichtungsanwendung.....	7
2.4	Relaxations- und Rückstellungsverhalten	8
3	Grundlagen der Alterung und Lebensdauervorhersage.....	11
3.1	Oxidative Alterung von Polymeren	11
3.2	Alterungsmechanismen der ausgewählten Elastomerklassen.....	12
3.2.1	HNBR.....	13
3.2.2	EPDM	16
3.2.3	FKM.....	17
3.3	Lebensdauervorhersage und Prognosemodelle.....	17
3.3.1	Kriterien für das Ende der Lebensdauer.....	18
3.3.2	Arrhenius-Ansatz	18
3.3.3	Zeit-Temperatur-Verschiebung	20
3.3.4	Kinetische Modelle	22
3.4	Einfluss der Probengröße/Diffusionsbegrenzte Oxidation.....	23
4	Versuchsdurchführung	24
4.1	Materialien	24
4.1.1	HNBR.....	24
4.1.2	EPDM	24
4.1.3	FKM.....	24
4.2	Alterung.....	24

4.3	Methoden zur Untersuchung der Materialeigenschaften	30
4.3.1	Härte	30
4.3.2	Indentermodul.....	31
4.3.3	Zugversuch.....	31
4.3.4	Dichte/Masseverlust	31
4.3.5	Dynamisch-Mechanische Analyse	32
4.3.6	Thermogravimetrische Analyse.....	35
4.3.7	Infrarot-Spektroskopie	35
4.3.8	Kernspinresonanzrelaxometrie	35
4.3.9	Quellung	36
4.3.10	Relaxations-Rückstellungs-Experiment	36
4.3.11	Permeabilitätsmessung	39
4.3.12	Kontaktwinkelmessungen	39
4.4	Methoden zur Untersuchung der Dichtungseigenschaften	39
4.4.1	Druckverformungsrest.....	39
4.4.2	Druckspannungsrelaxation.....	40
4.4.3	Leckageratenmessung	41
5	Ergebnisse & Diskussion.....	44
5.1	Veränderungen der Eigenschaften und des Verhaltens der Materialien.....	44
5.1.1	HNBR.....	44
5.1.2	EPDM	52
5.1.3	FKM.....	60
5.1.4	Einfluss von Schmierung auf den DVR.....	62
5.1.5	Alterung unter Sauerstoffausschluss.....	63
5.1.6	Heterogene Alterung aufgrund von DLO-Effekten.....	65
5.1.7	Einfluss der Verpressung	72
5.2	Bestimmung eines Lebensdauerkriteriums.....	75
5.2.1	Statische Leckageratenmessungen bei verschiedenen Temperaturen.....	75
5.2.2	Statische Leckageratenmessungen an geschmierten Flanschsystemen	79
5.2.3	Druckanstiegsmessung während schneller partieller Entlastung	81
5.2.4	Diskussion des ermittelten Lebensdauerkriteriums.....	82
5.3	Lebensdauervorhersage	84
5.3.1	Vergleich verschiedener Untersuchungsmethoden.....	84
5.3.2	Lebensdauerberechnung.....	88
5.3.3	Fehlerbetrachtung.....	92

5.4	Diskussion der geeignetsten Vorgehensweise für die beschleunigte Alterung und Lebensdauervorhersage von Elastomer-O-Ringen.....	94
6	Zusammenfassung/Ausblick.....	99
	Literaturverzeichnis.....	104
	Publikationen im Rahmen dieser Arbeit	113
	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	114
	Abbildungsverzeichnis.....	116
	Tabellenverzeichnis.....	121

1 Einleitung

Elastomerdichtungen werden aufgrund ihrer hervorragenden Elastizität, ihrer einfachen Anwendbarkeit und ihrer vergleichsweise niedrigen Kosten in den verschiedensten Bereichen eingesetzt, beispielsweise in Labor- und Vakuumtechnik, im Automobilbereich und in Gefahrgutbehältern. Allerdings altern Elastomere (wie alle Polymere) mit der Zeit unter dem Einfluss von z. B. Sauerstoff, erhöhten Temperaturen, energiereicher Strahlung und mechanischer Beanspruchung. In vielen Anwendungen kann eine alternde Dichtung leicht ausgetauscht werden, z. B. im Rahmen von Wartungen. Im Gegensatz dazu müssen Elastomerdichtungen in Behältern für radioaktive Stoffe über mehrere Jahrzehnte im Einsatz bleiben, da nach aktuellem Stand bis zu 40 Jahre Zwischenlagerdauer abgedeckt sein müssen. Ein Austausch der Dichtungen nach einer gewissen Zeit wäre hier aufgrund des z. T. komplexen Deckelsystems, in dem die Dichtungen verbaut sind, sehr aufwändig. Außerdem wäre jedes Öffnen der Behälter mit dem Risiko einer Strahlenbelastung für das Personal verbunden. Aus diesem Grund muss sichergestellt sein, dass die Dichtungen für die vorgesehene Zeit ihre Funktion erfüllen. Die in Frage kommenden Materialien müssen entsprechend qualifiziert sein. Da die Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), an der diese Arbeit durchgeführt wurde, die Qualifizierungsprogramme der Behälterhersteller prüfen muss, ist es notwendig, eine geeignete Vorgehensweise für die Alterung und Lebensdauervorhersage der Elastomerdichtungen sowie mögliche Fehlerquellen zu identifizieren. Verschiedene Extrapolationsmodelle wie der Arrhenius-Ansatz oder die Zeit-Temperatur-Verschiebung existieren bereits, doch es wurde auch gezeigt, dass diese nicht immer zuverlässige Ergebnisse liefern, beispielsweise wenn sich der dominierende Degradationsmechanismus über der Temperatur ändert [1], oder wenn Messdaten durch heterogene Alterung verfälscht werden [2-4]. Neben der Extrapolationsmethode ist die Bestimmung eines geeigneten Lebensdauerkriteriums von zentraler Bedeutung. In der Norm ISO 11346 [5] zur Bestimmung der Lebensdauer von Elastomeren wird beispielsweise die Änderung einer Eigenschaft um 50 % als Kriterium genannt. Häufig werden dafür im Zugversuch bestimmte Eigenschaften wie die Bruchdehnung gewählt [6]. Allerdings ist es kaum möglich, von Änderungen der Zugeigenschaften auf die Dichtheit eines O-Rings zu schließen [7]. Aus diesem Grund soll ein Lebensdauerkriterium ermittelt werden, das mit dem Auftreten von Leckage, also dem Versagen der Dichtung, korreliert. Weiterhin soll geklärt werden, ob und wie sich die Verpressung im Einbauzustand während der Alterung auswirkt, d. h. ob die durch die Verpressung hervorgerufenen mechanischen Spannungen Einfluss auf die Alterung haben. Nicht zuletzt sollen auch die Eigenschaftsveränderungen sowie die zugrundeliegenden Degradationsmechanismen der Dichtungsmaterialien während der Alterung untersucht werden. Um diese Fragen zu adressieren, wurde ein Alterungsprogramm entwickelt und durchgeführt. Die experimentellen Details wie beispielsweise der O-Ring-Schnurdurchmesser und die Materialwahl orientieren sich dabei an der Anwendung in den Behältern. Die aus den Versuchen gewonnenen Erkenntnisse beschränken sich jedoch nicht auf diese Anwendung, sondern können generell für derartige O-Ring-Dichtungen angewendet werden. Drei kommerzielle Materialien wurden gealtert: je ein Material auf Basis von hydriertem Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR), Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) und Fluorkautschuk (FKM). EPDM- und FKM-Dichtungen werden tatsächlich in Behältern für radioaktive Abfälle eingesetzt (s. z. B. [8, 9]). Aus begutachtungsrechtlichen Gründen wurden allerdings nicht dieselben Typen untersucht, die in den Behältern verbaut werden, sondern Standardtypen der jeweiligen Klasse. HNBR wurde als Vergleichsmaterial gewählt, da es ebenfalls ein

Dichtungswerkstoff mit einer guten thermischen Beständigkeit ist. Die Materialien wurden bei 150 °C, 125 °C, 100 °C und 75 °C gealtert sowie für einige zusätzliche Experimente bei 60 °C. Im Rahmen dieses Alterungsprogramms wurde nur die thermooxidative Alterung und nicht der Einfluss von Strahlung untersucht. In Behältern mit schwach und mittel radioaktivem Inhalt, in denen die Elastomerdichtungen als Primärdichtungen eingesetzt werden, erhalten die Dichtungen nur eine relative niedrige Strahlungsdosis, deren Einfluss auf die Degradation im Vergleich zur thermooxidativen Alterung gering ist [9, 10]. Außerdem sind die Ergebnisse so auf alle Anwendungen, bei denen thermooxidative Alterung der wichtigste Degradationsmechanismus ist, anwendbar. Die Alterungsbedingung der freien Sauerstoffverfügbarkeit ist zudem eine konservative Annahme, da im eingebauten Zustand (z. B. in den Behältern) der Zugang von Sauerstoff oft stark beschränkt ist.

Es wurden O-Ringe mit einem Schnurdurchmesser von 10 mm (wie sie u. a. auch in den Behältern eingesetzt werden) und einem Innendurchmesser von 190 mm sowohl im unverpressten wie auch im um 25 % verpressten Zustand gealtert, was dem Verpresszustand der Dichtungen in den Behältern, aber auch in vielen anderen Anwendungen entspricht. Die verpressten O-Ringe wurden zum einen zwischen Flanschen gealtert, an denen direkt Leckageratenmessungen durchgeführt werden können, und zum anderen halbiert zwischen Platten, um daran Druckverformungsrest und Materialeigenschaften von verpresst gealterten Proben (zerstörend) bestimmen zu können. Zusätzlich wurden auch 2 mm dicke Platten gealtert, um daran Materialeigenschaften bestimmen zu können, für welche die O-Ring-Geometrie nicht geeignet ist (wie z. B. Zugversuche) oder wenn O-Ringe verfälschte Ergebnisse aufgrund von heterogener Alterung ergeben würden. Die gealterten Materialien wurden mit verschiedenen Methoden (z. B. Härte, Zugversuch, DMA, Relaxations- und Rückstellungsverhalten) untersucht. Ergebnisse für bis zu 2 Jahre gealterte Proben werden in dieser Arbeit vorgestellt.

Im nächsten Kapitel werden zunächst Grundlagen zu Elastomerwerkstoffen, ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften sowie ihrer Dichtungsanwendung vermittelt. Im Kapitel 3 werden Grundlagen zur oxidativen Alterung der jeweiligen Materialien sowie zu Lebensdauerkriterien und Lebensdauervorhersage behandelt. Im 4. Kapitel werden die experimentellen Details des durchgeführten Alterungsprogramms dargelegt, einschließlich einer Beschreibung der vom Hersteller bekannten Materialeigenschaften vor der Alterung sowie der genutzten Methoden zur Untersuchung der Eigenschaftsveränderungen. Im 5. Kapitel werden die ermittelten Ergebnisse dargestellt und ausführlich diskutiert. Neben den Änderungen der Materialeigenschaften vor dem Hintergrund unterschiedlicher Einflussfaktoren wird die Ermittlung eines Lebensdauerkriteriums dargelegt und die Lebensdauer berechnet und diskutiert. Abschließend erfolgt eine Diskussion mit Hinblick auf die empfohlene Durchführung von beschleunigten Alterungsversuchen und Lebensdauervorhersagen. Im letzten Kapitel wird die Arbeit noch einmal zusammengefasst und ein Ausblick gegeben.

2 Grundlagen zu Elastomeren

Elastomere sind weitmaschig vernetzte Polymere, die im Unterschied zu Thermoplasten nicht wieder aufschmelzbar sind. Hauptbestandteil von Elastomeren ist Kautschuk aus meist amorphen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unter 0 °C, die vernetzbar sind. Um einen technischen Werkstoff zu erhalten, wird der Kautschuk mit Additiven wie Weichmachern, Verarbeitungshilfsmitteln und Stabilisatoren sowie mit Füllstoffen versetzt und anschließend vernetzt. Die entsprechenden Komponenten und ihre Funktion werden im Folgenden detailliert beschrieben.

2.1 Zusammensetzung

2.1.1 Kautschuk

Als Kautschuk wird das thermoplastische Basispolymer des Elastomers vor der Vernetzung bezeichnet. Die verschiedenen Kautschuktypen werden eingeteilt und bezeichnet nach der chemischen Struktur ihrer Rückgratkette, die ihre Eigenschaften entscheidend beeinflusst. Tab. 2.1 zeigt einige Beispiele für Kautschuktypen und deren zugehörige Kürzel.

Tab. 2.1 Abkürzungen und Beispiele für Kautschuktypen [1] nach DIN ISO 1629 [11]

Endung im Kurznamen	Chemische Struktur	Beispiele
-R	Dienkautschuk (ungesättigte C-H-Ketten im Rückgrat)	SBR (Styrol-Butadien-Kautschuk) NBR (Acrylnitril-Butadien-Kautschuk)
-M	Gesättigte C-H-Ketten im Rückgrat	EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) FKM (Fluorkautschuk)
-Q	Silikonkautschuk	VMQ (Vinyl-Methyl-Polysiloxan)
-U	Polyurethankautschuk	AU (Polyesterurethan) EU (Polyetherurethan)

Der Kautschuk bestimmt die grundsätzlichen und für die Anwendung relevanten Eigenschaften des Elastomers, wie etwa die Glasübergangstemperatur, Medienbeständigkeit, Temperatureinsatzbereich sowie zum Teil beispielsweise die Rückstellfähigkeit, Reißfestigkeit und das Ermüdungsverhalten. Innerhalb einer Kautschuktype gibt es jedoch noch viele Variationen, bei Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) z. B. das Ethylen-Propylen-Verhältnis oder Art und Anteil des Diens, was sich beispielsweise auf die Kristallisationsfähigkeit und die Oxidationsbeständigkeit auswirkt. Generell sind Kautschuke mit einer gesättigten Rückgratkette (Typ –M, z. B. EPDM, FKM) oxidationsbeständiger als solche mit ungesättigter Hauptkette (Typ –R, z. B. NBR). Art und Anteil der Füllstoffe und Weichmacher sowie das Vernetzungssystem können die o.g. Eigenschaften des Kautschuks ebenfalls beeinflussen.

2.1.2 Verarbeitung und Vernetzung

Der thermoplastische Kautschuk wird mit allen Zuschlagsstoffen verknüpft und in Form gebracht, beispielsweise durch Pressen, Spritzgießen oder Extrudieren. Im Unterschied zu Thermoplasten

kommt der Kautschuk jedoch nach der Formgebung nicht in ein gekühltes, sondern ein heißes Werkzeug, um die Vernetzungsreaktion ablaufen zu lassen. Bei der Vernetzung werden kovalente Bindungen zwischen den Polymerketten ausgebildet. Dadurch verliert der Kautschuk seine thermoplastischen Eigenschaften und erhält das elastische Netzwerk, das den Elastomeren ihre besonderen Eigenschaften verleiht. Die vernetzenden Stoffe müssen mindestens bifunktionell sein und werden auf den Kautschuktyp, die gewünschten Eigenschaften sowie die Verarbeitungsparameter abgestimmt. Schwefel ist immer noch der am häufigsten verwendete Vernetzer, doch auch Peroxide haben eine erhebliche Bedeutung erlangt, da sie Vulkanisate mit einer besseren Wärmebeständigkeit und einem niedrigeren Druckverformungsrest ergeben. Daneben werden noch andere Vernetzer verwendet, beispielsweise Diisocyanate, Diamine, Bisphenole oder multifunktionelle Silane. Auch energiereiche Strahlung kann zur Vernetzung genutzt werden. Mit zunehmendem Vernetzungsgrad nehmen viele Eigenschaften zu, wie beispielsweise Härte, Steifigkeit, Reißfestigkeit, Ermüdungsbeständigkeit und Elastizität, während andere sinken, beispielsweise der Druckverformungsrest, die Reißdehnung und die Quelfähigkeit. [12, 13]

2.1.3 Füllstoffe

Bei Füllstoffen wird zwischen aktiven Füllstoffen, die durch Wechselwirkung mit der Kautschukmatrix deren viskoelastische Eigenschaften verändern, und inaktiven Füllstoffen unterschieden [12, 13]. Die Verstärkung durch aktive Füllstoffe hat eine Erhöhung von Viskosität, Härte, Steifigkeit, Abriebfestigkeit, Reißfestigkeit sowie Bruchenergie zur Folge und hängt von Größe, Oberfläche und Geometrie der Füllstoffpartikel sowie deren Wechselwirkung mit dem Kautschuk ab. Bei günstiger Wechselwirkung wird der Füllstoff besser in der Kautschukmatrix dispergiert, so dass sich eine höhere aktive Oberfläche ergibt. Auch die Größe der Füllstoffpartikel hat einen wesentlichen Einfluss auf die Verstärkungswirkung. Aktive Füllstoffe weisen Partikeldurchmesser zwischen meist 10 und 100 nm auf, während inaktive Partikel etwa 500 bis 1000 nm groß sind und damit eine deutlich geringere spezifische Oberfläche haben, die mit der Matrix in Wechselwirkung treten kann. Ein weit verbreiteter aktiver Füllstoff ist Ruß, der hauptsächlich durch die thermische Zersetzung oder unvollständige Verbrennung von Kohlenwasserstoffen gewonnen wird. Dabei können verschiedene Rußtypen mit unterschiedlicher Teilchengröße und Oberfläche und entsprechend unterschiedlicher Verstärkungsaktivität hergestellt werden. Rußgefüllte Elastomere sind an ihrer schwarzen Farbe zu erkennen. Für helle Elastomere werden Kieselsäuren bzw. Silikate verwendet, die eine ähnliche Morphologie wie Ruß aufweisen und dem Kautschuk ähnliche Eigenschaften verleihen können. Neben diesen beiden Gruppen verstärkender Füllstoffe gibt es noch eine Vielzahl weiterer anorganischer Füllstoffe, die neben einer mäßigen Verstärkungswirkung noch weitere Funktionen erfüllen können, beispielsweise als Aktivator für die Vernetzung (Zinkoxid, Magnesiumoxid), als Säureakzeptor (Calciumoxid, Magnesiumoxid) oder als Weißpigment (Titandioxid, Zinkcarbonat). Andere Füllstoffe wie Calciumcarbonat und Talkum werden vor allem auf Grund ihres niedrigen Preises verwendet.

2.1.4 Weichmacher/Verarbeitungshilfsmittel

Die Wirkung und entsprechend auch die Funktion von Weichmachern und Verarbeitungshilfsmitteln ist ähnlich und führt in beiden Fällen zu einer besseren Verarbeitbarkeit, d. h. sie ermöglichen eine

bessere Durchmischung bei niedrigeren Kräften oder niedrigeren Temperaturen. Die beiden Additivtypen werden nach ihrer Wechselwirkung mit dem Kautschuk unterschieden. Weichmacher sind niederviskose Stoffe, die gut im jeweiligen Kautschuk löslich sein müssen und die Mobilität der Polymerketten erhöhen. Dies führt zu einer Verminderung der Glasübergangstemperatur und zu einer Abnahme der Viskosität. Zugleich sinken aber auch Härte, Steifigkeit und Spannungswert des Endproduktes. Als Weichmacher werden Mineralöle oder synthetische Weichmacher, vor allem Ester, eingesetzt. Verarbeitungshilfsmittel sind schlecht im Kautschuk löslich und fungieren als Gleitmittel zwischen den Ketten sowie als Phasenvermittler. Beispiele für Verarbeitungswirkstoffe sind Fettsäuren, Metallseifen, Fettalkohole und Fettamine. [12]

2.1.5 Stabilisatoren/Alterungsschutzmittel

Die Kautschukmatrix von Elastomeren unterliegt wie alle Polymere dem Abbau durch Wärmezufuhr, Oxidation, energiereiche Strahlung und mechanische Ermüdung. Um die Alterung zu verlangsamen, werden Stabilisatoren zugegeben, welche die Bildung von Radikalen verhindern, sowie Antioxidantien, die bereits entstandene Radikale abfangen. Beispiele für Stabilisatoren sind Ozonschutzwachse, UV-Stabilisatoren wie Ruß oder Titandioxid, die schädliche UV-Strahlung absorbieren bzw. reflektieren, sowie Schwermetall-Stabilisatoren, die bevorzugt mit Sauerstoff reagieren. Die wichtigsten Antioxidantien für Elastomere sind substituierte Phenole und Bisphenole, die durch mesomerische Umlagerungen von freien Elektronen Radikale unschädlich machen können [12]. Für peroxidisch vernetzte Elastomere werden aromatische Amine wie z. B. p-Phenylamine eingesetzt [14].

2.2 Verwendete Elastomere

2.2.1 Hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR)

Bild 2.1 zeigt ein vereinfachtes Modell der chemischen Struktur von HNBR, bestehend aus der Acrylnitrilgruppe, der hydrierten Butadien-Gruppe sowie noch ungesättigten Butadien-Anteilen. Das Verhältnis $x/(x+y)$ entspricht dem Anteil verbleibender Doppelbindungen, und das Verhältnis $z/(x+y+z)$ dem Acrylnitrilgehalt. Weitere Strukturen, die in diesem vereinfachten Modell nicht gezeigt sind, können cis- und trans-Isomere, anhängende Ethylgruppen und Verzweigungen des Butadiens sein [15]. Außerdem liegen die einzelnen Struktureinheiten nicht wie im Schema gezeigt in Blöcken vor, sondern statistisch verteilt.

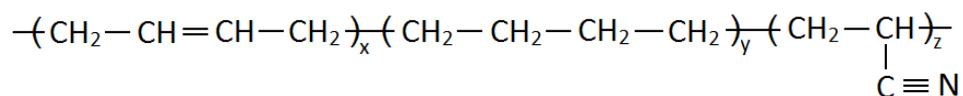


Bild 2.1 vereinfachte chemische Struktur von hydriertem Acrylnitril-Butadien-Kautschuk

Beim HNBR sind die Bindungen in der Hauptkette überwiegend mit Wasserstoff abgesättigt ($y \gg x$), was die Beständigkeit gegenüber Witterungs-, Ozon- und Wärmeeinflüssen im Vergleich zum NBR wesentlich verbessert. Der Acrylnitril(ACN)-Gehalt liegt bei HNBR üblicherweise im Bereich von 33 bis

44 Gewichtsprozent (Gew.-%) und bestimmt die viskoelastischen Eigenschaften wie z. B. die Glasübergangstemperatur, die mit höherem ACN-Gehalt steigt. Der Iod-Wert gibt Aufschluss über verbleibende Doppelbindungen und liegt typischerweise bei 7-11, was ca. 2-4 % verbleibenden Doppelbindungen entspricht. HNBR findet Anwendung in Dichtungen, Keilriemen und Schläuchen [12].

2.2.2 Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM)

EPDM besteht aus den Monomeren Ethylen, Propylen und einem Dien. Das untersuchte EPDM enthält das häufig eingesetzte Ethylidennorbornen (ENB) als Termonomer. Die zugehörige chemische Struktur der Monomereinheiten für EPDM mit ENB ist in Bild 2.2 gezeigt. Andere verwendete Termonomere sind beispielsweise Dicyclopentadien oder 1,4-Hexadien.

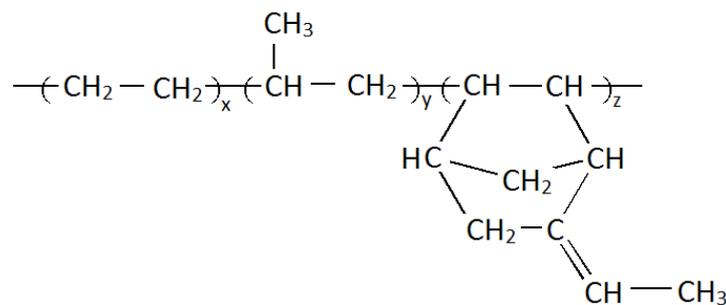


Bild 2.2 chemische Struktur der Monomereinheiten von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk mit Ethylennorbornen als Termonomer

Je nach Monomerzusammensetzung des Copolymer unterscheiden sich auch die Eigenschaften des Kautschuks stark. Der Ethylengehalt liegt üblicherweise zwischen 45 und 75 Gew.-% und bestimmt die viskoelastischen Eigenschaften. Bei einem Ethylengehalt im Bereich von 40 bis 55 % sind die Ethyleneinheiten statistisch im Copolymer verteilt, so dass sie nicht kristallisieren können, und die Glasübergangstemperatur liegt zwischen -50 °C und -60 °C [12]. Der Diengedalt kann zwischen 2 und 12 Gew.-% liegen, was 3 bis 16 Doppelbindungen pro 1000 C-Atomen entspricht.

EPDM weist neben guter Wärme- und Witterungsbeständigkeit auch hohe Elastizität sowie chemische Beständigkeit auf und wird daher in Dichtungen und Schläuchen, aber auch in Außenanwendungen wie z. B. Dach- oder Teichfolie eingesetzt [12]. Aufgrund seiner niedrigen Glasübergangstemperatur ist es für Tieftemperaturanwendungen bis ca. -50 °C besonders geeignet.

2.2.3 Fluorkautschuk (FKM)

FKM kann aus verschiedenen fluorhaltigen Monomeren, wie z. B. Tetrafluorethylen, Hexafluorpropylen oder Difluorethylen zusammengesetzt sein. Eine beispielhafte Struktur aus diesen Monomereinheiten ist in Bild 2.3 gezeigt.

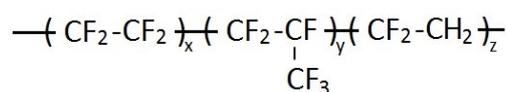


Bild 2.3 beispielhafte Struktur für FKM-Kautschuk

Aufgrund der höheren Bindungsenergie von C-F-Bindungen im Vergleich zu C-H-Bindungen weist Fluorkautschuk eine herausragende thermische und chemische Beständigkeit auf. Eine entsprechende Anwendung sind Dichtungen von Behältern mit ätzenden Medien oder Bauteile im Hochtemperatureinsatz [12]. Die höchste Beständigkeit haben vollständig fluoriierte Materialien, in denen kein Wasserstoff vorkommt. Die Glasübergangstemperatur von FKM-Materialien liegt vergleichsweise hoch, es gibt jedoch auch spezielle Typen mit einem Einsatzbereich bis -40°C .

2.3 Dichtungsanwendung

Dichtungen erfüllen die Funktion, den Fluidaustausch zwischen zwei Volumina zu unterbinden. Eine vollständige Dichtheit im physikalischen Sinne kann es allerdings nicht geben [16], da aufgrund von Oberflächenrauheit der Dichtflächen, die einen Leckagepfad ermöglichen kann, oder Permeation von Gasen durch das Dichtungsmaterial ein gewisser Stofftransport immer gegeben ist [17]. Je nach Anwendung werden ganz verschiedene Typen von Dichtungen eingesetzt. Wenn sich die Dichtflächen relativ zueinander bewegen, z. B. Kolben im Motor, spricht man von einer dynamischen Dichtungsstelle. Häufig eingesetzte Typen sind beispielsweise Radial-Wellendichtringe (rotatorisch) oder Kolbendichtungen (translatorisch). Für statische Anwendungen (wozu der normale Betrieb von Gefahrgutbehältern zählt) werden z. B. Flachdichtungen (die neben Gummi auch aus anderen Polymeren wie PTFE, aber auch aus Metallen bestehen können), Profildichtungen (zu denen auch O-Ringe gehören) oder Dichtmassen eingesetzt. Permeation tritt verstärkt bei Dichtungen aus Polymeren auf und ist in deren freiem Volumen begründet, das einen vergleichsweise einfachen Durchtritt von kleinen Gasmolekülen ermöglicht. Für höchste Dichtheitsansprüche in statischen Anwendungen werden daher Metaldichtungen eingesetzt. Die Permeationsrate von Gasen durch ein Polymer hängt von der jeweiligen Löslichkeit und dem Diffusionskoeffizienten des Gases im Polymer ab. Füllstoffe verringern die Permeabilität, da sie den Diffusionsweg verlängern. Eine gängige Möglichkeit, den Stofftransport von gasförmigen Stoffen an der Dichtstelle zu quantifizieren und so die Qualität der Dichtung zu beurteilen, ist die Angabe der Leckagerate Q in $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$, die eine Druckänderung Δp in einem bestimmten Volumen V in einer bestimmten Zeit Δt beschreibt (Gl. 2.1).

$$Q = \frac{\Delta p \cdot V}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Solange die (Gummi-)Dichtung noch ihre Funktion erfüllt, ist der Ursprung der gemessenen Leckagerate primär die Permeation von Gasen durch das Material. Ein Versagen der Dichtung geht hingegen normalerweise von der Dichtfläche aus, wenn z. B. durch Risse an der Oberfläche des O-Rings ein Leckagepfad entsteht.

Die Dichtwirkung ist im Zuge der Polymeralterung verschiedenen, zum Teil gegenläufigen Einflüssen unterworfen. Wenn durch Kettenspaltungen die Vernetzungsdichte des Elastomers sinkt, kann dies eine höhere Permeabilität und somit eine höhere Leckagerate hervorrufen. Im Gegensatz dazu können Vernetzungsreaktionen zu niedrigerer Permeabilität und damit Leckagerate führen. Weiterhin kann sich das Elastomer unter dem Einfluss von Zeit, Temperatur und Kettenspaltungen während der Alterung besser an die Oberflächenrauigkeit des Flansches anpassen. Die beiden letztgenannten Effekte können dazu führen, dass sich die Dichtheit während der Alterung zunächst verbessert. Versteifung, Schrumpfung sowie der Verlust der Rückstellfähigkeit durch

Kettenspaltungen und –vernetzungen können jedoch mit zunehmender Alterung die Bildung eines Leckagepfades hervorrufen.

2.4 Relaxations- und Rückstellungsverhalten

Polymere sind viskoelastische Materialien, d. h. sie vereinen sowohl Eigenschaften von viskosen Flüssigkeiten wie auch von elastischen Festkörpern. Ihr rheologisches Verhalten kann mithilfe von mechanischen Ersatzmodellen beschrieben werden, welche die Eigenschaften eines Festkörpers durch eine Feder mit einer Federsteifigkeit E und die Eigenschaften einer Flüssigkeit durch einen Dämpfer mit einer Viskosität η oder einer Relaxations- bzw. Retardationszeit τ simulieren. Da die Polymerketten in einem Elastomer im Netzwerk aneinander gebunden sind, sind Elastomere rheologisch gesehen Festkörper [18], im Gegensatz zu unvernetzten Polymeren, die unter Krafteinwirkung bis zum Reißen fließen würden. Aus diesem Grund kann zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens eines Elastomers das Modell für einen Voigt-Kelvin-Körper verwendet werden, bei dem parallele Federn und Dämpfer in Reihe angeordnet sind (s. Bild 2.4). Mehrere Voigt-Kelvin-Elemente sind nötig, um das komplexe Materialverhalten mit genügender Genauigkeit zu beschreiben. Eine einzelne Feder zu Beginn simuliert zudem die instantane elastische Reaktion.

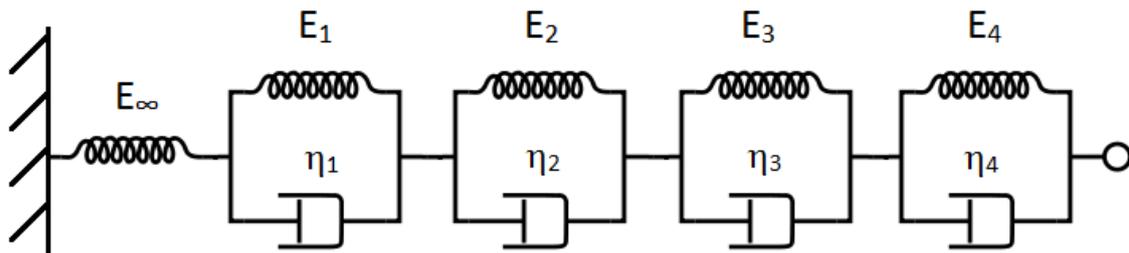


Bild 2.4 mechanisches Ersatzmodell eines Voigt-Kelvin-Körpers zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens eines vernetzten Elastomers

Wird ein Elastomer einer konstanten Deformation unterworfen (z. B. bei einer verpressten Dichtung), so sinkt mit der Zeit die nötige Kraft bzw. Spannung zur Aufrechterhaltung der Deformation (s. Bild 2.5) durch Relaxationsprozesse, was im Fall einer Dichtung dem Abfall der Dichtkraft entspricht.

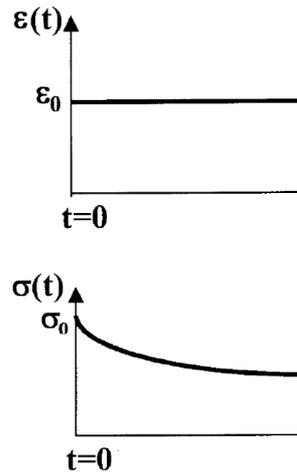


Bild 2.5 Spannungsrelaxation: Bei konstanter Deformation ε sinkt die zugehörige Spannung σ über der Zeit t

Diese Relaxation hat seinen Ursprung in Umordnungsprozessen der Polymerketten, die aufgrund der veränderten äußeren Krafteinwirkungen (der Deformation) ein neues physikalisches Gleichgewicht anstreben. Während dieser Zeit sinkt die ursprüngliche Spannung σ_0 bzw. Kraft F_0 auf die Kraft im neuen Gleichgewichtszustand F_∞ . Der Kraftabfall über der Zeit kann mit folgender Formel (Gl. 2.2) beschrieben werden:

$$F(t) = F_\infty + \sum_1^n A_i \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Dabei ist $F(t)$ die zeitabhängige Kraft, F_∞ die Kraft im neuen Gleichgewicht nach unendlich langen Zeiten, und A_i sowie τ_i jeweils die Relaxationsstärken und -zeiten der einzelnen Voigt-Kelvin-Elemente.

Mit diesem Modell lässt sich die Druckspannungsrelaxation beschreiben, wenn nur physikalische Prozesse im Polymer wirken, beispielsweise bei der Verpressung für relativ kurze Zeiten bei relativ niedrigen Temperaturen wie z. B. Raumtemperatur. Bei Druckspannungsrelaxationsversuchen bei erhöhten Temperaturen über längere Zeiten wirken hingegen auch chemische Prozesse wie Kettenspaltung und Vernetzung, die sich im Gleichgewicht mit den veränderten Bedingungen (Verpressung, hohe Temperaturen) bilden. Daher tritt in diesem Fall kein neuer Gleichgewichtszustand ein und die von der Probe wirkende Kraft kann bis auf null absinken [19, 20], was im Fall der Dichtungsanwendung kritisch für die Dichtheit sein kann.

Wenn ein Elastomer nach Deformation wieder entlastet wird, so stellt es sich aufgrund seines elastischen Netzwerks wieder weitgehend zurück. Die Rückstellung in Form der bleibenden Deformation kann dabei ebenfalls mit einem Voigt-Kelvin-Körper mit mehreren Elementen, die jeweils unterschiedliche Retardationszeiten haben, simuliert werden. Neben einer instantanen Rückstellung (simuliert durch die einzelne Feder im Voigt-Kelvin-Modell in Bild 2.4) gibt es auch eine zeitabhängige Rückstellung, wie schematisch in Bild 2.6 dargestellt. Die Schnelligkeit und Vollständigkeit der Rückstellung im realen Material hängt dabei stark vom Vernetzungsgrad ab und sinkt mit abnehmender Vernetzungsdichte [21]. Elastomere sind entropieelastisch, d. h. die thermodynamische Triebkraft für die Rückstellung ist die Entropiemaximierung, die erreicht wird,

wenn die Ketten nach der Deformation wieder in den Zustand mit der höchsten Entropie zurückkehren.

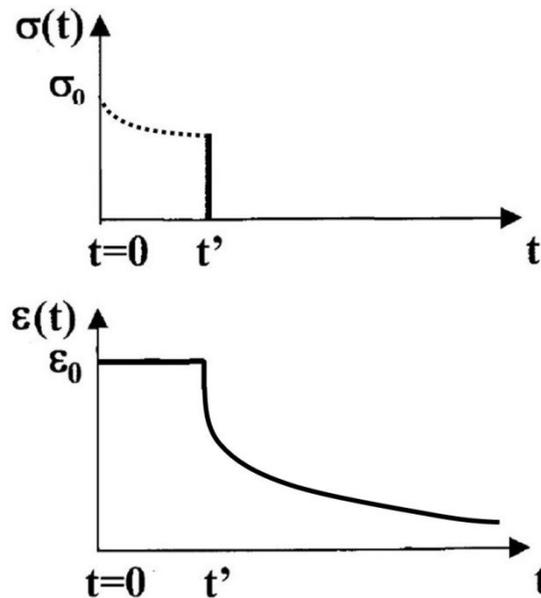


Bild 2.6 zeitabhängige Rückstellung der Deformation $\epsilon(t)$ nach konstanter Deformation ϵ_0 bei Wegnahme der Spannung $\sigma(t)$ zum Zeitpunkt t'

Der exponentielle Abfall der Deformation nach Wegnahme der Kraft kann ebenfalls mit einem Spektrum an Exponentialfunktionen beschrieben werden, analog zu Gl. 4.6. Dieses Modell kann ebenfalls nur angewendet werden, wenn rein physikalische Prozesse wirken, wie beispielsweise für kurze Zeiten bei Raumtemperatur. Bei den klassischen zur Charakterisierung des Rückstellverhaltens angewendeten Druckverformungsrest(DVR)-Versuchen hingegen wird die Rückstellung gemessen, nachdem die Probe für eine längere Zeit bei erhöhter Temperatur verpresst gelagert wurden. Dabei treten neben physikalischen Prozessen auch chemische Reaktionen wie Kettenspaltungen und Vernetzungen auf, welche zu Veränderungen im Netzwerk führen und die Rückstellung stark beeinträchtigen, denn Vernetzungen bilden sich im Gleichgewicht mit der verpressten Geometrie und fixieren diese, während gespaltene Ketten ihr Rückstellpotenzial verlieren [22]. Aus diesem Grund liefern klassische DVR-Messungen deutlich höhere Werte als die Rückstellung nach kurzer Lagerung bei Raumtemperatur, die üblicherweise zu einer fast vollständigen Rückstellung führt [23].

3 Grundlagen der Alterung und Lebensdauervorhersage

Allgemein wird zwischen physikalischer und chemischer Alterung unterschieden. Physikalische Alterung bezeichnet dabei reversible Vorgänge wie beispielsweise Kristallisation, Kettenumlagerungen und Entmischung [24], wobei die Triebkraft ein thermodynamisches Ungleichgewicht ist. Chemische Alterung dagegen bezeichnet irreversible chemische Reaktionen, die z. B. zur Spaltung von Polymerketten oder zu deren Vernetzung führen können. Die Effekte physikalischer Alterung sind bei Elastomeren im Allgemeinen nicht sehr stark ausgeprägt. Aufgrund der Vernetzung sind die Umlagerungsmöglichkeiten für die Polymerketten eingeschränkt. Auch Kristallisation tritt nur bei bestimmten Elastomeren auf (beispielsweise (H)NBR oder EPDM mit hohem ACN- bzw. Ethylengehalt [12]), und auch dann aufgrund der vernetzten Ketten weniger stark als bei Thermoplasten. Entmischung allerdings kann gerade bei den aus komplexen Mischungen bestehenden Elastomeren durchaus auftreten, beispielsweise die Migration von Weichmachern zur Oberfläche. Da die chemische Alterung jedoch beim Großteil aller Fälle die für die Lebensdauer entscheidenden Eigenschaftsveränderungen verursacht, liegt der Fokus in dieser Arbeit darauf.

3.1 Oxidative Alterung von Polymeren

Da sich Polymere in einem thermodynamisch metastabilen Zustand befinden, treten Alterungsreaktionen immer auf, da sie die Energie des Systems reduzieren und es damit in einen thermodynamisch stabileren Zustand übergehen kann. Die auftretenden Reaktionen hängen von der Chemie des Polymers (des Kautschuks) und der umgebenden Medien ab. Die wichtigsten äußeren Einflüsse sind Wärme, Sauerstoff, Ozon, energiereiche Strahlung (z. B. UV, Gamma) sowie mechanische Beanspruchung [12]. Diese Einflüsse können dazu führen, dass Bindungen im Polymer unter Radikalbildung gespalten werden. Die Chemie des Kautschuks bestimmt die Empfindlichkeit gegenüber dieser Initiierungsreaktion. So sind beispielsweise Dien-Kautschuke aufgrund der Doppelbindungen in der Hauptkette besonders anfällig für Oxidation, während Fluorkautschuk kaum oxidationsanfällig ist.

Ein Großteil der Anwendungen von Polymerbauteilen findet im Medium Luft statt, d. h. unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre. Aufgrund der Reaktivität des Sauerstoffs bestimmen Oxidationsreaktionen die Lebensdauer der Bauteile. Die Auto-Oxidation von Polymeren läuft dabei im Allgemeinen nach folgendem Schema [12] ab, siehe Bild 3.1: Bei der Initiation erfolgt eine erste Kettenspaltung unter Radikalbildung durch Wärme, Strahlung oder mechanische Belastung. Diese Radikale reagieren mit Sauerstoff zu Hydroperoxiden, die wiederum entlang der O-O-Bindung in zwei Radikale zerfallen, welche die Polymerkette weiter angreifen können. Bei diesen fortschreitenden Radikalreaktionen (engl. propagation) werden verschiedene Reaktionsprodukte wie beispielsweise Carbonylverbindungen gebildet. Diese Reaktionen setzen sich fort, bis es zu einer Termination kommt, wobei sich zwei Radikale gegenseitig inaktivieren. Diese Abbruchreaktion ist entweder die Rekombination unter Bildung einer Einfachbindung zwischen den Radikalteilen, was zu einer Vernetzung der Ketten führt, oder die Disproportionierung, die zur dauerhaften Kettenspaltung führt. Dabei weist ein neu gebildetes Kettenende eine Einfachbindung und das andere eine Doppelbindung auf.

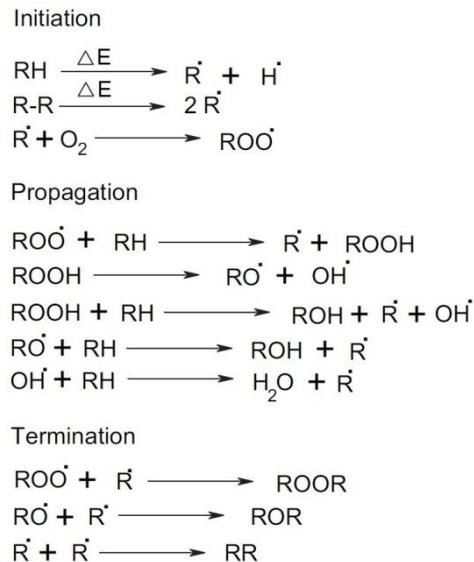


Bild 3.1 Auto-Oxidationsmechanismus von Polymeren nach Bolland. Wiedergegeben aus [25] mit Erlaubnis von Elsevier © 2004

Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen sind die beiden wichtigsten Alterungsmechanismen, die sich auf die makroskopischen Eigenschaften auswirken. Beide treten während der Alterung auf, wobei in Abhängigkeit von der Polymerchemie meist einer dieser Mechanismen dominiert. Beide Alterungsmechanismen beeinflussen die Polymereigenschaften auf typische Weise. Werden bei Elastomeren die durch die Vulkanisation entstandenen Querverbindungen zwischen den Ketten gespalten, wird das Elastomer weich und klebrig. Bei Kettenspaltung in der Hauptkette sowie bei Vernetzung versprödet das Polymer, da die gespaltenen oder vernetzten Ketten eine geringere Fließfähigkeit haben. In beiden Fällen verschlechtern sich die elastischen Rückstelleigenschaften des Elastomers, was für die Dichtungsanwendung kritisch ist, da sich die Rückstellkraft und damit die Dichtkraft der Dichtung verringert. Neben diesen chemischen Alterungseffekten findet bei verpressten Dichtungen auch eine physikalische Spannungsrelaxation durch Umlagerung von Kettenstücken, Verschlaufungen und freien Enden statt, die ebenfalls zum Abfall der Dichtkraft führen. Im Gegensatz zur chemischen Alterung sind die physikalischen Prozesse jedoch reversibel und zeitlich begrenzt, bis ein neues Gleichgewicht gefunden wurde. [26]

Die chemische Alterung kann verzögert werden, indem dem Polymer Stabilisatoren wie Antioxidantien oder UV-Stabilisatoren zugegeben werden. Diese können entstehende Primärradikale abfangen und unschädlich machen. Nach einer gewissen Zeit (der sog. Induktionszeit) sind die Stabilisatoren jedoch verbraucht und das Polymer beginnt schneller zu altern.

3.2 Alterungsmechanismen der ausgewählten Elastomerklassen

Wie eingangs erwähnt, wurden in dieser Arbeit drei Standardmaterialien der jeweiligen Elastomerkategorie untersucht. Das konkrete Alterungsverhalten hängt jedoch zum Teil auch von der genauen Zusammensetzung des jeweiligen Materials ab. Neben dem im Folgenden diskutierten Einfluss der Kautschukchemie hat auch das Vernetzungssystem (z. B. Schwefel(S)-Vernetzung, Peroxid-Vernetzung), Additive (z. B. Weichmacher, Alterungsschutzmittel und in geringerem Maße auch Füllstoffe) einen Einfluss auf die Alterung. Aufgrund der niedrigeren thermischen Stabilität der

S-S-Bindungen im Vergleich zu C-C-Bindungen [27, 28] sind peroxidvernetzte Elastomere im Allgemeinen alterungsbeständiger als schwefelvernetzte [28-30]. Schwefelvernetzte Elastomere können beispielsweise während der Alterung verspröden, da polysulfidische Brücken zu di- oder monosulfidischen Brücken abgebaut werden, was die Vernetzungsdichte erhöht [31]. Sind dem Elastomer Weichmacher zugesetzt, können diese in Abhängigkeit von Alterungstemperatur und -dauer sowie ihrem Molekulargewicht während der Alterung entweichen, was die Eigenschaften des Elastomers beeinträchtigt [32, 33]. Auch der Füllstoff kann einen Einfluss haben. So wurde beispielsweise gezeigt, dass weiße Füllstoffe die Alterungsbeständigkeit von HNBR im Vergleich zu schwarzen Füllstoffen (Ruß) verbessern [34-36].

3.2.1 HNBR

Wesentliche Einflüsse auf die Alterung von HNBR sind der Acrylnitrilgehalt (ACN-Gehalt) und der Anteil verbleibender Doppelbindungen (VDB) [37]. Bei NBR gibt es einen deutlichen Einfluss des ACN-Gehalts auf die Alterung, da mit zunehmendem ACN-Gehalt weniger oxidationsanfällige Doppelbindungen vorhanden sind [38]. Bei HNBR ist der Effekt entsprechend weniger stark ausgeprägt. Da die Doppelbindungen besonders oxidationsanfällig sind, sinkt auch die Oxidationsbeständigkeit von HNBR mit zunehmendem VDB-Gehalt. Solange HNBR nicht vollständig hydriert ist, laufen dieselben Reaktionsmechanismen wie bei NBR ab, allerdings langsamer, da aufgrund des geringeren Anteils der VDB weniger Initiationsreaktionen stattfinden. Mögliche Reaktionsverläufe der oxidativen Degradation von (H)NBR sind in Bild 3.2 bis Bild 3.4 dargestellt. Bei der Initiationsreaktion wird zunächst der allylische Wasserstoff abgespalten (Bild 3.2 (a)). Das an der Kette verbleibende Radikal reagiert dann mit Sauerstoff zu einem Peroxy-Radikal (b). Dieses wird unter Abstraktion eines weiteren Wasserstoffatoms einer anderen Polymerkette zum Hydroperoxid (c). Dieses ist jedoch instabil und zerfällt schnell in ein Hydroxyradikal und ein Alkoxyradikal (d), die beide die weitere Degradation des Polymers bewirken [38]. Darüber hinaus kann die zweite Polymerkette, dessen H-Atom abstrahiert wurde ($R\cdot$), mit Sauerstoff reagieren und eine weitere Initiationsreaktion durchlaufen.

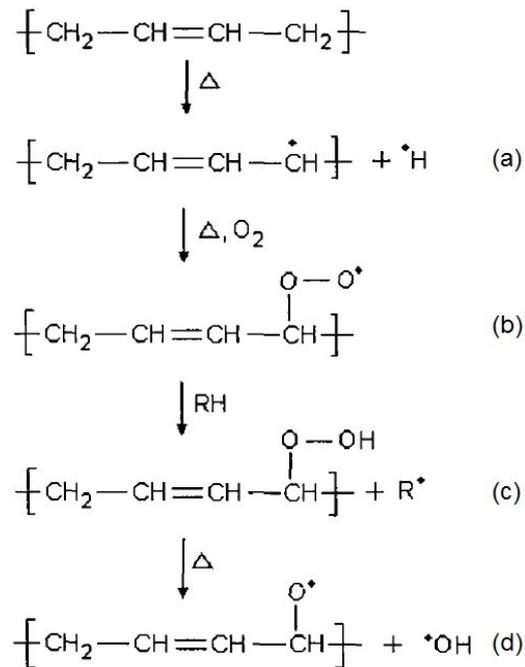


Bild 3.2 Initiationsreaktion an einem Butadien-Segment [38]. Wiedergegeben mit Erlaubnis von *Rubber Chemistry and Technology*. © 2014, Rubber Division, American Chemical Society, Inc.

Weitere Reaktionen des Alkoxyradikals (Bild 3.3) können zur Bildung von Ketonen (e) und Alkoholen (f) führen. Auch Kettenspaltungsreaktionen sind möglich (g und h).

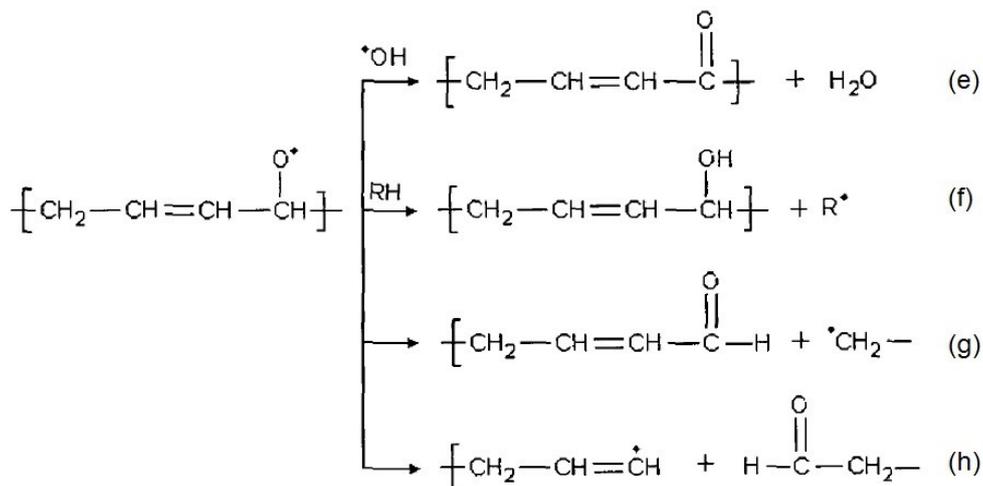


Bild 3.3 mögliche Fortpflanzungsreaktionen in (H)NBR [38]. Wiedergegeben mit Erlaubnis von *Rubber Chemistry and Technology*. © 2014, Rubber Division, American Chemical Society, Inc.

Das Alkylradikal (i) der Polymerkette im Zustand (a) bzw. R· sowie das Peroxy-(k) und Alkoxyradikal (m) können weiterhin über Additionsreaktionen zusätzliche Vernetzung herbeiführen (Bild 3.4). Die Vernetzungsreaktionen sind während der Alterung dominant [15, 38-41].

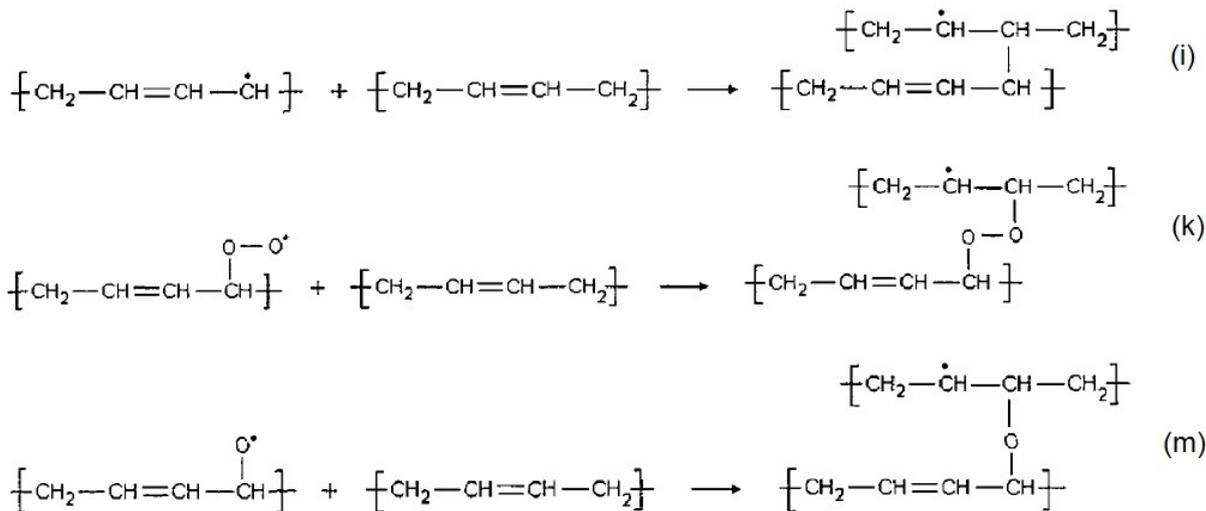


Bild 3.4 Vernetzungsreaktionen von (H)NBR [38]. Wiedergegeben mit Erlaubnis von *Rubber Chemistry and Technology*. Copyright © 2015, Rubber Division, American Chemical Society, Inc.

Weiterhin ist eine Vernetzungsreaktion über die Nitrilgruppe zu einer Ketiminbrücke möglich (Bild 3.5), die jedoch erst bei vollständig hydriertem HNBR beschrieben wurde [42] und daher bei dem hier untersuchten Material nicht zu erwarten ist. Wenn mehrere ACN-Segmente nebeneinander liegen, könnte auch eine für Polyacrylnitril beschriebene interne Zyklierung der Nitrilgruppe auftreten (Bild 3.6) [38, 43].

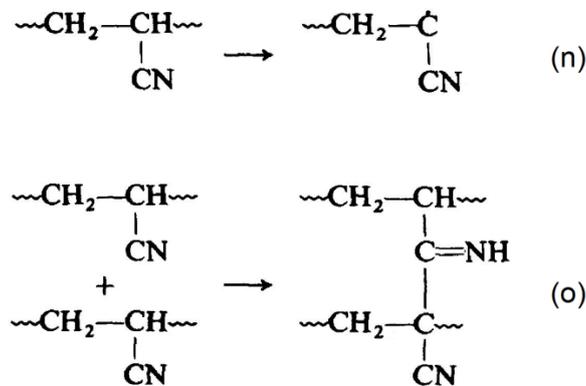


Bild 3.5 Radikalbildung (n) und Vernetzungsreaktion (o) über die Nitrilgruppe. Wiedergegeben aus [42] mit Erlaubnis von Elsevier © 1991

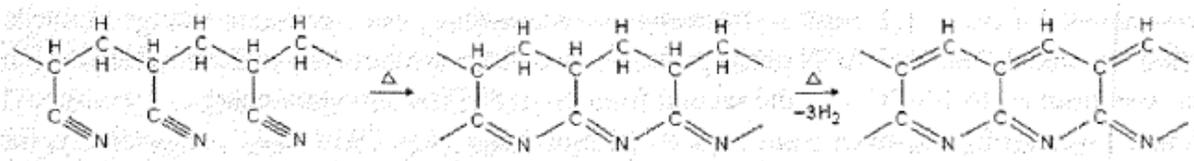


Bild 3.6 interne Zyklierungsreaktion der Nitrilgruppe [38]. Wiedergegeben mit Erlaubnis von *Rubber Chemistry and Technology*. © 2014, Rubber Division, American Chemical Society, Inc.

3.2.2 EPDM

Die Alterung von EPDM hängt vom Ethylen-Propylen-Verhältnis [44] sowie von Art und Gehalt des Drittmonomers ab. Aufgrund des leicht zu abstrahierenden allylischen H-Atoms (Bindungsenergie ca. 345 kJ/mol [45]) in den Termonomeren sind diese am anfälligsten für Oxidation. Entsprechend sind Ethylen-Propylen-Elastomere ohne Termonomer am beständigsten, und die Beständigkeit nimmt mit zunehmendem Termonomergehalt ab [46-48]. Das Termonomer führt bei Alterung zu weiterer Vernetzung, wobei das Ausmaß vom konkreten Termonomer abhängt [31, 49, 50]. Bild 3.7 zeigt mögliche Initiationsreaktionen von Ethylidennorbornen (ENB) als Termonomer.

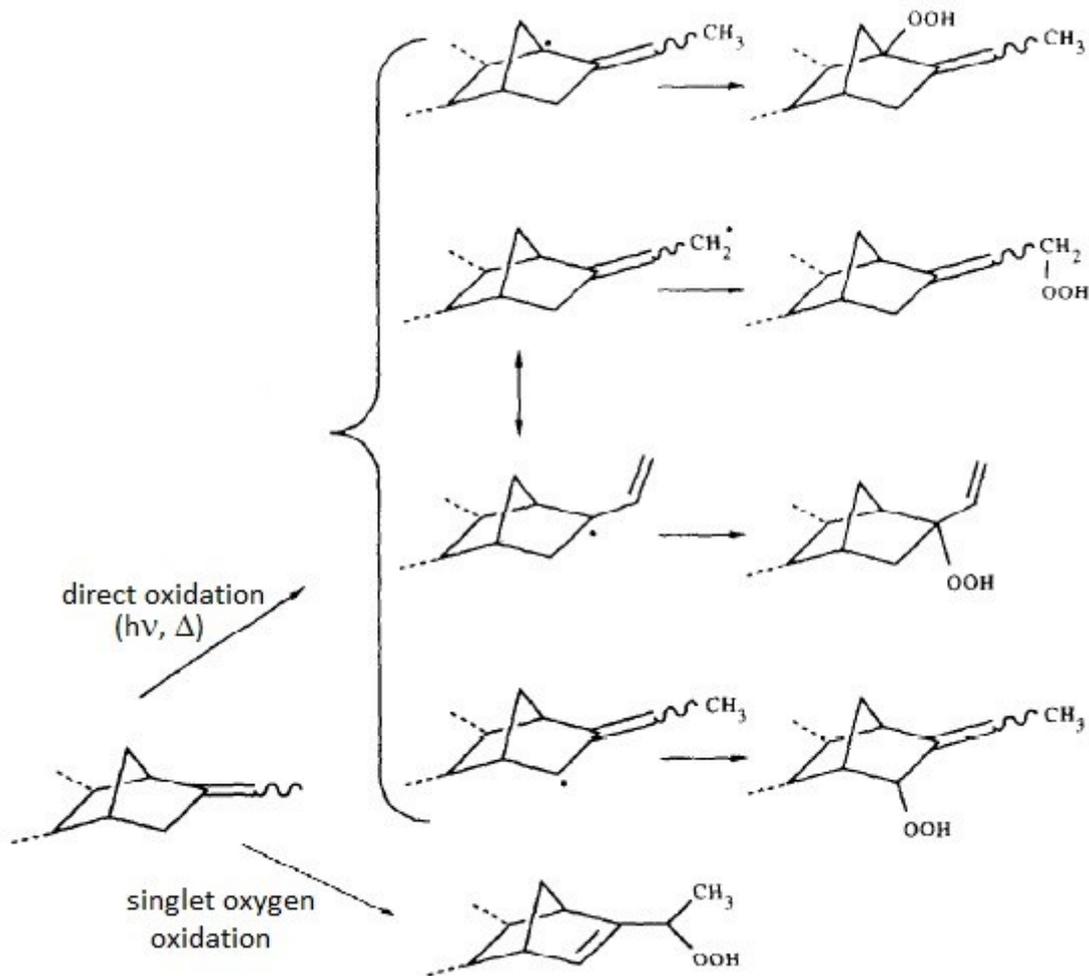


Bild 3.7 Mögliche Initiationsreaktionen an Ethylidennorbornen. Wiedergegeben aus [51] mit Erlaubnis von Elsevier © 1998

Die Propylen-Einheiten sind durch das leicht zu abstrahierende Wasserstoffatom (Bindungsenergie 385 kJ/mol [52] am tertiären Kohlenstoff oxidationsanfälliger als die Ethyleneinheiten (C-H-Bindungsenergie 410 kJ/mol [52]) und führen primär zu Kettenspaltung [41, 53]. Bild 3.8 zeigt einen solchen Reaktionsverlauf. Nach Abstraktion des Wasserstoffs am tertiären Kohlenstoffatom und Addition von Sauerstoff zerfällt das Peroxy-Radikal in ein Alkoxyradikal. Anschließend findet eine β -Spaltung unter Ketonbildung statt [53]. Da das vorliegende EPDM einen relativ hohen Anteil von 48 % Propylen enthält, ist ein deutlicher Einfluss von Spaltungsreaktionen zu erwarten.

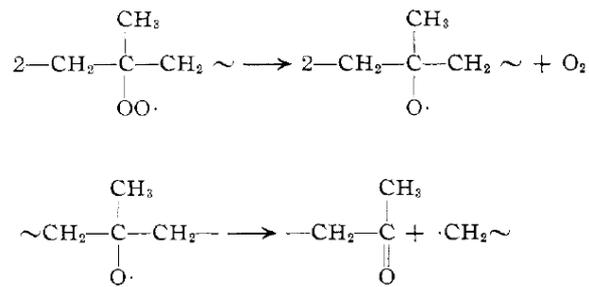


Bild 3.8 Kettenspaltungsreaktion in Propylen-Sequenzen [53]. Wiedergegeben mit Erlaubnis vom *Journal of the American Chemical Society*. © 1964 American Chemical Society.

3.2.3 FKM

Im Gegensatz zu kohlenwasserstoffbasierten Elastomeren sind Fluorelastomere aufgrund ihrer chemischen Bindungsstruktur sehr beständig gegenüber Oxidation [8, 20]. FKM-Elastomere enthalten C-C-Bindungen in der Hauptkette sowie C-H- und C-F-Bindungen. Die C-C-Bindung hat dabei die niedrigste Bindungsenergie und wird daher unter thermischem Einfluss oder unter Strahlung am ehesten gespalten [54]. Die dabei entstehenden Radikale können aber aufgrund des Käfig-Effekts [55] wieder rekombinieren [20], so dass keine bleibende Schädigung resultiert. Unter dem Einfluss von sehr hoher Temperatur kann die Kettenmobilität allerdings soweit ansteigen, dass die Radikale nicht mehr rekombinieren [20]. Wenn die Polymerketten unter Spannung stehen, wie beispielsweise in einer verpressten Dichtung, kann es zudem passieren, dass die Ketten nach der Spaltung sofort relaxieren und sich dadurch voneinander entfernen, was ebenfalls eine Rekombination verhindert.

Ein weiterer möglicher Degradationsmechanismus, der jedoch primär unter Strahlungseinfluss auftritt, ist die Abspaltung von Wasserstofffluorid (HF), einer starken Säure.

3.3 Lebensdauervorhersage und Prognosemodelle

Um ein Polymerbauteil möglichst lange einsetzen zu können, muss die Lebensdauer des Bauteils bekannt sein, da die Betriebsdauer im Idealfall nur wenig kürzer als die Lebensdauer sein soll. Dafür ist es notwendig zu wissen, zu welchem Zeitpunkt bzw. nach welcher Beanspruchung die Eigenschaften derart degradiert sind, dass das Bauteil ausgetauscht werden muss. Da die Lebensdauer unter Einsatzbedingungen mehrere Jahre oder auch Jahrzehnte betragen kann, ist es oft nicht praktikabel, Alterungsversuche bei Einsatzbedingungen durchzuführen. Eine Möglichkeit zur Beschleunigung der Alterung ist es den Degradationseinfluss zu verstärken, also beispielsweise den Sauerstoff- oder Ozon-Partialdruck zu erhöhen, energiereiche Strahlung in höherer Dosis zuzuführen oder die Temperatur zu erhöhen. So kann durch Alterung bei erhöhten Temperaturen das Ende der Lebensdauer schneller erreicht werden. Durch Extrapolation, beispielsweise mithilfe des Arrhenius-Ansatzes, können die Ergebnisse der erhöhten Alterungstemperaturen auf die Einsatztemperatur übertragen werden. Problematisch ist hierbei, dass bei den erhöhten Temperaturen andere Reaktionen auftreten oder sogar dominieren können, die bei der Einsatztemperatur möglicherweise gar nicht vorkommen würden. Damit das Modell wirksam ist, müssen die ablaufenden Reaktionen

bei Einsatz- und erhöhter Temperatur identisch sein und jeweils dieselbe Gewichtung haben. Außerdem dürfen im Temperaturbereich zwischen Einsatz- und Alterungstemperatur keine physikalischen Umwandlungen wie ein Glasübergang oder Schmelzen auftreten. Letzteres ist normalerweise gegeben; dass die gleichen chemischen Reaktionen bei erhöhten Temperaturen ablaufen, ist jedoch nicht immer der Fall. Aus diesem Grund sollte die niedrigste Alterungstemperatur nicht allzu weit von der Einsatztemperatur entfernt liegen. Laut ISO 11346 (Norm zur Lebensdauervorhersage von Elastomeren [5]) sollte eine maximale Differenz von 40 °C nicht überschritten werden.

3.3.1 Kriterien für das Ende der Lebensdauer

Der erste Schritt für eine Lebensdauervorhersage ist die Festlegung eines Kriteriums, anhand dessen beurteilt wird, ob das Ende der Lebensdauer erreicht ist, d. h. ob das Bauteil ausgetauscht werden muss. In der Norm ISO 11346 für die Lebensdauervorhersage von Gummi [5] wird die Änderung einer Eigenschaft, wie beispielsweise der Bruchdehnung, um 50 % des Ausgangswerts als Kriterium angegeben. Abweichend davon finden sich in der Literatur auch Kriterien für ein Absinken der Bruchdehnung auf 50 % absolut oder 10 % des ungealterten Werts [10]. Die Alterung von Zugproben und die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften sind relativ unkompliziert, allerdings sind die so ermittelten Daten in Bezug auf die Dichtwirkung der gealterten Dichtung nicht aussagekräftig [7]. Für Dichtungen werden daher auch Kriterien wie ein Abfall der Dichtkraft auf 10 % [8, 10] oder ein Druckverformungsrest von 80-90 % [20] bzw. 85 % [56] herangezogen, die besser mit der Dichtwirkung korrelieren. Allerdings wurde auch gezeigt, dass Dichtungen mit sehr geringer verbleibender Dichtkraft (bis zu 1 N/cm) [8, 26] oder 100 % Druckverformungsrest [20] unter statischen Anwendungen noch dicht bleiben können. Der einzige verlässliche Indikator für die Funktion der Dichtung ist also die Leckagerate. Unter statischen Bedingungen kann diese jedoch auch bei fortgeschrittener Materialalterung noch keine wesentlichen Änderungen erkennen lassen [20]. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei Dichtkraftwerten nahe null und DVR-Werten nahe 100 % keine Sicherheitsreserve mehr für eventuelle Vibrationen oder thermisches Spiel vorhanden ist [9].

Wenn ein Lebensdauerkriterium bekannt ist, gibt es verschiedene Ansätze, die Lebensdauer zu bestimmen, die im Folgenden erläutert werden. Die beiden bekanntesten und am häufigsten angewendeten sind dabei der Arrhenius-Ansatz und die Zeit-Temperatur-Verschiebung, die beispielsweise in der Norm ISO 11346 [5] sowie in [57] beschrieben werden.

3.3.2 Arrhenius-Ansatz

Das bekannteste und meistverwendete Modell zur Lebensdauervorhersage ist der Arrhenius-Ansatz [1]. Der Ansatz basiert auf unten stehender Formel (Gl. 3.1), wobei $K(T)$ die temperaturabhängige Reaktionsgeschwindigkeit ist, E_A die Aktivierungsenergie, R die universelle Gaskonstante, T die absolute Temperatur und C eine Konstante [58].

$$K(T) = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad \Rightarrow \quad \ln K(T) = -\frac{E_A}{RT} + C \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Auch wenn der Arrhenius-Ansatz ursprünglich entwickelt wurde, um die Temperaturabhängigkeit einer einzelnen chemischen Reaktion zu beschreiben, wird er unter anderem in der Polymeralterung genutzt, obwohl dort mehrere komplexe Reaktionen parallel ablaufen. Die aus Alterungsversuchen bestimmte Aktivierungsenergie kann demnach nicht einer bestimmten Reaktion zugeordnet werden, sondern ist als scheinbare Aktivierungsenergie zu sehen, die sich aus den Aktivierungsenergien der beteiligten Prozesse zusammensetzt. Diese scheinbare Aktivierungsenergie kann auch für dasselbe Material in Abhängigkeit der untersuchten Eigenschaft unterschiedlich ausfallen [38, 59], da verschiedene Eigenschaften unterschiedlich stark von den einzelnen Reaktionsmechanismen oder deren Zusammenspiel beeinflusst werden.

Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit bei einigen Temperaturen bekannt ist, kann sie theoretisch bei beliebigen Temperaturen berechnet werden. Die Formel hat jedoch nur Gültigkeit, solange bestimmte Voraussetzungen im betrachteten Temperaturbereich (insbesondere für die Extrapolation) erfüllt sind. Zum einen dürfen keine physikalischen Umwandlungen wie ein Glasübergang oder Schmelzen auftreten. Weiterhin dürfen sich die dominanten Reaktionen nicht im betrachteten Temperaturbereich ändern. Dass dies manchmal der Fall ist, wurde an mehreren Beispielen in [1] gezeigt. Da bei höheren Temperaturen mehr Energie zur Verfügung steht, können dann Reaktionen ablaufen, die bei der niedrigeren Einsatztemperatur nicht oder nur in geringem Maße auftreten würden. Weitere Annahmen sind die (aus dem vorherigen Punkt resultierende) Temperaturunabhängigkeit der Aktivierungsenergie sowie eine direkte Korrelation zwischen chemischen Reaktionen und den gemessenen physikalischen Veränderungen.

Bei der Anwendung des Arrhenius-Ansatzes werden bei verschiedenen Temperaturen (also die Temperaturen, bei denen beschleunigte Alterung durchgeführt wird) die Zeiten bis zum Eintreten eines Lebensdauerkriteriums (z. B. Abfall der Dichtkraft um 90 %) bestimmt (Bild 3.9). Wird der Logarithmus der ermittelten Zeiten über der inversen absoluten Temperatur aufgetragen, so ergibt sich im Idealfall eine Gerade mit dem Anstieg E_A/R , die zur gesuchten Temperatur (z. B. Einsatztemperatur, Raumtemperatur) extrapoliert werden kann (Bild 3.10) und so die Zeit bis zum Erreichen des Versagenskriteriums bei der gesuchten Temperatur ergibt.

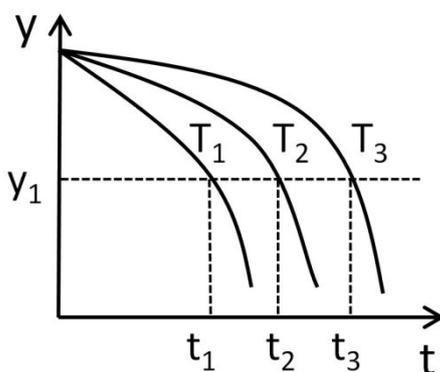


Bild 3.9 Bestimmung der Lebensdauer t einer Eigenschaft y bei verschiedenen Temperaturen T anhand des Lebensdauerkriteriums y_1

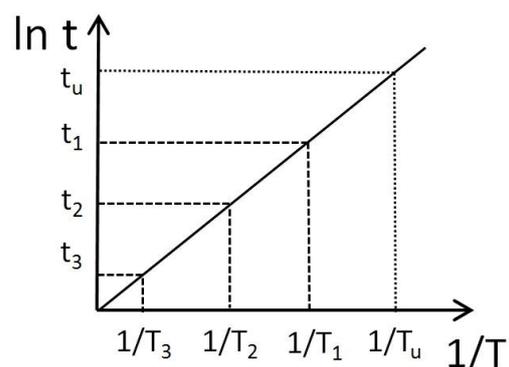


Bild 3.10 Auftragen des Logarithmus der Lebensdauern t über der reziproken absoluten Temperatur, Extrapolation zur gesuchten Temperatur T_u

Wenn jedoch bei höheren Temperaturen andere Reaktionen dominant sind als bei tieferen, ist keine durchgehende Gerade, sondern ein Abflachen des Anstiegs (und damit eine Änderung der Aktivierungsenergie) im Arrhenius-Diagramm zu erkennen (s. Bild 3.11), was die prognostizierte Lebensdauer bei der niedrigeren Einsatztemperatur deutlich verringert [60].

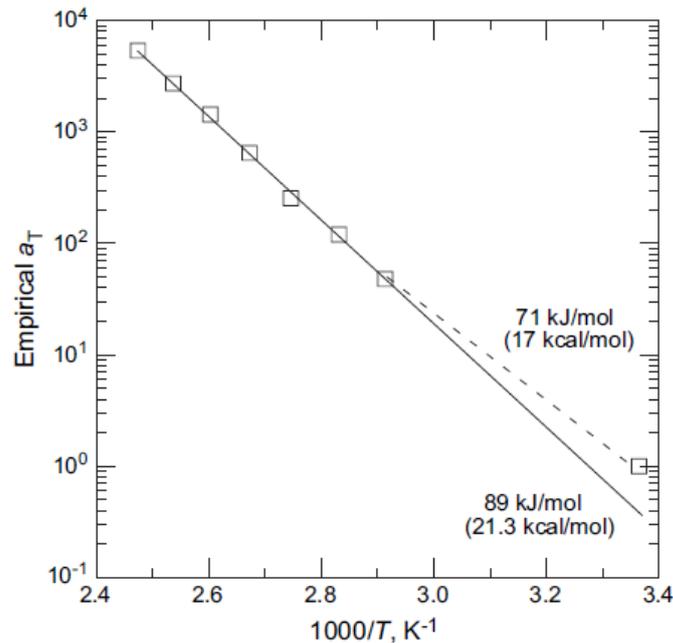


Bild 3.11 Ansteigen der Arrhenius-Gerade bei niedrigeren Temperaturen. Wiedergegeben aus [60] mit Erlaubnis von Elsevier © 2005

In diesem Beispiel sinkt die Aktivierungsenergie von 89 kJ/mol bei höheren Temperaturen (70 – 131 °C) auf 71 kJ/mol bei tieferen Temperaturen (bis 23°C), was eine Verringerung der prognostizierten Lebensdauer von 93 Jahren auf nur noch 37 Jahre bewirkt.

Aus diesem Grund sind Alterungsversuche, die bei sehr hohen Temperaturen oder über einen kleinen Temperaturbereich durchgeführt werden, nicht sehr aussagekräftig für das Verhalten bei deutlich niedrigeren Temperaturen und führen oft zu sehr hohen prognostizierten Lebensdauern. Die Norm ISO 11346 [5] empfiehlt daher, über einen Temperaturbereich von maximal 30-40 °C zu extrapolieren. Auch in diesem Bereich kann es jedoch schon zu einer signifikanten Änderung der Aktivierungsenergie kommen, so dass diese Beschränkung den möglichen Fehler zwar begrenzen kann, dieser aber immer noch zu deutlichen Abweichungen zwischen berechneter und tatsächlicher Lebensdauer führen kann.

3.3.3 Zeit-Temperatur-Verschiebung

Wie oben erwähnt, nutzt der Arrhenius-Ansatz die Korrelation zwischen chemischen Veränderungen und physikalischen Messgrößen. Der alternative in der Norm ISO 11346 [5] genannte WLF-Ansatz (benannt nach seinen Entdeckern Williams, Landel und Ferry [61]) basiert hingegen auf viskoelastischen Mechanismen, die eine Zeit-Temperatur-Äquivalenz aufweisen [18, 62]. Werden Eigenschaftskurven über der Zeit (oder bei verschiedenen Frequenzen) bei mehreren Temperaturen aufgenommen, so ist es oft möglich, die Kurve von einer Temperatur so auf der logarithmischen Zeitskala zu verschieben, dass sich ein nahtloser Übergang zu einer Kurve bei einer anderen Temperatur ergibt. Die Daten von einer (willkürlich gewählten) Referenztemperatur werden nicht verschoben und dienen als Basis zum Verschieben der anderen Kurven. Dieses Prinzip ist in Bild 3.12 gezeigt.

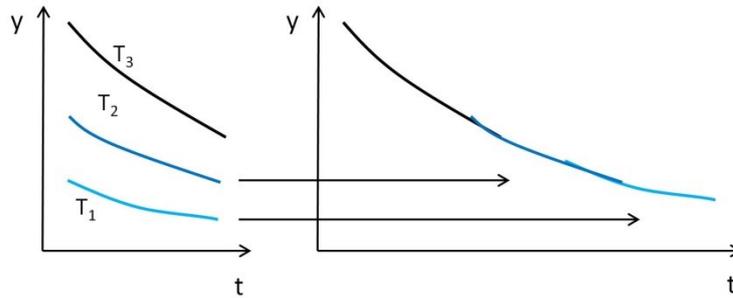


Bild 3.12 Zeit-Temperatur-Verschiebung einer Eigenschaft y über der Zeit t bei verschiedenen Temperaturen T_i

Im folgenden Beispiel Bild 3.13 soll die Zeit-Temperatur-Verschiebung (ZTV) noch einmal am konkreten Beispiel veranschaulicht werden. Dazu wurde der Speichermodul E' aus DMA-Messungen bei verschiedenen Temperaturen jeweils im experimentell zugänglichen Frequenzbereich von 0,1 Hz bis 100 Hz gemessen. Anschließend wurden die Kurven von verschiedenen Temperaturen relativ zur Kurve bei -10°C als Referenz verschoben und ergeben eine geschlossene Masterkurve, die für -10°C den Speichermodul über einen größeren Frequenzbereich abbilden kann, als messtechnisch möglich wäre.

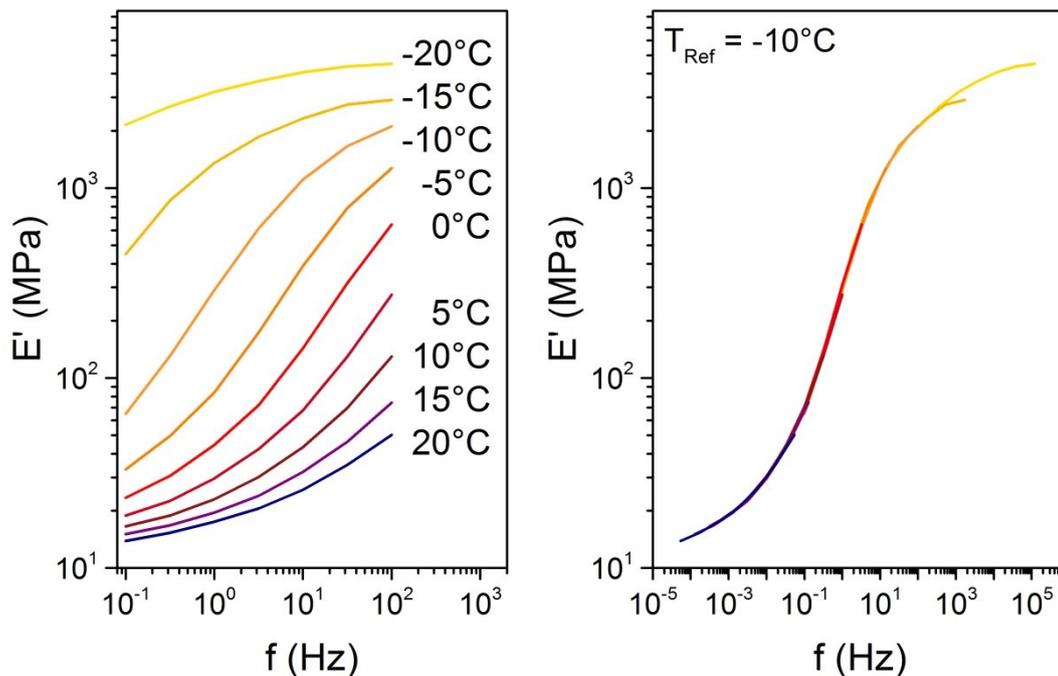


Bild 3.13 Speichermodul E' von FKM gemessen mit DMA bei verschiedenen Temperaturen über der Frequenz und Verschiebung der Kurven zur Referenztemperatur -10°C .

Die Faktoren zur Verschiebung auf der Zeitskala, genannt Verschiebefaktoren a_T , können logarithmisch über der Temperatur aufgetragen werden (Bild 3.14). Dieser Verlauf lässt sich für die oben gezeigten DMA-Daten mit der WLF-Gleichung (Gl. 3.2) beschreiben, wobei T die absolute Temperatur, T_0 die Referenztemperatur und c_1 und c_2 materialspezifische Parameter sind.

$$\log a_T = \frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

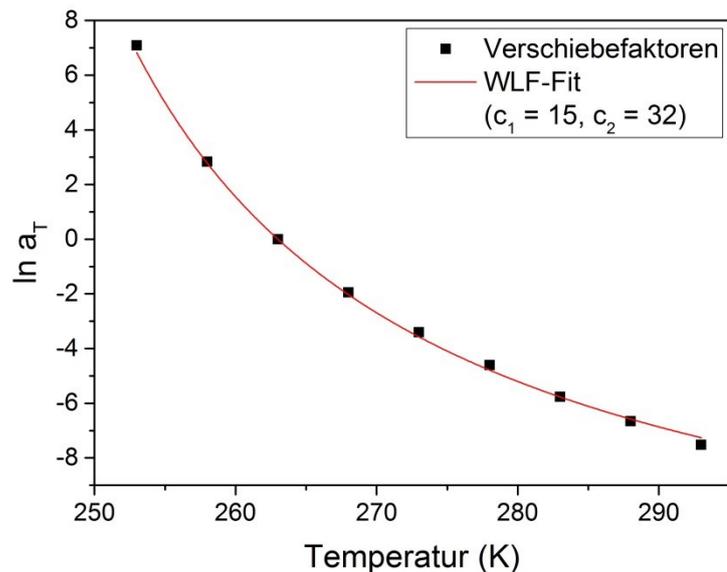


Bild 3.14 Verschiebefaktoren und WLF-Fit

Wenngleich der WLF-Ansatz ursprünglich zur Beschreibung viskoelastischer Effekte entwickelt wurde, hat sich die ZTV auch als Extrapolationsmethode für Lebensdauervorhersagen etabliert, wie beispielsweise in [60], woraus Bild 3.11 stammt, sowie in [20, 57, 62, 63], oft in Kombination mit dem Arrhenius-Ansatz. Dabei werden die Logarithmen der Verschiebefaktoren aus der ZTV über der inversen Temperatur in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Liegen die Punkte auf einer Linie, kann diese zur gewünschten Temperatur extrapoliert werden, wobei hier dieselben Beschränkungen gelten wie beim klassischen Arrhenius-Ansatz. Ohne diese Arrhenius-Extrapolation ermöglicht die ZTV nur Extrapolationen zu gemessenen Temperaturen. Vorteile gegenüber dem klassischen Arrhenius-Ansatz sind dabei, dass alle Messdaten genutzt werden (und nicht nur ein einziger bei Erreichen des Lebensdauerkriteriums) und dass nicht bei allen Temperaturen das Lebensdauerkriterium erreicht werden muss, sondern eine Temperatur ausreichend ist. Für eine eindeutige Verschiebung muss allerdings der Überlapp in den Daten ausreichend groß sein.

3.3.4 Kinetische Modelle

Neben den eben genannten phänomenologischen Ansätzen ist es auch prinzipiell möglich, die Alterungsmechanismen analytisch zu untersuchen und kinetische Modelle für eine Lebensdauervorhersage zu nutzen. Eine mögliche Herangehensweise ist ausführlich in [64] beschrieben. Für kinetische Modellbildung müssen zunächst die Veränderungen auf allen Materialebenen (submolekular, makromolekular, morphologisch etc.) erfasst werden, um jede Veränderung einer chemischen Reaktion oder einem physikalischen Vorgang zuordnen zu können. Anschließend werden die relevanten Prozesse Schritt für Schritt kinetisch modelliert, indem Reaktionspartner, deren Mobilität und Reaktivität und so die Geschwindigkeit der Alterung bestimmt werden. Der Ansatz ist jedoch sehr theoretisch und enthält viele schwer bestimmbare Parameter, die wiederum teilweise aus beschleunigten Alterungsversuchen ermittelt werden müssen oder nur angenähert werden können. Am ehesten ist er noch auf einfache Modellsysteme anwendbar. Die Modellierung der Reaktionsabläufe in den verwendeten kommerziellen Materialien, die aus komplexen Mischungen bestehen, ist jedoch praktisch unmöglich. Die Lebensdauervorhersage anhand der beiden vorher vorgestellten Modelle erscheint daher zielführender und zuverlässiger.

3.4 Einfluss der Probengröße/Diffusionsbegrenzte Oxidation

Bei der praktischen Durchführung von Alterungsversuchen spielen auch die Probendimensionen eine große Rolle. Der wichtigste Alterungsmechanismus bei Polymeren, die thermooxidative Alterung, ist eng an die Verfügbarkeit von Sauerstoff gebunden. Bei Einsatzbedingungen läuft die Alterung im Normalfall so langsam ab, dass bei ausreichender Luftzufuhr von außen stets ausreichend Sauerstoff für Alterungsreaktionen zur Verfügung steht. Wird die Temperatur stark erhöht, können jedoch die Oxidationsprozesse schneller ablaufen, als Sauerstoff nachdiffundieren kann. Dieser Effekt ist als diffusionsbegrenzte Oxidation (diffusion limited oxidation, kurz DLO) bekannt [2-4]. Dabei entsteht ein Oxidationsgefälle zwischen äußeren Probenbereichen, die ungehindert Sauerstoff zur Verfügung haben, und inneren Bereichen, in denen weniger oder keine Oxidationsreaktionen ablaufen (und nur anaerobe Reaktionen auftreten), da nicht ausreichend Sauerstoff zur Verfügung steht. Das Ausmaß der heterogenen Alterung hängt von der Alterungstemperatur und -dauer sowie der Sauerstoffpermeabilität des Materials und der Dicke der Probe ab. Die Eigenschaften der Probenoberfläche können sich dann deutlich von denen des Probeninneren unterscheiden. Entsprechend liefern Messungen über das gesamte Probenvolumen keine repräsentativen Ergebnisse, sondern einen Mittelwert der stärker oxidierten und der weniger oxidierten Regionen. Aus diesem Mittelwert lassen sich keine zuverlässigen Daten für die Lebensdauervorhersage gewinnen [3, 62]. Anders sieht es bei Messungen an der Probenoberfläche aus, wie z. B. bei Infrarotspektroskopie im Reflektionsmodus (IR-ATR). Da die Oberfläche ausreichend Sauerstoff aus der Umgebungsluft zur Verfügung hatte, gibt es hier keine Diffusionseffekte. Härte wiederum wird zwar an der Oberfläche gemessen, allerdings beeinflusst auch der Untergrund, in dem Fall das weniger gealterte und demzufolge weniger veränderte Probeninnere, das Messergebnis, wenn auch nicht so stark wie bei anderen Methoden, die über das Volumen messen. Wird in Zugversuchen die Reißdehnung bestimmt, können Oberflächendefekte ausreichen, um den Riss zu initiieren und so das Versagen herbeizuführen, so dass sich hier die heterogene Alterung weniger stark bemerkbar machen kann.

Bei Messungen über den gesamten Probenquerschnitt, insbesondere bei dickeren Bauteilen, muss daher sichergestellt sein, dass die Probe homogen gealtert ist. Dafür eignet sich die Messung von Modul- oder Härteprofilen über den Querschnitt [65]. Bei sehr dicken Bauteilen kann es möglicherweise sinnvoller sein, dünnere Proben zu altern, um DLO-Effekte auszuschließen.

4 Versuchsdurchführung

4.1 Materialien

4.1.1 HNBR

Das untersuchte HNBR hat einen ACN-Anteil von 36 Gew.-% und einen Iodwert von 11, was ca. 4 % verbleibenden Doppelbindungen entspricht. Die Härte liegt gemäß Hersteller bei 80 Shore A und die empfohlene Einsatztemperatur liegt im Bereich von -35 °C bis 150 °C. Die Dichte des Kautschuks beträgt laut Hersteller 0,95 g/cm³ und die des Gummis 1,24 g/cm³. Das Material wurde peroxidisch vernetzt und enthält 5 phr Weichmacher. Es ist überwiegend mit Ruß gefüllt.

4.1.2 EPDM

Das verwendete EPDM hat einen Ethylengehalt von 48 Gew.% und enthält 4,1 Gew.-% ENB. Die Härte liegt gemäß Hersteller bei 80 Shore A und die empfohlene Einsatztemperatur liegt im Bereich von -50 °C bis 150 °C. Laut Hersteller liegt die Dichte des Polymers bei 0,86 g/cm³ und die des Gummis bei 1,17 g/cm³. Das Material wurde peroxidisch vernetzt, enthält keinen Weichmacher und ist mit Ruß gefüllt.

4.1.3 FKM

Das untersuchte FKM hat wie die anderen Materialien eine Härte von 80 Shore A. Der empfohlene Einsatzbereich liegt bei -25 bis 200 °C. Die Dichte des Fluorpolymers mit 66 % Fluoranteil liegt bei 1,81 g/cm³ und die des Gummis bei 2,12 g/cm³. Das Material wurde mit Bisphenol vernetzt, enthält keine Weichmacher und ist überwiegend mit Silikat gefüllt. Es hat eine grüne Farbe.

4.2 Alterung

Die Alterung wurde zum einen an O-Ringen mit 10 mm Schnurdurchmesser und 190 mm Innendurchmesser durchgeführt. Neben diesen Bauteilen wurden Gummiplatten mit 2 mm Dicke gealtert, an denen weitere Materialeigenschaften untersucht wurden. Die O-Ringe wurden sowohl im unverpressten wie auch im um 25 % verpressten Zustand gealtert, entsprechend dem Verpressgrad unter Einsatzbedingungen. Die Alterung im verpressten Zustand ist daher zum einen nötig für die Messung von Eigenschaften, die mit der Dichtfunktion zusammenhängen, wie Druckverformungsrest und Leckagerate. Zum anderen erzeugt die Verpressung aber auch Materialspannungen, (s. Bild 4.1), die möglicherweise die Degradation beschleunigen können. So wirken im verpressten O-Ring in γ -Richtung (der Verpressrichtung) hauptsächlich Druckspannungen, im Randbereich aber auch Zugspannungen. In x -Richtung, also quer zur Verpressrichtung, treten aufgrund der Querdehnung vor allem Zugspannungen auf. Um untersuchen zu können, ob sich diese

Spannungen auf die Degradation auswirken, wurden verpresste und unverpresste O-Ringe gealtert und die Eigenschaftsänderungen verglichen.

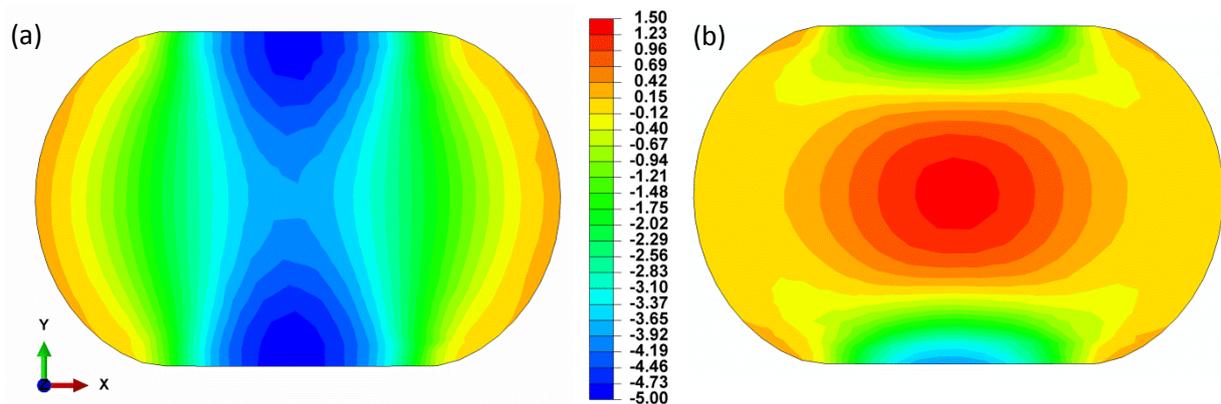


Bild 4.1 Beispielhafte Finite-Elemente-Simulation der Normalspannungen (in MPa) im Querschnitt einer um 25 % verpressten EPDM-O-Ring-Dichtung mit 10 mm Schnurdurchmesser und 190 mm Innendurchmesser in (a) y-Richtung und (b) x-Richtung in einem rotationssymmetrischen Modell. Positive Werte kennzeichnen Zugspannungen, negative Werte Druckspannungen.

Im unverpressten Zustand alterten die O-Ringe auf Lochblechregalen, die eine gute Sauerstoffverfügbarkeit ermöglichen. Die Ringe wurden zur einfacheren Zuordnung mit nummerierten Werkzeugmarken versehen. Die Anordnung der unverpressten O-Ringe auf Lochblechregalen ist in Bild 4.2 gezeigt.



Bild 4.2 Lochblechregal mit EPDM-O-Ringen, versehen mit Werkzeugmarken

Ein Teil der verpresst alternden O-Ringe wurden in runden Flanschen gealtert, an denen direkt Druckanstiegsmessungen zur Ermittlung der Leckagerate durchgeführt werden können. Damit kann die wichtigste Funktion des O-Rings, die Dichtheit, direkt überprüft werden. Ein solches rundes Flanschpaar ist in Bild 4.3 gezeigt.

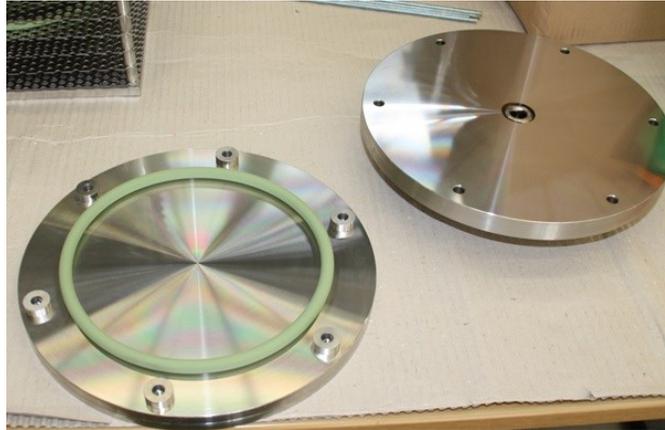


Bild 4.3 rundes Flanschpaar für Druckanstiegsmessung/Dichtheitsprüfung mit FKM-O-Ring

Die Flansche für die Druckanstiegsmessung werden nach jeder Entnahme geprüft und wieder zurück in den Ofen gelegt, um weiter zu altern. Zur statistischen Absicherung werden hier drei O-Ringe pro Material und Temperatur verwendet. Bei den anderen Versuchen (lose Ringe und verpresst zwischen Platten) wird bei jeder Entnahme ein anderer O-Ring geprüft, so dass dabei statistische Abweichungen eines O-Rings weniger ins Gewicht fallen.

Zusätzlich zur Druckanstiegsmessung sollten aber auch weitere (zerstörende) Messungen an verpressten O-Ringen durchgeführt werden, um das Erreichen einer bestimmten Leckagerate mit anderen physikalischen und chemischen Materialeigenschaften korrelieren zu können. Daher wurden weitere O-Ringe verpresst, die nach jeder Entnahme geprüft wurden und nicht weiter altern. Um Platz im Wärmeschrank zu sparen, wurden diese O-Ringe halbiert und jeweils zwei halbe O-Ringe pro Material zwischen einem rechteckigen Plattenpaar ebenfalls um 25 % verpresst (siehe Bild 4.4 bis Bild 4.6).

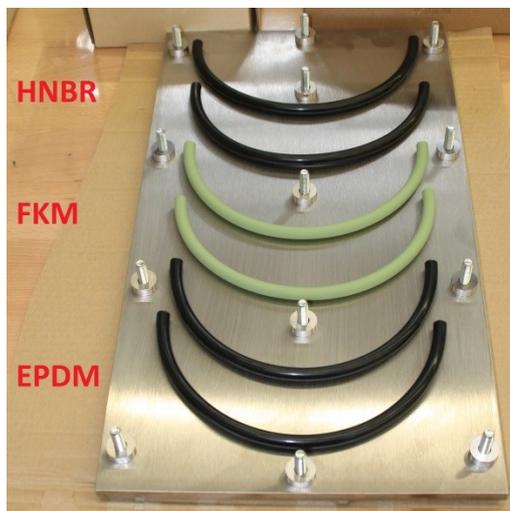


Bild 4.4 untere Platte mit O-Ring-Hälften, Schrauben und Abstandshaltern



Bild 4.5 verschraubtes Plattenpaar

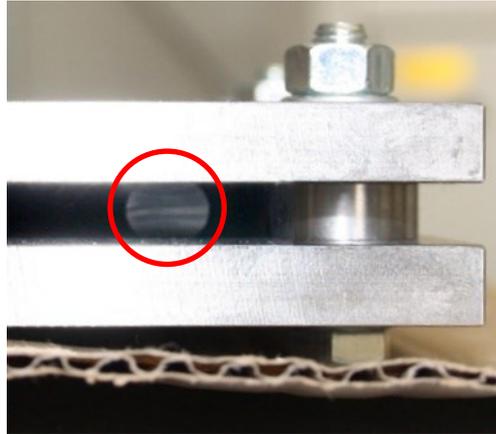


Bild 4.6 verpresste O-Ring-Hälfte im Plattenpaar

Die geplanten Alterungszeiten, die von 1 Tag (d) bis zu 2 Jahren (a) reichen, sind in Tabelle 4.1 gezeigt und orientieren sich anfangs an einer logarithmischen Skala. Die tatsächlichen Zeiten weichen z. T. um einige Tage ab und können sich je nach Probentyp (O-Ring, O-Ring in Flansch für Leckagemessung, Flachprobe, Zugprobe etc.) leicht unterscheiden.

Tabelle 4.1 geplante Alterungszeiten der Proben

1 d	3 d	10 d	30 d	100 d	183 d (0,5 a)	365 d (1 a)	548 d (1,5 a)	730 d (2 a)
-----	-----	------	------	-------	---------------	-------------	---------------	-------------

Die gesamte Probenmenge umfasst somit 36 O-Ringe, an denen Dichtheitsprüfungen durchgeführt werden, sowie je Material und Temperatur neun O-Ringe, die nach den o.g. Alterungszeiten entnommen werden, einmal im unverpressten sowie im verpressten Zustand. Somit wurden $36 + 2 \cdot (3 \cdot 4 \cdot 9) = 252$ O-Ringe (84 pro Material) untersucht.

Die Schnurdicke der O-Ringe (10 mm) wurde in Anlehnung an die Anwendung in Behältern für radioaktive Abfälle gewählt. Bei erhöhten Alterungstemperaturen bzw. längeren Alterungszeiten können jedoch diffusionsbegrenzte Oxidationseffekte (DLO-Effekte) auftreten [4], die zu heterogener Alterung führen (siehe Kapitel 3.4). Aus diesem Grund werden neben den O-Ringen auch Platten bzw. Flachproben mit 2 mm Dicke gealtert. An diesen dünnen Proben treten DLO-Effekte nicht oder zumindest stark vermindert auf [26], so dass daran unverzerrte Materialeigenschaften gemessen werden können. Zusätzlich ist die flache Probengeometrie günstiger für einige Untersuchungsmethoden wie z. B. Zugversuche.

Die gelieferten Gummiplatten mit einer Dicke von 2 mm und den Maßen 30x30 cm wurden in Streifen von 3 cm Breite geschnitten. Die Streifen wurden gelocht und mit Draht an Gestelle gehängt (s. Bild 4.7), so dass von beiden Seiten ungehinderter Sauerstoffzutritt möglich war.



Bild 4.7 dünne Gummistreifen, zur Alterung an Gestelle gehängt

Um auch an diesen flachen Proben den Einfluss der Verpressung untersuchen zu können, wurde eine spezielle Konstruktion entwickelt, in denen Proben mit 10 mm Durchmesser und 2 mm Dicke unter Luftzufuhr verpresst gealtert werden können (siehe Bild 4.8).



Bild 4.8 Konstruktion zur Alterung von verpressten dünnen Proben mit Luftzufuhr (vor der Verpressung)

Proben zur Durchführung von Zugversuchen wurden vor der Alterung aus den Platten gestanzt und in einem Profil gealtert, das maximalen Luftzutritt erlaubt (siehe Bild 4.9).



Bild 4.9 Zugstäbe in Alterungsvorrichtung

Die Alterung wurde bei 150 °C, 125 °C, 100 °C und 75 °C sowie für einige zusätzliche Druckverformungsrestversuche bei 60 °C durchgeführt. Bei der Wahl der Alterungstemperaturen muss ein Kompromiss zwischen praktikabler Versuchsdauer und keinem zu großen Abstand zur Einsatztemperatur gefunden werden, da sonst chemische Reaktionen auftreten oder sogar dominieren können, die bei der Einsatztemperatur nicht stattfinden. Die Alterung erfolgte in Öfen der Firma Vötsch. Dabei wurden für die Alterung bei 100 °C zwei Öfen vom Typ VTU 75/100 genutzt, für die Alterung bei 75 °C bzw. 150 °C Öfen vom Typ VTU 150/200 und für die Alterung bei 125 °C eine Klimakammer vom Typ VTZ 70008/S. Alle Öfen bis auf den für die Alterung bei 125 °C sind Umluftöfen. Aufgrund des großen Volumens von mehreren Kubikmetern in der Klimakammer wird jedoch von einem ausreichend großen Sauerstoffreservoir ausgegangen, das die Alterung nicht bremst.

Die Kurzzeitalterungen bis 10 d wurden in kleineren Umluftöfen der Firma Heraeus durchgeführt. Das Plattenpaar mit den verpressten O-Ring-Hälften wurde auf einem kleinen Gerüst aus zwei längs und darauf zwei quer liegenden Schienen auf den Boden des Ofens gestellt. Das Gerüst ermöglichte eine bessere Konvektion unter dem Plattenpaar und verhinderte einen Wärmestau am Boden des Ofens. Die drei losen Ringe wurden auf einem Rost in der Mitte des Ofens platziert, ohne sich zu berühren. Alle Ofentemperaturen wurden mithilfe von Thermoelementen überprüft. Durch regelmäßige Messung der Plattentemperatur während der Durchwärmphase wurde eine Aufheizzeit von ca. 90 min festgestellt. Nach der Entnahme wurde ebenfalls in regelmäßigen Abständen die Temperatur gemessen. Nach 3 (bei niedrigeren Temperaturen) bis 4 Stunden (bei höheren Temperaturen) waren die Platten auf Raumtemperatur abgekühlt. Aus diesen Werten wurde die tatsächliche Alterungsdauer bei der gegebenen Temperatur ermittelt und bei der Auswertung genutzt. Bei den losen O-Ringen ist die Aufheiz- und Abkühlzeit ähnlich, so dass hier die tatsächliche Dauer zwischen Bestückung und Entnahme als Alterungsdauer angenommen werden kann.

Im Verlauf der Untersuchungen stellte sich heraus, dass eine weitere Alterungstemperatur unter 75 °C zur Verifikation der Extrapolationen und Lebensdauervorhersage vorteilhaft ist. Aus diesem Grund wurden weitere Plattenpaare mit je einer halben EPDM- und HNBR-Dichtung verpresst, bei

60 °C in einer Umluft-Temperaturtruhe (Vötsch VLM 07/450) eingelagert und nach ca. 30 d, 100 d, 0,5 a, 1 a und 1,5 a entnommen.

Weiterhin wurden Proben bei 150 °C unter Stickstoff in einem ULE-600 Ofen der Fa. Memmert an der Königlich-Technischen Hochschule (KTH) in Stockholm im Rahmen eines Forschungsaufenthaltes für 10 Tage, 30 Tage, 60 Tage und 100 Tage gealtert. Dafür wurden Proben in Glasgefäße gehängt (Bild 4.10). Die Fläche zwischen Deckel und Gefäß wurde mit Vakuumpfett abgedichtet. Im Deckel befand sich ein Silikonstopfen mit einen Ein- und Auslass für den Stickstoffstrom. Anfangs wurde ein höherer Druck von 1,5 – 2 bar zum Spülen eingestellt, bis weniger als 1 % Sauerstoff im Gefäß nachweisbar war. Danach reichte ein geringerer Druck von ca. 0,5 bar aus, um die Konzentration aufrecht zu erhalten.



Bild 4.10 Proben im Glasgefäß für Alterung in Stickstoff

4.3 Methoden zur Untersuchung der Materialeigenschaften

4.3.1 Härte

Die Härte wurde auf Basis von DIN EN ISO 868 [66] (jedoch an Probekörpern, die nicht der Norm entsprachen) mit den Shore-A- und Shore-D-Verfahren gemessen. Einige Proben hatten durch die Alterung Härtewerte jenseits der Shore-A-Skala erreicht, so dass auf Shore D gewechselt werden musste. Dies war zuerst beim HNBR der Fall. Für HNBR wurden alle 17 mit Shore A gemessenen Werte noch einmal mit Shore D gemessen. Dabei ergab sich ein Unterschied der Zahlenwerte von durchschnittlich $46,9 \pm 0,9$, d. h. 80 Shore A entsprechen ca. 33 Shore D. Nach längerer Alterungsdauer erreichte auch das EPDM Härtewerte jenseits der Shore A-Skala. Hier konnte jedoch kein allgemeingültiger Umrechnungswert gefunden werden, weshalb die mit Shore A und Shore D gemessenen Werte auf unterschiedlichen Skalen dargestellt werden. Die gemeinsame Basis der Skalen bemaß sich dabei am Wert des ungealterten Materials (80 Shore A bzw. 31 Shore D). Die Härte wurde sowohl an O-Ringen wie auch an Flachproben mit 2 mm Dicke gemessen. Damit die Flachproben eine für die Messung ausreichende Dicke hatten, wurden drei Proben, die jeweils einen Durchmesser von 10 mm hatten, aus den Platten ausgeschlagen und übereinander gestapelt, so dass

die geprüfte Probe eine Höhe von 6 mm hatte. Es wurden jeweils zehn Proben geprüft und Mittelwert sowie Standardabweichung angegeben.

4.3.2 Indentermodul

Die Indentermodulprofile wurden während eines Forschungsaufenthalts an der KTH Stockholm an einer modifizierten Instron 5944 Universalprüfmaschine mit einer 10-N-Kraftmessdose durchgeführt. Die Proben wurden von den O-Ringen abgeschnitten oder abgesägt und falls nötig poliert. Die Prüfmaschine befand sich in einem klimatisierten Raum mit 23 ± 1 °C und 50 ± 5 % relativer Luftfeuchtigkeit. wurden ebenfalls für mindestens 16 Stunden in diesem Raum konditioniert. Anschließend wurden sie auf einem xy-Tisch fixiert, der die präzise Positionierung der Probe mit einer Genauigkeit von 0,05 mm ermöglichte. Der Indenter hatte die Form eines Kegelstumpfes (genauer beschrieben in [67, 68]), wobei das untere Ende des Stumpfs einen Durchmesser von 0,2 mm aufwies. Nach dem Erreichen einer Kontaktkraft von 0,03 N wurde die Kraft genullt, bevor die Penetration bis zu einer Kraft von 0,05 N fortgesetzt wurde. Die Kraft wurde dabei als Funktion der Eindringtiefe aufgezeichnet. Der Indentermodul (in N/mm) wurde als Anstieg des Kraft-Weg-Graphen zwischen 0,015 und 0,025 N ermittelt. In diesem Bereich wiesen die Daten eine lineare Korrelation auf. Die Messungen wurden über den Querschnitt von O-Ringen mit einem Abstand von 0,5 mm durchgeführt, so dass etwa 20 Datenpunkte pro Profil gemessen wurden. Drei O-Ring-Stücke wurden pro Alterungszustand getestet. Die Probendicke variierte zwischen 3 und 7 mm. Da jedoch die Eindringtiefe nur etwa 0,02 mm betrug, war die Probendicke nicht von Bedeutung. Darüber hinaus wurden Messungen auf der O-Ring-Oberfläche durchgeführt.

4.3.3 Zugversuch

Die Zugversuche wurden an S2-Proben nach DIN 53504 [69] mit einer Traversengeschwindigkeit von 238 mm/min (entsprechend einer Dehnrates der Anfangsmesslänge von 0,1 /s) an einer Zwick Universalprüfmaschine mit einer 500-N-Kraftmessdose durchgeführt. Die Zugstäbe wurden aus ungealterten Platten gestanzt und in einer speziellen Vorrichtung gealtert, die maximalen Sauerstoffzutritt erlaubt (siehe Bild 4.9). Drei bis vier Proben wurden je Alterungszustand untersucht und der Median und die Standardabweichung der Bruchdehnung wurden gesondert ausgewertet.

4.3.4 Dichte/Masseverlust

Die Dichte wurde durch Immersion in Wasser und Messung des Auftriebs mithilfe einer Waage von Mettler Toledo (Genauigkeit 0,1 mg) mit einer speziellen Vorrichtung zur Dichtemessung bestimmt. Drei Proben wurden jeweils gemessen und aus den Messwerten Mittelwert und Standardabweichung berechnet.

Der Masseverlust wurde an Streifen und O-Ring-Stücken mit einer Ausgangsmasse von ca. 10-25 g (HNBR, EPDM) bzw. 20-40 g (FKM) gemessen. Dafür wurde die Masse nach verschiedenen Alterungsdauern mit einer Waage mit einer Genauigkeit von 1 mg gemessen.

4.3.5 Dynamisch-Mechanische Analyse

Bei der Dynamisch-Mechanischen Analyse (DMA) wird die Probe sinusförmig im linear-viskoelastischen Bereich verformt bzw. unter Spannung gesetzt und die resultierende Spannung bzw. Verformung gemessen. Aufgrund der viskoelastischen Eigenschaften von Polymeren sind Spannung und Verformung nicht in Phase, sondern um den Phasenwinkel δ verschoben (siehe Bild 4.11). Diese Verschiebung ist umso größer, je ausgeprägter das viskose Verhalten des Materials ist. Ein rein elastisches Material wie beispielsweise ein Metall unterhalb der Streckgrenze oder eine Keramik würde eine Phasenverschiebung von 0° aufweisen, eine rein viskose Flüssigkeit 90° [70]. Für viskoelastische Polymere liegt die Phasenverschiebung entsprechend zwischen 0° und 90° . Aus der Spannungsamplitude σ_A und der Dehnungsamplitude ε_A lässt sich der komplexe Modul E^* berechnen (Gl. 4.1). Dieser kann in Speichermodul E' (Gl. 4.2) und Verlustmodul E'' (Gl. 4.3) zerlegt werden [70] (Bild 4.12). Der Speichermodul korreliert mit der Steifigkeit des Materials und ist proportional zur Energie, die während eines Belastungszyklus gespeichert wird. Entsprechend weist der Verlustmodul eine Proportionalität zur dissipierten Energie auf. Der Quotient aus Verlust- und Speichermodul, $\tan \delta$, wird als Verlustfaktor bezeichnet (Gl. 4.4). Er stellt das Verhältnis von dissipierter zu gespeicherter Energie dar. Ist der Verlustfaktor größer als 1, wird mehr Energie dissipiert als gespeichert; ist er kleiner als 1, wird mehr Energie gespeichert [70].

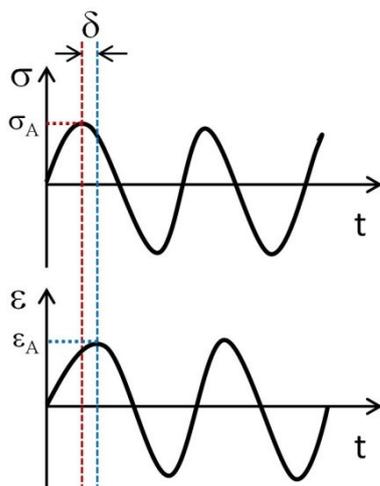
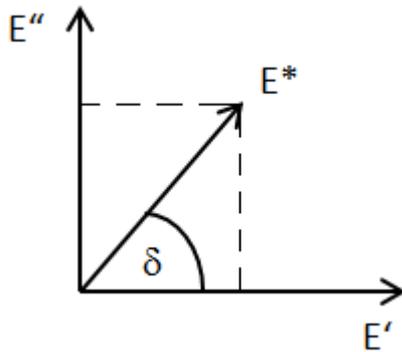


Bild 4.11 Phasenverschiebung δ zwischen Spannung σ und Dehnung ε über der Zeit t

$$|E^*| = \frac{\sigma_A}{\varepsilon_A} \quad (\text{Gl. 4.1})$$



$$E' = |E^*| \cdot \cos \delta \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$$E'' = |E^*| \cdot \sin \delta \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Bild 4.12 Zusammensetzung des komplexen Moduls E^* aus Speichermodul E' und Verlustmodul E'' in der komplexen Ebene

DMA-Messungen können über einen Frequenz- und Temperaturbereich durchgeführt werden. Die Kennwerte E' , E'' und $\tan \delta$ zeigen ein charakteristisches temperatur- und frequenzabhängiges Verhalten, wie in Bild 4.13 dargestellt. Da die Polymermoleküle bei schnellen Beanspruchungen der Bewegung nicht schnell genug folgen können, verhält sich das Material bei hohen Frequenzen steifer. Entsprechend ist der Speichermodul bei höheren Frequenzen höher. Im Bereich des Glasübergangs fällt der Speichermodul um mehrere Größenordnungen ab, während der Verlustmodul ein Maximum durchläuft. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Glasübergangsbereich das freie Volumen im Material ansteigt und die Moleküle im größeren freien Volumen eine größere Mobilität haben, so dass mehr Energie dissipiert werden kann. Der Verlustfaktor durchläuft ebenfalls ein Maximum, das allerdings um einige Kelvin zu höheren Temperaturen verschoben ist.

Aufgrund der vielfältigen Abhängigkeiten der Glasübergangstemperatur von Messmethode und Messbedingungen und des meist großen Temperaturbereichs, der dabei durchlaufen wird, wird häufig von einem Glasübergangsbereich gesprochen. Zur Charakterisierung der Alterung ist jedoch ein konkreter Wert nötig, der verglichen werden kann. Die Maxima von Verlustmodul und Verlustfaktor sind gut auszuwerten und können als Glasübergangstemperatur (T_g) gewertet werden [71]. Da der Verlustfaktor empfindlicher hinsichtlich Molekulargewicht, Vernetzungsgrad und Füllstoffgehalt ist [71], wurde dessen Maximum bei 1 Hz als Maß für die Glasübergangstemperatur ausgewertet.

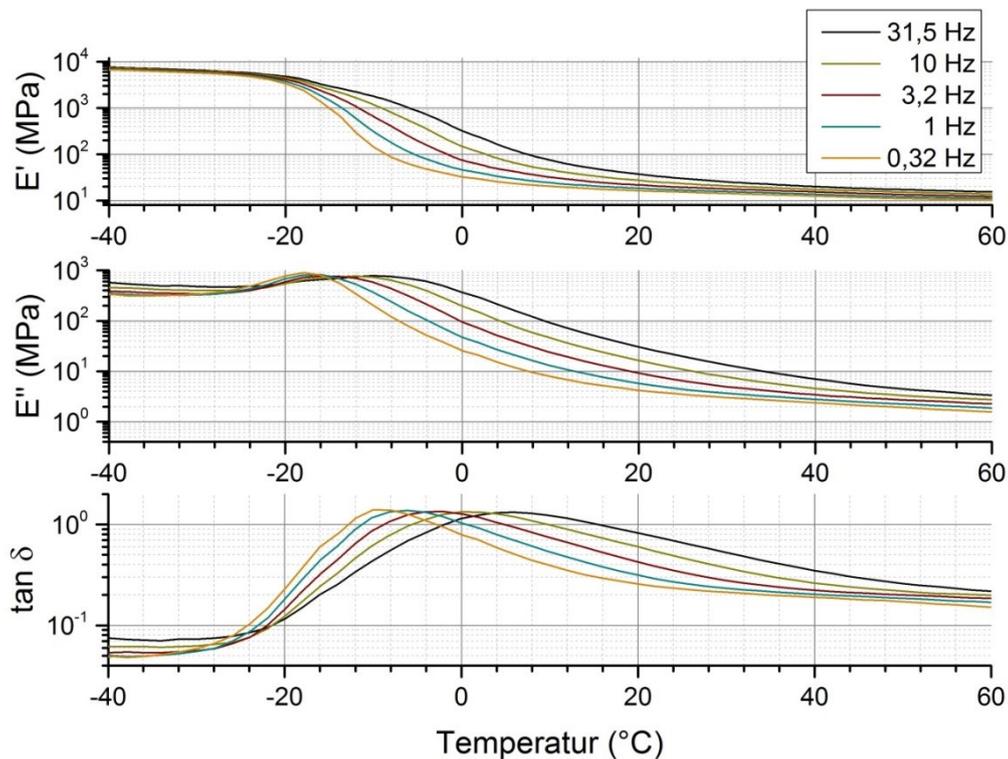


Bild 4.13 temperatur- und frequenzabhängiges Verhalten der DMA-Kennwerte E' , E'' und $\tan \delta$ am Beispiel von FKM

Die Glasübergangstemperatur zeigt weiterhin eine Frequenzabhängigkeit, da die Zeit zum Reagieren und Bewegen der Polymermoleküle bei höheren Frequenzen kürzer ist. Diese eingeschränkte Bewegungsfähigkeit bei hohen Frequenzen ist vergleichbar mit der bei niedrigen Temperaturen. Entsprechend liegt der Glasübergang bei hohen Frequenzen um einige Kelvin höher als bei niedrigeren Frequenzen [72]. Die Frequenzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur ist in Bild 4.14 dargestellt.

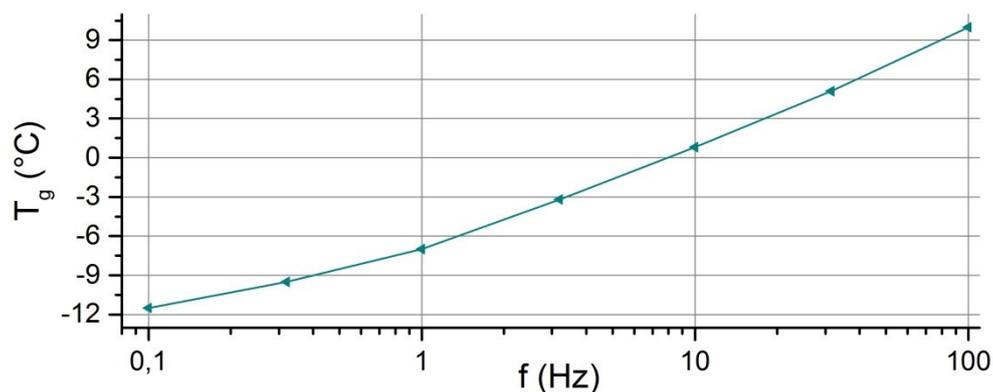


Bild 4.14 Frequenzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g am Beispiel von FKM

Die Messungen in Form von Zeit-Temperatur-Sweeps wurden im Druckmodus an einer GABO Eplexor 500 an zylinderförmigen Proben mit ca. 2,5 mm Durchmesser durchgeführt, die aus den gealterten Platten mit ca. 2 mm Dicke mit einer Lochzange ausgestanzt wurden. Für den Vergleich unterschiedlicher Alterungsstufen wurden nur die Werte verglichen, die bei einer Messfrequenz von 1 Hz ermittelt wurden.

4.3.6 Thermogravimetrische Analyse

Während einer thermogravimetrischen Analyse (TGA) wird die Probe unter Inertatmosphäre aufgeheizt und der Gewichtsverlust gemessen, der durch Verdampfung flüchtiger Stoffe entsteht. Diese flüchtigen Stoffe können entweder bereits flüchtig vorliegen (z. B. Weichmacher) oder durch Zersetzung des Polymers in niedermolekulare Verbindungen entstehen. Wenn der Masseverlust bei typischerweise zwischen 400 °C und 600 °C stagniert, da die flüchtigen Stoffe verdampft sind und das Polymer zersetzt oder verkocht ist, kann der verbleibende Rest (v. a. Ruß) durch Zuleitung von Sauerstoff bzw. Luft oxidiert werden und damit ebenfalls in die Gasphase übergehen. Am Ende bei ca. 800 °C bleibt nur ein anorganischer Rückstand (Asche) übrig. [73] Wird die Probe gealtert, können bereits Weichmacher entwichen und der Kautschuk teilweise abgebaut sein. Dies wäre durch Unterschiede im prozentualen Masseverlust der jeweiligen Abbaustufen erkennbar. Die TGA-Messungen wurden mit einer Aufheizrate von 10 K/min bis 600 °C (EPDM) bzw. 800 °C unter Stickstoffatmosphäre und anschließend für weitere 200 °C unter synthetischer Luft (21 % Sauerstoff) durchgeführt. Die Proben hatten eine Masse von ca. 10 mg.

4.3.7 Infrarot-Spektroskopie

Bei der Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) wird die Probe mit Strahlung im Infrarot-Bereich (Wellenlängen von 780 nm bis 1 mm) bestrahlt. Dabei werden Teile des Spektrums durch Schwingungen von chemischen Bindungen oder ganzen Atomgruppen absorbiert. Anhand des Absorptionsspektrums lassen sich Polymere und deren Additive chemisch charakterisieren [73, 74]. So können beispielsweise Oxidationsprodukte nachgewiesen werden, die während der Alterung entstehen. Da eine Durchstrahlung der gefüllten Elastomerproben nicht möglich ist, wurde die Reflexion an der Probenoberfläche (Attenuated Total Reflection, ATR) gemessen. Die ATR-IR-Messungen wurden am Gerät Thermo Scientific 6700 FT-IR der Firma Nicolet mit einem Germanium-Kristall an der Oberfläche von gealterten Flachproben durchgeführt, da die gekrümmte Oberfläche der O-Ringe nicht für die Messungen geeignet war. Eine Normierung der Spektren wurde nicht durchgeführt, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass ein Peak von der Alterung vollkommen unbeeinflusst bleibt. Die Spektren wurden für eine bessere Vergleichbarkeit übereinander angeordnet.

4.3.8 Kernspinresonanzrelaxometrie

Bei der Charakterisierung der Relaxation mittels Kernspinresonanzmessung (NMR) wird die Probe magnetisiert und anschließend die exponentielle Abnahme der Magnetisierung gemessen, die in Abhängigkeit der Relaxationszeit der Polymerketten bzw. -segmente auftritt. Dabei können die Relaxationszeiten T_1 und T_2 bestimmt werden. Hierbei ist T_1 die (longitudinale) Spin-Gitter-Relaxationszeit und T_2 die (transversale) Spin-Spin-Relaxationszeit. T_2 hängt direkt von der molekularen Beweglichkeit der Ketten ab und ist daher auch geeignet, Alterungserscheinungen zu untersuchen [68, 75]. So sinkt T_2 beispielsweise, wenn die Vernetzungsdichte steigt [76].

Die NMR-Messungen wurden an einem tragbaren ^1H -NMR-Gerät (NMR-MOUSE) der ACT GmbH während eines Forschungsaufenthaltes an der Königlichen Technischen Hochschule (KTH) in Stockholm, Schweden durchgeführt. Das Gerät erzeugte ein Magnetfeld von 0,31 T parallel zur

Messoberfläche mit einem konstanten Gradienten von 14 T/m in der senkrechten Richtung. Bei der Messfrequenz von 13 MHz hatte der empfindliche Messbereich einen Durchmesser von ca. 17 mm und befand sich etwa 10 mm über der Oberfläche des Geräts. Die Dicke des Messbereichs betrug ca. 0,2 mm, so dass Profile der Probe mit 0,25 mm-Schritten gemessen werden konnten. Eine tragbare NMR-Konsole von Magritek nahm die Carr-Purcell-Meiboom-Gill(CPMG)-Sequenz [77] auf. Der exponentielle CPMG-Abfall wurde mit einer Funktion (Gl. 4.5) gefittet [68], wobei $A(t)$ die zeitabhängige Signalintensität, A_0 die Intensität zum Zeitpunkt 0 und die T_2 die Spin-Spin-Relaxationszeit ist. Aus dem Fit der gemessenen Relaxationskurve wurde T_2 bestimmt.

$$A(t) = A_0 \cdot \exp(-t/T_2) \quad (\text{Gl. 4.5})$$

Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (ca. 20 °C) an Flachproben durchgeführt. Dabei wurden an drei verschiedenen Stellen ca. acht Messungen durch den Querschnitt aufgenommen, insgesamt also ca. 24 Messungen pro Probe, aus denen Durchschnitt und Standardabweichung berechnet wurden. Aus den Profilen durch die Probendicke konnten auch Aussagen über eventuelle heterogene Alterung getroffen werden. An FKM konnten aufgrund des niedrigen Wasserstoffgehalts keine sinnvollen Messungen durchgeführt werden.

4.3.9 Quellung

Bei der Quellungsmethode werden Proben in ein geeignetes Lösungsmittel (Cyclohexan für EPDM, Methylatherketon für HNBR) für 7 Tage gelegt, bis sich ein Quellungsgleichgewicht eingestellt hat, das nach 8 Tagen überprüft wurde. Anschließend wurden die Proben entnommen und bei 80 °C für 24 h getrocknet. Die vollständige Trocknung wurde nach 48 h überprüft. Der Volumenanteil des Polymers im gequollenen Zustand v kann zur Charakterisierung der (scheinbaren) Vernetzungsdichte genutzt werden und wird berechnet aus der Ausgangsmasse vor dem Quellen A , der gequollenen Masse Q , der Masse nach dem Trocknen T , dem Gewichtsanteil des Polymers im Compound G und der Dichte des Polymers P sowie der des Lösungsmittels L (Gl. 4.6) [39]. Für eine Einschätzung der Änderung der Vernetzungsdichte wurde v von gealterten Proben auf den an der ungealterten Probe gemessenen Wert bezogen („relative Vernetzungsdichte“).

$$v = \frac{\frac{A \cdot G}{P}}{\frac{A \cdot G}{P} + \frac{Q - T}{L}} \quad (\text{Gl. 4.6})$$

4.3.10 Relaxations-Rückstellungs-Experiment

Um aus dem Ausmaß der Relaxation und der verbleibenden Deformation nach Entlastung Rückschlüsse auf Veränderungen im Netzwerk während der Alterung zu ziehen, wurde das Relaxations-Rückstellungsexperiment (RRE) entwickelt [23]. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur (23 ± 2 °C) an einem DMA-Gerät (GABO Eplexor 500) mit einer 500-N-Kraftmessdose durchgeführt. Für die Messung wurden drei Scheiben mit einem Durchmesser von 10 mm aus den gealterten 2 mm dicken Streifen ausgeschlagen und übereinander zu einem Zylinder

von 6 mm Höhe gestapelt. Diese Probengröße wurde passend zu den Genauigkeiten von Kraft- und Längenaufnehmer der DMA gewählt. Die Druckflächen wurden mit Silikonöl geschmiert. Drei Stapel wurden pro gealtertem Streifen gemessen und der Median und die Standardabweichung werden dargestellt. Der Stapel wurde schnell (innerhalb von 20 – 50 Sekunden, je nach Härte) um 25 % verpresst und für eine Stunde mit dieser Verpressung gehalten. Währenddessen wurde die nötige Kraft zur Aufrechterhaltung der Verpressung gemessen, die aufgrund von Relaxationsprozessen abnahm. Anschließend wurde die Kraft schnell (innerhalb von 20 Sekunden) auf eine niedrige Kontaktkraft von 0,5 – 1 N (entspricht max. 0,3 % der Verpresskraft) zurückgefahren und die Rückstellung (als bleibende Deformation) eine Stunde lang gemessen.

Dieses Verfahren zur Untersuchung des Relaxations- und Rückstellverhaltens unterscheidet sich grundlegend von den Normverfahren Druckspannungsrelaxation (DIN ISO 3384, s. Kap. 4.4.2) und Druckverformungsrest (DIN ISO 815-1, s. Kap. 4.4.1), da bei den Normverfahren die Proben im verpressten Zustand gealtert werden. Daher beruht die im Normverfahren gemessene Relaxation sowohl auf physikalischen Prozessen (z. B. Kettenumlagerungen) wie auch auf chemischen Reaktionen (Kettenspaltungen, Vernetzung). Beim RRE hingegen wird die Relaxation nach der Alterung und bei Raumtemperatur gemessen, so dass nur physikalische Prozesse auftreten. Analog wird bei der Messung des Druckverformungsrestes (DVR) nach Norm die Rückstellfähigkeit auch maßgeblich durch chemische Reaktionen während der Alterung beeinflusst, während beim RRE Verpressung und Rückstellung nach der Alterung und bei Raumtemperatur erfolgen. Daher ist die Rückstellung beim RRE fast vollständig, während beim DVR nach Norm sehr hohe Werte gemessen werden können. Da beim RRE nur physikalische Prozesse auftreten, kann die Relaxation und die Rückstellung mithilfe des in Kapitel 2.4 vorgestellten mechanischen Ersatzmodells beschrieben werden, was in [23] ausführlicher dargelegt wurde.

Für die Datenauswertung wurden zunächst die während der Relaxation gemessenen Kraftkurven (Bild 4.15) analog zu der Vorgehensweise bei der Druckspannungsrelaxation nach DIN ISO 3384 [78] auf eine Referenzkraft F_0 normiert, da aufgrund von Verhärtung während der Alterung die Ausgangskraftwerte sehr unterschiedlich waren. Da die Verpressung bis zu 50 Sekunden dauern kann, wurde für F_0 der Kraftwert nach 180 Sekunden gewählt, damit schnelle Relaxationsprozesse, die schon während der Verpressung auftreten, keinen Einfluss mehr haben. Die normierten Kurven (Bild 4.16) sind so besser vergleichbar und weisen im Gegensatz zu den nicht normierten Kurven eine klare Tendenz bezüglich der Alterungsdauer auf. So ist in Bild 4.16 zu erkennen, dass der Kraftwert nach 3600 s (1 Stunde) mit zunehmender Alterung niedriger geworden ist, d. h. die Relaxation ist stärker geworden.

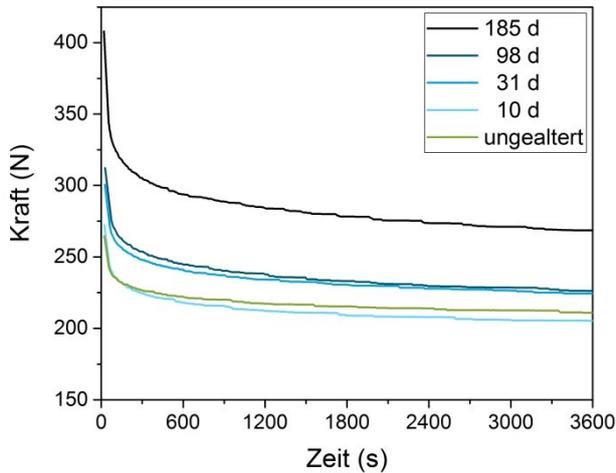


Bild 4.15 Relaxationskurven von bei 125 °C gealterten EPDM-Proben

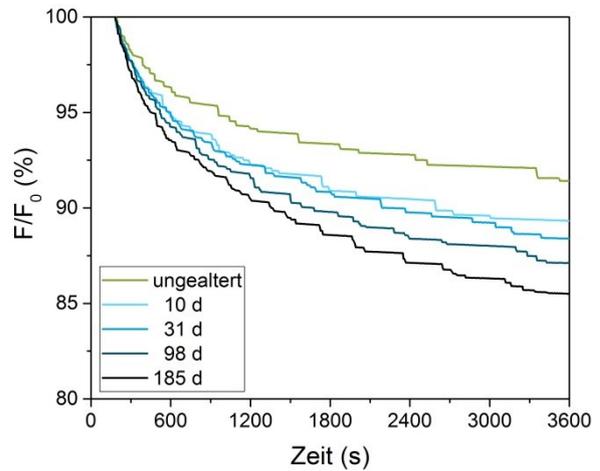


Bild 4.16 auf die Referenzkraft F_0 normierte Relaxationskurven von bei 125 °C gealterten EPDM-Proben

Die Rückstellung nach Verpressung kann sowohl über den Druckverformungsrest (DVR) wie auch über die bleibende prozentuale Verformung dargestellt werden. Letztere Variante wurde hier gewählt, um eine klare Abgrenzung zum klassischen DVR (vgl. Abschnitt 4.4.1) zu erzielen. Beispielhafte Rückstellungskurven sind in Bild 4.17 gezeigt. Der erste aufgezeichnete Wert nach ca. 15 – 20 Sekunden zeigt eine verbleibende Deformation von ca. 4 – 6 % an, d. h. der Großteil der Rückstellung von den ursprünglichen 25 % Deformation ist zu diesem Zeitpunkt bereits vorüber. Nach 3600 Sekunden (1 Stunde) haben sich die Proben bis auf 1,5 – 2,5 % verbleibende Deformation zurückgestellt. Außerdem ist zu erkennen, dass die verbleibende Deformation nach einer Stunde mit zunehmender Alterungsdauer zunimmt.

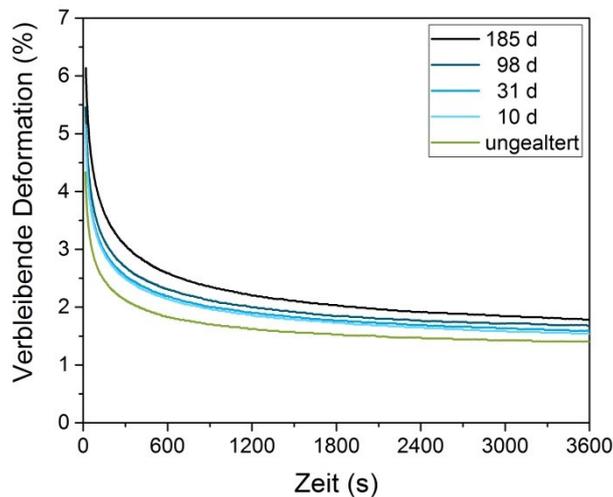


Bild 4.17 Rückstellungskurven von bei 125 °C gealterten EPDM-Proben

Aus den Relaxations- und Rückstellkurven sollte für jeden Alterungszustand ein charakteristischer Wert extrahiert werden, der für verschiedene Alterungstemperaturen über der Alterungszeit aufgetragen werden kann und so den Vergleich zu anderen Methoden ermöglicht. Für die Relaxation wurde dafür die auf den Median der ungealterten Werte normierte verbleibende Kraft F/F_0 nach einer Stunde ausgewählt, da sie ein gutes Maß für die stattgefundenen Relaxation in der gemessenen

Zeitspanne darstellt. Für die Rückstellung wurde analog die verbleibende Deformation nach einer Stunde ausgewählt, wiederum normiert auf den Wert des Medians der ungealterten Proben. Eine tiefergehende Analyse der Ergebnisse, bei der die Kurven mittels mehrerer Exponentialfunktionen (Gl. 2.2) angepasst wurden, sowie eine Diskussion der Zeitabhängigkeit insbesondere der Rückstellung wurde in [23] bereits publiziert.

4.3.11 Permeabilitätsmessung

Der Sauerstoffpermeabilitätskoeffizient wurden mithilfe der Zeitverzögerungsmethode [79, 80] mittels eines Aufbaus mit konstantem Volumen und variablem Druck in einem temperierten Luftbad ($\pm 0,1$ K) bestimmt. Der Aufbau war ausgerüstet mit einem temperaturgesteuerten Druckwandler. Messungen wurden an der abgespaltenen obersten Schicht (ca. 0,2 - 0,3 mm Dicke) von ungealterten und gealterten 2 mm dicken EPDM- und HNBR-Proben durchgeführt. Proben mit einem Durchmesser von 38 mm wurden daraus ausgestanzt, vier Tage lang unter Vakuum entgast und anschließend bei 35 °C mit 10 bar Sauerstoffdruck geprüft.

4.3.12 Kontaktwinkelmessungen

Der Kontaktwinkel mit destilliertem Wasser wurde mit 7 Tropfen je Flachprobe mit einem G2 Goniometer der Firma Krüss GmbH bestimmt und der Mittelwert gebildet.

4.4 Methoden zur Untersuchung der Dichtungseigenschaften

Bei diesen Versuchen werden die O-Ringe im eingebauten Zustand, d. h. um 25 % verpresst zwischen Metallflanschen bzw. -platten, gealtert. Im Fall der Druckspannungsrelaxation und Leckageratenmessung erfolgte die Prüfung im verpressten Zustand, während beim Druckverformungsrest das Verhalten nach der Entnahme aus der Deformation untersucht wurde.

4.4.1 Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest (DVR) ist ein wichtiger Parameter zur Einschätzung des Dichtverhaltens von Elastomeren und gibt Aufschluss über das Rückstellverhalten eines spontan entlasteten Probekörpers in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Verpressung. Bei dem hier angewendeten Verfahren nach DIN ISO 815-1 [81] wird die Probe um 25 % verpresst und anschließend im verpressten Zustand bei einer bestimmten Temperatur gelagert. Die Lagerungstemperaturen entsprechen in diesem Fall den Alterungstemperaturen 75 °C, 100 °C, 125 °C und 150 °C. Für EPDM und HNBR wurden zusätzliche Versuche bei 60 °C durchgeführt. Nach der Lagerung wird die Probe entspannt und die Rückstellung bei Raumtemperatur gemessen. Aus der gemessenen Höhe h_1 , der Ausgangshöhe h_0 und der verpressten Höhe h_2 kann der DVR nach folgender Formel berechnet werden:

$$DVR [\%] = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_2} \cdot 100 \% \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Eine vollständige Rückstellung entspricht dabei einem DVR von 0 %, während keinerlei Rückstellung einen DVR von 100 % ergibt. Die zurückgestellte Höhe ist jedoch stark zeitabhängig [82]. Nach 30 ± 3 min, wenn die Entlastung entsprechend der Normvorgabe gemessen wird, ist die Rückstellung noch vergleichsweise schnell. Da jedoch das Auseinandernehmen der Platten, die mit 13 Schrauben verbunden waren, sowie die Messungen jeweils mehrere Minuten dauern, enthalten die nach ca. 30 min gemessenen Werte eine Ungenauigkeit mit Bezug auf die Zeit. Aus diesem Grund wurde die Probenhöhe noch einmal nach 3-5 Tagen gemessen, da dann die Rückstellung weniger zeitabhängig ist und die Werte sich dem Gleichgewichtszustand angenähert haben. Zwischen 3 und 5 Tagen änderte sich der DVR nur noch um maximal 1 %, was an allen für 1,5 Jahre gealterten O-Ringen sowie an den für 0,5 Jahre bei 60 °C gealterten EPDM- und HNBR-O-Ringen ermittelt wurde. Diese nach mehreren Tagen gemessenen Werte werden im Ergebnisteil gezeigt. Beim Vergleich mit Literaturwerten, die nach 30 min gemessen wurden, muss jedoch beachtet werden, dass DVR-Werte nach 30 min höher sind als nach mehreren Tagen. Die zurückgestellte Höhe wurde an zehn Positionen auf beiden O-Ring-Hälften gemessen und der Mittelwert wurde im Ergebnisteil dargestellt. Die Standardabweichung der gemessenen Höhe lag im Allgemeinen bei max. 0,03 mm, wobei sehr stark gealterte Proben bis zu 0,1 mm aufwiesen.

Abweichend von der Norm wurden keine zylindrischen Normprüfkörper, sondern halbierte O-Ringe verwendet. Außerdem wurde (anders als in der Norm angegeben) kein Schmiermittel verwendet. Aufgrund des runden Querschnitts der O-Ringe ist allerdings im Gegensatz zu Normprüfkörpern kaum eine Querdehnungsbehinderung bei der Verpressung zu erwarten. Um einen eventuellen Einfluss der Schmierung auf den DVR zu detektieren, wurde zusätzlich ein mit Silikonöl geschmiertes Plattenpaar mit einem O-Ring je Material für 98 Tage bei 150 °C gealtert.

4.4.2 Druckspannungsrelaxation

Die Druckspannungsrelaxations-Messung (DSR) spiegelt die allmähliche Abnahme der Dichtkraft einer verpressten Dichtung über der Zeit aufgrund von Relaxation wider. Dabei spielen sowohl reversible physikalische Prozesse (z. B. Kettenumlagerungen) wie auch irreversible chemische Prozesse (Vernetzung, Kettenspaltung) eine Rolle. Für das DSR-Experiment wird die Probe um einen bestimmten Prozentsatz verpresst und anschließend bei einer bestimmten Temperatur gelagert, wobei der Abfall der Verpresskraft aufgezeichnet wird.

Die Messungen wurden wie die anderen Alterungsversuche bei 75 °C, 100 °C, 125 °C und 150 °C an jeweils drei O-Ring-Abschnitten (Durchmesser 10 mm) mit einer Länge von ca. 40 mm durchgeführt. Dafür wurden Öfen (Typ EB 22) und Verpressvorrichtungen (EB 02) der Firma Elastocon (Schweden) genutzt. Isotherme Kraftmessungen wurden in der ersten Stunde alle 10 Sekunden durchgeführt, in den darauffolgenden 23 h jede Minute, und danach alle 10 Minuten. Vor dem Start der Versuche wurden die Proben thermisch (3 h bei 70 °C) und mechanisch (5 aufeinanderfolgende Verpressungen um 25 %, gefolgt von sofortiger Entlastung) entsprechend der Norm DIN ISO 3384 [78] konditioniert, mit jeweils einem Tag Ruhezeit nach thermischer und mechanischer Konditionierung. Anschließend wurden die Proben in den vorgeheizten Ofen gelegt, für 30 min temperiert und dann um 25 % verpresst. Wie in der Norm beschrieben, wird die Kraft 30 min nach der Verpressung als Referenzkraft genutzt, auf die alle Kraftwerte normiert werden, da die tatsächliche Kraft zum

Zeitpunkt 0 messtechnisch nicht zugänglich ist. Entsprechend beginnt zu diesem Zeitpunkt in der grafischen Darstellung auch die Zeitachse mit dem Wert 0. Drei Probekörper wurden jeweils geprüft.

4.4.3 Leckageratenmessung

Die Leckagerate ist eine Größe, welche die Druckänderung Δp in einem bestimmten Volumen V in einer bestimmten Zeitspanne Δt beschreibt (Gl. 4.8).

$$Q = \frac{\Delta p \cdot V}{\Delta t} \quad (\text{Gl. 4.8})$$

Die Leckagerate wurde an O-Ringen gemessen, die verpresst in Flanschen gealtert wurden. Drei O-Ringe wurden je Material und Temperatur gealtert und gemessen, wobei Mittelwert und Standardabweichung der gemessenen Leckageraten je O-Ring im Ergebnisteil dargestellt werden. Nach einer bestimmten Alterungsdauer wurden die Dichtungen in den Flanschen aus den Öfen entnommen, mit dem unten beschriebenen Verfahren geprüft und anschließend weiter gealtert, ohne dass währenddessen die Verpressung geändert wurde.

Die Leckageratenmessungen wurden mittels der Druckanstiegsmethode mit einem schematisch in Bild 4.18 gezeigten Versuchsaufbau durchgeführt. Zuerst ist das Ventil V2 geschlossen und das verbleibende Volumen wird auf 10^{-2} mbar von der Pumpe P evakuiert. Dieses Vakuum wird für 8 Stunden aufrechterhalten, um adsorbiertes Wasser von der Oberfläche sowie eventuell vorhandene flüchtige Bestandteile aus den O-Ringen zu entfernen, die sonst die Messung verfälschen könnten. Anschließend wird V1 geschlossen und V2 geöffnet, um das Testvolumen R2 in das Gesamtvolumen (R1, R2 und Schläuche/Übergänge) zu entlassen. Aus dem resultierenden Druckanstieg (gemessen vom Sensor S1 mit einem Messbereich von 10^{-2} bis 110 mbar) wird das relevante Volumen V für die Berechnung der Leckagerate mit dem idealen Gasgesetz bestimmt. Im nächsten Schritt wurde V1 geöffnet und das Gesamtvolumen wieder auf 10^{-2} mbar evakuiert. Dann wurde V1 geschlossen und der Druckanstieg im Gesamtvolumen über zwei Stunden mit dem Sensor S2 gemessen, der einen Messbereich von 10^{-3} bis 11 mbar hat. Da in allen Dichtstellen des Prüfsystems Metaldichtungen eingesetzt werden, die eine wesentlich höhere Dichtheit als Elastomerdichtungen aufweisen, wird davon ausgegangen, dass der gemessene Druckanstieg nur auf Leckage am geprüften O-Ring zurückzuführen ist. Die Leckagerate wurde aus der gemessenen Druckdifferenz in diesen zwei Stunden berechnet. Anschließend wurde das Flanschsystem auf die nächste Messtemperatur gebracht und die Prozedur wiederholt (bis auf das achtstündige Leerpumpen am Anfang). Die Leckagerate wurde bei 20 °C, 60 °C und einer tiefen Temperatur nahe dem Glasübergangsbereich gemessen (HNBR: -30 °C, FKM: -25 °C, EPDM: -40 °C). Außerdem wurden ausgewählte Flansche bei weiteren tiefen Temperaturen gemessen, um ein allmähliches temperaturabhängiges Versagen zu detektieren (s. Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2 gemessene Temperaturprofile (°C) für Leckageratenmessungen an ausgewählten Dichtungen bei mehreren tiefen Temperaturen

HNBR	EPDM	FKM
20	20	20
60	60	60
-26	-40	-25
-28	-50	-27
-30	-54	-29
-32	-56	-31
-34	-58	-33
-36	-60	-35

Da das Testvolumen R2 eine andere Temperatur hat als das Volumen im Flansch, wurde anhand der jeweiligen Volumina mit verschiedenen Temperaturen ein gewichteter Mittelwert der Temperatur berechnet. Dieser Korrekturfaktor wurde auf das Volumen V , das in die Berechnung der Leckageraten einfließt, angewendet.

Bei den bisher beschriebenen Versuchen wurden die O-Ringe in den Flanschen nicht geschmiert. Zum Vergleich wurde jedoch eine Versuchsreihe mit drei EPDM-O-Ringen bei 150 °C durchgeführt, bei der die Dichtflächen mit Silikonöl eingesprüht wurden.

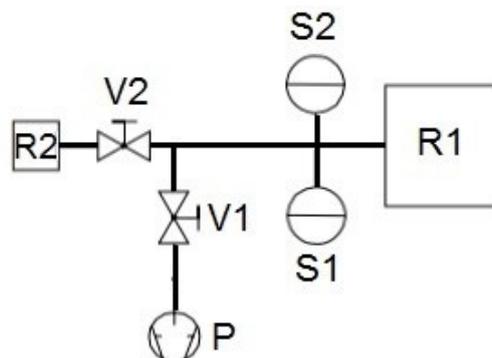


Bild 4.18 schematisches Prinzip des Aufbaus für die Leckageratenmessung

Neben diesen statischen Leckagemessungen wurde der Druckanstieg auch während einer schnellen partiellen Entlastung gemessen. Für diese Versuche wurde eine im Fachbereich entwickelte Vorrichtung genutzt, die detailliert in [83] beschrieben ist. Die Konstruktion wurde für die Untersuchung der Tieftemperaturdichtheit entwickelt, kann aber auch für gealterte Proben verwendet werden, wenn der um 25 % verpresste Zustand während der Alterung im Ofen mithilfe von Unterlegscheiben fixiert wird. Die Vorrichtung erlaubt die Entlastung eines O-Rings von 10 mm Schnurdurchmesser um ca. 0,2 mm von 25 % auf 23 % Verpressung in weniger als einer Sekunde. Das Prinzip der Vorrichtung ist schematisch in Bild 4.19 dargestellt. Der obere Flansch ist dabei beweglich. Im um 25 % verpressten Zustand (Bild 4.19A) wirkt eine starke Druckkraft, so dass die Federn zusammengedrückt werden und der obere Flansch auf Block mit dem Abstandhalter für 25 % Verpressung liegt. Bei der Entlastung (Bild 4.19B) wird die Druckkraft weggenommen, so dass die Federn den oberen Flansch nach oben drücken, bis er dort von Anschlagsscheiben gestoppt wird. Wenn die Rückstellfähigkeit der Dichtung einen gewissen Punkt unterschritten hat, kann die

Dichtung der Entlastung nicht schnell genug folgen, und ein Leckagepfad öffnet sich. Eine EPDM-Dichtung wurde in das System eingebaut und bei 150 °C gealtert.

Bei dieser modifizierten Messung wurde bei ca. 23 °C zunächst der statische Druckanstieg gemessen, dann der Flansch wieder leergepumpt und anschließend wurde der Druckanstieg während (und nach) der partiellen Entlastung gemessen. Während des statischen Tests wurde ein Messpunkt jede Sekunde aufgenommen, und bei der Entlastungsmessung alle 0,4 Sekunden, die höchste mögliche Aufzeichnungsrate. Wenn der O-Ring dicht blieb, wurde er wieder auf 25 % verpresst und weitergealtert.

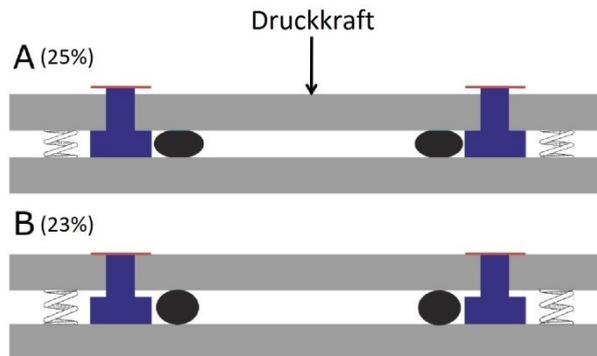


Bild 4.19 schematische Darstellung der Vorrichtung zur partiellen Entlastung von (A) 25 % zu (B) 23 % Verpressung [83]

5 Ergebnisse & Diskussion

Mit den Alterungsversuchen sollten die folgenden zentralen Fragestellungen beantwortet werden:

1. Welche Eigenschaftsveränderungen treten in den jeweiligen Materialien auf und auf welche Alterungsmechanismen sind diese zurückzuführen (Kapitel 5.1.1 bis 5.1.3)? Als Teilaspekte wurde dabei auch (in geringerem Umfang) der Einfluss von Schmierung auf den DVR (Kapitel 5.1.4), die Alterung unter Sauerstoffausschluss (Kapitel 5.1.5), das Auftreten heterogener Alterung aufgrund von DLO-Effekten (Kapitel 5.1.6) und der Einfluss der Verpressung auf die Alterung (Kapitel 5.1.7) untersucht.
2. Was ist ein geeignetes Lebensdauerkriterium für die Dichtungen (Kapitel 5.2)?
3. Wie lässt sich die Lebensdauer zuverlässig vorhersagen (Kapitel 5.3)?

Auf diese Fragen wird im Folgenden einzeln eingegangen.

5.1 Veränderungen der Eigenschaften und des Verhaltens der Materialien

Sofern nicht anders angegeben, sind die folgenden Daten an 2 mm dicken Proben ermittelt worden.

5.1.1 HNBR

Im Folgenden werden die gemessenen Änderungen der Materialeigenschaften von HNBR zunächst beschrieben und anschließend diskutiert.

HNBR zeigt für Härte (Bild 5.1) und Dichte (Bild 5.2) jeweils einen Anstieg mit annähernd gleichem Verlauf, während die T_2 -Relaxationszeit (Bild 5.3) ebenfalls einen tendenziell ähnlichen, allerdings inversen Verlauf aufweist. Die Änderungen sind besonders bei den beiden höheren Alterungstemperaturen ausgeprägt.

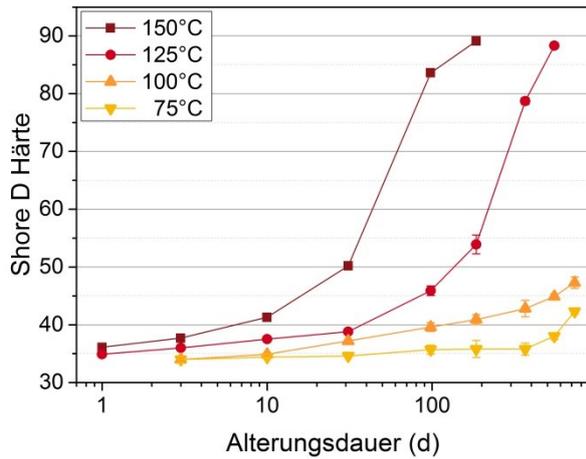


Bild 5.1 Härte von HNBR über der Alterungszeit

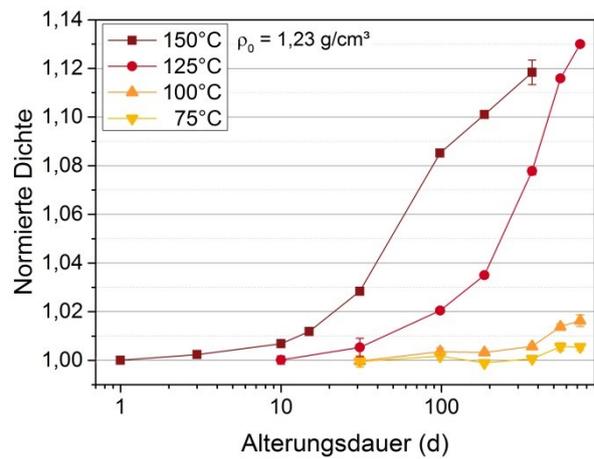


Bild 5.2 Dichte von HNBR über der Alterungszeit, normiert auf die Dichte des ungealterten Materials (1,23 g/cm³)

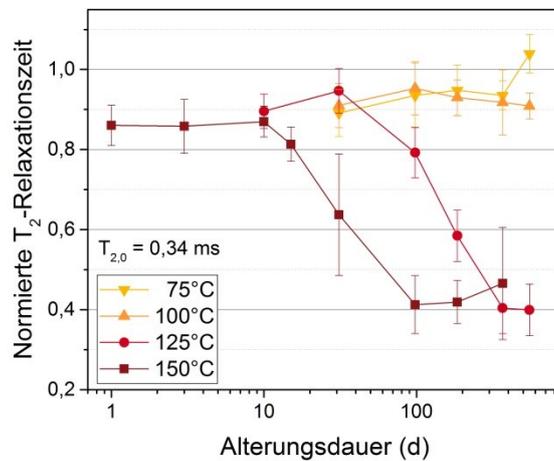


Bild 5.3 T₂-Relaxationszeit von HNBR, normiert auf den Wert des ungealterten Materials (0,34 ms)

Von DMA-Daten wurden die Daten des Verlustfaktors $\tan \delta$ genauer analysiert. In Bild 5.4 sind beispielhaft bei 1 Hz gemessene Kurven von 98 Tage gealterten Proben sowie dem ungealterten Material gezeigt. Es ist zu sehen, dass mit fortgeschrittener Alterung der Maximalwert des Verlustfaktors sinkt, und dass sich der Maximalwert (ein Maß für die Glasübergangstemperatur T_g) zu höheren Temperaturen verschiebt. In Bild 5.5 ist die Differenz von T_g zum ungealterten Wert über der Alterungsdauer dargestellt, die vor allem bei Alterungstemperaturen von mindestens 125 °C deutlich ansteigt, und in Bild 5.6 die Entwicklung des Maximalwertes des Verlustfaktors, der ebenfalls bei diesen Temperaturen deutlich abnimmt. Für längere Alterungszeiten als 98 Tage bei 150 °C konnten keine weiteren Werte bestimmt werden, da das Material so spröde geworden war, dass keine Probe mehr präpariert werden konnte.

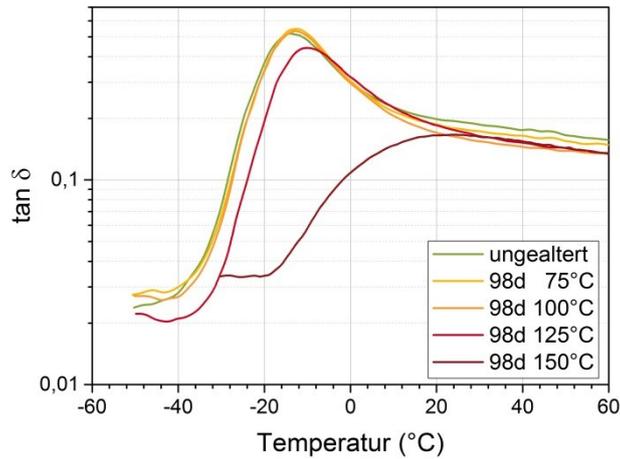


Bild 5.4 $\tan \delta$ über der Temperatur für ungealtertes und 98 Tage gealtertes HNBR

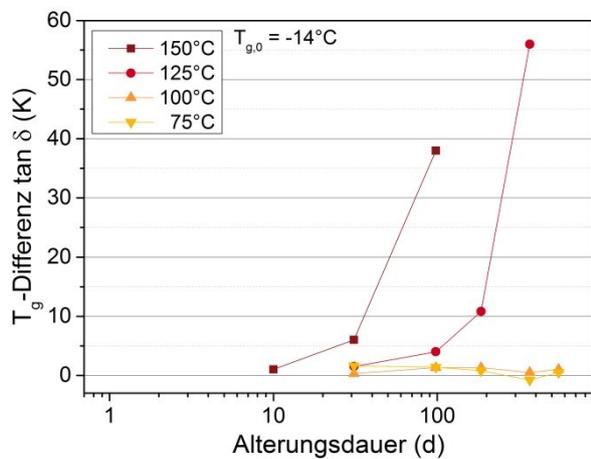


Bild 5.5 Differenz der Glasübergangstemperatur des ungealterten Materials (-14°C), bestimmt aus dem Peak des Verlustfaktors $\tan \delta$, für HNBR über der Alterungszeit

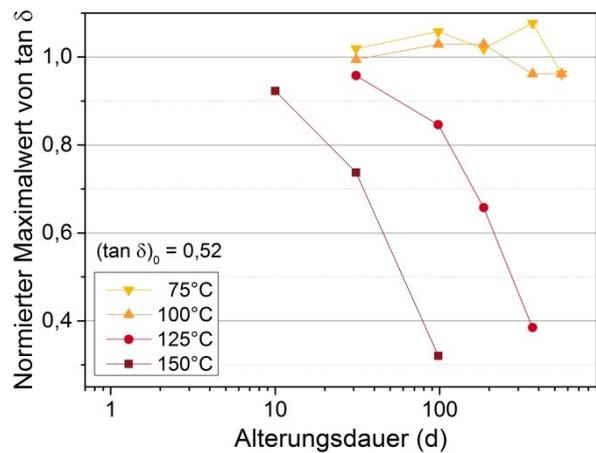


Bild 5.6 Auf den ungealterten Wert (0,52) normierter Verlustfaktor von HNBR über der Alterungszeit

Einige beispielhafte aus Zugversuchen ermittelte Spannungs-Dehnungs-Graphen sind in Bild 5.7 dargestellt. Während sich die Bruchspannung bei den gezeigten Beispielen erhöht, sinkt die Bruchdehnung. Diese ist noch einmal über der Alterungsdauer in Bild 5.8 dargestellt und zeigt eine kontinuierliche Abnahme, die umso stärker ausgeprägt ist, je höher die Alterungstemperatur und –dauer ist.

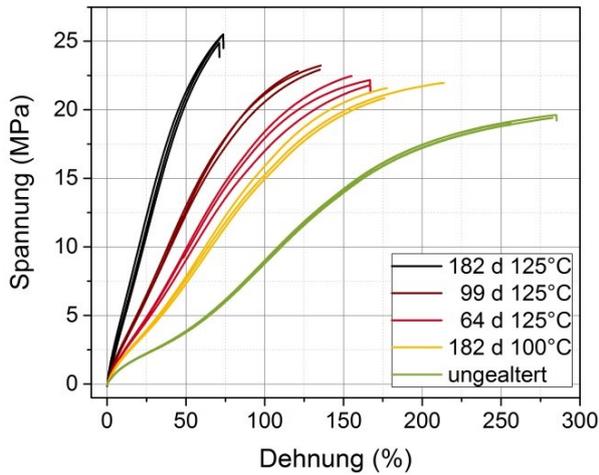


Bild 5.7 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von ungealtertem HNBR und nach Alterung bei 125 °C und 100 °C

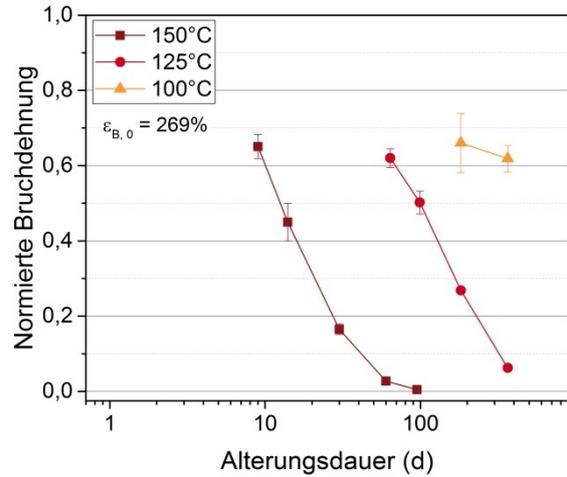


Bild 5.8 Auf den ungealterten Wert (269 %) normierte Bruchdehnung von HNBR über der Alterungszeit

Die beschriebenen Eigenschaftsveränderungen können als Versprödung des Materials zusammengefasst werden, was sich auch in erschwerter Probenpräparation bemerkbar machte. So konnten beispielsweise keine Härtewerte für länger als ca. 183 Tage bei 150 °C gealterte Proben gemessen werden, da die Probe unter der eindringenden Spitze aufriss.

Wie im Kapitel 3.2.1 beschrieben, sind diese Veränderungen u. a. auf dominierende Vernetzungsreaktionen während der Alterung zurückzuführen [15, 39, 41, 42, 76, 84, 85]. Um Veränderungen der relativen Vernetzungsdichte festzustellen, wurden Quellungsversuche durchgeführt (vgl. Kapitel 4.3.9). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 dargestellt. Mit zunehmender Alterung ist eine Erhöhung des Volumenanteils des Polymers im gequollenen Zustand und damit der scheinbaren Vernetzungsdichte zu erkennen.

Tabelle 5.1 Volumenanteil des Polymers im gequollenen Zustand (Maß für die Vernetzungsdichte) für HNBR für verschiedene Alterungszustände

Alterungszustand	Volumenanteil des Polymers im gequollenen Zustand (v , Maß für die scheinbare Vernetzungsdichte)	v normiert auf den ungealterten Wert („relative Vernetzungsdichte“)
ungealtert	0,37	1
98 d 150°C	0,7	1,9
31 d 150°C	0,5	1,35
1 a 125°C	0,66	1,79
0,5 a 125°C	0,55	1,49

Um eine mögliche Korrelation der in den vorigen Diagrammen dargestellten gemessenen Werte mit der Vernetzungsdichte nachzuweisen, wurden diese Werte über den in Tabelle 5.1 dargestellten Werten für die relative Vernetzungsdichte aufgetragen (Bild 5.9). Für den Maximalwert von $\tan \delta$ und die T_2 -Relaxationszeit sowie für Härte und Dichte ergab sich dabei eine näherungsweise lineare Korrelation mit einem Bestimmtheitsmaß (R^2) von $> 0,9$, was zeigt, dass die Änderungen dieser Größen während der Alterung zu einem maßgeblichen Anteil auf einem Anstieg der Vernetzungsdichte beruhen.

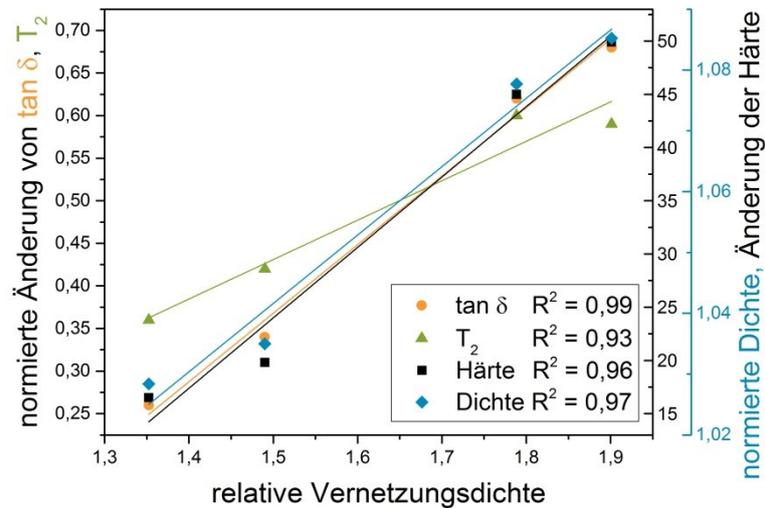


Bild 5.9 Änderung ausgewählter Messgrößen über der relativen Vernetzungsdichte mit linearem Fit

Weitergehende Messungen zur Untersuchung der Probenchemie wurden mit IR-Spektroskopie (Bild 5.10) und Kontaktwinkelmessungen (Bild 5.11) durchgeführt. Die IR-Spektren zeigen im Bereich $2300\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ einige deutliche Peaks. Der Acrylnitrilpeak bei 2237 cm^{-1} ist typisch für (H)NBR und zeigt in den gewählten Spektren keine Änderung, was darauf hindeutet, dass keine Reaktionen über die ACN-Gruppe auftreten (z. B. die im Kapitel 3.2.1 erwähnte Vernetzungsreaktion über die ACN-Gruppe, die für vollständig hydrierte Materialien beschrieben wurde). Der Peak um 1730 cm^{-1} wird mit Carbonylverbindungen korreliert. Aufgrund des acrylathaltigen Vernetzers ist er schon im ungealterten Material ausgeprägt [43], ändert sich während der Alterung jedoch nicht eindeutig. Der Peak um 1460 cm^{-1} wird mit Methylgruppen in Verbindung gebracht und ist stabil. Der Peak um 1115 cm^{-1} hingegen, der auf eine Vernetzung über Esterbrücken hinweist (vgl. Bild 3.4(k)) [38], zeigt ein klares Wachstum mit zunehmender Alterung, was ein weiteres Indiz für dominante Vernetzungsreaktionen während der Alterung von HNBR ist.

Kontaktwinkelmessungen geben Hinweise auf die Entwicklung der Polarität des Materials (bzw. dessen Oberfläche) während der Alterung, die sich beispielsweise durch Sauerstoffeintrag (Oxidation) ändern kann [26]. Die an HNBR gemessenen Daten sind in Bild 5.11 dargestellt. Es zeigt sich eine eindeutige Abnahme des Kontaktwinkels mit Wasser (und damit eine Erhöhung der Polarität) mit zunehmender Alterungstemperatur und -dauer. Nur die Werte bei 125 °C passen nicht ganz in den Trend, was möglicherweise auf fremde Ablagerungen auf der Oberfläche von im selben Ofen alternden PE-Materialien stammt.

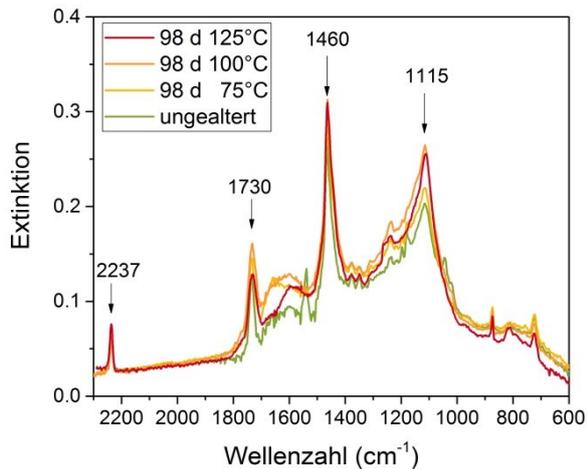


Bild 5.10 IR-Spektren von ungealtertem und für 98 Tage gealtertem HNBR

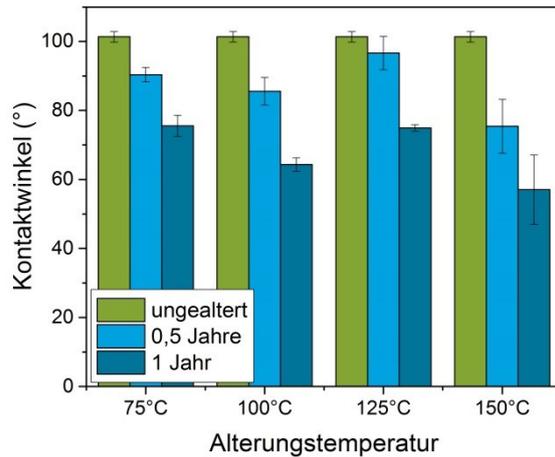


Bild 5.11 Kontaktwinkel ausgewählter HNBR-Proben

Durch Oxidation und damit ansteigende Polarität der Molekülketten, die mit Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen wurden (Bild 5.11), erhöhen sich die intermolekularen Anziehungskräfte im Material [85], was zu höherer Härte und Glasübergangstemperatur führen kann [26, 86-90]. Zusätzlich kann Oxidation zu einem Dichteanstieg führen, wenn ein Wasserstoffatom (mit der molaren Masse M von 1 g/mol) durch den viel schwereren Sauerstoff ($M = 16$ g/mol) ersetzt wird. Bei Bildung einer Carbonylgruppe wird beispielsweise ein Sauerstoffatom über eine Doppelbindung an einen Kohlenstoffatom gebunden und ersetzt so zwei Wasserstoffatome. Die Inkorporation von Sauerstoff wird ebenfalls in den IR-Spektren durch die bereits erwähnten Esterbrücken deutlich.

Auch die Verflüchtigung des mit 5 phr (2,4 Gew.%) im Material enthaltenen Weichmachers kann zu den in Bild 5.1 bis Bild 5.8 gezeigten Eigenschaftsveränderungen beitragen [40], da er durch die verbesserte Gleitfähigkeit der Ketten beispielsweise zu höherer Bruchdehnung und niedrigerer Härte führt. Bei Verlust des Weichmachers verändern sich diese Eigenschaften entsprechend.

Speziell Härte und Dichte können auch dadurch ansteigen, dass bei fortgeschrittener Degradation Polymerbestandteile zu flüchtigen Substanzen (z. B. Wasser, Kohlendioxid und monoxid) abgebaut werden, die entweichen [91], denn dann steigt der Anteil des härteren und dichteren Füllstoffs ($\rho_{\text{Ruß}} \approx 1,81$ g/cm³). Der Abbau durch Kettenspaltungen und die daraus resultierende Verflüchtigung der Polymermatrix wurden mit Messungen des Masseverlusts und TGA untersucht. Die Entwicklung des Masseverlusts in Abhängigkeit von Alterungstemperatur und -dauer ist in Bild 5.12 gezeigt. Bei 150 °C ist ein rascher Masseverlust zu erkennen, allerdings keine deutliche Stufe o.ä. bei 2,4 %, dem Masseanteil des Weichmachers. Allerdings muss dieser Masseverlust nicht genau den Umfang von Polymerabbau und -verflüchtigung widerspiegeln, da durch den Eintrag von Sauerstoff die Masse auch erhöht wird.

Die in Bild 5.13 dargestellten TGA-Kurven zeigen ab etwa 250 °C einen Abfall der Masse, der bei etwa 460 °C sein Maximum erreicht. Ab etwa 500 °C bleibt die Masse jedoch weitgehend stabil. Der Masseverlust erklärt sich durch den Abbau des Polymers. Durch die hohen Temperaturen (unter Sauerstoffausschluss) kommt es zu vermehrten Kettenbrüchen im Polymer. Wenn die Bruchstücke eine gewisse Größe unterschreiten, bilden sich flüchtige Substanzen, die entweichen, so dass sich die Masse verringert. Treten während der Alterung Kettenspaltungen auf, ist das Material schon vorgeschädigt, so dass der Abbau etwas schneller vonstatten geht. In Bereichen hingegen, die durch die Alterung stark vernetzt sind, müssen mehr Bindungen gespalten und entsprechend muss mehr Energie aufgewendet werden, bis flüchtige Bestandteile entstehen. Bei etwa 500 °C ist das Polymer

komplett abgebaut und nur der stabilere Füllstoff und anorganische Bestandteile verbleiben. Wird bei 800 °C Sauerstoff in Form von synthetischer Luft zugeführt, verbrennt er jedoch, und übrig bleiben nur anorganische Bestandteile.

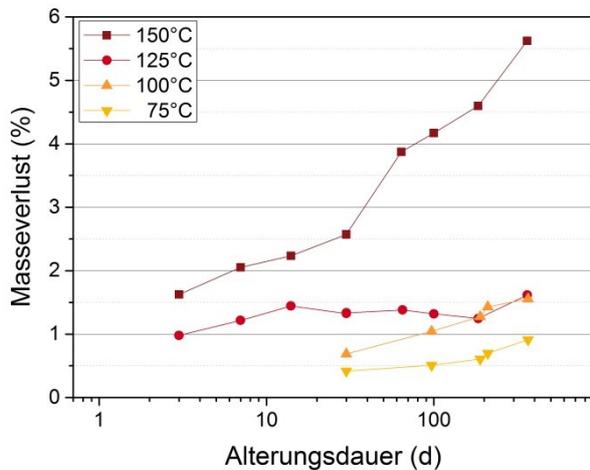


Bild 5.12 Masseverlust von HNBR über der Alterungsdauer

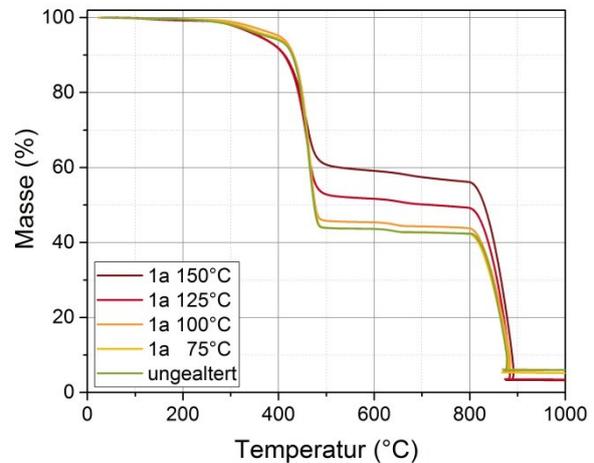


Bild 5.13 TGA-Kurven von ungealtertem und 1 Jahr gealtertem HNBR

Die beiden am stärksten gealterten Proben (1 Jahr bei 150 °C und 125 °C) zeigen ab etwa 300 °C einen etwas schnelleren Masseverlust als die anderen Proben, möglicherweise aufgrund von Kettenspaltungen während der Alterung. Da Kettenspaltungen bei HNBR jedoch eine untergeordnete Rolle spielen, ist dieser Effekt nicht sehr stark ausgeprägt. Weiterhin zeigen die Kurven mit zunehmender Alterung einen Anstieg der verbleibenden Masse nach der ersten Abbaustufe. Dies kann zum einen auf einen höheren relativen Anteil des Füllstoffes infolge von Polymerdegradation und –verflüchtigung und/oder Weichmacherverlust zurückgeführt werden. Zum anderen kann ein Teil des höheren Restes nach der ersten Abbaustufe auch auf Verkohleng eng vernetzter Bereiche des Materials bei hohen Temperaturen unter Sauerstoffausschluss während der TGA-Messung zurückgeführt werden [92]. Der leicht abfallende Verlauf der TGA-Kurven der beiden am stärksten gealterten Proben zwischen 500 °C und 800 °C deutet darauf hin, dass Verkohleng auftritt, denn wenn sich nur der relative Füllstoffgehalt erhöhen würde, sollte der Verlauf des Masseverlusts zwischen ca. 520 °C und 800 °C bei ungealtertem und gealtertem Material identisch sein. Während die Masse des ungealterten Materials zwischen 520 °C und 800 °C nur um 1,5 % abnimmt, gibt es beim stark gealterten Material jedoch eine deutliche höhere Änderung um 3,7 % (s. Tabelle 5.2). Dieser Unterschied deutet darauf hin, dass nicht nur der relative Füllstoffgehalt zunimmt, sondern auch Verkohleng auftritt, und dass die verkohlten Bereiche weniger stabil sind als der Füllstoff und sich daher noch weiter langsam abbauen. Um die Effekte der Verflüchtigung organischer Bestandteile und der Verkohleng zu separieren, wurden die Verluste in der ersten Abbaustufe mit Messungen des Masseverlustes während der Alterung korreliert.

In TGA-Messungen wies das ungealterte HNBR einen Rest nach der ersten Abbaustufe (bei 520 °C) von 43,8 % auf, während das ein Jahr bei 150 °C gealterte einen Rest von 60 % aufwies. Bei 800 °C (vor der Sauerstoffzuleitung) betrug dieser Wert beim ungealterten Material noch 42,3 %, und beim 1 Jahr bei 150 °C gealterten 56,3 %. Diese Werte sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2 Rest nach erster Abbaustufe von ungealtertem und für ein Jahr bei 150 °C gealtertem HNBR

	Verbleibende Masse bei 800 °C	
	Bei 520 °C	Bei 800 °C
Ungealtert	43,8 %	42,3 %
1 a 150 °C	60 %	56,3 %

Die Änderung des Endwertes bei 800 °C kann dabei jedoch nicht nur durch den Masseverlust von abbaubaren Verbindungen (Polymer und organische Additive) von 5,6 % (siehe Bild 5.12) und damit erhöhten relativen Anteil des Füllstoffes zustande kommen, wie die folgende Rechnung zeigt. Wenn der nicht abbaubare Anteil konstant bei 42,3 % bleibt und sich nur die Ausgangsmasse um 5,6 % ändert, steigt der nicht abbaubare Anteil nur auf 44,8 %.

$$\frac{42,3}{100 - 5,6} \cdot 100 = 44,8$$

Die verbleibende Differenz zum ermittelten Wert der 1 Jahr bei 150 °C gealterten Proben liegt also noch bei 11,5 %. Selbst wenn der Masseverlust dadurch verfälscht wird, dass die Masse durch Oxidation auch zunimmt, ist es unwahrscheinlich, dass diese große Differenz allein dadurch zustande kommt. Außerdem deutet der Verlauf zwischen 520 °C und 800 °C auf zusätzliche Verkohlungen hin, wie oben erläutert. Ein Großteil der restlichen 11,5 % Differenz des nicht abbaubaren Anteils sind also vermutlich auf die genannte Verkohlungen stark vernetzter Bereiche zurückzuführen. Die TGA-Ergebnisse deuten also ebenfalls auf starke Vernetzung hin.

Insgesamt machen sich die in der Literatur beschriebenen dominanten Vernetzungsreaktionen während der Alterung von HNBR bei allen gemessenen Materialeigenschaften bemerkbar und resultieren in einer Verhärtung und Versprödung des Materials.

Diese Veränderungen beeinträchtigen auch Messgrößen, die mit dem Dichtverhalten zusammenhängen, wie Druckspannungsrelaxation (DSR, siehe Bild 5.14) und Druckverformungsrest (DVR, siehe Bild 5.15). Die Dichtkraft (repräsentiert durch DSR) sinkt mit zunehmender Alterungsdauer und –temperatur ab, was in der Anwendung bedeuten würde, dass die Kraft, welche die Dichtung auf die Dichtflächen ausübt, mit der Zeit sinkt. Eine Ausnahme bildet das Plateau bei 150 °C nach etwa 70 Tagen. Der Grund dafür ist höchstwahrscheinlich fortgeschrittene heterogene Alterung aufgrund von DLO-Effekten, die im Kapitel 5.1.6 detailliert diskutiert wird. Der DVR, der das abnehmende Rückstellvermögen einer verpressten Dichtung widerspiegelt, steigt mit zunehmender Alterungstemperatur und –dauer, was bedeutet, dass sich die Dichtung nach Entlastung weniger zurückstellt. Es wird sogar ein Anstieg auf über 100 % beobachtet, was neben nachlassendem Rückstellvermögen zusätzliche Schrumpfung der Probe anzeigt. Auffällig ist, dass DSR und DVR im Gegensatz zu z. B. Härte oder Tg auch schon bei 75 °C und 100 °C wesentliche Veränderungen zeigen und sich die Veränderungen bei 125 °C und 150 °C schneller einstellen als bei den beiden anderen genannten Methoden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass Härte und Tg von Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen in entgegengesetzte Richtungen beeinflusst werden. So steigen Härte und Tg durch Vernetzungsreaktionen an und sinken durch Kettenspaltungen. Da während der Alterung normalerweise beide Reaktionen auftreten (auch wenn eine meist dominiert), spiegeln diese Methoden nicht das gesamte Ausmaß der Schädigung wieder, sondern nur den Überschuss der

dominierenden Reaktion. Der DVR steigt jedoch sowohl durch Kettenspaltungs- wie auch Vernetzungsreaktionen an, da Vernetzungsreaktionen die verpresste Geometrie fixieren, und gespaltene Ketten ihr Rückstellpotenzial verlieren [22]. Analog sinkt auch die Dichtkraft additiv durch beide Reaktionstypen. Entsprechend sind bei diesen beiden Methoden stärkere Veränderungen erkennbar. Für die Lebensdauervorhersage sind daher diese beiden Methoden besonders geeignet, da sie einerseits wie gerade erläutert empfindlicher für Degradation sind, und andererseits mit der Dichtfunktion korrelieren. Im Kapitel 5.3.1 wird verglichen, welche Methode für Lebensdauervorhersagen günstiger ist.

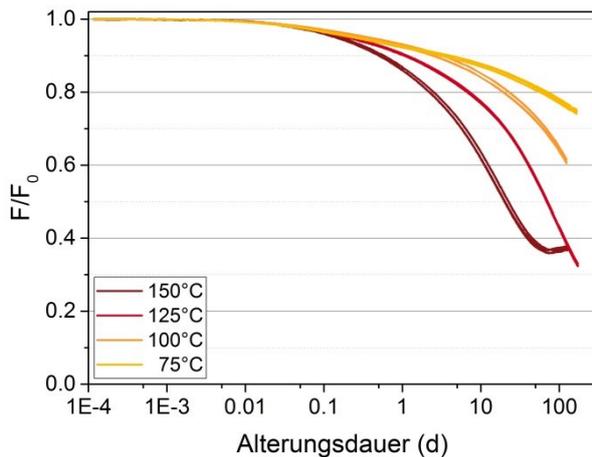


Bild 5.14 Druckspannungsrelaxation von HNBR-O-Ring-Segmenten

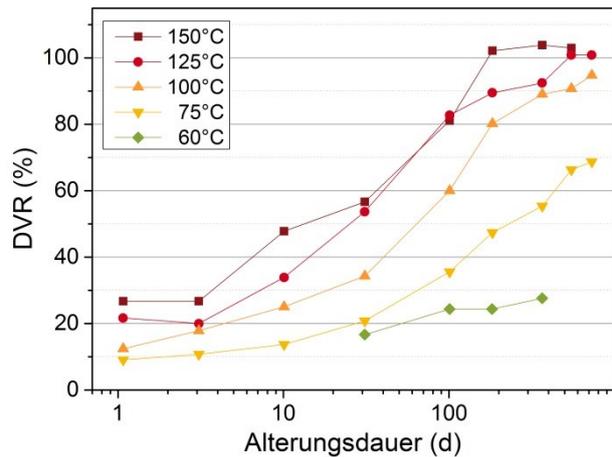


Bild 5.15 Druckverformungsrest (DVR) von HNBR-O-Ringen

5.1.2 EPDM

Analog zur Vorgehensweise bei HNBR werden die Messdaten für EPDM zunächst beschrieben und anschließend geschlossen diskutiert.

EPDM zeigt ähnlich wie HNBR einen Anstieg von Härte (Bild 5.16) und Dichte (Bild 5.17) sowie eine Verringerung der T_2 -Relaxationszeit (Bild 5.18). Markante Änderungen sind vor allem bei 150 °C Alterungstemperatur zu erkennen. Während bei Härte und Dichte kleine Änderungen bei den beiden niedrigsten Alterungstemperaturen in dieselbe Richtung wie bei den höheren Temperaturen gehen, steigt die T_2 -Relaxationszeit bei 75 °C und 100 °C an, während sie bei 125 °C und 150 °C sinkt. Dies könnte auf den in der Literatur beschrieben Effekt hindeuten, dass während der Alterung von EPDM anfangs Kettenspaltungen und später Vernetzungen dominieren [93]. Aufgrund der höheren Empfindlichkeit von T_2 für Veränderungen der Netzwerkstruktur könnte diese Methode diese Vorgänge separat abbilden.

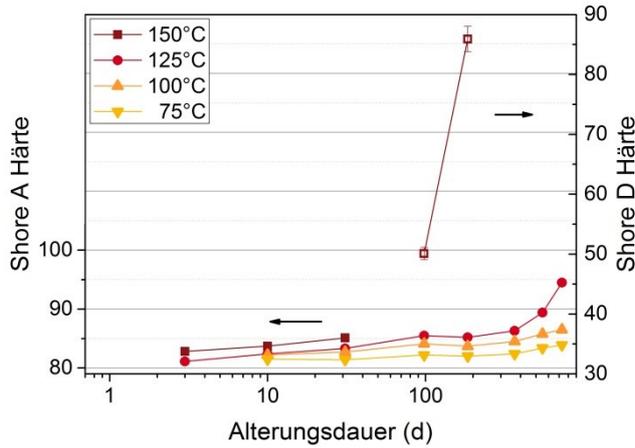


Bild 5.16 Härte von EPDM über der Alterungszeit

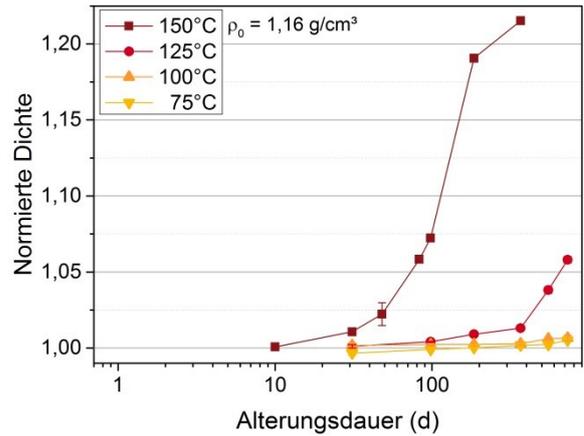


Bild 5.17 Dichte von EPDM über der Alterungszeit, normiert auf die Dichte des ungealterten Materials (1,16 g/cm³)

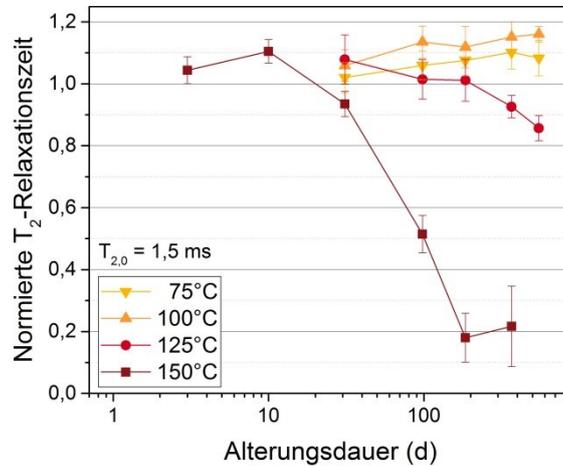


Bild 5.18 T_2 -Relaxationszeit von EPDM, normiert auf den Wert des ungealterten Materials (1,5 ms)

Beispielhafte Kurven des Verlustfaktors $\tan \delta$ aus DMA-Messungen sind in Bild 5.19 dargestellt. Während nach 98 Tagen bei 150 °C schon deutliche Veränderungen zu erkennen sind (Verringerung des Maximalwertes, Verschiebung der Glasübergangstemperatur T_g), sind nach ca. einem Jahr bei 125 °C nur kleinere Änderungen und bei den beiden niedrigsten Temperaturen praktisch keine Änderung ersichtlich. Bild 5.20 und Bild 5.21 zeigen jeweils die Entwicklung von T_g und des Maximalwertes über der Alterungsdauer. T_g steigt nach 98 Tagen bei 150 °C sehr stark an, und auch der Maximalwert sinkt auf ca. 10 % des ungealterten Wertes. Für Alterungszeiten über ein halbes Jahr konnten bei 150 °C keine weiteren Proben präpariert werden, da das Material stark versprödet war.

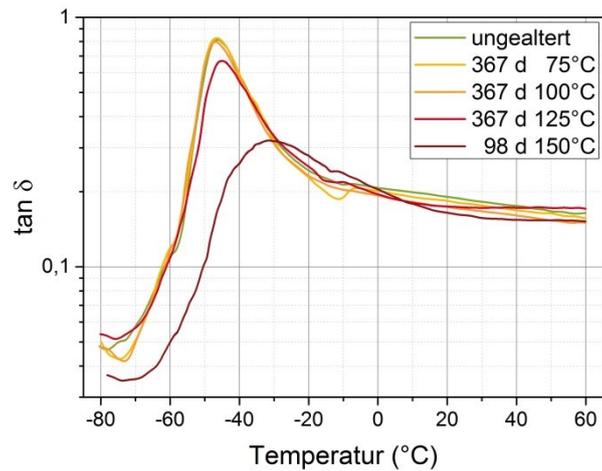


Bild 5.19 ausgewählte Kurven von $\tan \delta$ über der Temperatur für EPDM

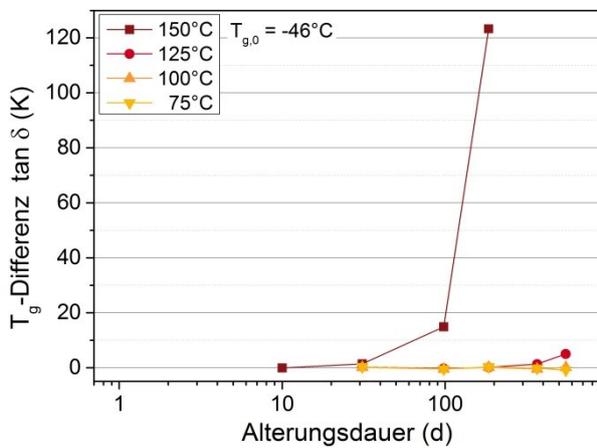


Bild 5.20 Differenz der Glasübergangstemperatur des ungealterten Materials ($-46\text{ }^\circ\text{C}$), bestimmt aus dem Peak des Verlustfaktors $\tan \delta$, für EPDM über der Alterungszeit

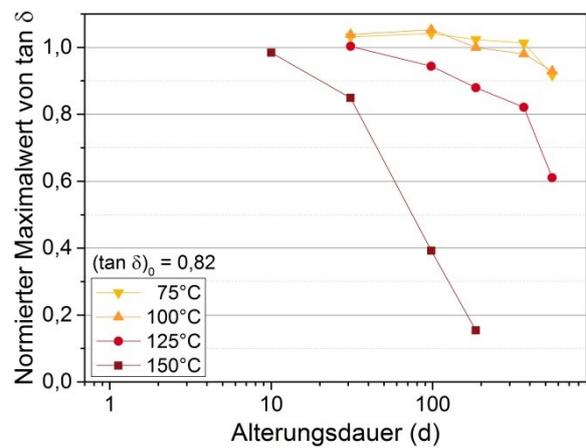


Bild 5.21 Auf den ungealterten Wert (0,82) normierter Verlustfaktor von EPDM über der Alterungszeit

Einige beispielhafte Spannungs-Dehnungs-Kurven aus Zugversuchen sind in Bild 5.22 gezeigt. Sowohl Bruchspannung als auch Bruchdehnung nehmen mit zunehmender Alterungsdauer ab. Beim sehr stark degradierten Material nach 95 Tagen gibt es jedoch wieder einen Anstieg der Bruchspannung, während die Bruchdehnung noch weiter abnimmt. In Bild 5.23 sind die Bruchdehnungswerte normiert auf den ungealterten Wert dargestellt. Ein rapider Abfall mit zunehmender Alterungszeit und -temperatur ist zu erkennen.

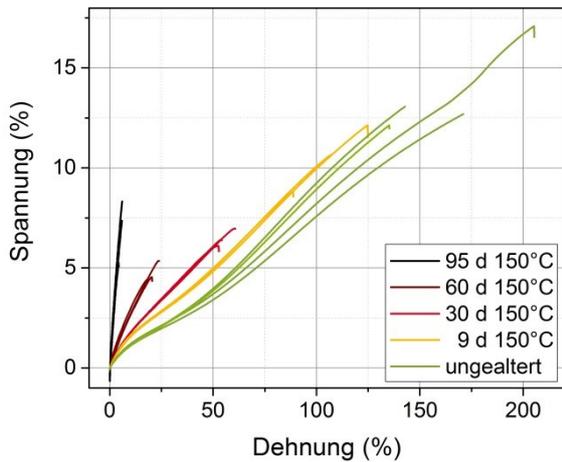


Bild 5.22 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von ungealtertem EPDM und nach Alterung bei 125 °C

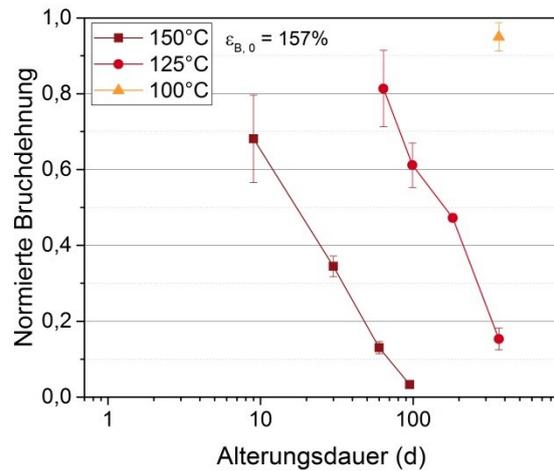


Bild 5.23 Auf den ungealterten Wert (157 %) normierte Bruchdehnung von EPDM über der Alterungsdauer

Zur Untersuchung der chemischen Veränderungen des Materials wurden IR-Messungen durchgeführt. Die ermittelten Spektren sind in Bild 5.24 dargestellt. Mit zunehmender Alterung wächst der Carbonyl-Peak um 1720 cm^{-1} , außerdem der Peak um 1605 cm^{-1} , der mit Zinkcarboxylaten korreliert wird [94, 95]. Diese können sich bilden, wenn als Oxidationsprodukte entstandene Carboxylsäuren mit dem als Aktivator im Gummi enthaltenen Zinkoxid reagieren. Die Peakschulter bei 1640 cm^{-1} ist auf Wasser zurückzuführen [96], das vermutlich als Oxidationsprodukt abgespalten wurde.

Weiterhin geben Kontaktwinkelmessungen Aufschluss über die Polarität der Oberfläche und sind in Bild 5.25 gezeigt. Auch wenn die Kontaktwinkel der gealterten Proben niedriger sind als der des ungealterten Materials und damit eine zunehmende Polarität durch die Alterung angezeigt wird, sind Veränderungen des Kontaktwinkels nicht ganz eindeutig hinsichtlich Alterungstemperatur und -dauer. Mögliche Fehlerquellen bei der Messung, die abweichende Werte ergeben können, sind unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit (auch lokal), sowie bei 125 °C mögliche Ablagerungen von ebenfalls in diesem Ofen alternden PE-Materialien.

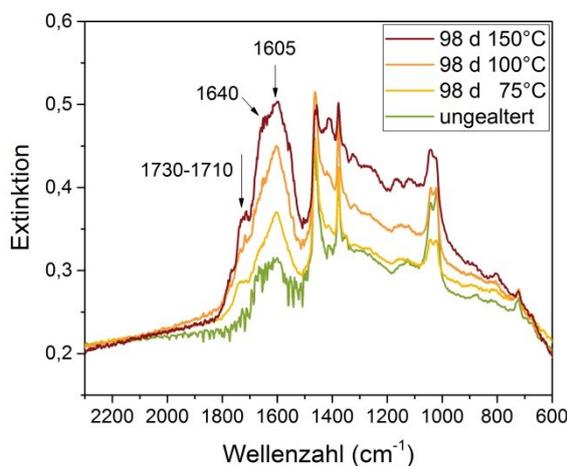


Bild 5.24 IR-Spektren von ungealtertem und für ca. 100 Tage gealtertem EPDM

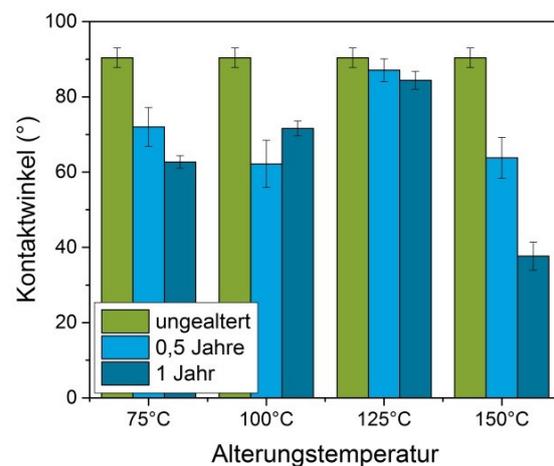


Bild 5.25 Kontaktwinkel ausgewählter EPDM-Proben

EPDM zeigt weiterhin bei 150 °C einen starken Masseverlust von bis zu 13 % (Bild 5.26), der allerdings durch eine zusätzliche Masseaufnahme aufgrund von Oxidation verfälscht sein kann. Bei

125 °C ist sogar nur ein Massezuwachs zu erkennen, der vermutlich auf diese Sauerstoffaufnahme zurückzuführen ist.

Die in Bild 5.27 dargestellten TGA-Kurven zeigen kaum Veränderungen bis zu einem Jahr Alterungszeit bei Alterungstemperaturen bis zu 125 °C. Bei 150 °C sind jedoch starke Auswirkungen erkennbar. So beginnt der Abbau schon deutlich früher, was darauf hindeutet, dass die Polymermatrix durch Kettenspaltungsreaktionen schon stark vorgeschädigt ist. Zugleich steigt aber auch der Rest nach der ersten Abbaustufe, was wie für HNBR erläutert mit der Verkohlung stark vernetzter Bereiche während der TGA-Messung erklärt werden kann. Auch für EPDM kann mithilfe des Masseverlusts (auch wenn dieser durch Sauerstoffaufnahme etwas verfälscht ist) gezeigt werden, dass die Erhöhung des Restes nach der ersten Abbaustufe von 46,2 % beim ungealterten Material auf 65,6 % beim 1 Jahr bei 150 °C gealterten Material nicht nur aus dem Masseverlust der Polymermatrix um 13 % kommen kann, da dies nur zu einer Erhöhung auf 53 % führen würde. Auch der weitere Masseverlust zwischen 500 °C und 600 °C beim gealterten Material (im Gegensatz zum konstanten Wert beim ungealterten Material) weist darauf hin, dass der höhere Rest nicht nur auf eine Erhöhung des Anteils des thermisch stabilen Füllstoffes zurückgeführt werden kann, sondern wie für HNBR erläutert auch auf die Verkohlung stark vernetzter Bereiche.

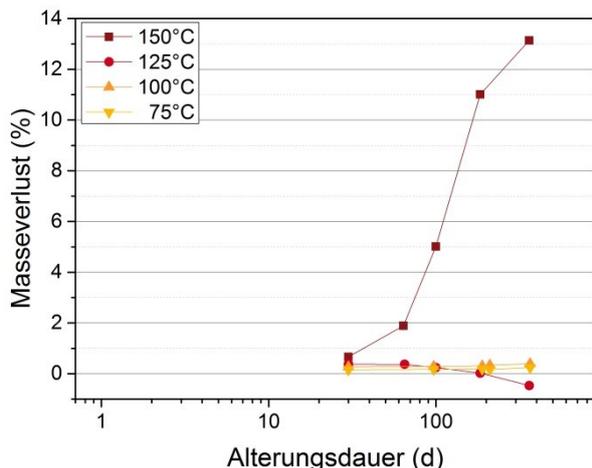


Bild 5.26 Masseverlust von EPDM über der Alterungszeit

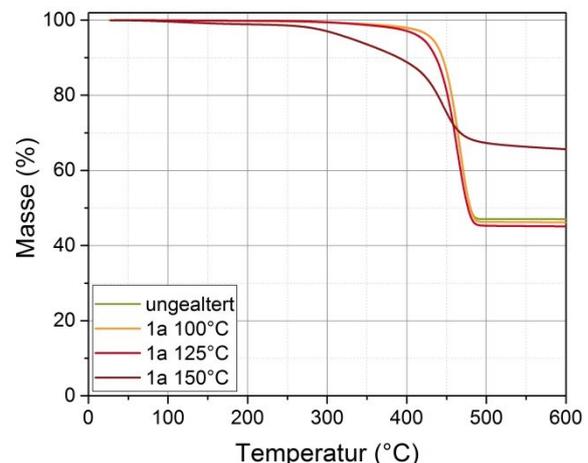


Bild 5.27 TGA-Kurven von ungealtertem und 1 Jahr gealtertem EPDM

EPDM zeigt bei vielen Eigenschaften dieselben Tendenzen wie bei HNBR, die jedoch aufgrund unterschiedlicher Degradationsmechanismen, welche die Eigenschaften unterschiedlich beeinflussen, bei 150 °C teilweise stärker (Dichte, Masseverlust, Kontaktwinkel, T_2) und teilweise schwächer (Härte, T_g , Bruchdehnung, $\tan \delta$, DVR, DSR) ausgeprägt sind als bei HNBR. Bei Temperaturen unter 150 °C weist EPDM im Gegensatz zu HNBR hingegen durchweg nur relativ geringe Veränderungen auf. Die höhere Alterungsbeständigkeit von EPDM im Vergleich zu HNBR lässt sich auf die gesättigte Rückgratkette zurückführen, die wesentlich beständiger gegen Oxidation ist [12]. Die genannten Eigenschaftsveränderungen können wie für HNBR beschrieben Vernetzungsreaktionen und Oxidation während der Alterung zugeschrieben werden. Im Unterschied zu HNBR enthält das EPDM jedoch keine Weichmacher, so dass Weichmacherverlust als Einflussfaktor entfällt. Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, treten während der Alterung von EPDM jedoch zugleich Vernetzungsreaktionen (vor allem über die ENB-Einheiten) wie auch Kettenspaltungen (vor allem in den Propylen-Einheiten) auf. Da viele Eigenschaften von diesen beiden Prozessen in entgegengesetzte Richtungen beeinflusst werden, bedeutet das, dass die

gemessenen Werte nicht unbedingt den vollen Umfang der Materialdegradation widerspiegeln, sondern nur einen Überschuss des Einflusses von z. B. Vernetzungsreaktionen [23, 41]. Dass dies der Fall ist wird deutlich, wenn zum Vergleich DSR- und DVR-Messungen (Bild 5.28 und Bild 5.29) herangezogen werden. Die mit DSR gemessene Kraft nimmt mit zunehmender Alterungstemperatur und –dauer ab, während der DVR entsprechend ansteigt. Wie schon für HNBR erläutert, steigt der DVR sowohl durch Kettenspaltungen wie auch durch Vernetzung, da gespaltene Ketten nicht mehr zur Rückstellung beitragen können, und zusätzliche Vernetzungen während der Alterung die verpresste Geometrie fixieren [22]. Aus diesem Grund wird der DVR (und analog die Dichtkraft) additiv von beiden Degradationsmechanismen beeinflusst und zeigt daher die Summe der Einflüsse von beiden Mechanismen. Da der DVR auch bei Temperaturen unter 150 °C deutlich ansteigt, kann daraus gefolgert werden, dass sich z. B. bei den Alterungstemperaturen 75 °C und 100 °C, wenn mit den meisten Methoden noch kaum eine alterungsbedingte Änderung zu erkennen ist, die Wirkungen von Kettenspaltungen und Vernetzungen in etwa die Waage halten. Für die Dichtungsanwendung ist aber auch dieses Stadium schon relevant, da das Rückstellvermögen (DVR) und analog die Dichtkraft bereits nachlassen. Dies zeigt, dass klassische Polymeranalysemethoden nicht immer gut geeignet sind, um Effekte auf die Dichtwirkung eines O-Rings zu beurteilen.

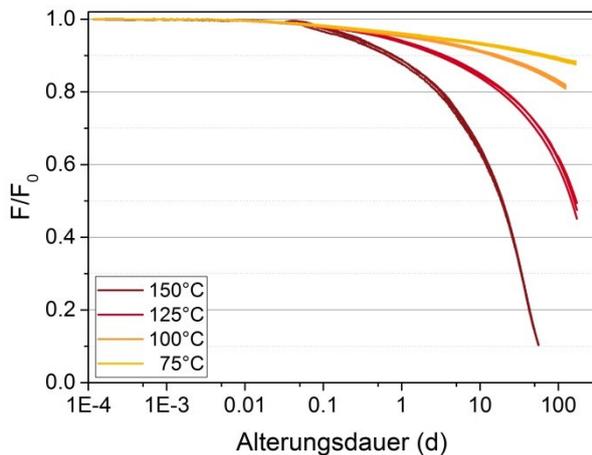


Bild 5.28 Druckspannungsrelaxation von EPDM

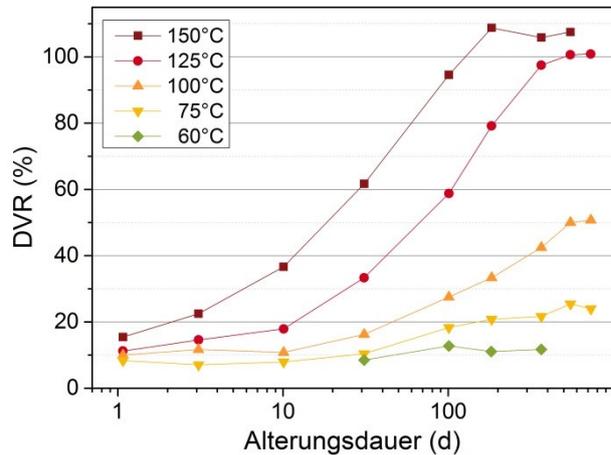


Bild 5.29 Druckverformungsrest (DVR) von EPDM

Im Gegensatz zu HNBR zeigt EPDM bei 150 °C einen viel stärkeren Dichteanstieg (Bild 5.17). Dies kann auf die vermehrte Einbindung von im Vergleich zum Wasserstoff viel schwereren Sauerstoff durch Oxidation zurückgeführt werden [85], der außerdem zu einer stärkeren Anziehung der Ketten durch höhere Polarität führt. Bei der β -Spaltung der Propylen-Einheiten beispielsweise bilden sich (sauerstoffhaltige) Ketone (vgl. Bild 3.8). Dies zeigte sich auch in den IR-Spektren von EPDM (Bild 5.24) mit einem deutlichen Anstieg des Carbonyl-Peaks um 1720 cm^{-1} . Als weitere Oxidationsstufe bilden sich Carboxylsäuren, die sogar zwei Sauerstoffatome enthalten, wie anhand des Zinkcarboxylatpeaks um 1605 cm^{-1} zu erkennen war. Auch der leichte Anstieg der Masse während der Alterung bei 125 °C (Bild 5.26) kann auf die Einbindung von Sauerstoff zurückgeführt werden. Eine weitere Erklärung für den Massezuwachs bei 125 °C könnten allerdings auch Ablagerungen volatiler Bestandteile von ebenfalls in diesem Ofen alternden Polyethylen-Materialien sein, die in den anderen Öfen nicht vorhanden sind. Die höhere Polarität aufgrund des vermehrten Sauerstoffeintrags in das Material wurde auch mit Kontaktwinkelmessungen nachgewiesen (Bild 5.25). Ein weiterer Einflussfaktor für den höheren Dichteanstieg von EPDM kann der Abbau der Polymermatrix in flüchtige Bestandteile wie Wasser und Kohlendioxid durch fortschreitende

Oxidation und Kettenspaltungen sein, die zu einem höheren Anteil des Füllstoffs (der eine etwa doppelt so hohe Dichte wie das Polymer aufweist) führen [85].

Neben dem hohen Dichteanstieg zeigt EPDM auch einen relativ hohen Masseverlust von bis zu 13 % (Bild 5.26), was ebenfalls auf den Abbau der Polymermatrix durch fortschreitende Kettenspaltungsreaktionen zurückgeführt werden kann. Dies zeigte sich auch in TGA-Messungen (Bild 5.27), bei denen die ein Jahr bei 150 °C gealterten Proben wesentlich schneller abbauen, da vermutlich viele Bindungen schon während der Alterung gespalten wurden und so weniger zugeführte Energie nötig ist, um flüchtige Substanzen abzuspalten. Wie beim HNBR ist jedoch der höhere Rest nach der ersten Abbaustufe nicht nur auf einen Masseverlust des Polymers und damit einen höheren Anteil des Füllstoffs zurückzuführen, sondern auch auf die Verkohlung stark vernetzter Bereiche. In den TGA-Kurven finden sich folglich sowohl Hinweise auf Kettenspaltungen wie auch auf Vernetzungen.

Um die Einflüsse von Kettenspaltungen und Vernetzung in EPDM weiter zu untersuchen, wurde das Relaxations- und Rückstellverhalten anhand einer selbst entwickelten Methode untersucht (eine ähnliche Methode wurde schon einmal von Martin et al. [21] beschrieben). Die genaue Durchführung und Datenauswertung wurde in Kapitel 4.3.10 beschrieben. Bild 5.30 zeigt die auf den ungealterten Wert bezogene abnehmende normierte Kraft (also zunehmende Relaxation) nach 60 min Relaxationszeit, die besonders bei den beiden höheren Alterungstemperaturen ausgeprägt ist. Bild 5.31 zeigt die zunehmende verbleibende Deformation (also abnehmende Rückstellung) nach 60 min Rückstellzeit, besonders bei fortgeschrittener Alterung. Sowohl die stärkere bzw. schnellere Relaxation als auch die langsamere bzw. unvollständigere Rückstellung lassen sich auf eine niedrigere Netzwerkdicke und entsprechend längere Kettensegmente zurückführen [21], was ein Anzeichen für auftretende Kettenspaltungen ist.

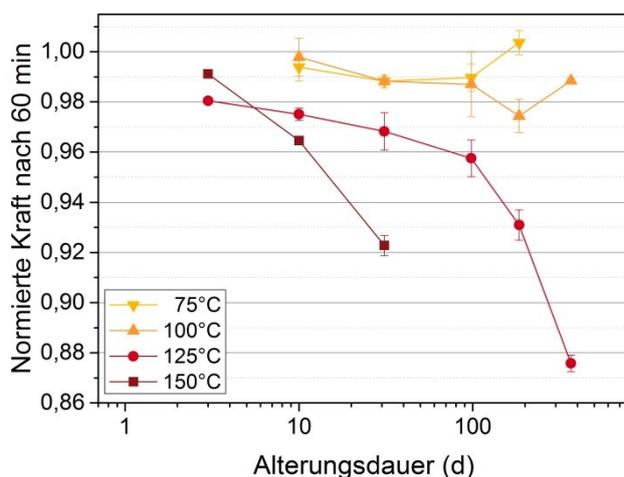


Bild 5.30 Auf den ungealterten Wert (91,4 %) normierte Kraft nach 60 min Relaxation von EPDM

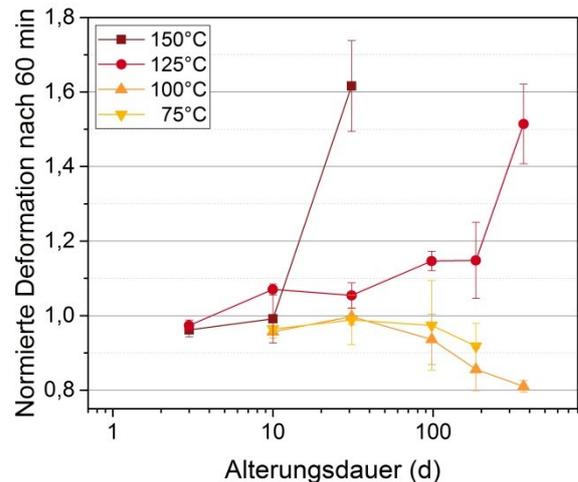


Bild 5.31 Auf den ungealterten Wert (1,4 %) normierte verbleibende Deformation nach 60 min Rückstellung

In Bezug auf das Relaxations- und Rückstellungsverhalten scheint also der Einfluss von Kettenspaltungen zu dominieren. Daneben deutet auch die Abnahme der Bruchspannung (Bild 5.22) [93], der schnellere Abbau in TGA-Messungen sowie der hohe Masseverlust auf Kettenspaltungen hin. Die meisten anderen Methoden hingegen zeigen stärkere Vernetzung an. Dabei können auch Verschlaufungen von längeren Kettensegmenten, die durch die Spaltung von Vernetzungsstellen

gebildet wurden, zur Erhöhung der Netzwerkdicke beitragen [93]. Eine mögliche Erklärung für die je nach Methode unterschiedlichen Ergebnisse ist die Bildung einer heterogenen Netzwerkstruktur [97, 98] mit lokal stark vernetzten Bereichen, die in weniger vernetzte Regionen eingebettet sind. Je nach Untersuchungsmethode tritt dann der Einfluss des einen oder anderen Bereichs stärker zutage. Während die meisten Eigenschaften wie T_2 , Dichte und $\tan \delta$ einen Durchschnitt der Eigenschaften der untersuchten Probe abbilden, führt beim Zugversuch die schwächste Stelle zum Versagen, so dass sich die Entwicklung einer heterogenen Struktur bei den Bruchcharakteristika stärker bemerkbar macht. Die Bruchdehnung beispielsweise wird durch die stark vernetzten Regionen beschränkt. Da sich weniger vernetzte Bereiche weiter dehnen können, lastet mehr Spannung auf den weniger dehnfähigen stärker vernetzten Bereichen, was schließlich zum Versagen führt. Da die stark vernetzten Bereiche nur einen Teil des Probenquerschnitts einnehmen, sinkt auch die auf den gesamten Querschnitt bezogene Bruchspannung. Die gleichzeitige Abnahme von Bruchspannung und -dehnung deutet also auf eine solche heterogene Netzwerkstruktur hin. Im weiteren Alterungsverlauf könnte es sein, dass die weniger vernetzten Bereiche weiter abbauen (worauf auch der hohe Masseverlust hindeutet) und nur die stark vernetzten Regionen übrig bleiben, so dass bei sehr stark gealterten Proben der Einfluss der Vernetzung deutlicher zutage tritt.

Bei EPDM sollte wie für HNBR (s. Bild 5.9) überprüft werden, welche Eigenschaften mit der Vernetzungsdichte korrelieren. Die ermittelten relativen Vernetzungsdichten für die jeweiligen Alterungszustände sind in Tabelle 5.3 gezeigt. Die am stärksten gealterte Probe (98 d bei 150 °C) weist den höchsten Anstieg der Vernetzungsdichte auf.

Tabelle 5.3 Volumenanteil des Polymers im gequollenen Zustand (Maß für die Vernetzungsdichte) für EPDM für verschiedene Alterungszustände

Alterungszustand	Volumenanteil des Polymers im gequollenen Zustand (v, Maß für die scheinbare Vernetzungsdichte)	v normiert auf den ungealterten Wert („relative Vernetzungsdichte“)
ungealtert	0,31	1
98 d 150°C	0,56	1,8
31 d 150°C	0,35	1,11
1,5 a 125°C	0,36	1,17
1 a 125°C	0,37	1,21

Für EPDM war allerdings bei keiner der untersuchten Eigenschaften eine lineare Korrelation mit der relativen Vernetzungsdichte zu erkennen. Da während der Alterung von EPDM sowohl Kettenspaltungen wie auch Vernetzungen auftreten, ist es plausibel, dass die gemessenen Größen nicht in einer einfachen (linearen) Beziehung mit der Vernetzungsdichte zusammenhängen. Allerdings zeigten auch schon die ermittelten Vernetzungsdichten keinen eindeutigen Zusammenhang mit dem Alterungszustand, da die länger bei 125 °C gealterte Probe (1,5 Jahre) einen niedrigeren Wert aufweist als die für ein Jahr gealterte. Möglicherweise ändert sich durch die Oxidation des Materials auch die Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, so dass eine verringerte Quellung auch durch eine verringerte Kompatibilität des Lösungsmittels mit dem Material hervorgerufen werden kann.

Werden die gemessenen Größen untereinander verglichen (beispielsweise aufgetragen über der Dichte wie in Bild 5.32), zeigt sich ebenfalls, dass mehrere Größen einen unterschiedlichen Verlauf im Vergleich zu den anderen aufweisen. Während die Härte und der Maximalwert von $\tan \delta$ noch

näherungsweise linear mit der Dichte korrelieren, zeigen T_g und T_2 eine jeweils unterschiedliche nichtlineare Korrelation. Durch das gleichzeitige Auftreten von Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen während der Alterung von EPDM, die sich jeweils unterschiedlich auf die gemessenen Eigenschaften auswirken, sind die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Größen folglich wesentlich komplexer.

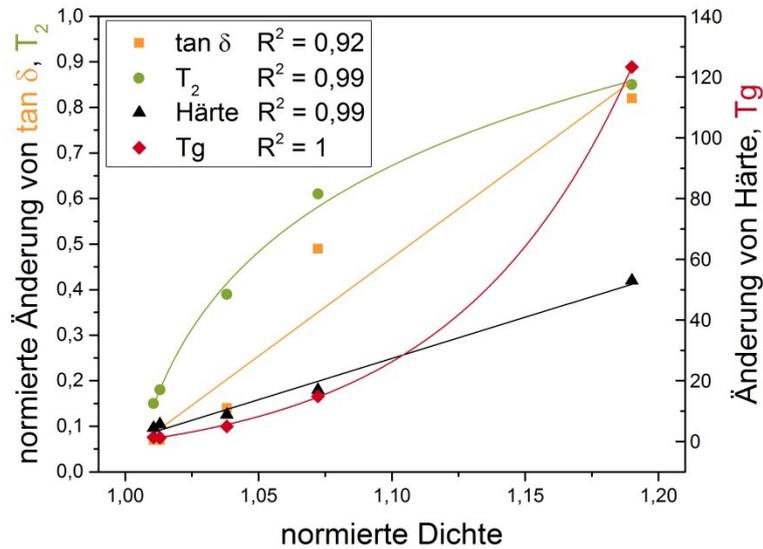


Bild 5.32 Verschiedene Größen aufgetragen über der normierten Dichte und gefittet mit jeweils passenden Funktionen ($\tan \delta$ und Härte: linear; T_2 : logarithmisch; T_g : exponentiell). Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist zusätzlich gegeben.

5.1.3 FKM

FKM ist ein sehr oxidations- und hochtemperaturbeständiges Elastomer. Entsprechend sind bei FKM bisher mit Härte (Bild 5.33), Zugversuch (Bild 5.34), Verlustfaktor aus DMA (Bild 5.35), TGA (Bild 5.36), Masseverlust (Bild 5.37) und Dichte (Bild 5.38) kaum Veränderungen erkennbar. Die besonders im Vergleich zu den anderen beiden Materialien minimalen Änderungen von Härte, maximalem Verlustfaktor und Masse könnten beispielsweise zum Teil auf den Verlust bzw. die Degradation/Oxidation von Gleitmitteln wie etwa dem enthaltenen Carnaubawachs zurückgeführt werden, die insgesamt etwa 0,25 Gew.-% des Materials ausmachen.

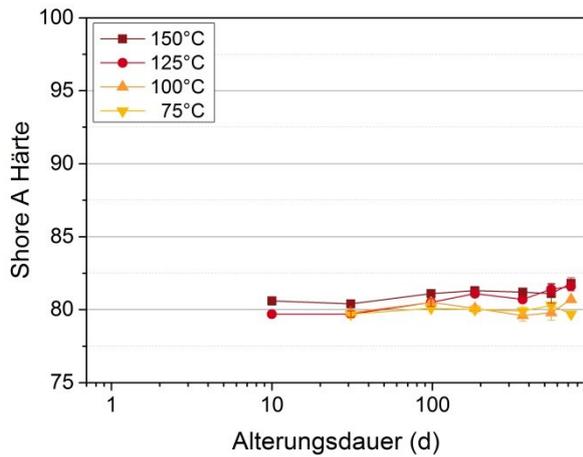


Bild 5.33 Härte von FKM über der Alterungszeit

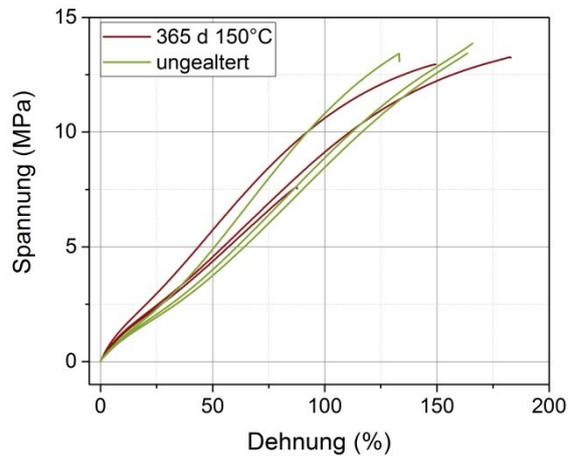


Bild 5.34 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von ungealtertem und ein Jahr bei 150 °C gealtertem FKM

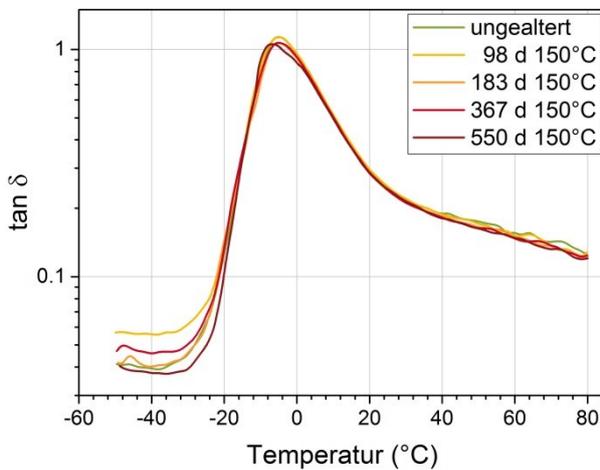


Bild 5.35 $\tan \delta$ über der Temperatur für ungealtertes und bei 150 °C gealtertes HNBR

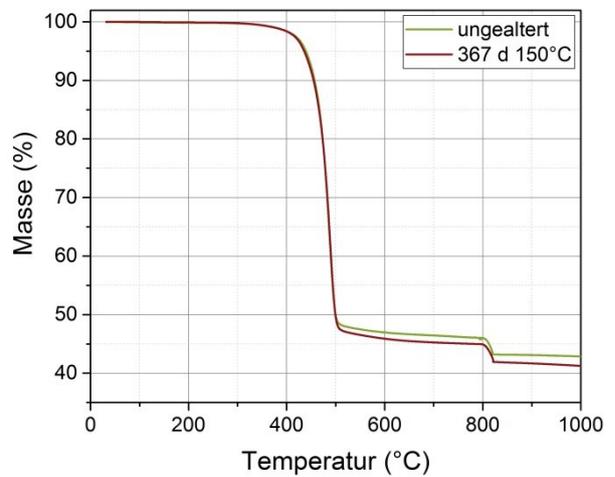


Bild 5.36 TGA-Kurven von ungealtertem und ein Jahr bei 150 °C gealtertem FKM

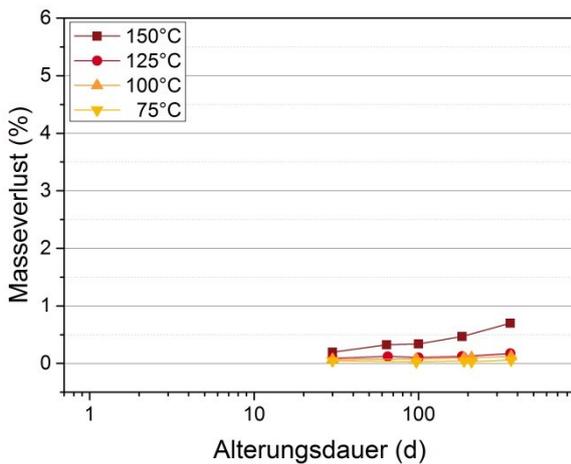


Bild 5.37 Masseverlust von FKM über der Alterungszeit

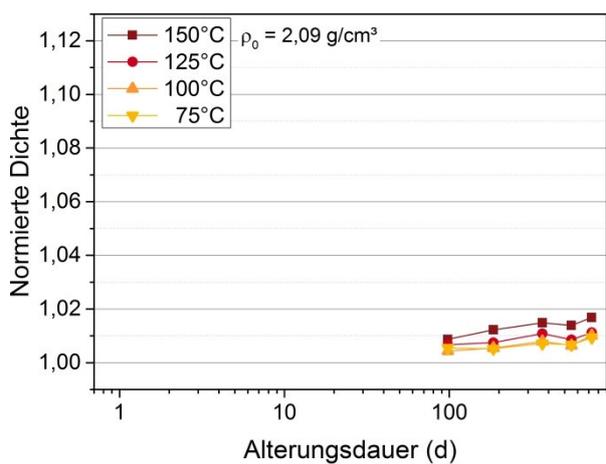


Bild 5.38 Dichte von FKM über der Alterungszeit, normiert auf die Dichte des ungealterten Materials (2,09 g/cm³)

Nur DSR und DVR sind wieder deutlich empfindlicher und zeigen schon Degradation an, beispielsweise einen Kraftabfall auf 75 % der Ausgangskraft nach 55 Tagen bei 150 °C (Bild 5.39) und Druckverformungsrestwerte von bis zu 65 % nach zwei Jahren bei 150 °C (Bild 5.40). Eine mögliche Erklärung dafür ist das schon diskutierte gleichzeitige Auftreten von Kettenspaltungen und

Vernetzungen, deren Wirkungen sich bei den meisten erstgenannten Methoden ausgleichen können, aber auf DSR und DVR eine additive Wirkung haben. Im Fall von FKM kann aber noch ein weiterer Effekt einen Einfluss haben, der im Kapitel 3.2.3 beschrieben ist, nämlich der sogenannte Käfig-Effekt [55], der bewirkt, dass die Radikale einer gerade gespaltenen Kette „gefangen“ sind und daher wieder rekombinieren, so dass keine bleibende Schädigung resultiert. Bei DSR- und DVR-Messungen steht die Probe durch die Verpressung jedoch unter Spannung (vgl. Bild 4.1). Daher ist es möglich, dass die zwei Enden einer gerade gespaltenen Kette relaxieren und sich dadurch voneinander entfernen, so dass sie nicht wieder miteinander rekombinieren, sondern mit einer anderen Kette reagieren und so die Degradation fortsetzen.

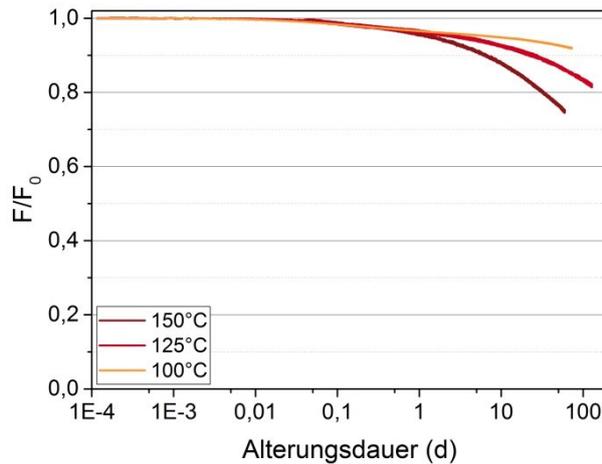


Bild 5.39 Druckspannungsrelaxation von FKM

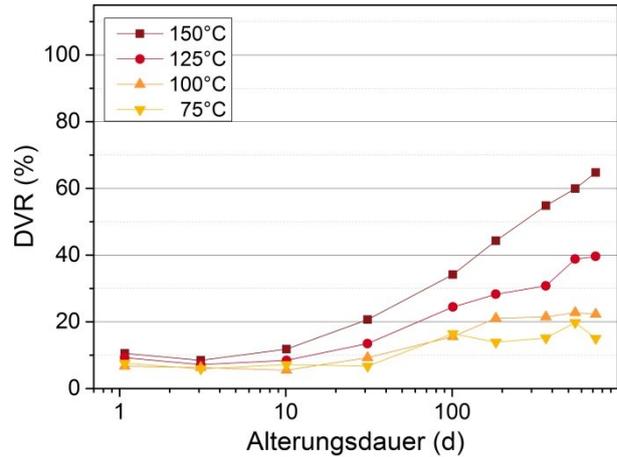


Bild 5.40 Druckverformungsrest (DVR) von FKM

5.1.4 Einfluss von Schmierung auf den DVR

Wie später im Kapitel 5.2.1 beschrieben, war beim Auseinandernehmen der Platten, zwischen denen die O-Ring-Hälften verpresst waren, ein starkes Kleben der Proben an den Platten zu beobachten. Eine Frage, die sich dabei stellte, war, ob beim Lösen der Platten die klebenden O-Ringe noch etwas mit nach oben gezogen wurden und dadurch etwas höhere Rückstellung aufwiesen, als ohne Kleben zu beobachten wäre. Aus diesem Grund wurde je ein zusätzlicher halbiertes O-Ring je Material zwischen mit Silikonöl geschmierten Platten verpresst und der DVR wurde nach 98 Tagen Alterung bei 150 °C gemessen. Das Schmiermittel sollte als Trennschicht zwischen Gummi und Platte fungieren und so das Kleben unterbinden. Beim Auseinandernehmen der Platten wurde auch ein deutlich vermindertes Kleben festgestellt. Die Ergebnisse sind jeweils im Vergleich zur ungeschmierten Messung in Bild 5.41 dargestellt.

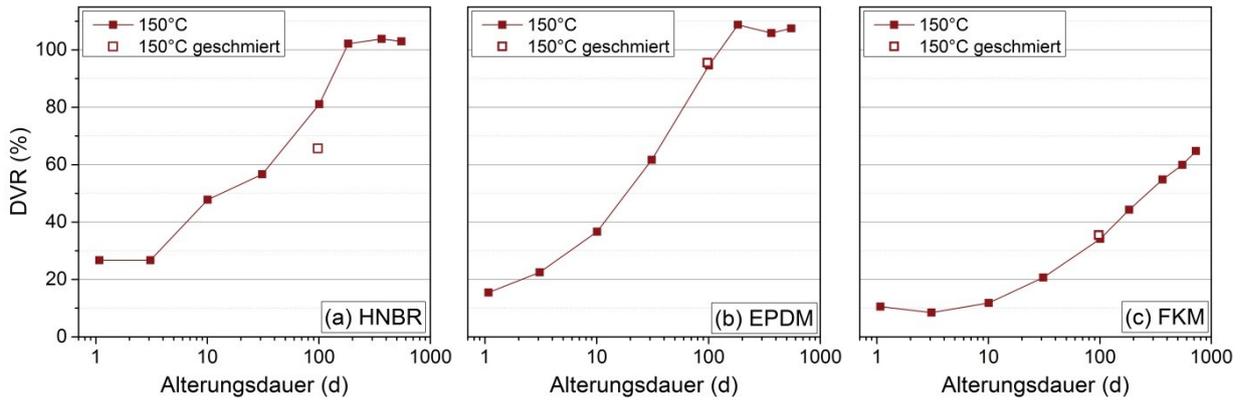


Bild 5.41 DVR nach Alterung bei 150 °C mit und ohne Schmierung für (a) HNBR, (b) EPDM, (c) FKM

Es ist zu erkennen, dass bei EPDM und FKM mit und ohne Schmierung praktisch derselbe Wert gemessen wurde, was dafür spricht, dass die Schmierung hier keinen Einfluss hat. Zugleich zeigt es die gute Reproduzierbarkeit der DVR-Messungen. Nur beim HNBR ist ein deutlich niedrigerer DVR mit Schmierung zu erkennen. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Benetzung des Gummis mit dem Schmiermittel, was den Sauerstoffzutritt etwas behindern könnte. Da HNBR von den drei Materialien am schnellsten altert, konnte das eventuell schon zu einer spürbaren Verlangsamung der Oxidation führen.

5.1.5 Alterung unter Sauerstoffausschluss

Da in einigen Anwendungen, beispielsweise im Deckelsystem von Gefahrgutbehältern, keine freie Sauerstoffverfügbarkeit gegeben ist, wurde in kleinerem Umfang auch an Flachproben untersucht, wie sich die Eigenschaften von HNBR und EPDM während der Alterung bei 150 °C unter inerter Stickstoffatmosphäre verändern. Auf die Untersuchung von FKM wurde verzichtet, da schon unter der reaktiveren sauerstoffhaltigen Luft kaum Veränderungen zu sehen waren. Nach Alterung unter Stickstoffatmosphäre wurden Messungen von Härte, Dichte und T_2 -Relaxationszeit durchgeführt, die jeweils im Vergleich zu unter Luft gealterten Proben für HNBR und EPDM in Bild 5.42 bis Bild 5.44 gezeigt sind.

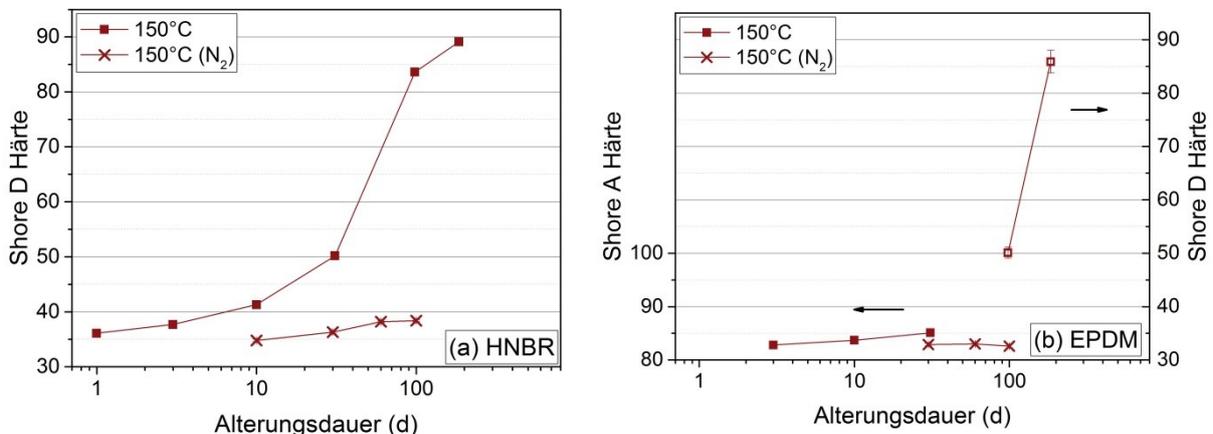


Bild 5.42 Härte nach Alterung bei 150 °C unter Luft und unter Stickstoffatmosphäre (N₂) für (a) HNBR, (b) EPDM

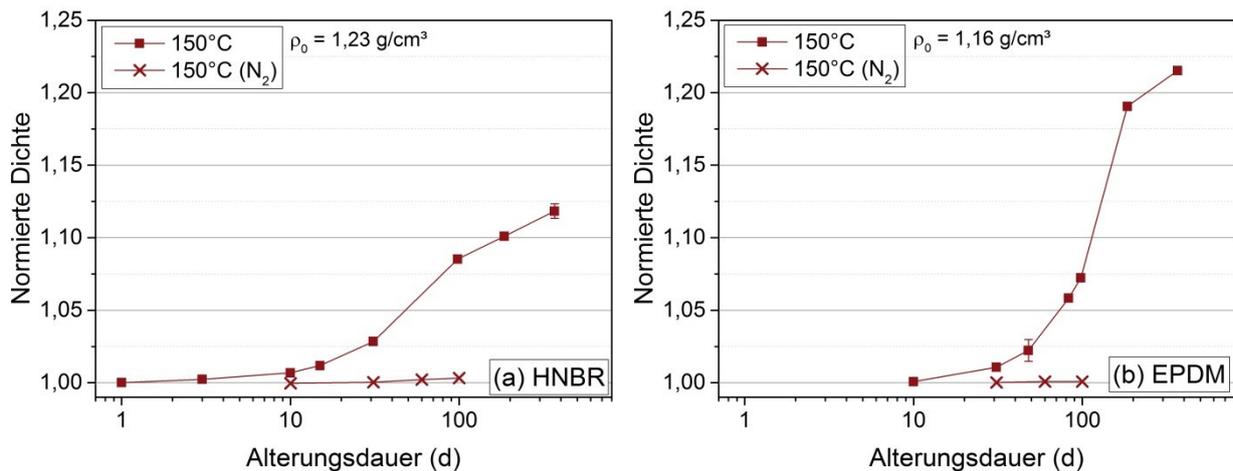


Bild 5.43 normierte Dichte nach Alterung bei 150 °C unter Luft und unter Stickstoffatmosphäre (N₂) für (a) HNBR, (b) EPDM

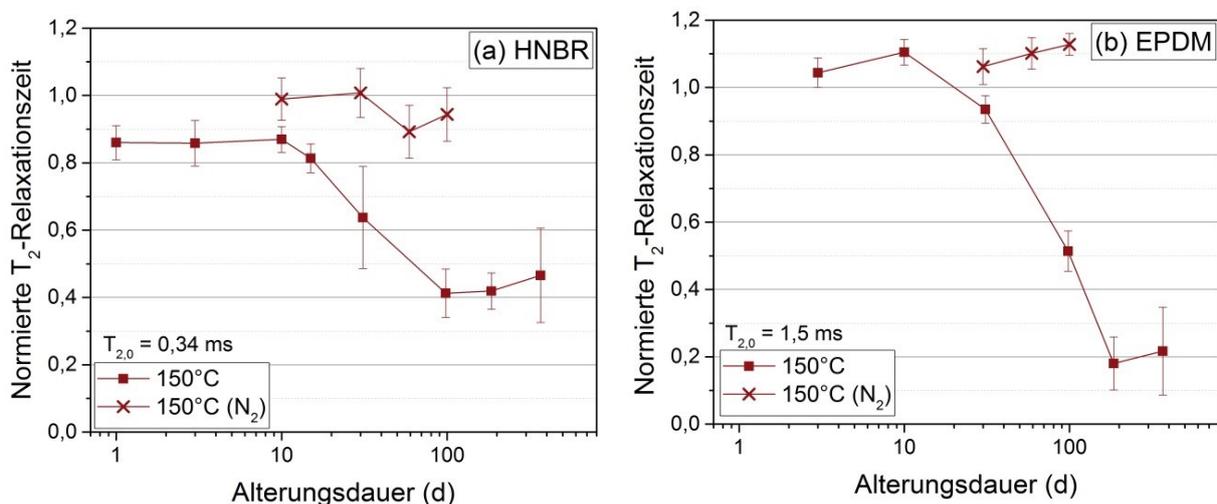


Bild 5.44 normierte T₂-Relaxationszeit nach Alterung bei 150 °C unter Luft und unter Stickstoffatmosphäre (N₂) für (a) HNBR, (b) EPDM

Aus den Ergebnissen ist ersichtlich, dass die Alterung unter Stickstoffatmosphäre erheblich langsamer abläuft als unter Luft und nach 100 Tagen bei 150 °C, wenn unter Luft schon starke Eigenschaftsveränderungen auftreten, unter Stickstoff kaum Degradation erkennbar ist. EPDM ist wie auch bei der Alterung unter Luft beständiger im Vergleich zu HNBR. Auch ohne den Einfluss von Sauerstoff sind die verbleibenden Doppelbindungen in der Rückgratkette von HNBR die Schwachstelle, da die Bindungsenergie der Bindung zum allylischen H-Atom niedriger ist als zu alkyllischen und sie so auch unter rein thermischem Einfluss leichter gespalten werden kann. HNBR zeigt daher leichte Veränderungen in dieselbe Richtung wie bei Luftalterung, während EPDM fast keine Veränderung aufweist. Nur ein leichter Anstieg der T₂-Relaxationszeit ist zu erkennen. Da T₂ mit zunehmender Vernetzungsdichte sinkt [76], deutet dies auf Kettenspaltungen hin. In der Literatur wurde auch berichtet, dass während der Alterung von EPDM zunächst Kettenspaltungen und später Vernetzungsreaktionen auftreten [93], so dass hier möglicherweise die erste Alterungsphase mit Kettenspaltungen abgebildet wird. Ein Anstieg von T₂ ist auch bis etwa 10 Tage Alterung unter Luft zu erkennen. Unter Sauerstoffausschluss können jedoch völlig andere Reaktionen auftreten bzw. dominieren als unter Luft, so dass der Anstieg von T₂ auch ein Hinweis darauf sein könnte, dass die

Eigenschaftsveränderungen von EPDM bei Alterung unter sauerstofffreier Atmosphäre sich nicht nur langsamer einstellen, sondern sogar in eine andere Richtung gehen als unter Luft.

Auch wenn die genauen Degradationsmechanismen unter Sauerstoffausschluss im Rahmen dieser Arbeit nicht detailliert untersucht werden konnten, ist offensichtlich, dass die Alterung unter Stickstoff wesentlich langsamer fortschreitet. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Lebensdauervorhersagen für die Alterung unter Luft auch konservativ abdeckend für Anwendungen unter Sauerstoffausschluss gelten.

5.1.6 Heterogene Alterung aufgrund von DLO-Effekten

Wie schon im Kapitel 3.4 erläutert, können in Abhängigkeit von Probengröße, Materialeigenschaften (Sauerstoffpermeabilität), Alterungstemperatur und –dauer diffusionsbegrenzte Oxidationseffekte (DLO-Effekte) auftreten. Diese können dazu führen, dass weniger Sauerstoff ins Probeninnere diffundiert, als durch Oxidation verbraucht wird. Der entstehende Sauerstoffmangel führt dazu, dass die oxidative Alterung im Probeninneren langsamer abläuft oder sogar zum Stillstand kommt (vergleichbar mit der Alterung unter sauerstofffreier Stickstoffatmosphäre), während oberflächennahe Regionen ungebremst weiter oxidieren. Dies führt zu heterogen gealterten Proben, deren Volumeneigenschaften (im Fall von O-Ringen beispielsweise DSR und DVR) im Vergleich zu homogen gealterten Proben verzerrt sind [99]. Für Extrapolationen zu niedrigeren Temperaturen, bei denen die Alterung noch homogen ablaufen würde, sind diese Daten nicht verwertbar. Daher müssen solche Proben, bei denen DLO-Effekte signifikant sind, identifiziert werden.

Schon beim Schneiden des 101 Tage bei 150 °C unverpresst gealterten HNBR-O-Rings war offensichtlich, dass die Proben heterogen gealtert sind, da sich rundherum außen eine harte Schicht gebildet hatte, während das Innere noch gummiartig geblieben war (Bild 5.45a). Bei dem entsprechenden verpresst gealtertem HNBR-O-Ring war ebenfalls eine heterogene Alterung offensichtlich. Die harte Außenschicht war hier jedoch nur an den Seiten zu erkennen, da oben und unten der Sauerstoffzutritt aufgrund der Metallplatten ebenfalls behindert war (Bild 5.45b).

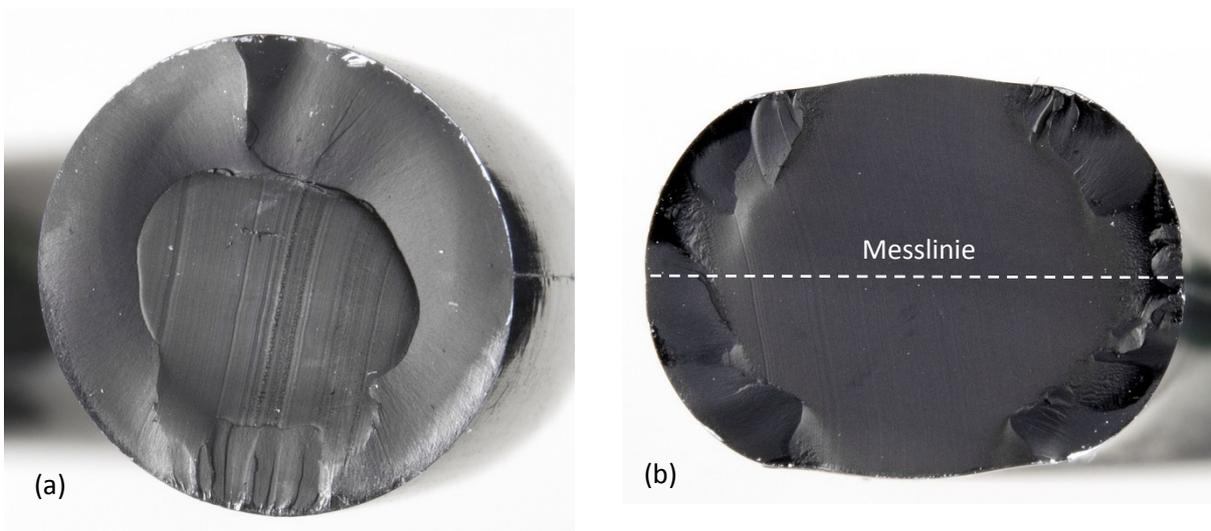


Bild 5.45 Geschnittener Querschnitt eines 101 Tage bei 150 °C (a) unverpresst, (b) verpresst gealterten HNBR-O-Rings. Die Linie, entlang derer Indentermodulprofile an den verpresst gealterten Proben gemessen wurden, ist in weiß eingezeichnet. Vor der Messung wurden die Proben falls nötig poliert.

Um die heterogene Alterung für verschiedene Alterungszustände zu charakterisieren, wurde der Indentermodul über dem Querschnitt gemessen. Gezeigt sind Daten für verpresst gealterte Proben, da die relevanten dichtungsbezogenen Eigenschaften DSR, DVR und Leckagerate ebenfalls an verpresst alternden Proben bestimmt wurden. Bild 5.46 zeigt Indentermodulprofile für verpresst gealterte HNBR-Proben, die entlang der in Bild 5.45b gezeigten Linie im Abstand von 0,5 mm gemessen wurden. Der äußerste Wert (bei +/- 50 %) entspricht dem Wert, der auf der Oberfläche (also an den Enden der eingezeichneten Linie) gemessen wurde. Da die Proben aufgrund der je nach Alterungszustand unterschiedlichen bleibenden Verformung unterschiedlich breit waren, wurde die Messposition prozentual statt absolut angegeben. Bei 150 °C sind besonders ab 101 Tagen Alterungsdauer deutliche Unterschiede des Indentermoduls zwischen der oberflächennahen Schicht und dem Inneren zu erkennen. Dies bestätigt die sichtbaren Unterschieden in Bild 5.45b. Bei einer Alterungstemperatur von 125 °C sind auch noch Unterschiede zwischen äußeren und inneren Bereichen zu erkennen, allerdings nicht so ausgeprägt wie bei 150 °C. Bei 100 °C hingegen ist bis 549 Tagen (1,5 Jahre) der Modul im Vergleich zum ungealterten Profil homogen über den Querschnitt angestiegen. Da sich einmal aufgetretene DLO-Effekte selbst verstärken [4], kann davon ausgegangen werden, dass bei weniger gealterten Proben (also weniger als 1,5 Jahre bei 100 °C oder bei 75 °C) ebenfalls keine DLO-Effekte nachweisbar sind.

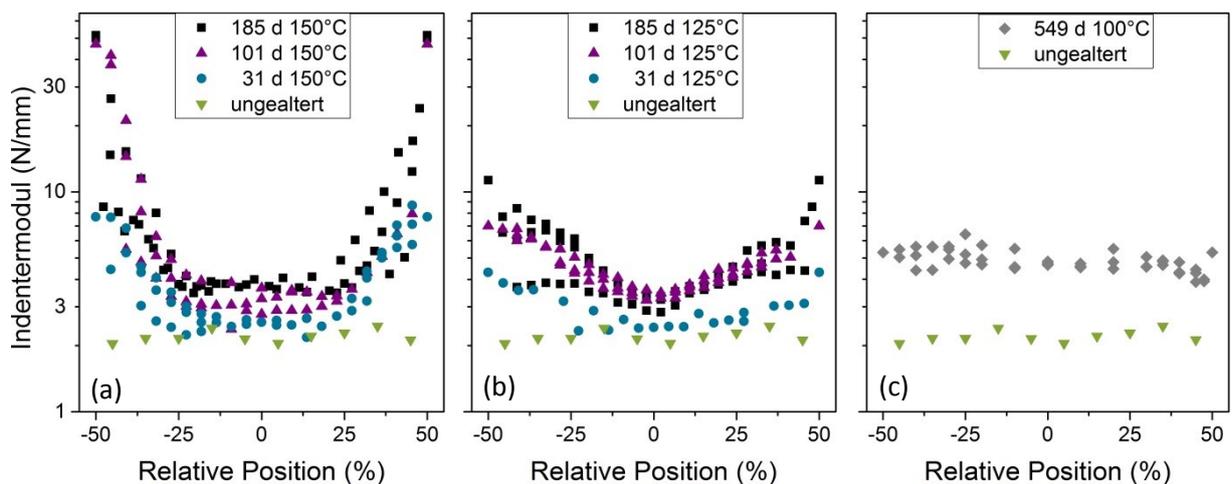


Bild 5.46 Indentermodulprofile von bei (a) 150 °C, (b) 125 °C und (c) 100 °C verpresst gealterten HNBR-O-Ringen. Die relative Position 0 % entspricht der Mitte der Probe.

An EPDM- und FKM-O-Ringen wurden ebenfalls Indentermodulprofile gemessen, um heterogene Alterung aufgrund von DLO-Effekten zu detektieren. Die Ergebnisse sind in Bild 5.47 für EPDM und in Bild 5.48 für FKM gezeigt. Während EPDM nach 31 Tagen Alterung bei 150 °C noch homogen gealtert ist, sind nach 101 Tagen ebenfalls DLO-Effekte feststellbar, die nach 185 Tagen (0,5 Jahre) stark ausgeprägt sind. Bei 125 °C ist der Modul bis 549 Tage (1,5 Jahre) noch homogen über den Querschnitt.

Bei FKM waren schon auf der Oberfläche kaum Härteveränderungen zu erkennen (vgl. Bild 5.33), so dass nach 549 Tagen (1,5 Jahren) auch über den Querschnitt keine Veränderung zur ungealterten Probe und entsprechend auch keine heterogene Alterung messbar war.

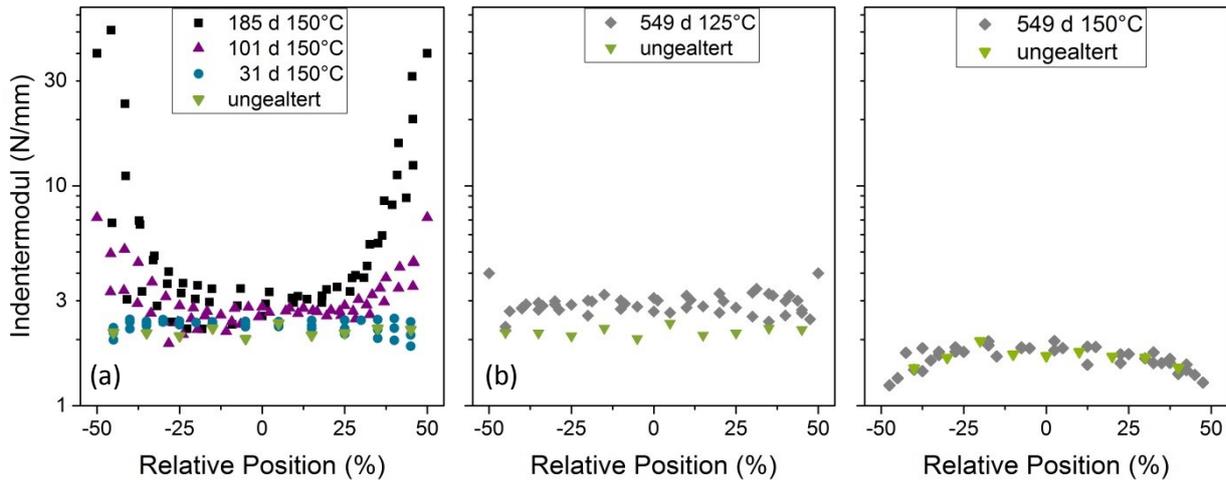


Bild 5.47 Indentermodulprofile von bei (a) 150 °C und (b) 125 °C verpresst gealterten EPDM-O-Ringen. Die relative Position 0 % entspricht der Mitte der Probe.

Bild 5.48 Indentermodulprofile von ungealtertem und 549 Tage (1,5 Jahre) bei 150 °C verpresst gealterten FKM-O-Ringen

Die Unterschiede zwischen den Alterungstemperaturen sind auf mehrere Faktoren zurückzuführen. Zum einen läuft die Oxidation schneller ab, je höher die Temperatur ist. Daher kann es bei höheren Temperaturen eher zu einem Sauerstoffmangel im Inneren kommen. Auf der anderen Seite erhöht sich mit zunehmender Temperatur zwar auch die Diffusionsgeschwindigkeit. Da die Aktivierungsenergie der Diffusion aber im Allgemeinen deutlich niedriger ist als die der Oxidation [100], kann die höhere Diffusivität die höhere Oxidationsrate nicht kompensieren. Für EPDM wurde die Aktivierungsenergie der Diffusion bestimmt und lag bei ca. 30 kJ/mol, also wesentlich niedriger als die im Kapitel 5.3.1 aus DVR-Werten berechnete Aktivierungsenergie der Oxidation von ca. 76 kJ/mol. Weiterhin dominieren während der Alterung von HNBR Vernetzungsreaktionen. Durch den Anstieg der Vernetzungsdichte (vgl. Tabelle 5.1) sinkt die Sauerstoffpermeabilität, wie in Bild 5.49 gezeigt. Dadurch kann mit fortschreitender Alterung zunehmend weniger Sauerstoff in das Probeninnere gelangen, und die Unterschiede zwischen inneren und äußeren Bereichen verstärken sich weiter.

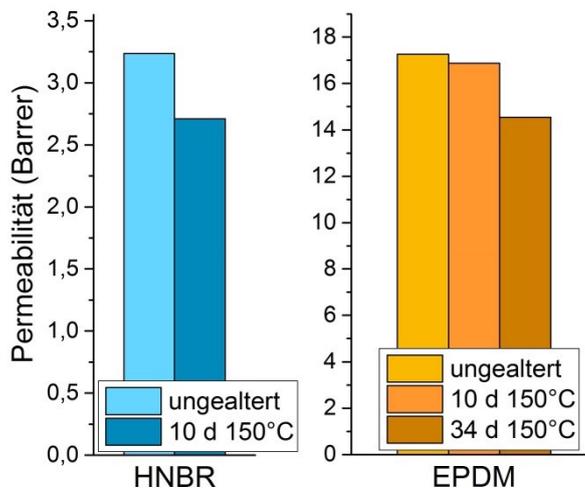
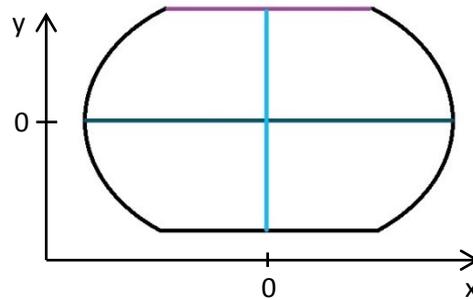


Bild 5.49 Sauerstoffpermeabilität von ungealterten und bei 150 °C gealterten HNBR- und EPDM-Proben

Die Permeabilität von HNBR (das die polare ACN-Gruppe enthält) ist aufgrund der höheren Polarität [101] (vgl. Bild 5.11 und Bild 5.25) im ungealterten Zustand etwa fünfmal kleiner als die von EPDM

und hat nach 10 Tagen Alterung bei 150 °C schon um 20 % abgenommen. Dies erklärt die starke Ausprägung von DLO-Effekten bei HNBR bei 150 °C. EPDM hingegen hat eine wesentlich höhere Sauerstoffpermeabilität im Ausgangszustand. Da während der Alterung von EPDM sowohl Kettenspaltungen wie auch Vernetzungsreaktionen ablaufen, sinkt die Permeabilität im Vergleich zum HNBR wesentlich langsamer. Nach 10 Tagen Alterung bei 150 °C hat sie kaum abgenommen, und auch nach 34 Tagen ist sie nur um ca. 16 % gesunken. Die höhere Ausgangspermeabilität in Kombination mit der langsameren Abnahme führt dazu, dass DLO-Effekte beim EPDM wesentlich später auftreten als beim HNBR. Dazu kommt, dass das EPDM-Material oxidationsbeständiger ist und daher auch einen niedrigeren Sauerstoffverbrauch hat.

Bei einigen charakteristischen Proben wurden nicht nur an der in Bild 5.45b gezeigten Linie Profile gemessen, sondern an allen in Bild 5.50 markierten farbigen Linien, also über den Querschnitt in der O-Ring-Ebene (in x-Richtung, „längs“, vgl. Bild 5.45b), senkrecht dazu (in y-Richtung, „quer), und in x-Richtung über die etwa 4,5 mm breite Dichtspur, also den oberen Bereich des O-Rings, der während der Alterung mit dem Flansch in Kontakt stand und wo ein Leckagepfad entstehen kann.



**Bild 5.50 Schematischer Querschnitt eines verpresst gealterten O-Rings.
Entlang der farbigen Linien wurden Indentermodulprofile gemessen.**

Die Ergebnisse dieser Messungen an 101 bzw. 185 Tage verpresst bei 150 °C gealtertem HNBR- und EPDM-O-Ringen sind in den folgenden 3D-Diagrammen (Bild 5.51) dargestellt.

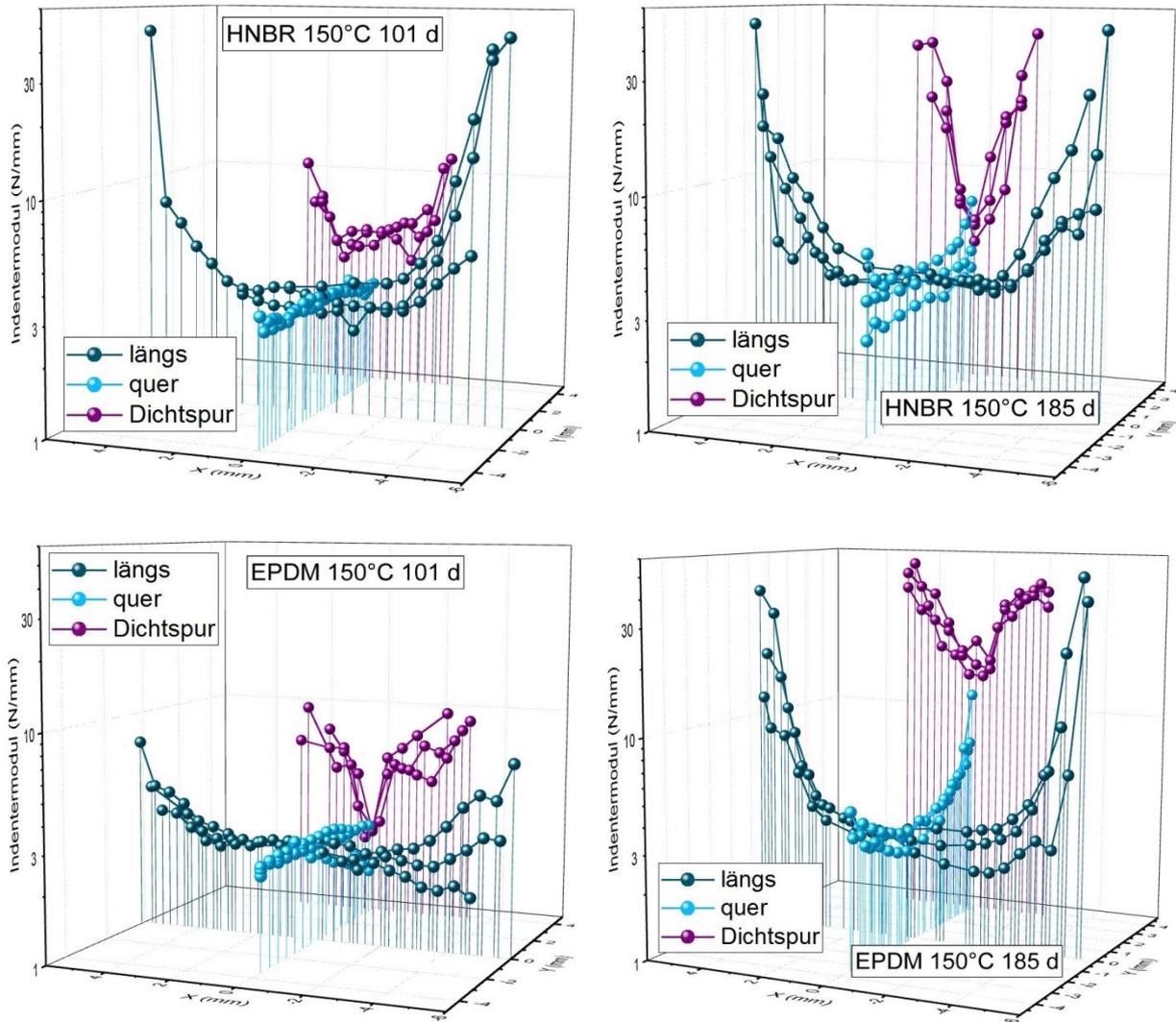


Bild 5.51 Indentermodulprofile in x-Richtung (längs), in y-Richtung (quer) und über der Dichtspur

Bei HNBR ist nach 101 Tagen bei 150 °C der Modul außen schon stark angestiegen, während er in y-Richtung noch einen niedrigen Wert aufweist. Die Messung über der Dichtspur zeigt eine leichte Modulerhöhung an den Rändern, aber noch einen etwa 4 mm breiten Bereich mit relativ niedrigem Modul. Nach 185 Tagen hat sich dieser Bereich stark verengt und der Modul ist am Rand stark angestiegen. Wie im Kapitel 5.2.1 gezeigt wird, waren HNBR-O-Ringe nach 184 Tagen bei 150 °C noch dicht bei ca. 20 °C, so dass möglicherweise dieser enge Bereich mit noch weitgehend unverändertem Modul ausreichend war, um die Dichtheit zumindest bei 20 °C und höher zu gewährleisten.

Beim EPDM ist der Modul nach 101 Tagen bei 150 °C am Rand leicht angestiegen und in y-Richtung noch auf einem niedrigen Niveau. Im Bereich der Dichtspur ist der Modul ähnlich stark wie am Rand angestiegen, allerdings verbleibt noch ein enger Bereich mit niedrigerem Modul. Nach 185 Tagen ist der Modul am Rand stark angestiegen. Der Modul über der Dichtspur hat sich nach oben verschoben, und auch in y-Richtung ist eine Heterogenität zu erkennen. Offenbar führte die starke Schrumpfung des O-Rings (die sich auch in DVR-Werten über 100 % zeigte) dazu, dass schon ein kleiner Spalt zwischen O-Ring und Dichtfläche entstanden ist, der einen Sauerstoffzutritt ermöglichte. Dies ist auch in Übereinstimmung zu den im Kapitel 5.2 gezeigten Messungen der Leckagerate, bei denen EPDM-O-Ringe nach 184 Tagen bei 150 °C nicht mehr dicht waren, während die 98 Tage gealterten noch dicht blieben.

Der niedrigere Anstieg von Härte bzw. Modul im Bereich der Dichtspur wird auch deutlich, wenn Härtemessungen von verpresst und unverpresst gealterten O-Ringen verglichen werden. Die Härte wird dabei auf der Oberfläche etwa an der x-Position 0 gemessen, also dort, wo in Bild 5.51 die niedrigsten Modulwerte gemessen wurden. Bei HNBR (Bild 5.52) fällt besonders der wesentlich niedrigere Verlauf des verpresst gealterten O-Rings bei 150 °C auf, aber auch bei 125 °C ist noch ein klarer Unterschied zu erkennen. Bei EPDM (Bild 5.53) sind bei 150 °C besonders nach 183 Tagen, aber auch nach 100 Tagen und 367 Tagen niedrigere Härtewerte des verpresst gealterten O-Rings zu erkennen. Da nach 367 Tagen bei 150 °C schon fast das Ende der Härteskala erreicht ist, können die Unterschiede nicht mehr differenziert dargestellt werden.

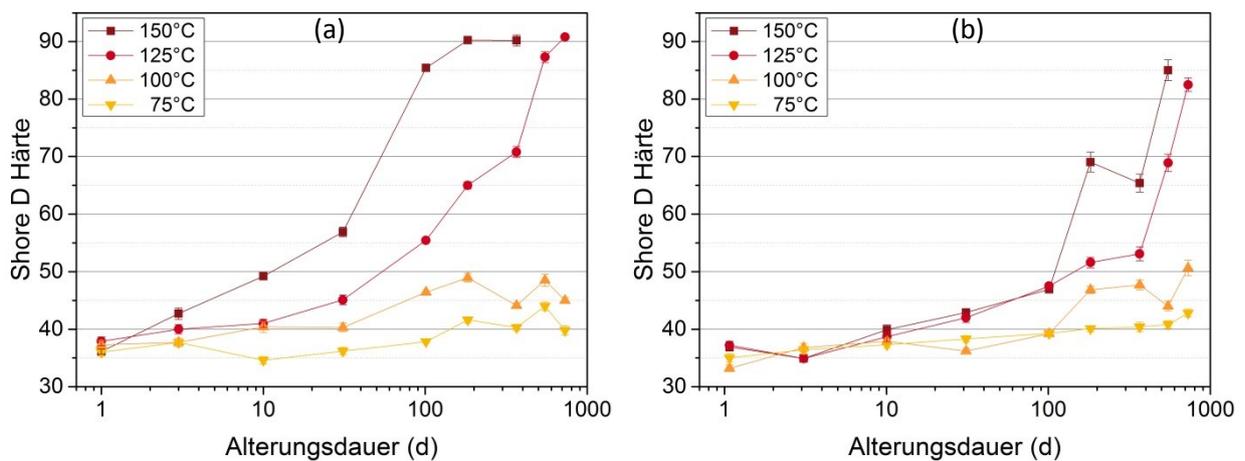


Bild 5.52 Härte von (a) unverpresst, (b) verpresst gealterten HNBR-O-Ringen

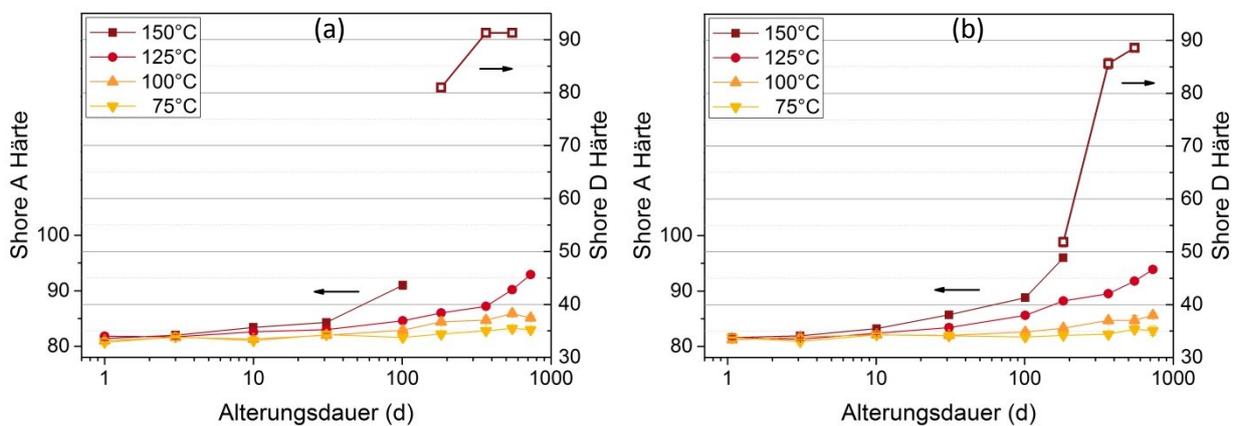


Bild 5.53 Härte von (a) unverpresst, (b) verpresst gealterten EPDM-O-Ringen

Die heterogene Alterung der O-Ringe wirkt sich auf die Volumeneigenschaften aus und verzerrt diese. So ist beispielsweise bei DSR-Daten von HNBR (Bild 5.14) zu erkennen, dass der Kraftabfall bei 150 °C nach etwa 20 Tagen abflacht und ein Plateau erreicht, statt wie erwartet kontinuierlich abzunehmen. Genauso zeigen DVR-Werte (Bild 5.15) ab 30 Tagen Alterung bei 150 °C deutlich niedrigere Werte als erwartet, da sie zunächst nicht höher liegen als bei 125 °C, obwohl bei 25 °C Temperaturdifferenz eine deutliche Zunahme der Alterungsgeschwindigkeit zu erwarten wäre. Während DLO-Effekte bei Anwendungen unter erhöhten Temperaturen auch als Schutzmechanismus wirken können, da das Probeninnere vor stärkerer Degradation abgeschirmt wird, stellen diese Effekte eine Fehlerquelle für beschleunigte Alterungsversuche dar, bei denen bei höheren

Temperaturen gemessene Eigenschaften auf niedrigere Temperaturen übertragen werden sollen [4]. Gerade bei der Beurteilung der für die Dichtwirkung relevanten Eigenschaften DVR und DSR (und natürlich der Leckagerate) ist es daher wichtig, durch DLO-Effekte verzerrte Proben bzw. Daten nicht zu berücksichtigen. Auch die Messung aller anderen Materialeigenschaften ist davon betroffen, weshalb die Veränderungen der Materialeigenschaften im Kapitel 5.1 soweit möglich bzw. sinnvoll an den 2 mm dicken Flachproben ermittelt wurden. Bei diesen Proben sind im Gegensatz zu den O-Ringen mit 10 mm Schnurdurchmesser die Diffusionswege viel kürzer, so dass davon auszugehen ist, dass heterogene Alterung wenn überhaupt einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Messdaten hat. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden Profile der T_2 -Relaxationszeit mit einer Schrittweite von 0,25 mm über der Dicke der Flachproben mit einem NMR-Gerät gemessen. NMR-Parameter wie die T_2 -Relaxationszeit können über verschiedene physikalische Modelle mit Materialeigenschaften korreliert werden. Aus diesem Grund sollten über die Dicke gemessene Profile der T_2 -Relaxationszeit die Materialeigenschaften widerspiegeln [102] und daher zum Nachweis heterogener Alterung geeignet sein. Dass dies auch für das verwendete tragbare NMR-MOUSE-Gerät gilt, wurde in [76] gezeigt.

Bild 5.54 zeigt die mit NMR gemessenen T_2 -Relaxationszeitprofile von HNBR. Bei 125 °C ist bis zu einem Jahr Alterungsdauer keine signifikante heterogene Alterung zu erkennen, und bei 150 °C treten wesentliche Effekte erst nach etwa einem Jahr auf, also deutlich später als bei den O-Ringen.

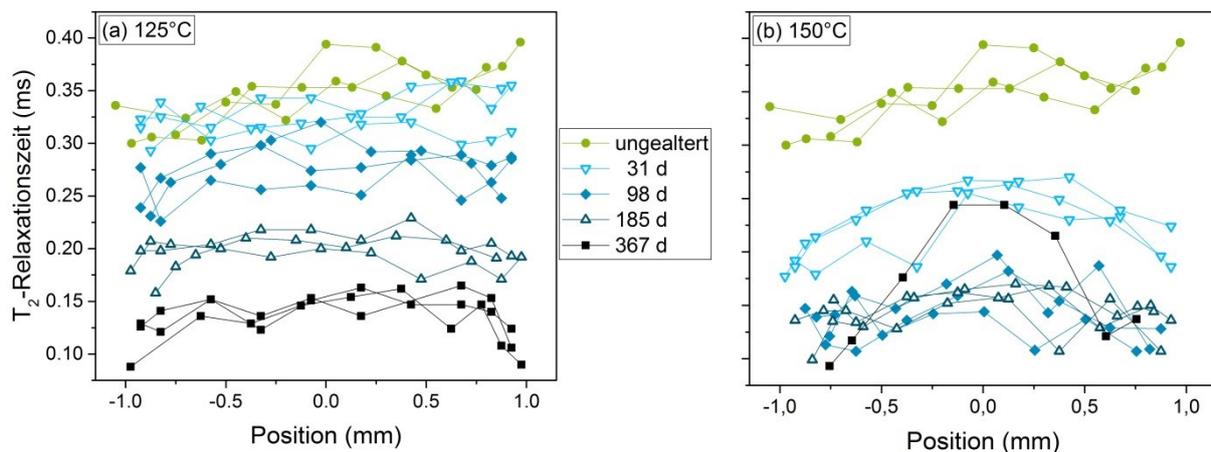


Bild 5.54 NMR-Profil von HNBR nach Alterung bei (a) 125 °C und (b) 150 °C

In Bild 5.55 sind die entsprechenden Messdaten für EPDM gezeigt. Beim EPDM sind nach 185 Tagen bei 150 °C erste Anzeichen für heterogene Alterung zu erkennen, und nach 367 Tagen ist sie deutlich ausgeprägt.

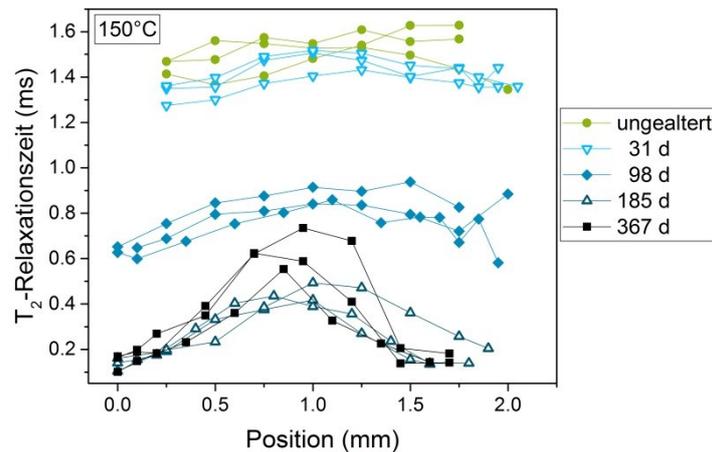


Bild 5.55 NMR-Profile von EPDM nach Alterung bei 150 °C

Ab etwa einem Jahr Alterungszeit bei 150 °C treten also auch bei Flachproben signifikante DLO-Effekte auf. Allerdings sind die Proben in diesem Alterungszustand schon so weit versprödet, dass die Probenpräparation und Messungen für die meisten Methoden gar nicht mehr möglich waren.

5.1.7 Einfluss der Verpressung

O-Ring-Dichtungen werden für ihre Anwendung verpresst und bleiben während der gesamten Betriebsdauer in diesem Zustand. Durch die Verpressung wirken Spannungen im Material (s. Bild 4.1), die möglicherweise die Degradation beschleunigen können. Um einschätzen zu können, ob die aus der Verpressung resultierenden Spannungen einen Einfluss auf die Alterung haben, wurden die Eigenschaftsveränderungen von unverpresst und verpresst gealterten O-Ringen sowie Flachproben verglichen. Die O-Ringe wurden dabei halbiert um 25 % verpresst zwischen Platten gealtert, während die Flachproben in Form von Plättchen mit einem Durchmesser von 10 mm in einer eigens dafür konstruierten Vorrichtung (Bild 4.8) ebenfalls um 25 % verpresst gealtert wurden. Viele Versuche zum Vergleich verpresst bzw. unverpresst gealterter O-Ringe besonders bei HNBR werden jedoch durch DLO-Effekte verfälscht, da die verpresst gealterten Proben durch die Platten zur Verpressung eine eingeschränkte Sauerstoffzufuhr hatten (vgl. Bild 5.45 und Bild 5.52) und entsprechend weniger oxidiert sind. Die Konstruktion zur Alterung der verpressten Flachproben wurde so ausgelegt, dass möglichst gute Sauerstoffverfügbarkeit während der Alterung gewährleistet ist. Da allerdings im verpressten Zustand nur noch etwa 36 % der Probenoberfläche direkt mit Luft in Kontakt stehen, ist der Sauerstoffzutritt ebenfalls deutlich eingeschränkt, so dass auch hier DLO-Effekte besonders bei HNBR die Messungen verfälschen können.

Es wäre zu erwarten, dass die durch die Verpressung hervorgerufenen Spannungen die Alterung beschleunigen und so zu stärkeren Eigenschaftsveränderungen im Vergleich zur unverpresst gealterten Probe führen. Die in Bild 5.56 gezeigten Dichteänderungen fallen jedoch (wenn überhaupt Unterschiede zu erkennen sind) für die verpresst gealterten Proben geringer aus. Zudem treten diese Unterschiede nur bei Proben auf, an denen DLO-Effekte nachgewiesen wurden. Daher liegt die Vermutung nahe, dass die gemessenen Unterschiede nur auf DLO-Effekte zurückzuführen sind, die zu weniger Oxidation und damit Eigenschaftsveränderungen führen.

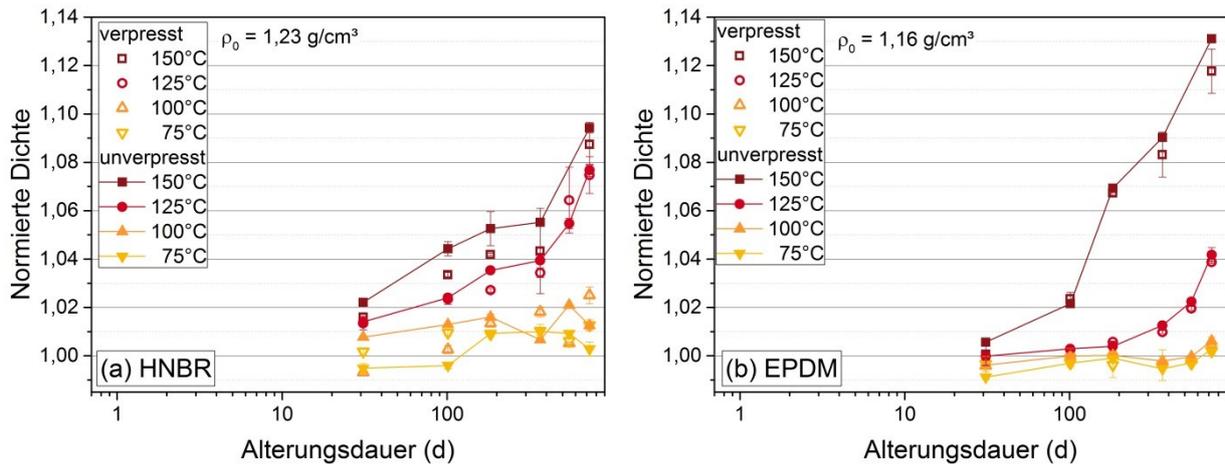


Bild 5.56 normierte Dichte von verpresst und unverpresst gealterten (a) HNBR- und (b) EPDM-O-Ringen

Wenn verpresst und unverpresst gealterte Plättchen betrachtet werden (Bild 5.57), so fällt zunächst im Vergleich zu den O-Ringen auf, dass wesentlich höhere maximale Dichtewerte erreicht werden, was ebenfalls in DLO-Effekten begründet liegt. Da bei 150 °C bei beiden Materialien nach fortgeschrittener Alterung DLO-Effekte auftreten und das Innere entsprechend weniger altert, ist die Dichteänderung niedriger als bei praktisch homogen gealterten Flachproben. Aufgrund der eingeschränkten Luftzufuhr in der Vorrichtung für die Alterung der verpressten Plättchen sind jedoch beim HNBR auch hier eine etwas niedrigere Dichteänderung für die verpresst gealterten Proben zu erkennen. Beim EPDM ist für 125 °C kein Unterschied und für 150 °C ein etwas höherer Wert ersichtlich.

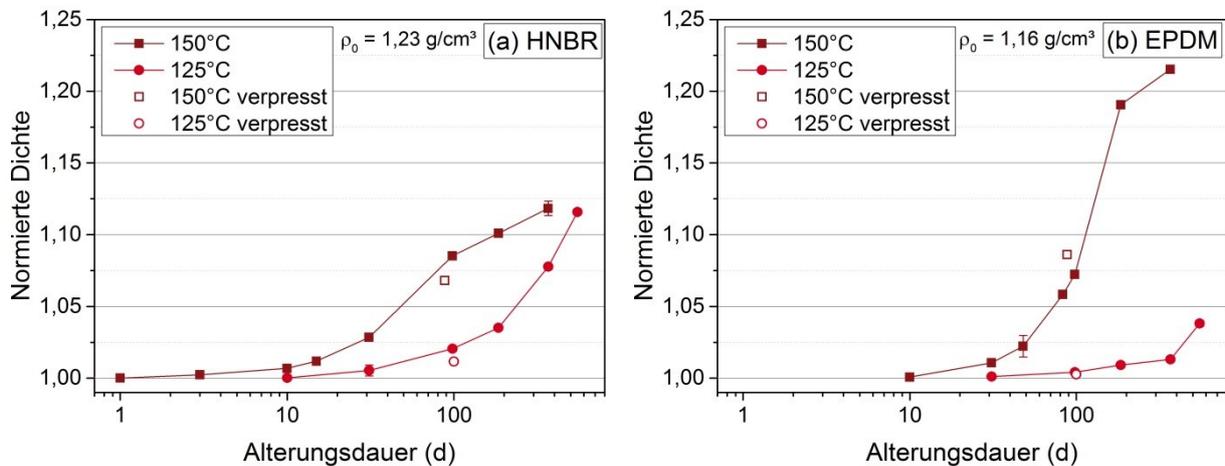


Bild 5.57 normierte Dichte von verpresst und unverpresst gealterten (a) HNBR- und (b) EPDM-Flachproben

Als weitere Eigenschaft wurde T_g (bestimmt anhand des Peaks von Verlustmodul E'' und Verlustfaktor $\tan \delta$ bei 1 Hz) verglichen (Bild 5.58). Die aus dem Peak von $\tan \delta$ bestimmten T_g -Differenzen sind größer, da die molekulare Beweglichkeit im Bereich des Peaks von $\tan \delta$ wesentlich höher ist und T_g aus $\tan \delta$ somit empfindlicher für Änderungen von Molekulargewicht, Vernetzungsdichte und Füllstoffgehalt ist [71]. Auch hier weist die verpresst bei 150 °C gealterte HNBR-Probe wieder wesentlich niedrigere Werte auf. Beim EPDM ist T_g aus E'' verpresst in etwa gleich, aber bei T_g aus $\tan \delta$ niedriger.

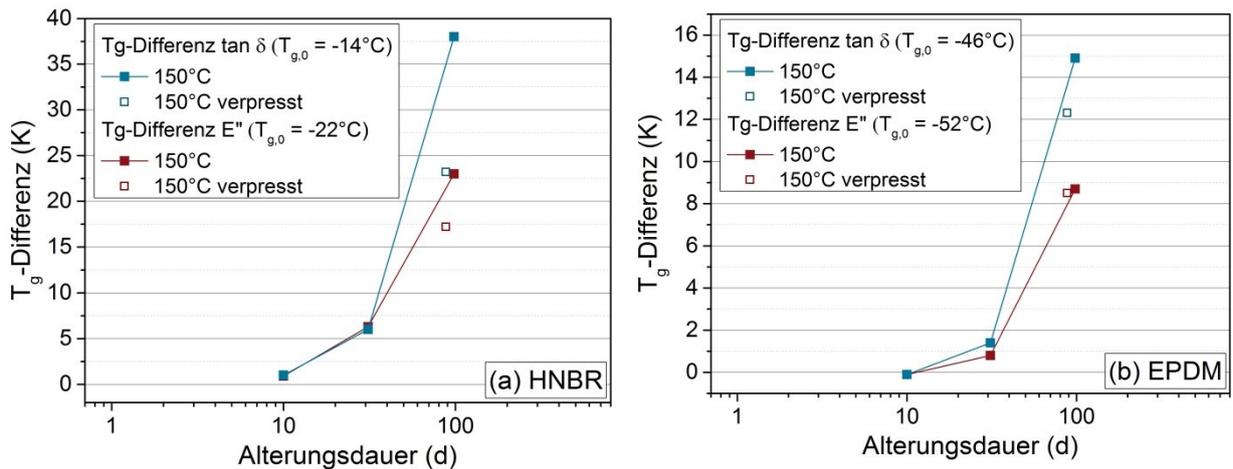


Bild 5.58 Tg von verpresst und unverpresst gealterten (a) HNBR- und (b) EPDM-Flachproben

Insgesamt scheint der Einfluss von DLO-Effekten zu überwiegen, da bei nicht-DLO betroffenen Proben praktisch keine Unterschiede zu erkennen waren.

Weiterhin wurde der Indentermodul auf der seitlichen Oberfläche von verpresst und unverpresst gealterten O-Ringen gemessen. Bei den verpresst gealterten Proben traten an dieser Stelle die größten Zugspannungen in γ -Richtung auf (vgl. Bild 4.1a). Da an der Oberfläche kein Sauerstoffmangel vorkommen kann und der Indenter nur bis ca. 0,05 mm ins Material eindringt, sollten hier DLO-Effekte die Ergebnisse nicht verfälschen. Die Ergebnisse sind in Bild 5.59 dargestellt. Es zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen der Oberfläche verpresster Proben, die unter Spannung standen, und unverpressten Proben. Einzig beim HNBR, das für 100 Tage und ein halbes Jahr bei 150 °C gealtert ist, sieht es so aus, als ob der Indentermodul höher liegen würde, was eine erhöhte Degradation nahelegen würde. Allerdings ist die Messgenauigkeit bei diesen hohen Modulwerten relativ hoch, so dass die Fehlerbalken sehr groß sind und die beobachteten Abweichungen im Rahmen der Streubreite liegen.

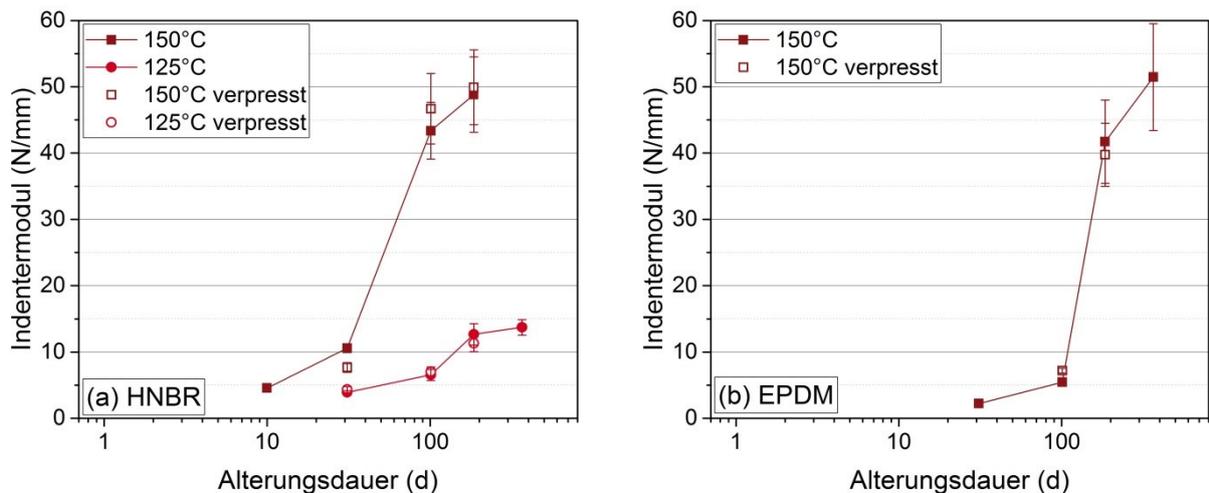


Bild 5.59 Indentermodul der Oberfläche von verpresst und unverpresst gealterten (a) HNBR- und (b) EPDM-O-Ringen

Die vorliegenden Daten deuten also nicht darauf hin, dass die Alterung durch die Verpressung beschleunigt wird.

5.2 Bestimmung eines Lebensdauerkriteriums

Für eine Lebensdauervorhersage muss zunächst ein Lebensdauerkriterium ermittelt werden, das angibt, unter welchen Bedingungen das Ende der Lebensdauer erreicht ist, d. h. bei welchen Eigenschaftsveränderungen das Material soweit degradiert ist, dass das Bauteil seine Funktion nicht mehr erfüllen kann.

Im Fall einer Dichtung bedeutet dies, dass die erforderliche Dichtheit nicht mehr gewährleistet werden kann, dass also eine für die Anwendung nicht mehr akzeptable Leckage auftritt. Für die folgenden Versuche wurde ein Anstieg der Leckagerate bzw. der Druckdifferenz im Messzeitraum um mindestens zwei Größenordnungen als Kriterium für Leckage angesehen. Im Fall von O-Ring-Dichtungen aus Gummi tritt erhöhte Leckage normalerweise durch die Bildung eines Leckagepfades (z. B. durch einen Riss) am O-Ring entlang der Dichtfläche, durch die ein Fluid austreten kann [7]. Im Fall einer Abdichtung gegen Gase wäre es auch denkbar, dass die Permeabilität des Dichtmaterials (z. B. durch Porenbildung) soweit ansteigt, dass allein durch Permeation das Dichtheitskriterium nicht mehr erfüllt wird. Wie allerdings schon mit Permeabilitätsmessungen an HNBR und EPDM gezeigt (Bild 5.49), nimmt die Permeabilität der untersuchten Materialien während der Alterung eher zu, so dass die Bildung eines Leckagepfades an den Dichtflächen als Ursache für erhöhte Leckage die für diesen Fall erwartete Versagensursache ist.

5.2.1 Statische Leckagemessungen bei verschiedenen Temperaturen

Zur Untersuchung des Auftretens von Leckage wurden Leckagemessungen mit der Druckanstiegsmethode an O-Ringen vor und nach der Alterung durchgeführt. Die Ergebnisse für HNBR bei 60 °C, 20 °C und -30 °C sind in Bild 5.60 dargestellt. Unabhängig vom Alterungszustand hat die Prüftemperatur einen großen Einfluss auf die Leckagerate. Bei 60 °C liegt sie im Bereich 10^{-5} , bei 20 °C bei 10^{-6} und bei -30 °C bei 10^{-7} Pa·m³/s. Der Grund dafür ist die mit der Temperatur zunehmende Permeabilität, die steigt, da das freie Volumen zunimmt und sich damit die Diffusionsgeschwindigkeit erhöht.

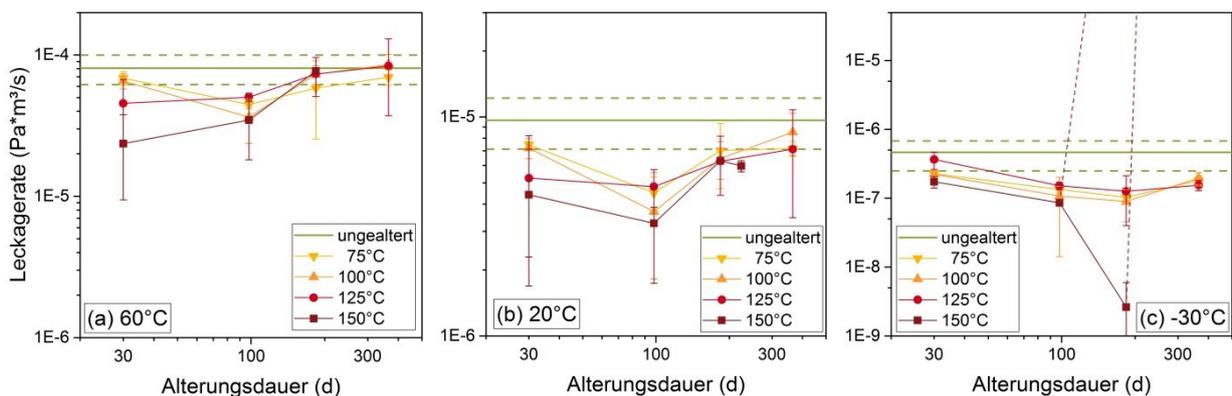


Bild 5.60 Leckageraten von HNBR-O-Ringen bei (a) 60 °C, (b) 20 °C und (c) -30 °C. Die an ungealterten Dichtungen gemessenen Werte und der dazugehörige Fehlerbereich sind in grün eingezeichnet.

In Bezug auf die Alterung fällt zunächst auf, dass sich die Leckageraten kaum in Abhängigkeit von Alterungszeit und –temperatur ändern. Wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt, waren vor allem bei 125 °C und 150 °C schon starke Degradationseffekte bei HNBR zu beobachten, die sich allerdings offenbar nicht negativ auf die Dichtheit auswirken. Die Leckageraten der gealterten O-Ringe sind sogar etwas

niedriger als die der ungealterten. Dies kann z. B. auf die Erniedrigung der Permeabilität während der Alterung (vgl. Bild 5.49) zurückgeführt werden. Auch eine bessere Anpassung des Gummis an die Oberflächenrauigkeit des Flansches ist denkbar. Weiterhin wurde bei der Entnahme der verpresst gealterten Proben ein Kleben der O-Ringe an den Flanschen festgestellt, das auch zu einer besseren Dichtheit beitragen kann.

Während bei einer Prüftemperatur von 20 °C und 60 °C noch alle O-Ringe bis 184 Tage Alterungsdauer dicht geblieben sind, ist nach 184 Tagen ein bei 150 °C gealterter Flansch beim Abkühlen auf -30 °C undicht geworden (angedeutet durch die gestrichelte Linie ab 100 Tagen im Bild 5.60), während die anderen beiden noch dicht blieben. Nach 184 Tagen wurde jedoch bei diesen beiden Dichtungen nach einem anfänglichen Druckanstieg eine geringe Abnahme des Drucks gemessen, so dass die resultierende Leckagerate über zwei Stunden sehr niedrig ist. Möglicherweise ist durch das Schließen der Ventile beim Start der Messung noch eine geringe Menge Luft in den Prüfraum gelangt, die sich dann abkühlte und so zu einer Erniedrigung des Drucks führte. Nach weiteren 7 Tagen Alterung wurden die beiden Dichtungen jedoch beim Abkühlen auf -30 °C ebenfalls undicht (gestrichelte Linie ab 184 Tage). Wenn die O-Ringe einmal undicht geworden waren und auch bei 20 °C nicht mehr dicht wurden, wurde die Alterung abgebrochen.

Da bei tieferen Temperaturen aufgrund von thermischer Schrumpfung und abnehmender Rückstellfähigkeit leichter ein Leckagespalt entstehen kann, wurde die Leckagerate an ausgewählten Dichtungen bei weiteren tieferen Temperaturen (neben -30 °C) bestimmt. Die Nomenklatur ist dabei wie folgt: der erste Buchstabe steht für das O-Ring-Material (N für HNBR, E für EPDM und F für FKM), dann folgt eine Zahl von 1-3 für die drei gealterten Dichtungen, und nach einem Bindestrich die Alterungstemperatur. Dichtung N3-100 ist also die HNBR-Dichtung Nr. 3, die bei 100 °C gealtert wurde. Bild 5.61a zeigt die Leckageratenwerte für zwei ungealterte Dichtungen und für N3-100 zu drei Alterungszeitpunkten. Bild 5.61b zeigt dies analog für die Dichtung N3-125.

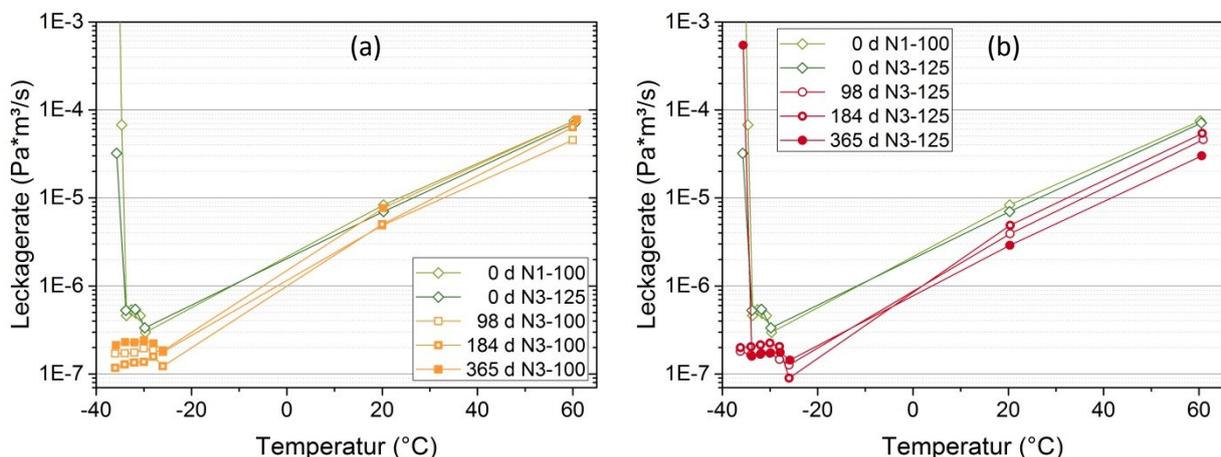


Bild 5.61 Leckageraten über der Temperatur für zwei ungealterte HNBR-Flansche und (a) den Flansch N3-100, (b) den Flansch N3-125 für verschiedene Alterungszeiten

Die beiden ungealterten Dichtungen sind bei -35 °C bis -36 °C undicht geworden. Das Versagen der Dichtung bei tiefen Temperaturen ist auf verschiedene Mechanismen zurückzuführen. Zum einen führt die thermische Schrumpfung des Elastomers dazu, dass sich die Abmessungen der Dichtung verringern. Da die Schrumpfung des Elastomers höher ist als die der metallischen Abstandhalter, verringert sich auch der Verpressgrad, was zu einer niedrigeren Dichtkraft führt. Solange noch eine gute Molekülbeweglichkeit gegeben ist, kann die Dichtung diese Schrumpfung durch eine

Rückstellung ausgleichen. Wenn sich die Temperatur jedoch dem Glas-Gummi-Übergang annähert, ist die Molekülbeweglichkeit zunehmend eingeschränkt. Im Glasbereich sind die Moleküle praktisch „eingefroren“ und können sich nicht mehr zurückstellen. Bei weiterer Abkühlung kann also die thermische Schrumpfung nicht mehr ausgeglichen werden, und ein Leckagespalt zwischen Dichtung und Flansch kann sich öffnen [103].

Im Gegensatz zu den ungealterten Dichtungen sind die gealterten bis -36 °C zunächst dicht geblieben und weisen besonders bei den tiefen Temperaturen eine niedrigere Leckagerate als die ungealterten auf. Ein möglicher Grund kann das stärkere Kleben der O-Ringe am Flansch nach der Alterung sein, das von der thermischen Schrumpfung überwunden werden muss, ehe sich ein Leckagespalt öffnen kann. Erst nach einem Jahr bei 125 °C ist ein Flansch wieder bei etwa -36 °C undicht geworden. Am Anfang der Messung war er noch dicht, wurde jedoch nach ca. 10 min undicht. Der dargestellte Wert ist daher ein Mittelwert aus 10 min „dichter“ Messung und den 20 min danach, bevor die Messung abgebrochen wurde. Auch als der Flansch anschließend wieder auf 20 °C aufgeheizt wurde, wurde er nicht mehr dicht.

Für EPDM sind die ermittelten Werte bei 60 °C , 20 °C und -40 °C in Bild 5.62 dargestellt. Auch hier sind wieder keine großen Unterschiede in Abhängigkeit von Alterungstemperatur und -dauer zu erkennen, obwohl vor allem bei 150 °C schon starke Degradationserscheinungen beobachtet werden konnten (s. Kapitel 5.1.2). Während die O-Ringe nach 98 Tagen Alterung noch dicht waren, waren sie alle nach 184 Tagen bei 150 °C undicht, so dass nicht einmal mehr das Vakuum vor Beginn der Messung erzeugt werden konnte.

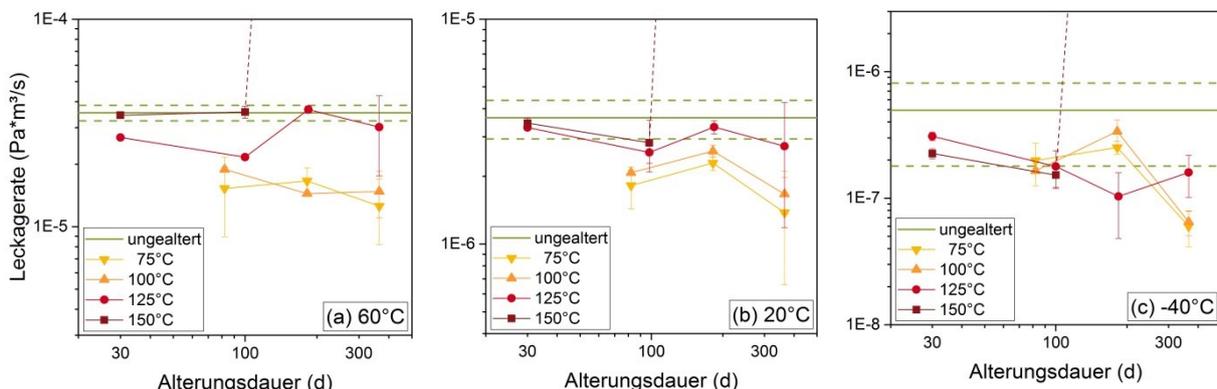


Bild 5.62 Leckageraten von EPDM-O-Ringen bei (a) 60 °C , (b) 20 °C und (c) -40 °C . Die an ungealterten Dichtungen gemessenen Werte und der dazugehörige Fehlerbereich sind in grün eingezeichnet.

Obwohl EPDM alterungsbeständiger als HNBR ist, sind die EPDM-O-Ringe früher undicht geworden. Der Grund dafür liegt wiederum in DLO-Effekten, die an der Dichtspur von HNBR den Sauerstoffzutritt behindert und damit die Alterung verlangsamt haben. So ist im Bild 5.51 zu sehen, dass über der Dichtspur von 185 Tage bei 150 °C gealtertem HNBR-O-Ringen noch ein schmaler Bereich vorhanden ist, in dem das Material kaum verhärtet ist. Die schmale Spur aus noch gummiartigem Material reicht offenbar für die Dichtheit unter statischen Bedingungen aus. Allerdings ist auch nachvollziehbar, dass bei zusätzlicher Temperaturerniedrigung und damit Schrumpfung keine Reserven mehr vorhanden sind und die O-Ringe dann eher undicht werden können.

Für EPDM wurden ebenfalls zwei ausgewählte Dichtungen (E3-125 und E3-150) bei weiteren tiefen Temperaturen (neben -40 °C) gemessen, die neben Daten einer ungealterten Dichtung in Bild 5.63

gezeigt sind. Für E3-150 konnte nur ein Alterungszustand gemessen werden, da er bei der nächsten Entnahme undicht war. Für EPDM konnte im ungealterten Zustand keine Undichtigkeit erreicht werden, da bei $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$, der niedrigsten möglichen Temperatur des Klimaschranks, in dem geprüft wurde, noch keine Leckage auftrat, was angesichts der niedrigen T_g von EPDM von ca. $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ auch noch nicht zu erwarten war. Es sind keine großen Veränderungen im Verlauf der Alterung erkennbar, obwohl bei stärker gealterten Proben ähnlich wie bei HNBR die Leckagerate bei sehr tiefen Temperaturen etwas abnimmt. Auch bei EPDM kann Kleben am Flansch zu einer höheren Dichtigkeit beitragen. Das EPDM hat von allen Materialien am stärksten geklebt, so dass stellenweise der O-Ring nach verpresster Alterung nicht komplett von den Platten gelöst werden konnte (s. Bild 5.64).

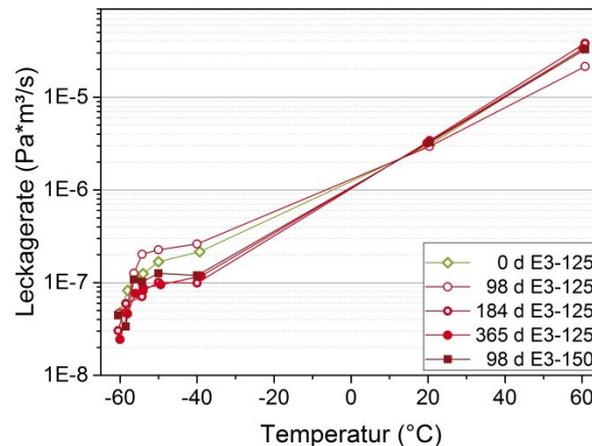


Bild 5.63 Leckageraten über der Temperatur für einen ungealterten EPDM-Flansch sowie für die Flansche E3-125 und E3-150

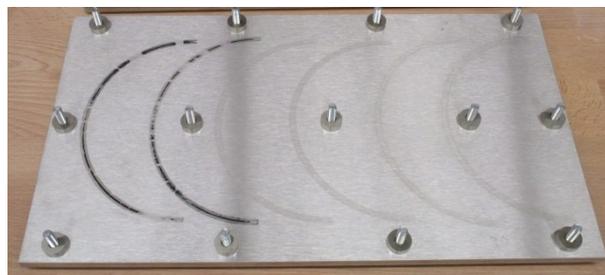


Bild 5.64 Reste eines EPDM-O-Rings an der Platte nach verpresster Alterung

Für FKM wurden ebenfalls entsprechende Messungen durchgeführt, die in Bild 5.65 gezeigt sind. Bei allen Temperaturen sind keine signifikanten Unterschiede durch die Alterung zu erkennen, sondern lediglich die schon bei den anderen Materialien erwähnten leichten Verbesserungen der Dichtigkeit.

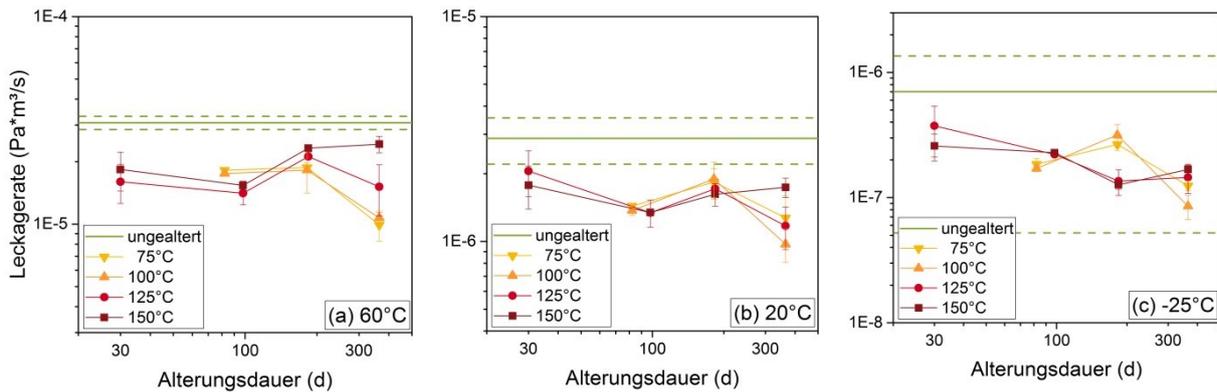


Bild 5.65 Leckageraten von FKM-O-Ringen bei (a) 60 °C, (b) 20 °C und (c) -25 °C. Die an ungealterten Dichtungen gemessenen Werte und der dazugehörige Fehlerbereich sind in grün eingezeichnet.

Hinsichtlich des Tieftemperaturverhaltens ist ähnlich wie bei HNBR im ungealterten Zustand eine erhöhte Leckage bei ca. -35 °C aufgetreten, die allerdings bei den gealterten O-Ringen bei dieser Temperatur nicht mehr eingetreten ist (Bild 5.66). Ein möglicher Grund dafür ist das schon beschriebene Kleben der O-Ringe an den Flanschflächen und/oder die bessere Anpassung der Dichtung an die Oberflächenrauigkeit des Flansches unter dem Einfluss von Zeit und Temperatur.

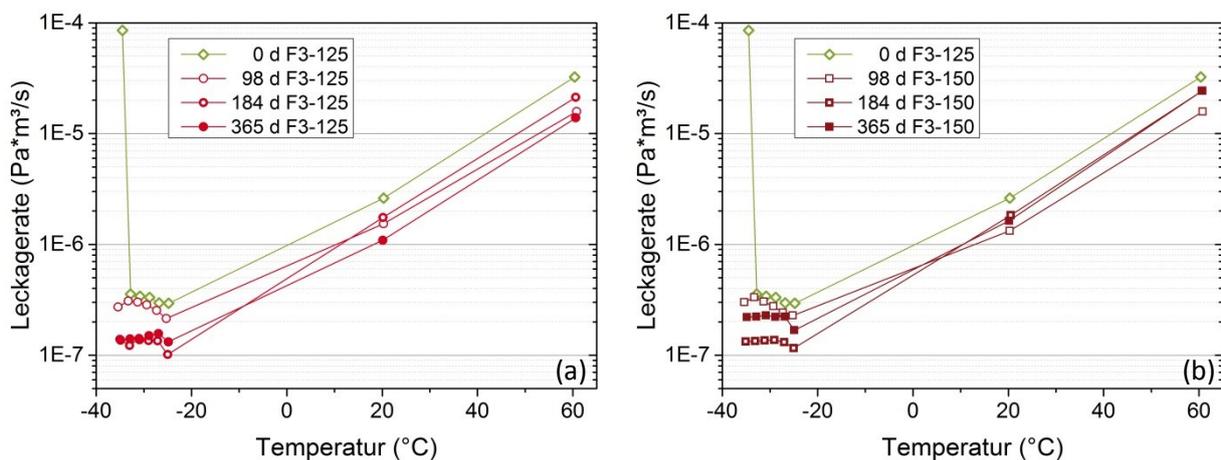


Bild 5.66 Leckageraten über der Temperatur für einen ungealterten FKM-Flansch und (a) den Flansch F3-125, (b) den Flansch F3-150 für verschiedene Alterungszeiten

5.2.2 Statische Leckageratenmessungen an geschmierten Flanschsystemen

Aufgrund des beobachteten Klebens der O-Ringe an den Verpressplatten beim Ausbau für DVR-Messungen wurde eine Versuchsreihe mit geschmierten EPDM-Dichtungen durchgeführt. Das Schmiermittel sollte als Trennschicht das Verkleben verhindern und so Messungen ohne den Einfluss des Klebens ermöglichen. Drei EPDM-Dichtungen wurden dafür bei 150 °C in mit Silikonöl geschmierten Flanschen gealtert und ca. alle 30 Tage mit verschiedenen Temperaturprofilen gemessen, die in Tabelle 5.4 dargestellt sind. Neben dem bisherigen Temperaturprofil für die ausgewählten bei tiefen Temperaturen gemessenen EPDM-Dichtungen (s. Bild 5.63) wurden zwei weitere Profile gemessen, anhand derer ein möglicher Einfluss der Reihenfolge der Prüftemperatur auf die Leckagerate und die Versagenstemperatur detektiert werden sollte. Nach der ersten Messung bei 20 °C wurde dafür entweder zuerst bei 60 °C (E1-150) oder bei tiefen Temperaturen (E2-150) gemessen. Wenn eine Dichtung bei tiefen Temperaturen undicht geworden ist, wurde sie erneut bei

20 °C gemessen, um festzustellen, ob die Leckage nur aufgrund des reversiblen Einflusses der Temperatur auftrat. War die Dichtung dann wieder dicht, wurde sie weiter gealtert.

Tabelle 5.4. Gemessene Temperaturprofile (°C) für Leckageratenmessungen an geschmierten EPDM-Dichtungen. Bei tiefen Temperaturen undicht gewordenen Dichtungen wurden anschließend noch einmal bei 20 °C gemessen.

Messschritt	E1-150	E2-150	E3-150
1	20	20	20
2	60	0	60
3	20	-20	-40
4	0	-40	-50
5	-20	-50	-54
6	-40	-54	-56
7	-50	-56	-58
8	-54	-58	-60
9	-56	-60	
10	-58	20	
11	-60	60	

Die jeweils gemessenen Leckageraten sind in Bild 5.67 dargestellt. Die Reihenfolge der gemessenen Temperaturen ist mit den entsprechenden Zahlen und Pfeilen verdeutlicht. Während der eine bis zu -60 °C geprüfte ungeschmierte EPDM-O-Ring nach 98 Tagen bei 150 °C noch dicht blieb (s. Bild 5.63), waren alle geschmierten Dichtungen nach 94 Tagen Alterung bei 150 °C bei einer Prüftemperatur von -60 °C nicht mehr dicht. Der Flansch E3-150 wurde schon nach 67 Tagen bei ca. -59 °C undicht, und der Flansch E2-150 zeigte nach 94 Tagen bereits bei 0 °C etwas erhöhte Leckage, die sich bei den beiden nächstniedrigeren Temperaturen bis zum kompletten Versagen weiter erhöhte. Nach 125 Tagen zeigten alle drei Flansche schon bei 20 °C deutlich erhöhte Leckageraten, so dass die Alterungsversuche dann beendet wurden. Im Vergleich zu den ungeschmierten Dichtungen trat also vor allem bei Temperaturen unter 20 °C schon deutlich eher Leckage auf. Bei 20 °C waren jedoch sowohl ungeschmierte als auch geschmierte Dichtungen nach 98 bzw. 94 Tagen noch dicht.

Ein Einfluss der Reihenfolge der Prüftemperatur wurde nicht festgestellt. Obwohl sowohl E1-150 wie auch E3-150 zuerst bei höheren Temperaturen und dann bei tieferen Temperaturen gemessen wurden, wurde der E3-150 am frühesten und der E1-150 am spätesten (bzw. zum selben Alterungszeitpunkt wie E2-150, aber bei tieferen Temperaturen) undicht.

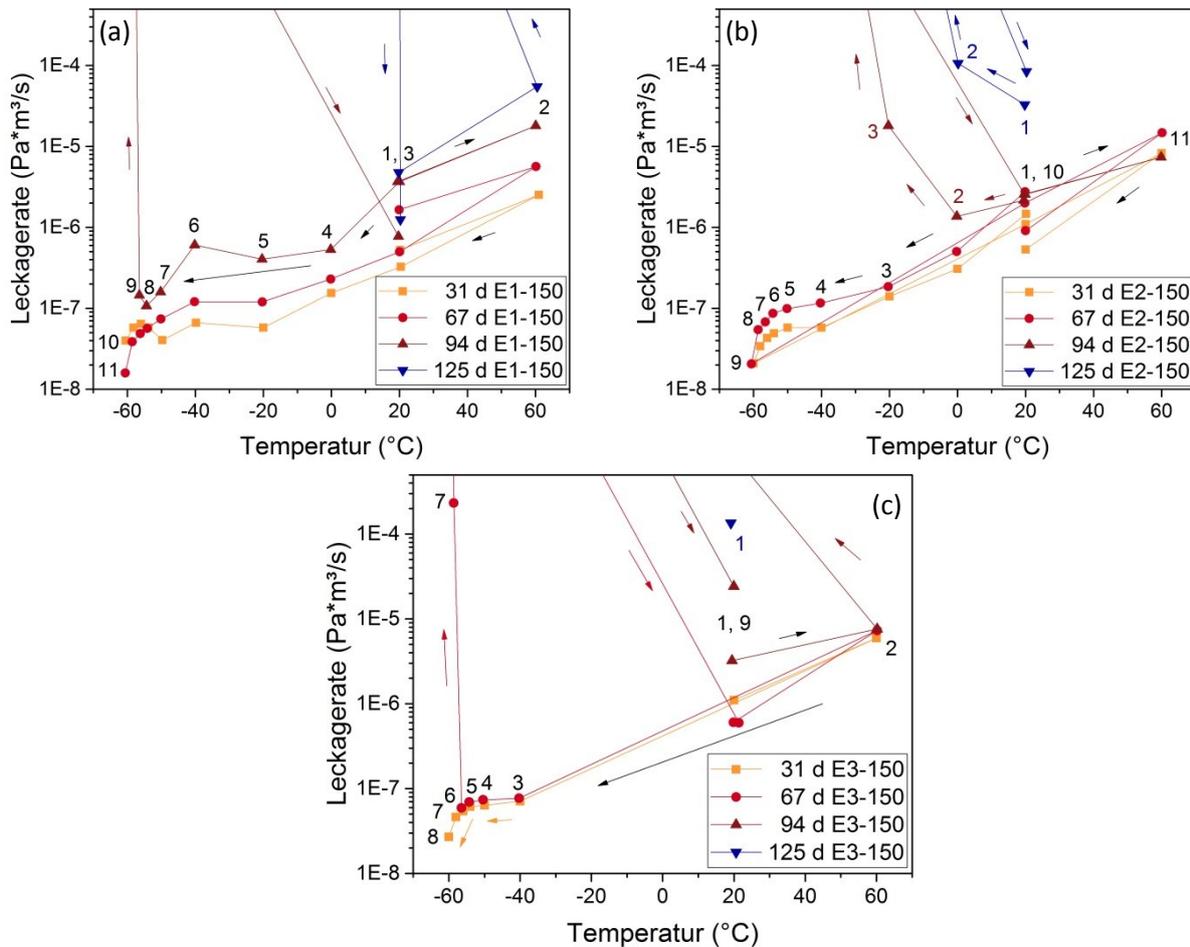


Bild 5.67 Leckageraten über der Temperatur für geschmierte bei 150°C gealterte EPDM-O-Ringe. Die Reihenfolge der gemessenen Temperaturen ist mit den entsprechenden Zahlen und Pfeilen verdeutlicht.

Die statische Leckagerate bei Raumtemperatur ist also relativ unempfindlich gegenüber Änderungen der Materialeigenschaften, da die O-Ringe trotz fortgeschrittener Degradation der Eigenschaften ihre Dichtfunktion noch erfüllen. Das Versagen tritt dann relativ plötzlich ein und erst, wenn das Materialverhalten schon völlige Degradation anzeigt, beispielsweise in Form von DVR-Werten über 100 %. Auch in der Literatur wurden Fälle beschrieben, bei denen O-Ringe trotz DVR-Werte nahe 100 % und verbleibender Dichtkraft nahe 0 % unter statischen Bedingungen noch dicht blieben [20, 26]. Unter diesen Bedingungen ist jedoch keine Reserve für thermisches Spiel oder Vibrationen gegeben, die während des Einsatzes, z. B. bei Transport oder Lagerung von Gefahrgutbehältern, auftreten können.

5.2.3 Druckanstiegsmessung während schneller partieller Entlastung

Für die Bestimmung eines Versagenskriteriums, das noch Sicherheitsreserven für nicht rein statische Szenarien wie die oben beschriebenen enthält, wurde eine dynamische Leckageratenmessung durchgeführt, bei der ein O-Ring während der Messung in weniger als einer Sekunde partiell entlastet wird (von ca. 25 % auf ca. 23 % Verpressgrad). Dafür wurde eine im Fachbereich entwickelte Konstruktion genutzt, die detailliert in [83] beschrieben ist. Ursprünglich wurde sie zur Untersuchung der Dichtheit bei tiefen Temperaturen entwickelt, lässt sich aber durch eine Anpassung wie im Abschnitt 4.4.3 erläutert auch für Alterungsversuche einsetzen. Da nur ein Versuchsflansch zur

Verfügung stand, konnte der Versuch nur in sehr eingeschränktem Umfang durchgeführt werden. Ein EPDM-O-Ring wurde dafür ausgewählt, da die Leckagerate von HNBR-O-Ringen stark von DLO-Effekten verzerrt ist, und bei FKM eine lange Alterungsdauer bis zum Auftreten von Leckage erwartet wird. Der EPDM-O-Ring wurde in das System eingebaut, nach einer Messung im ungealterten Zustand bei 150 °C gealtert und ca. alle 30 Tage geprüft. Zunächst wurde der Druckanstieg im statischen Versuch gemessen, und anschließend während und nach der Entlastung. Da bei dieser Messung der zeitliche Verlauf des Drucks aufschlussreich ist, wird in Bild 5.68 nicht die Leckagerate dargestellt, sondern der Druckverlauf über der Zeit bei ca. 20 °C für verschiedene Alterungszustände. In der statischen Messung war wie bisher nach ca. 100 Tagen Alterungsdauer noch kein Nachlassen der Dichtwirkung zu erkennen. Auch mit partieller Entlastung blieb der Flansch noch bis 70 Tage Alterungsdauer dicht. Nach 101 Tagen ist jedoch bei der Entlastung ein deutlicher Druckanstieg bis auf Umgebungsdruck zu erkennen. Hier konnte die Dichtung der Entlastung offenbar nicht mehr schnell genug folgen, so dass sich ein Leckagespalt geöffnet hat. Dass das Versagen nicht sofort eintritt, hängt mit der manuellen Bedienung des Apparats zusammen, so dass jeweils einige Sekunden Verzögerung zwischen Beginn der Datenaufzeichnung, Schließen des Ventils zur Pumpe und der partiellen Entlastung mittels eines Maulschlüssels entstehen. Daher entspricht der Zeitpunkt des starken Druckanstiegs dem Zeitpunkt der Entlastung.

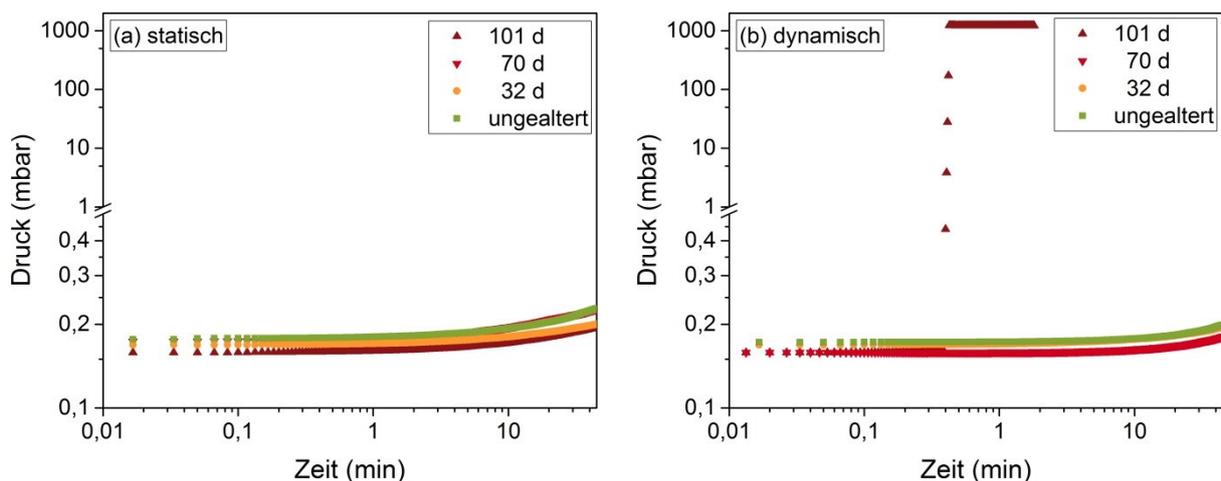


Bild 5.68 Druckverlauf über der Zeit während (a) statischer Druckanstiegsmessung und (b) während partieller Entlastung für einen bei 150 °C gealterten EPDM-O-Ring.

Da diese Prüfmethode höhere Anforderungen an die Dichtung stellt, versagt diese schon nach ca. 100 Tagen Alterung bei 150 °C bei einer Prüftemperatur von ca. 20 °C, während bei den rein statisch geprüften Dichtungen in diesem Alterungszustand noch keine erhöhte Leckage bei dieser Prüftemperatur festgestellt wurde. Der dynamische Test ergibt also ein strengeres bzw. konservativeres Versagenskriterium. Da das EPDM-Material nach 70 Tagen Alterung bei 150 °C trotz deutlicher Degradation (s. Kapitel 5.1.2) den Test noch besteht, ist dieses Kriterium aber auch nicht zu streng gewählt.

5.2.4 Diskussion des ermittelten Lebensdauerkriteriums

Da nicht bekannt ist, bei welchem konkreten Alterungszustand zwischen 70 und 101 Tagen das Versagen erstmals aufgetreten wäre, wird der letzte Zustand, bei dem die Dichtung auch im dynamischen Test noch dicht geblieben war (also nach 70 Tagen bei 150 °C) als Lebensdauerkriterium

gewählt. Dieses Kriterium ist in mehrfacher Hinsicht konservativ. Zum einen war die Dichtung nach 70 Tagen noch voll funktionsfähig, so dass das tatsächliche Versagen erst später auftritt. Weiterhin ist der dynamische Test anspruchsvoller als die tatsächlichen, überwiegend statischen Bedingungen während der realen Anwendung. Für die meisten Anwendungen sind auftretende Vibrationen deutlich kleiner als die hier getesteten 2 %, und Änderungen in der O-Ring- bzw. Dichtspaltgröße aufgrund von Änderungen der Temperatur würden deutlich langsamer ablaufen als in unter einer Sekunde, so dass der O-Ring mehr Zeit hat, sich anzupassen.

Aus Zeitgründen konnte nur ein EPDM-O-Ring geprüft werden. Um das Kriterium von 70 Tagen bei 150 °C zu bestätigen bzw. um den Versagenszeitpunkt näher zu bestimmen, wären weitere Versuche notwendig. Da diese Ergebnisse noch nicht vorliegen, wird die Lebensdauervorhersage mit dem bisher ermittelten Kriterium bzw. Alterungszustand durchgeführt. Da das gewählte Kriterium aber wie eben dargelegt auf mehrere Arten konservativ ist, wird davon ausgegangen, dass es die Lebensdauer zumindest nicht überschätzt.

Tabelle 5.5 zeigt die Änderungen der in Kapitel 5.1.2 gezeigten Eigenschaften nach 70 Tagen Alterungsdauer bei 150 °C. Da der DSR-Versuch bei 150 °C nach 55 Tagen bei einem Wert von 10 % verbleibender Kraft abgebrochen wurde, kann nur die Aussage getroffen werden, dass die verbleibende Kraft nach 70 Tagen unter 10 % des Ausgangswertes liegt.

Tabelle 5.5 Änderungen der Eigenschaften von EPDM am Ende der Lebensdauer nach 70 Tagen bei 150 °C

Methode	Änderung nach 70 Tagen bei 150 °C
DVR	83 %
DSR	> 90 %
Härte	+10 Shore D
Dichte	+4,5 %
relative Bruchdehnung	-91 %
Tg (aus tan δ)	+11 K
Maximum von tan δ	-42 %
Masse	-2,3 %

Wie in den Kapiteln 5.1.1 bis 5.1.3 dargelegt, sind DSR- und DVR-Ergebnisse am empfindlichsten für Veränderungen während der Alterung, da Kettenspaltungs- und Vernetzungsreaktionen additiv wirken. Beim FKM könnte zusätzlich noch die Verpressung während der Alterung bei diesen Versuchen dazu beitragen, dass der Käfig-Effekt weniger wirkt und daher die Degradation schneller abläuft. Da diese beiden Methoden außerdem mit wichtigen Dichtungseigenschaften (Dichtkraft und Rückstellvermögen) korrelieren, sind sie besonders für Lebensdauervorhersagen von Dichtungen geeignet. Ein weiterer Vorteil bei diesen beiden Methoden ist die Skalierung der gemessenen Werte zwischen 0 und 100 %, was eine klare Grenze (100 % DVR, 0 % verbleibende Kraft) schafft, bei der das Ende der Lebensdauer spätestens erreicht ist, und eine gute Vergleichbarkeit verschiedener Materialien gewährleistet. Da für den Versagenszeitpunkt für DSR kein genauer Wert vorliegt und wie im Kapitel 5.3.1 gezeigt auch die Extrapolationsmodelle auf DSR-Daten nicht gut angewendet werden können, wird der mit dem Versagenszeitpunkt korrelierte DVR-Wert von 83 % als Lebensdauerkriterium gewählt. Wie im Kapitel 5.3.3 in der Fehlerbetrachtung diskutiert, liegt die Ungenauigkeit der DVR-Bestimmung allerdings bei ± 3 %, so dass konservativ von einem Wert von 80 % DVR als Versagenskriterium ausgegangen wird, der nach 65 Tagen erreicht wird. Dieser Wert findet sich auch in der Literatur [20, 104, 105], allerdings bisher ohne experimentelle Begründung.

Der auf die beschriebene Weise ermittelte Versagenszeitpunkt und die daraus abgeleiteten kritischen Eigenschaftsveränderungen sind allerdings spezifisch für dieses EPDM-Material und diese O-Ring-Geometrie. Da jedes Material anders altert, können die Ergebnisse nicht übertragen werden. Auch O-Ringe mit anderem Schnurdurchmesser oder anderem Verpressgrad würden im Entlastungsversuch andere Ergebnisse liefern. Um die Lebensdauer für andere Materialien oder Geometrien zu ermitteln, muss der Entlastungstest entsprechend daran durchgeführt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Ergebnisse nicht von DLO-Effekten verfälscht werden. Bei EPDM wurden zwar nach 100 Tagen bei 150 °C erste Anzeichen von DLO-Effekten beobachtet, aber bei 65 oder 70 Tagen sollten die Effekte noch keinen nennenswerten Einfluss haben.

Das Auftreten von Leckage bei diesem Test wurde bisher nur bei ca. 20 °C geprüft, d. h. das Kriterium hat auch nur für eine Einsatztemperatur von ca. 20 °C Gültigkeit. Vor allem bei tieferen Temperaturen ist zu erwarten, dass das Versagen aufgrund des Nachlassens der Dichtkraft durch thermische Schrumpfung des O-Rings früher eintritt.

5.3 Lebensdauervorhersage

Für eine Lebensdauervorhersage muss zunächst ein Lebensdauerkriterium ermittelt werden, das angibt, wann das Ende der Lebensdauer erreicht ist, d. h. wann die Eigenschaften soweit degradiert sind, dass das Bauteil seine Funktion nicht mehr erfüllen kann. Ist dieser Alterungszustand z. B. aus beschleunigten Alterungsversuchen bekannt, kann er mithilfe eines geeigneten Lebensdauerprognosemodells auf realistische Bedingungen (meist längere Zeiten und niedrigere Temperaturen) extrapoliert werden. Dazu ist es nötig, Alterungsdaten eines geeigneten Materialkennwertes bei verschiedenen Alterungstemperaturen und -zeiten zu ermitteln.

In den Kapiteln 3.3.2 und 3.3.3 wurden zwei gängige Vorgehensweisen (Arrhenius-Ansatz und Zeit-Temperatur-Verschiebung, ZTV) für Lebensdauervorhersagen bzw. Extrapolationen beschrieben. Für die Anwendung des Arrhenius-Ansatzes müsste die Zeit bis zum Erreichen des Lebensdauerkriteriums für alle Alterungstemperaturen bekannt sein, was jedoch insbesondere bei den niedrigeren Alterungstemperaturen nicht der Fall ist. Daher wird hier die ZTV angewendet. Dabei werden die bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Alterungsdaten so auf der logarithmischen Zeitskala verschoben, dass sie eine geschlossene sog. Masterkurve für die Referenztemperatur ergeben. Ein Vorteil dieser Methode ist auch, dass alle gemessenen Datenpunkte verwendet werden und nicht nur einer bei Erreichen des Lebensdauerkriteriums.

5.3.1 Vergleich verschiedener Untersuchungsmethoden

Wie in den vorigen Kapiteln diskutiert, sind DSR und DVR besonders geeignete Messgrößen für die Extrapolation und Lebensdauervorhersage von Dichtungen. Die Masterkurven für die Referenztemperatur 75 °C (bzw. 100 °C für FKM) für DSR- und DVR-Daten mit den entsprechenden Verschiebefaktoren a_T sind jeweils in Bild 5.69 und Bild 5.70 gezeigt. Bei den DSR-Kurven konnte jedoch bis zu einem Kraftabfall um ca. 20 % keine gute Übereinstimmung der Kurven erzielt werden, möglicherweise aufgrund der Überlagerung von physikalischen und chemischen Prozessen bei der Relaxation, die wahrscheinlich nicht dieselbe Temperaturabhängigkeit haben. Weiterhin ist davon

auszugehen, dass physikalische Prozesse mit der Zeit abnehmen bzw. ein Gleichgewicht erreichen, während die chemischen Reaktionen weiter fortschreiten und zu einem kontinuierlichen Kraftabfall führen [106]. Während sich also zu Beginn (bis etwa 20 % Kraftabfall) physikalische und chemische Prozesse überlagern, dominieren bei fortgeschrittener Relaxation die chemischen Prozesse. Erst in diesem Stadium ist eine eindeutige Zeit-Temperatur-Verschiebung möglich. Ein weiterer Nachteil der DSR-Messungen sind außerdem die aufgrund des komplexen Versuchsaufbaus begrenzten Messkapazitäten, weshalb Messungen nur bis zu ca. einem halben Jahr Versuchsdauer durchgeführt wurden.

Die DVR-Daten hingegen konnten durchweg gut überlagert werden (bis auf stark DLO-verzerrte Daten von HNBR bei 150 °C) und decken die maximale Versuchsdauer von 2 Jahren ab. Daher werden die DVR-Daten für die Lebensdauerprognose verwendet.

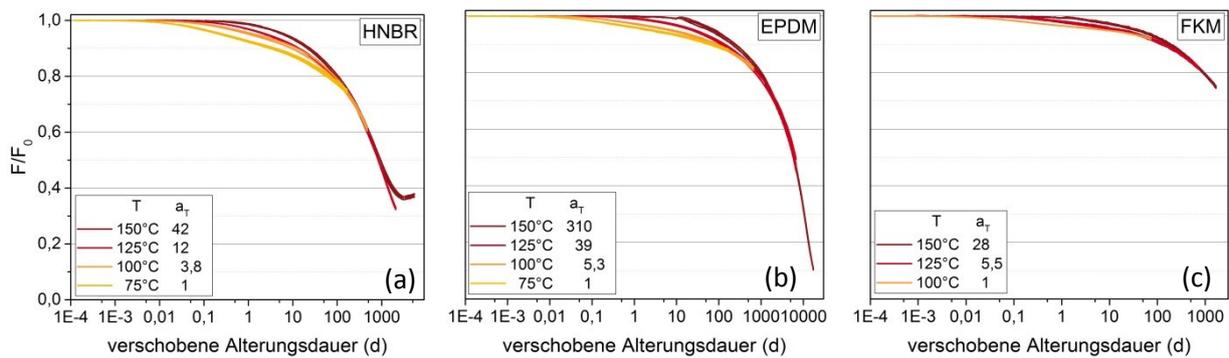


Bild 5.69 Zeit-Temperatur-Verschiebung von Druckspannungsrelaxationsdaten für (a) HNBR, (b) EPDM und (c) FKM

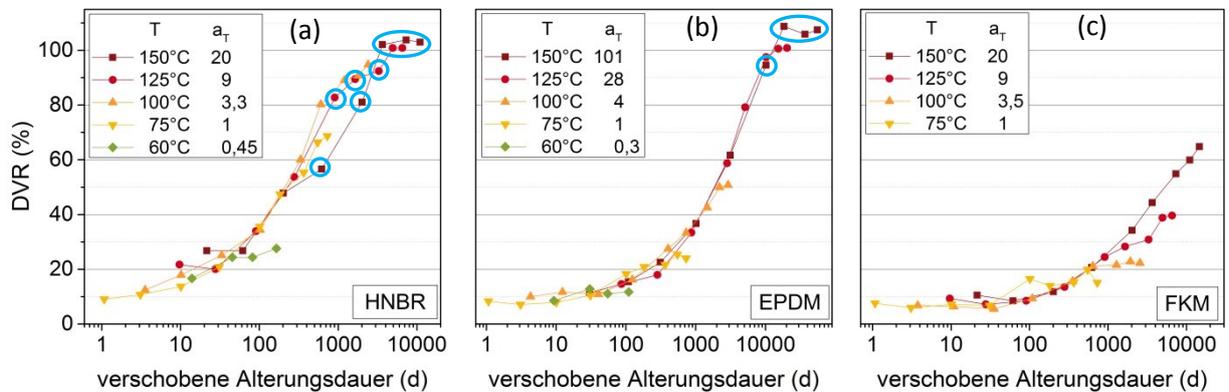


Bild 5.70 Zeit-Temperatur-Verschiebung von Druckverformungsrestdaten für (a) HNBR, (b) EPDM und (c) FKM. Punkte mit deutlichen DLO-Effekten sind blau eingekreist.

Mit der reinen ZTV kann eine Masterkurve bei einer bestimmten Temperatur erzeugt werden, was die Extrapolation z. B. von bei 150 °C gemessenen Daten auf 75 °C ermöglicht. Eine Interpolation zwischen gemessenen Temperaturen oder eine Extrapolation auf nicht gemessene Temperaturen ist hingegen nicht möglich. Aus diesem Grund wird die ZTV häufig mit dem Arrhenius-Ansatz kombiniert, indem statt der Lebensdauern die Verschiebefaktoren a_T in einem Arrhenius-Diagramm logarithmisch über der inversen Temperatur aufgetragen werden. Diese Arrheniusdiagramme sind in Bild 5.71 dargestellt.

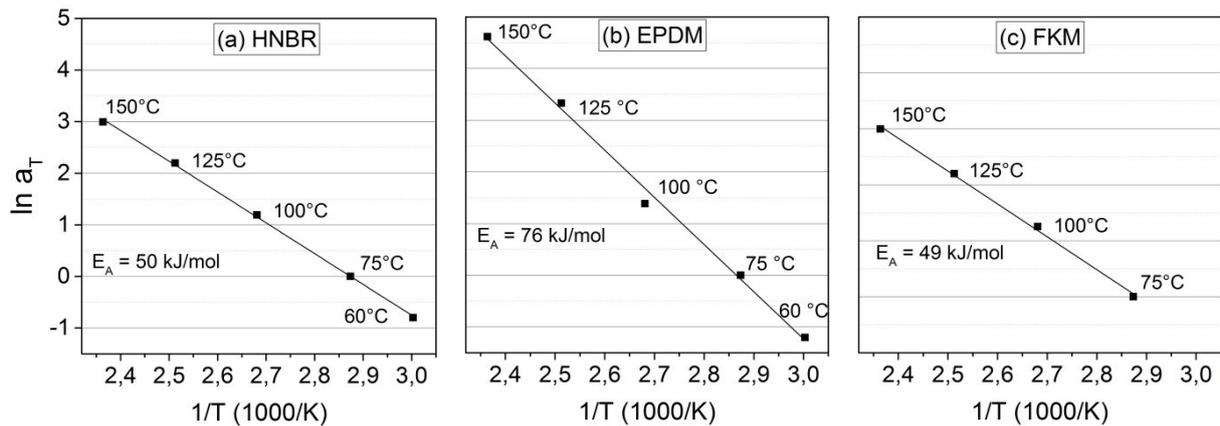


Bild 5.71 Arrheniusdiagramme der Verschiebefaktoren a_T aus Bild 5.70 für (a) HNBR, (b) EPDM und (c) FKM

Die Punkte in jedem Diagramm lassen sich mit einer einzelnen Gerade verbinden, was dafür spricht, dass keine Änderungen der dominanten Reaktionsmechanismen in diesem Temperaturbereich auftreten. Die Aktivierungsenergien E_A können aus der Geradensteigung berechnet werden und betragen jeweils 50 kJ/mol, 76 kJ/mol bzw. 49 kJ/mol für HNBR, EPDM und FKM. Ein Vergleich mit Literaturdaten ergibt für FKM eine gute Übereinstimmung mit der E_A von 55 kJ/mol eines Viton FKM, das ebenfalls aus DVR-Messungen ermittelt wurde [20]. Die für HNBR und EPDM bestimmten Werte sind jedoch niedriger als in der Literatur angegebene. Für HNBR wurde beispielsweise ein Wert von 72 kJ/mol aus periodischen DSR-Versuchen ermittelt [107], und ein ähnlicher Wert von 68 kJ/mol aus Bruchdehnungsdaten nach Alterung unter erhöhtem Druck [62]. Für EPDM wurde für ein Material eine temperaturabhängige E_A mit 118 kJ/mol für Temperaturen von 111 °C bis 155 °C ermittelt, und 82 kJ/mol für tiefere Temperaturen bis 52 °C [63]. In einer weiteren Studie wurde eine Aktivierungsenergie von 106 kJ/mol aus Bruchdehnungsdaten in einem Temperaturbereich von 140–170 °C ermittelt [108]. Die Abweichungen können zum einen an unterschiedlichen Materialformulierungen liegen, da wie im Kapitel 3 erläutert die genaue Materialzusammensetzung einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Alterung hat. Zum anderen hat auch die Testmethode einen großen Einfluss [38]. Zudem können undetektierte DLO-Effekte zu einer höheren scheinbaren E_A führen [62].

Ein Beispiel für den Einfluss der Testmethode auf E_A ist im Folgenden erläutert.

Bei HNBR konnte die ZTV auch für Härte­daten durchgeführt werden. Bild 5.72 zeigt noch einmal die Härte­daten aus Bild 5.1 sowie die Masterkurve der Härte­daten aus der ZTV und das zugehörige Arrhenius-Diagramm.

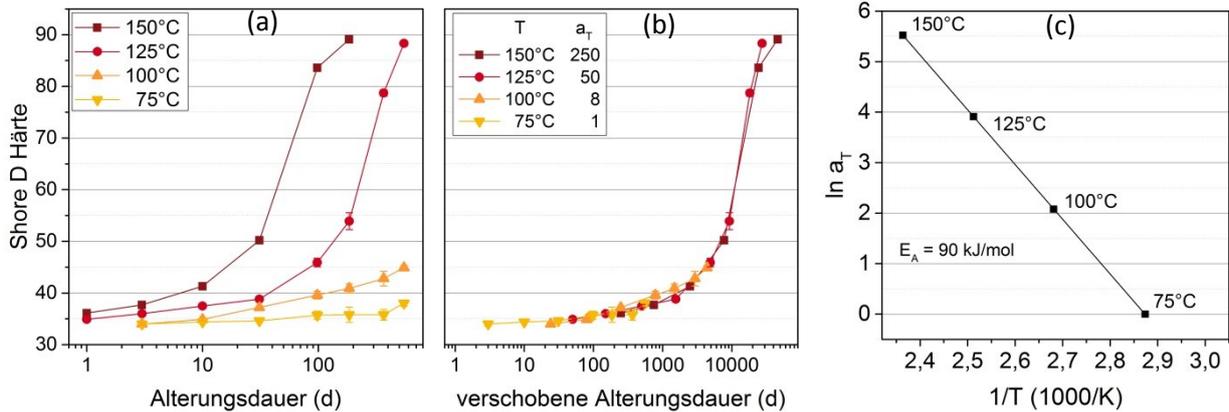


Bild 5.72 (a) Härte­daten aus Bild 5.1, (b) Zeit-Temperatur-Verschiebung der Härte­daten und (c) Arrhenius-Diagramm der Verschiebefaktoren für HNBR

Bei der ZTV der Härte­daten ergeben sich höhere Verschiebefaktoren und daraus eine E_A von 90 kJ/mol, also wesentlich höher als die aus dem DVR ermittelte E_A von 50 kJ/mol. Eine mögliche Erklärung für diese Unterschiede könnte wiederum der additive Einfluss von Kettenspaltungen und Vernetzungen auf den DVR sein. Da sich auftretende Kettenspaltungen und Vernetzungen bei ihrem Einfluss auf die Härte zum Teil ausgleichen, ist eine höhere zugeführte Energie nötig, um ähnlich starke Veränderungen wie beim DVR zu messen. Eine Untersuchung der je nach Methode unterschiedlichen Verschiebefaktoren wurde auch in [59] diskutiert. In Tabelle 5.6 und Tabelle 5.7 sind die je nach Methode unterschiedlichen Verschiebefaktoren (soweit deren Ermittlung möglich war) jeweils für HNBR und für EPDM dargestellt.

Tabelle 5.6 Verschiebefaktoren von HNBR für unterschiedliche Methoden

Eigenschaft	Verschiebefaktoren		
	150 -> 125°C	125 -> 100°C	100 -> 75°C
DVR	2,2	2,7	3,3
DSR	3,5	3,2	3,8
Härte	5	6,25	8
Dichte	4,5		
Maximum von $\tan \delta$	4,5		
Bruchdehnung	8	5	

Tabelle 5.7 Verschiebefaktoren von EPDM für unterschiedliche Methoden

Eigenschaft	Verschiebefaktoren		
	150 -> 125°C	125 -> 100°C	100 -> 75°C
DVR	3,6	7	4
DSR	7,9	7,4	5,3
Härte	9		
Dichte	9		
Maximum von $\tan \delta$	9	5,2	
Bruchdehnung	8		

Die Verschiebefaktoren für Härte, Dichte und den Maximalwert von $\tan \delta$ stimmen bei HNBR relativ gut überein. Diese drei Größen zeigten auch eine lineare Korrelation mit der Vernetzungsdichte (vgl. Bild 5.9). Der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus, der die Zeit-Temperatur-Abhängigkeit bestimmt, ist also vermutlich für alle drei Eigenschaften gleich und von dominanten Vernetzungsreaktionen geprägt. Auf der anderen Seite weichen die Verschiebefaktoren von DVR und DSR sowie der Bruchdehnung deutlich ab. Das unterschiedliche Verhalten der Bruchdehnung könnte möglicherweise auf eine vermehrte Diffusion und Evaporation des Weichmachers in HNBR, der auf die Bruchdehnung einen starken Einfluss hat, bei den höheren Temperaturen zurückgeführt werden. Beim EPDM, das keinen Weichmacher enthält, liegt der Verschiebefaktor für die Bruchdehnung ähnlich wie für andere Methoden. Die Verschiebefaktoren aus der DSR ergeben bei HNBR ähnlich niedrige (wenn auch etwas höhere) Werte im Vergleich zum DVR, obwohl sowohl DVR als auch DSR im Gegensatz zu den anderen Eigenschaften additiv von Kettenspaltungen und Vernetzungen beeinflusst werden. Ein möglicher Grund für die etwas anderen Verschiebefaktoren für die DSR könnten DLO-Effekten sein, welche die Werte vor allem bei 150 °C verfälschen. Durch den kontinuierlichen Verlauf der DSR kann der DLO-Einfluss bei der Verschiebung nicht so leicht berücksichtigt werden wie beim DVR. Generell war bei der DSR-ZTV aber keine gute Überlappung in allen Bereichen möglich (vgl. Bild 5.69), was auch für EPDM die höheren Werte aus der DSR im Vergleich zum DVR erklären kann. Eine weitere mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Verschiebefaktoren von DSR im Vergleich zur DVR könnte auch die Tatsache sein, dass DSR bei erhöhter Temperatur gemessen wird, während der DVR bei Raumtemperatur gemessen wird [109]. Für EPDM stimmen die Verschiebefaktoren für Härte, Dichte und den Maximalwert von $\tan \delta$ sehr gut überein. Diese drei Größen zeigten auch eine lineare Korrelation miteinander in Bild 5.32 und werden daher vermutlich in gleichem Maße von denselben Reaktionsmechanismen beeinflusst. Für manche Methoden (z. B. Masseverlust) war keine zufriedenstellende Überlappung nach Verschiebung möglich. Möglicherweise korrelieren diese Eigenschaften nicht sehr gut mit den chemischen Änderungen im Material oder werden durch die Überlagerung von mehreren Effekten verzerrt. Weiterhin waren besonders bei den beiden niedrigeren Alterungstemperaturen die Eigenschaftsänderungen oft so gering, dass keine definierte Verschiebung durchgeführt werden konnte.

Da der DVR von den Methoden, bei denen eine Verschiebung möglich war, die niedrigsten Verschiebefaktoren und damit auch die niedrigste E_A aufweist, wird der DVR auch die niedrigste Lebensdauerprognose ergeben. Die Verwendung des DVR für die Lebensdauerprognose ist daher die konservativste Wahl.

5.3.2 Lebensdauerberechnung

Im Abschnitt 5.2 wurde ein Lebensdauerkriterium von 80 % DVR hergeleitet. Dieser Wert würde für EPDM bei 150 °C nach 65 Tagen erreicht werden. Mithilfe der Verschiebefaktoren kann diese Lebensdauer für die anderen gemessenen Temperaturen ermittelt werden. Die entsprechenden Lebensdauern sind in Tabelle 5.8 dargestellt. Für 125 °C muss der Wert noch nicht berechnet werden, sondern kann abgelesen werden. Dabei ergibt sich eine Differenz zwischen 234 Tagen (65 Tage \cdot 3,6) und 190 Tagen (abgelesen), da die verschobenen Kurven bei 80 % DVR nicht genau übereinanderliegen. Möglicherweise ist der Wert bei 150 °C aufgrund von beginnenden DLO-Effekten etwas niedriger als bei homogener Alterung. Daher werden die Lebensdauern für die tieferen Temperaturen konservativ von 190 Tagen bei 125 °C ausgehend berechnet.

Tabelle 5.8 Lebensdauern (Kriterium 80 % DVR) von EPDM für verschiedene Alterungstemperaturen. Werte für Temperaturen von 100 °C und darunter wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung des Wertes bei 125 °C ermittelt.

Alterungstemperatur (°C)	Lebensdauer (Zeit bis 80 % DVR)	
150	65 Tage	0,2 Jahre
125	190 Tage	0,5 Jahre
100	1330 Tage	3,6 Jahre
75	5320 Tage	14,6 Jahre
60	17733 Tage	48,6 Jahre

Dabei ergibt sich für die niedrigste Alterungstemperatur, bei der Daten gemessen wurden (60 °C), eine Lebensdauer von knapp 50 Jahren. Verschiebefaktoren für andere Temperaturen könnten nun mit der Arrheniusgeraden ermittelt werden. Dies ist allerdings nur in einem Bereich möglich, in dem der Geradenanstieg konstant ist. Im Bild 5.71 wurde gezeigt, dass dies im Bereich 60-150 °C für EPDM der Fall ist. Zur Demonstration des Verfahrens soll nun der Verschiebefaktor für 60 °C nur aus den bei 75-150 °C gemessenen Daten ermittelt werden. Dazu wird die Arrheniusgerade ohne den Wert für 60 °C neu gefittet und auf 60 °C extrapoliert. Dabei kommt ein Verschiebefaktor von 0,26 heraus, der ein wenig von dem per ZTV ermittelten von 0,3 abweicht. Allerdings waren die DVR-Werte bei 60 °C auch relativ niedrig, so dass eine exakte Verschiebung schwierig war. Ein Verschiebefaktor von 0,26 statt 0,3 ergibt eine Lebensdauer von 55 Jahren bei 60 °C.

Aus der Arrheniusgleichung (Gl. 3.1) kann eine Lebensdauergerade abgeleitet werden, mit der sich (solange die Voraussetzungen für die Gültigkeit des Arrhenius-Ansatzes gegeben sind) die Verschiebefaktoren a_T und daraus die Lebensdauern bei beliebigen Temperaturen T (in Kelvin) berechnen lassen (Gl. 5.2). Für EPDM können E_A/R sowie C aus dem Arrhenius-Diagramm (Bild 5.71b) bestimmt werden, so dass nur noch die Temperatur als Variable verbleibt (Gl. 5.2).

$$a_T = \exp\left(\frac{-E_A}{RT} + C\right) \quad (\text{Gl. 5.1})$$

$$a_T = \exp\left(\frac{-9128}{T} + 26,15\right) \quad (\text{Gl. 5.2})$$

Für 40 °C und 23 °C würden sich beispielsweise Verschiebefaktoren von jeweils 0,05 und $9,2 \cdot 10^{-3}$ ergeben (in Bezug auf 75 °C), und daraus Lebensdauern von ca. 296 und 1600 Jahren. Allerdings ist nicht gesichert, dass die Arrheniusgerade auch bei Temperaturen unter 60 °C denselben Anstieg hat wie bei höheren Temperaturen. Da die Lebensdauer aber außer in Spezialfällen (inverser Temperatureffekt von teilkristallinen Polymeren unter Bestrahlung [110]) bei niedrigeren Temperaturen immer höher ist, kann zumindest mit Sicherheit gesagt werden, dass die Lebensdauer bei Temperaturen unter 60 °C mindestens ca. 50 Jahre beträgt.

Eine Möglichkeit zur Überprüfung der Konstanz der Aktivierungsenergie ist die Durchführung von Sauerstoffverbrauchsmessungen. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit dieser Methode ist es auch möglich, innerhalb praktikabler Zeiträume Daten für niedrige Temperaturen (z. B. Raumtemperatur) zu erlangen [111]. Während des Forschungsaufenthaltes an der KTH in Stockholm wurde ebenfalls versucht, Sauerstoffverbrauchsmessungen durchzuführen. Allerdings stellte sich heraus, dass die

genutzten Gefäße nicht ausreichend dicht waren und daher die Messungen keine verlässlichen Ergebnisse lieferten.

Die Auftragung der Verschiebefaktoren in der Arrhenius-Geraden kann auch zur Überprüfung der aus der ZTV ermittelten Verschiebefaktoren genutzt werden. In der Arrhenius-Gerade von EPDM (Bild 5.71) beispielsweise fällt der Wert für 100 °C etwas aus der Reihe. Wird die Arrhenius-Gerade ohne diesen Wert gefittet und dann der entsprechende Wert für 100 °C ermittelt, ergibt sich ein Verschiebefaktor von 5,8 (statt 4 aus der ZTV). Auch wenn dieser Wert zunächst wesentlich größer erscheint, ist die resultierende Abweichung der Verschiebung auf der logarithmischen Zeitskala nicht sehr groß. Mit dem berechneten Verschiebefaktor ergibt sich bei den DVR-Daten vor allem bei längeren Alterungszeiten eine schlechtere Überlappung. Für eine konservative Lebensdauervorhersage können die Lebensdauern für beide Verschiebefaktoren berechnet und der niedrigere Wert angenommen werden. Wie später in der Fehlerbetrachtung diskutiert, sind Abweichungen von einem Datenpunkt aber für die Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen nicht von großer Bedeutung.

Dieselben Verfahren können nun angewendet werden, um die Lebensdauern von HNBR und FKM zu berechnen. Da bei diesen Materialien das Versagen beim Entlastungstest noch nicht bestimmt werden konnte, wird für HNBR beispielhaft ebenfalls mit einem Kriterium von 80 % DVR gerechnet. Da FKM nach der maximalen bisher erfassten Alterungsdauer von 2 Jahren nur einen DVR von maximal 65 % erreicht hat, kann für FKM die Lebensdauer nur für diesen Wert berechnet werden.

Die aus der ZTV ermittelten Lebensdauern für HNBR-O-Ringe für ein Kriterium von 80 % DVR sind in Tabelle 5.9 dargestellt. Während die DLO-verzerrten abgelesenen Werte für 125 °C und 150 °C zwar die realistischen Lebensdauern bei diesen Temperaturen widerspiegeln, sollten sie nicht für die Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen genutzt werden, bei denen die Proben homogen altern. Daher wurde der Wert der bei 100 °C (homogen) gealterten Probe für die Extrapolation zu niedrigeren Temperaturen genutzt. Daraus ergibt sich allerdings eine Lebensdauer von 601 Tagen für 75 °C, während die Interpolation der realen Messdaten nach dieser Zeit nur einen DVR von 67 % ergibt. Auch wenn hier also Extrapolation mittels ZTV und realer Wert signifikante Abweichungen zeigen, ist der aus der ZTV ermittelte Wert zumindest konservativ.

Tabelle 5.9 Lebensdauern (Kriterium 80 % DVR) von HNBR für verschiedene Alterungstemperaturen. Die Werte für Temperaturen unter 100 °C wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung des Wertes bei 100 °C ermittelt. Die mit * gekennzeichneten Werte bei 125 ° und insbesondere 150 °C stammen von aufgrund von DLO-Effekten inhomogen gealterten Proben und liegen daher höher als erwartet.

Alterungstemperatur (°C)	Lebensdauer (Zeit bis 80 % DVR)	
150	100 Tage*	0,27 Jahre*
125	93 Tage*	0,25 Jahre*
100	182 Tage	0,5 Jahre
75	601 Tage	1,6 Jahre
60	1335 Tage	3,6 Jahre

Für 60 °C ergibt sich eine Lebensdauer von etwa 3,6 Jahren. Wird der Verschiebefaktor für 60 °C aus einer Arrhenius-Extrapolation der Geraden aus den Werten von 75-150 °C ermittelt, ergibt sich ein Wert von 0,49 (im Vergleich zu 0,45 aus der ZTV) und daraus eine Lebensdauer von ca. 3,4 Jahren bei 60 °C. Die Abweichung des extrapolierten Verschiebefaktors liegt also wie beim EPDM bei ungefähr

10 %, allerdings tritt die Abweichung beim HNBR in der anderen Richtung auf, d. h. mit Arrhenius wird für HNBR eine kürzere Lebensdauer bei 60 °C vorhergesagt, während es bei EPDM eine längere ist.

Die Extrapolation der Lebensdauergeraden (Gl. 5.3) ergibt für 40 °C und 23 ° Verschiebefaktoren von jeweils 0,15 und 0,05, woraus entsprechende Lebensdauern von ca. 11,2 Jahren und 33,5 Jahren berechnet werden können.

$$a_T = \exp\left(\frac{-5973}{T} + 17,17\right) \quad (\text{Gl. 5.3})$$

Für FKM sind die aus der ZTV ermittelten Lebensdauern für ein Kriterium von 65 % DVR in Tabelle 5.10 dargestellt. Obwohl ein strengeres Lebensdauerkriterium angesetzt wird, weist FKM aufgrund seiner besonders hohen thermischen und oxidativen Beständigkeit deutlich längere Lebensdauern auf als die anderen beiden Materialien.

Tabelle 5.10 Lebensdauern (Kriterium 65 % DVR) von FKM für verschiedene Alterungstemperaturen. Werte für Temperaturen von 125 °C und darunter wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung des Wertes bei 150 °C ermittelt.

Alterungstemperatur (°C)	Lebensdauer (Zeit bis 65 % DVR)	
150	730 Tage	2 Jahre
125	1622 Tage	4,4 Jahre
100	4171 Tage	11,4 Jahre
75	14600 Tage	40 Jahre

Aus der Lebensdauergeraden für FKM (Gl. 5.4) können die Verschiebefaktoren für 60 °C, 40 °C und 23 °C bestimmt werden, die in Tabelle 5.11 zusammen mit den daraus berechneten Lebensdauern dargestellt sind.

$$a_T = \exp\left(\frac{-5868}{T} + 16,91\right) \quad (\text{Gl. 5.4})$$

Tabelle 5.11 Aus der Lebensdauergeraden berechnete Verschiebefaktoren und Lebensdauern (Kriterium 65 % DVR) von FKM für Alterungstemperaturen von 60 °C, 40 °C und 23 °C.

Alterungstemperatur (°C)	Verschiebefaktoren	Lebensdauer (Zeit bis 65 % DVR)
60	0,49	81 Jahre
40	0,16	250 Jahre
23	0,05	735 Jahre

Berechnet man die Lebensdauer von EPDM bei 23 °C für ein Kriterium von 65 % DVR, ergeben sich ca. 1000 Jahre, also eine längere Lebensdauer als für FKM (falls die Extrapolationen gültig sind und sich die Geradensteigungen unterhalb von 60 °C nicht ändern). Während FKM zwar ein sehr hochtemperaturbeständiges Material ist, ändert sich das Verhalten allerdings aufgrund der niedrigeren Aktivierungsenergie im Vergleich zu EPDM in Abhängigkeit von der Temperatur weniger. Bei abnehmenden Temperaturen verlängert sich die Lebensdauer von EPDM daher in stärkerem Maß als bei FKM, bis ab einer bestimmten Temperatur EPDM die längeren Lebensdauern aufweist. Ein

sehr hochtemperaturbeständiges Material muss also nicht zwangsläufig auch bei niedrigeren Einsatztemperaturen eine höhere Lebensdauer aufweisen.

In der folgenden Tabelle 5.12 sind die berechneten bzw. abgelesenen Lebensdauern für verschiedene Temperaturen noch einmal zusammenfassend dargestellt.

Tabelle 5.12 Berechnete oder abgelesene Lebensdauern in Jahren der jeweiligen Materialien für das jeweilige Kriterium bei verschiedenen Temperaturen. Mit Stern (*) gekennzeichnete Werte wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung und den entsprechenden Verschiebefaktoren ermittelt, und mit Kreuz (†) gekennzeichnete aus der Arrhenius-Extrapolation der Verschiebefaktoren.

Temp. (°C)	80 % DVR		65 % DVR
	HNBR	EPDM	FKM
23	33,5 ⁺	1600 ⁺	735 ⁺
40	11,2 ⁺	296 ⁺	250 ⁺
60	3,6 [*]	48,6 [*]	81 ⁺
75	1,7 [*]	14,6 [*]	40 [*]
100	0,5	3,6 [*]	11,4 [*]
125	0,27	0,5	4,4 [*]
150	0,25	0,2	2

5.3.3 Fehlerbetrachtung

Die ermittelten Lebensdauern basieren auf Werten und Verfahren, die eine gewisse Ungenauigkeit aufweisen. Im Folgenden werden die daraus resultierenden möglichen Fehler analysiert und diskutiert.

Im Hinblick auf die Alterungstemperatur muss die Ungenauigkeit der Wärmeschränke in Betracht gezogen werden, die laut Herstellerangaben je nach Ofentyp bis zu ± 3 °C beträgt. Messungen an verschiedenen Stellen in den Öfen über der Zeit zeigten jedoch Abweichungen von unter ± 1 °C. Hinsichtlich der Alterungsdauer besteht eine Ungenauigkeit darin, dass die Öfen während der Alterungszeit zur Probenentnahme oder Wartung mehrfach heruntergekühlt und nach der Entnahme/Wartung wieder aufgeheizt wurden. Auch wenn die Zeiten, die der Ofen nicht auf Betriebstemperatur war, dokumentiert und von der Alterungsdauer abgezogen wurden, verbleibt eine Unsicherheit hinsichtlich des Einflusses der Abkühl- und Aufheizeiten.

Mögliche Fehler bei der DVR-Messung werden im Folgenden diskutiert. Die gute Übereinstimmung der mit und ohne Schmierung gemessenen DVR-Werte bei EPDM und FKM (s. Bild 5.41) spricht zunächst für eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

In die gemessenen DVR-Werte fließt zum einen der Fehler aus der DVR-Messung ein, d. h. die Standardabweichung der Schnurdurchmesser der ungealterten O-Ringe sowie die Standardabweichung der gemessenen zurückgestellten Höhen der gealterten O-Ringe, was insgesamt eine Abweichung der DVR-Werte bis zu $\pm 2,5$ % bewirken kann. Weiterhin ergibt sich ein Fehler von bis zu $\pm 0,5$ % daraus, dass manche O-Ringe nach drei und andere nach fünf Tagen gemessen wurden. Die gemessenen DVR-Werte können also eine Ungenauigkeit von insgesamt bis zu ± 3 % aufweisen. Aus diesem Grund wurde das Lebensdauerkriterium statt der ermittelten 83 % DVR konservativ mit 80 % angesetzt. Die Ablesegenauigkeit des genutzten Messschiebers lag bei 0,01 mm und damit wesentlich niedriger als die Standardabweichung der gemessenen Werte, so dass dies

keinen Einfluss auf den Fehler haben sollte. Eine Fehlerquelle, die in der Standardabweichung der gemessenen Werte enthalten ist, ist vor allem bei weniger gealterten O-Ringen deren Rundung, die es erschweren kann, genau den Bereich mit der geringsten Höhe zu messen.

Eine mögliche unberücksichtigte Fehlerquelle bei der DVR-Messung ist jedoch der Einfluss der Temperatur. Lagern die Proben während der 3-5 Tage bis zur Messung bei höheren Temperaturen (z. B. im Sommer), läuft die Rückstellung schneller ab als bei niedrigeren Temperaturen. Da die Proben nicht in einem temperierten Raum gelagert wurden, kann dies einen Einfluss auf die gemessenen Werte haben. Dazu kommt, dass nach der Entnahme aus den Öfen unterschiedlich viel Zeit vergangen ist, bis die Platten auseinandergenommen wurden, d. h., manche Proben waren noch nicht vollständig abgekühlt und wurden schon auseinandergenommen, so dass auch ein Teil der Rückstellung noch bei erhöhter Temperatur stattfand. Eine bessere Vorgehensweise für zukünftige Versuche wäre daher, die entnommenen Plattenpaare vor dem Auseinandernehmen vollständig abkühlen zu lassen und die Proben bis zur Messung in einem temperierten Raum zu lagern. Aufgrund praktischer Einschränkungen wurde diese Vorgehensweise bisher nicht angewendet. Die temperaturabhängigen Effekte sind jedoch aufgrund der längeren Rückstellzeit von mehreren Tagen (im Vergleich zum Normwert nach 30 min) wahrscheinlich etwas abgeschwächt. Die Proben, die sich bei höheren Temperaturen schneller zurückstellen, kommen auch schneller in einen Bereich, wo sich die Rückstellung über der Zeit kaum noch ändert. Die bei niedrigeren Temperaturen gelagerten Proben brauchen zwar etwas mehr Zeit bis dahin, aber haben sich bis zum Messzeitpunkt nach mehreren Tagen ihrem Gleichgewichtswert ebenfalls angenähert.

Solche Abweichungen in den DVR-Daten beeinträchtigen auch die ZTV. Da jedoch ganze Datenreihen verschoben werden, sollten sich Abweichungen einzelner Werte in etwa herausmitteln. Bei dem etwas stärker von der Arrhenius-Geraden abweichenden Verschiebefaktor von EPDM für 100 °C kann es jedoch sein, dass die letzten gemessenen Werte aufgrund von höherer Temperatur während der Rückstellung alle etwas niedriger ausfielen, was zu einem etwas niedrigeren Verschiebefaktor führte. Mithilfe der Arrhenius-Geraden kann ein alternativer Verschiebefaktor für 100 °C bestimmt werden. Der beschriebene Temperatureinfluss auf den DVR könnte auch eine Erklärung für die abweichenden Lebensdauern von HNBR bei 75 °C aus der ZTV und dem tatsächlich abgelesenen Wert sein.

Wenn bei der Lebensdauerberechnung der als Kriterium gewählte DVR-Wert von 80 % (bzw. 65 % für FKM) nicht exakt erreicht wird, muss interpoliert werden. Bei Variation der nächstliegenden DVR-Werte um $\pm 3\%$ wurde eine Abweichung der ermittelten interpolierten Werte von bis zu $\pm 10\%$ festgestellt. Zur Interpolation wurde die Zeitskala linear dargestellt und die Datenpunkte im Programm Origin mit einer modifizierten Bézierkurve gefittet, die durch alle Datenpunkte verläuft. Die ZTV beruht zum Teil auch auf Interpolation, weshalb die Verschiebefaktoren denselben Fehler von bis zu $\pm 10\%$ aufweisen. Abweichungen in derselben Größenordnung wurden auch beim Vergleich der ermittelten Verschiebefaktoren aus ZTV und Arrhenius-Extrapolation für HNBR und EPDM bei 60 °C gefunden. Für auf interpolierten Werten beruhende, mittels ZTV berechnete Lebensdauern könnte also ein kumulierter Fehler von bis zu $\pm 20\%$ auftreten.

Für eine Fehlereinschätzung der Arrhenius-Extrapolation muss zunächst bekannt sein, ob der Anstieg der Arrhenius-Geraden im extrapolierten Temperaturbereich konstant bleibt. Solange dies nicht bekannt ist, ist auch die mögliche Fehlergröße nicht abschätzbar. Weiterhin führen Fehler in den aus der ZTV ermittelten Verschiebefaktoren von $\pm 10\%$ zu Abweichungen in den berechneten Verschiebefaktoren, die umso größer werden, je größer der extrapolierte Temperaturbereich ist. Die berechneten Verschiebefaktoren für 60 °C (15 °C Differenz zu 75 °C) weisen so eine Schwankungsbreite von $\pm 2\%$ auf. Aufgrund des exponentiellen Einflusses der Geradensteigung auf den extrapolierten Wert wird der mögliche Fehler jedoch immer größer, je größer die

Temperaturspanne ist, und liegt für 23 °C (52 °C Differenz zu 75 °C) schon bei +12/-8 %. Bei der Anwendung der Verschiebefaktoren auf Zeitspannen muss wiederum der Fehler von bis zu $\pm 10\%$ dieser Zeiten berücksichtigt werden, der aus der Interpolation zwischen DVR-Werten kommt (s. o.). Wird für EPDM bei 100 °C der Verschiebefaktor von 5,8 genutzt, der aus dem linearen Fit der übrigen Punkte ermittelt wurde, ergibt sich ein um etwa 11 % höherer Verschiebefaktor für 23 °C, was noch im selben Rahmen liegt wie die eben diskutierte Fehlerspanne. Auch wenn also ein aus der ZTV ermittelter Verschiebefaktor etwas abweicht oder eine größere Ungenauigkeit aufweist als die anderen, gleicht der lineare Fit mit der Arrheniusgeraden diesen „Ausreißer“ weitgehend aus.

5.4 Diskussion der geeignetsten Vorgehensweise für die beschleunigte Alterung und Lebensdauervorhersage von Elastomer-O-Ringen

Bei der Durchführung der hier vorgestellten Arbeit wurden Erkenntnisse darüber gewonnen, was für belastbare beschleunigte Alterungsversuche und Extrapolationen für eine Lebensdauervorhersage von O-Ring-Dichtungen entscheidend ist, aber auch, welche Fehlerquellen es gibt. Im Folgenden werden diese Erkenntnisse noch einmal zusammenfassend diskutiert.

Erste Überlegungen für ein Alterungsprogramm beinhalten Alterungstemperaturen sowie die Entnahmezeiten. In Bezug auf die Temperatur sollten mindestens vier verschiedene Temperaturen gewählt werden. Mithilfe von Literaturdaten oder Vorversuchen sollte ermittelt werden, was die höchste zulässige Alterungstemperatur für das jeweilige Material ist und möglichst auch, bei welcher Temperatur diffusionsbegrenzte Oxidationseffekte (DLO-Effekte) bei dieser Probendicke relevant werden. Die vom Hersteller empfohlene obere Einsatztemperatur ist nicht unbedingt ein geeignetes Maß. Für HNBR und EPDM wurde sie mit 150 °C angegeben. Bei dieser Temperatur degradieren die Materialien jedoch relativ schnell, außerdem treten starke DLO-Effekte auf. Idealerweise entspricht die niedrigste Alterungstemperatur der jeweiligen Dauereinsatztemperatur des untersuchten Bauteils oder zumindest der höchsten erwarteten Temperatur während des Einsatzes. Die Abstände zwischen den Temperaturen sollten ausreichend für eine gewisse Spreizung sein, mindestens 10 °C. Für das hier untersuchte HNBR-Material wären möglicherweise Temperaturen von 65 °C (nur DVR), 80 °C, 95 °C, 110 °C und 125 °C optimal gewesen, um die starken DLO-Effekten bei 150 °C zu vermeiden, aber trotzdem genug Temperaturen für das Auftragen einer Arrhenius-Geraden zu erhalten. Für FKM hingegen könnten statt 75 °C und 100 °C noch höhere Temperaturen verwendet werden, beispielsweise 170 °C und 190 °C, um durch die höhere Alterungsbeschleunigung noch deutlichere Materialveränderungen beobachten zu können und damit noch mehr Informationen über mögliche Degradationsmechanismen während der Alterung zu erhalten.

Die Entnahmezeiten sollten sich möglichst an einer logarithmischen Skala orientieren, um später für die ZTV auf der logarithmischen Zeitskala Datenpunkte in regelmäßigen Abständen zu erhalten, also beispielsweise nach 1 Tag, 3 Tagen, 10 Tagen etc. Die Versuchsdauer sollte so lang gewählt werden, dass möglichst bei allen Temperaturen signifikante Änderungen zu erkennen sind, die sich eindeutig mit der ZTV zu einer anderen Temperatur verschieben lassen, und um charakteristische Veränderungen der Material- und Dichtungseigenschaften beobachten zu können. Außerdem muss die Versuchsdauer so lang sein, dass bei mindestens einer Temperatur das definierte Lebensdauerkriterium erreicht wird.

In Bezug auf das zu alternde Material sollte selbstverständlich genau das gewählt werden, das auch in der Praxis eingesetzt wird, da alle Komponenten des Elastomers (Kautschuk, Vernetzungssystem, Stabilisatoren, Weichmacher, Füllstoff...) die Alterung beeinflussen können.

Eine weitere relevante Frage bei der Durchführung von beschleunigten Alterungsversuchen ist, welche Probengeometrie gealtert wird. Dabei besteht die Wahl zwischen Normprobekörpern und Bauteilen. Der Vorteil von Normprobekörpern liegt darin, dass sie für die jeweilige Methode optimiert sind. Die Härtemessung an der gekrümmten Oberfläche von O-Ringen beispielsweise ist fehleranfälliger als die an einem ebenen Normprüfkörper. Auf der anderen Seite aber sind Normprobekörper nicht immer die beste Wahl zur Beurteilung des Bauteilverhaltens. Normgemäße Proben für DSR und DVR beispielsweise sind zylindrisch mit einer Dicke von ca. 6 mm und einem Durchmesser von 13 mm. Allerdings sind die an zylindrischen Proben gemessenen Daten nicht mit denen von O-Ringen mit rundem Querschnitt vergleichbar. Zur Ermittlung von relevanten, auf das Bauteil bezogenen Eigenschaften wie DSR und DVR sollte also auch die Bauteilgeometrie geprüft werden. Zur Bestimmung von Materialeigenschaften hingegen können auch Normprobekörper verwendet werden. Allerdings ist zu beachten, dass unterschiedliche Probengeometrien unter Umständen ein unterschiedliches Alterungsverhalten aufweisen können, wenn DLO-Effekte auftreten, d. h. wenn das Probeninnere aufgrund verminderter Sauerstoffzufuhr weniger stark altert als die oberflächennahen Bereiche. Die Härtemessung an einem gealterten Normprobekörper mit 6 mm Dicke kann daher andere Ergebnisse liefern, als wenn ein Stapel aus drei gealterten 2 mm dünnen Proben gemessen wird. Um den Einfluss von DLO-Effekten zu vermindern, kann es also ebenfalls sinnvoll sein, von der Normgeometrie abzuweichen.

In Bezug auf Bauteileigenschaften kann es zur Vermeidung von DLO-Effekten sinnvoll sein, ein verkleinertes Bauteil zu untersuchen, um die Diffusionswege zu verkürzen, also beispielsweise einen O-Ring mit einem Schnurdurchmesser von 5 mm statt 10 mm. Die normierten DSR- und DVR-Werte sollten dabei ähnliche Ergebnisse wie die Bauteile voller Größe liefern. Für Leckageratenmessungen spielt der Schnurdurchmesser allerdings eine wichtige Rolle, da ein größerer Schnurdurchmesser eine breitere Dichtspur bedeutet, die für das Auftreten von Leckage beispielsweise von einem Riss überwunden werden muss. Das Auftreten von Leckage sollte also an einem Bauteil mit den realen Abmessungen bestimmt werden. Für die Interpretation der Daten muss jedoch untersucht werden, ob DLO-Effekte aufgetreten sind, beispielsweise mittels Härtemessungen über den Querschnitt. Dies gilt auch für alle anderen Eigenschaften, die an verhältnismäßig dicken Proben gemessen wurden. Es wird daher empfohlen, wie auch in dieser Arbeit sowohl O-Ringe zu altern, an denen Bauteileigenschaften gemessen werden (die allerdings auf den Einfluss von DLO-Effekten untersucht werden müssen), wie auch dünne Proben zur Untersuchung der Materialeigenschaften.

Während an O-Ringen Erkenntnisse über das Dichtverhalten gewonnen werden können, ist die Untersuchung der Materialeigenschaften ebenfalls wichtig, um ein Verständnis der ablaufenden Alterungsmechanismen zu erhalten, das auch bei der Interpretation der Änderungen von dichtungsrelevanten Eigenschaften wie z. B. Leckageraten hilfreich ist. So konnte das im Vergleich zu den anderen Materialien stärkere Absinken der Leckagerate von gealtertem HNBR auf die dominanten Vernetzungsreaktionen während der Alterung und die daraus resultierende niedrigere Permeabilität zurückgeführt werden. Es sollte daher eine große Bandbreite an Untersuchungen durchgeführt werden, um den Einfluss verschiedener Faktoren und Prozesse auf Material- sowie Dichtungseigenschaften verstehen und beurteilen zu können. Eine Diskussion geeigneter Methoden wird im Folgenden zunächst für die Dichtungseigenschaften (DVR, DSR, Leckageratenmessung) durchgeführt.

Wie im Kapitel 5.3.1 diskutiert, sind DVR-Messungen an O-Ringen bzw. O-Ring-Segmenten sehr aussagekräftig, da DVR-Werte aufgrund des additiven Einflusses von Kettenspaltungen und Vernetzungen mit am empfindlichsten sind und außerdem einen Bezug zur Dichtwirkung haben. Außerdem wurde mit DVR die niedrigste Aktivierungsenergie ermittelt, was die konservativste Lebensdauerprognose ergibt. Auch die ZTV ließ sich (im Gegensatz zu einigen anderen Methoden) gut auf DVR-Daten anwenden. Zudem sind DVR-Versuche experimentell vergleichsweise einfach umzusetzen. Um zuverlässige Messdaten zu erhalten, wird die folgende experimentelle Prozedur empfohlen. O-Ringe (oder –Segmente) werden zwischen Platten verpresst und gealtert. Das Aufbringen eines Schmiermittels ist bei der Verpressung von O-Ringen nicht nötig, könnte aber bei anfälligen Materialien zu verstärkten DLO-Effekten führen (s. Bild 5.41). Nach der Alterung sollten die verpressten Plattenpaare zunächst auskühlen, bis sie Normaltemperatur erreicht haben. Anschließend können die O-Ringe ausgebaut werden. Die Messung der zurückgestellten Höhe sollte erst nach einer gewissen Zeit erfolgen, da der zeitliche Verlauf der Rückstellung materialabhängig ist [112] und daher Werte nahe dem Gleichgewichtswert besser vergleichbar sind. Zur Feststellung des optimalen Zeitpunktes kann der DVR bei jeder Probe anfangs in logarithmischen Abständen gemessen werden (z. B. nach 30 min, 90 min, 6 h, 24 h) und anschließend täglich, bis die Änderung zum vorigen Wert weniger als z. B. 2 % DVR beträgt.

DSR-Messungen ergänzen das Bild, bieten jedoch im Vergleich zu DVR-Daten keine Vorteile, aber einige Nachteile (Überlagerung physikalischer und chemischer Prozesse, keine gute ZTV möglich, eingeschränkte Messkapazitäten aufgrund von komplexer Apparatur). Aufgrund der näherungsweise Korrelation von DSR- und DVR-Werten können DSR-Werte aus DVR-Werten abgeschätzt werden, wenn die DVR-Werte um die thermische Ausdehnung korrigiert werden, so dass beide Methoden bei derselben Temperatur verglichen werden können [109].

Statische Leckageratenmessungen bieten relativ wenig Information, da sich die Leckagerate während der Alterung kaum ändert und das Versagen erst bei sehr stark degradierten O-Ringen auftrat. Zur Festlegung eines Lebensdauerkriteriums mit einer größeren Sicherheitsreserve kann eine Leckagemessung mit einer schnellen partiellen Entastung durchgeführt werden, solange diese Entlastung hinsichtlich Geschwindigkeit und Spaltgröße mögliche Szenarien während der Anwendung konservativ abdeckt.

Um ein Verständnis für die ablaufenden Alterungsmechanismen zu erhalten, bieten sich einige Methoden zur Untersuchung der Materialeigenschaften besonders an. Spannungs-Dehnungs-Diagramme aus Zugversuchen bieten bedeutend mehr Informationen über das Materialverhalten als einzelne Messpunkte z. B. aus Härtemessungen. Speziell die Bruchdehnung ist zudem relativ empfindlich für Degradation und zeigt stark ausgeprägte Änderungen.

Quellungsversuche geben Auskunft darüber, wie sich die Vernetzungsdichte während der Alterung ändert, d. h. wie groß der Einfluss von zusätzlichen Vernetzungsreaktionen ist. Andere Methoden wie z. B. Härte oder Dichte hängen zwar ebenfalls von der Vernetzungsdichte ab, sind aber nur indirekte Nachweise, während Ergebnisse aus Quellungsversuchen direkt mit der Vernetzungsdichte korrelieren. Eine mögliche Fehlerquelle kann allerdings eine Änderung der Polarität des Materials durch Sauerstoffeintrag darstellen, die zu etwas anderer Wechselwirkung zwischen Gummi und Lösungsmittel führen und so auch die Ergebnisse etwas verfälschen können. Wenn sich beispielsweise die Quellung des Materials im Lösungsmittel aufgrund erhöhter Polarität etwas vermindert, würde das zu einer höheren scheinbaren Vernetzungsdichte führen.

Zur Charakterisierung der Polarität können Kontaktwinkelmessungen durchgeführt werden. Ist die Elastomerdichtung während des Einsatzes mit verschiedenen Medien (z. B. Kraftstoffen) in Kontakt, sollte die Wechselwirkung (z. B. in Form von Quellung) auch im gealterten Zustand geprüft werden. Kommerzielle Elastomere enthalten meist eine Vielzahl an Additiven wie beispielsweise Weichmacher oder Antioxidantien, die durch die Alterung aufgebraucht werden oder sich verflüchtigen. Um dies festzustellen, können Extraktionsversuche durchgeführt werden. Dabei wird nach Quellung in einem geeigneten Lösungsmittel dieses mittels Flüssigchromatographie auf gelöste Substanzen untersucht. Weniger spezifische, aber dafür einfacher durchzuführende Methoden zur Untersuchung des Weichmacherverlusts sind die Messung des Masseverlusts während der Alterung sowie TGA-Messungen. Das vorliegende HNBR hatte nur einen Weichmacheranteil von 2,4 Gew.-%, so dass keine eindeutigen Änderungen beobachtet werden konnten. Viele kommerzielle Gummimaterialien enthalten jedoch große Mengen an Weichmacher, deren Gehalt überwacht werden sollte.

DMA-Messungen sind nützlich zur Charakterisierung des viskoelastischen Verhaltens des Materials, beispielsweise hinsichtlich der Frequenzabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften. Die Änderung des Glasübergangsbereichs im Verlauf der Alterung gibt auch Informationen darüber, in welchem Maß sich die untere Einsatztemperatur während der Alterung nach oben verschieben kann. Im Gegensatz zu DSC-Messungen kann die Glasübergangstemperatur aus DMA-Daten einfacher und präziser bestimmt werden.

Mithilfe von Mikrohärte- oder Mikroindentermodul-Messungen sollte der Querschnitt von dicken Proben auf DLO-Effekte untersucht werden. Dazu ist es sinnvoll, zunächst die Oberflächenhärte zu bestimmen (z. B. mittels Shore-Härtemessung). Hat sich die Härte auf der Oberfläche kaum verändert, ist es unwahrscheinlich, dass im Inneren heterogene Alterung aufgetreten bzw. detektierbar ist.

IR-Spektroskopie kann genutzt werden, um Reaktionsprodukte zu detektieren, die Rückschlüsse auf die Degradationsmechanismen zulassen. Allerdings lassen sich nicht alle Reaktionsprodukte gleichermaßen gut nachweisen. C-C-Vernetzungsstellen beispielsweise sind mit IR-Spektroskopie schwer zu detektieren. Außerdem ist nicht immer eindeutig nachvollziehbar, wie sich die detektierten Reaktionsprodukte auf die Eigenschaften auswirken.

Zur Identifikation eines geeigneten Lebensdauerkriteriums wurden in dieser Arbeit Druckanstiegsmessungen mit partieller Entlastung durchgeführt, die vielversprechende Ergebnisse lieferten. Allerdings konnte aus Zeitgründen nur ein O-Ring eines Materials (EPDM) getestet werden. Das aus den Versuchen ermittelte Kriterium von 80 % DVR ist jedoch wie im Kapitel 5.2.3 diskutiert sehr konservativ und stimmt mit Abschätzungen aus der Literatur überein, so dass es trotz der geringen Datenbasis als abdeckend für statische Anwendungen dieser O-Ring-Geometrie angesehen wird.

Für die Extrapolation von Alterungsdaten sind, wie oben und in vorigen Kapiteln angesprochen, DVR-Werte besonders geeignet. Der klassische Arrheniusansatz bietet sich zur Extrapolation nicht an, da mit dieser Methode das Lebensdauerkriterium bei allen Temperaturen erreicht werden muss, was vor allem bei den niedrigeren Alterungstemperaturen oftmals nicht praktikabel ist. Außerdem wird das Kriterium oft nicht genau erreicht, so dass interpoliert werden muss, was zusätzlich mit einer Ungenauigkeit verbunden ist. Weiterhin wird beim Arrhenius-Ansatz je Temperatur nur ein Datenpunkt beim Erreichen des Kriteriums genutzt, so dass die Qualität der Lebensdauervorhersage nur von sehr wenigen Datenpunkten abhängt. Im Gegensatz dazu werden bei der ZTV alle

gemessenen Datenpunkte genutzt und zu einer Masterkurve überlagert. So fallen Abweichungen einzelner Datenpunkte nicht so sehr ins Gewicht, und die Datenbasis für die Extrapolation ist wesentlich größer. Mithilfe der Masterkurve lassen sich bei höheren Temperaturen gemessene Werte auf niedrige Temperaturen übertragen (solange Proben mit DLO-Effekten nicht berücksichtigt werden), allerdings nur für Temperaturen, bei denen Daten vorliegen. Eine Interpolation auf dazwischen liegende Temperaturen ist möglich, wenn die Verschiebefaktoren in einem Arrhenius-Diagramm dargestellt werden. Liegen alle Punkte auf einer Geraden, können die Verschiebefaktoren der dazwischen liegenden Temperaturen aus der Geradengleichung bestimmt werden. Mithilfe der ZTV können also auch umfangreichere und damit belastbarere Daten für das Arrhenius-Diagramm ermittelt werden. Mit der Arrhenius-Geraden ist es theoretisch möglich, die Verschiebefaktoren für beliebige andere Temperaturen zu ermitteln. Da die dominierenden Reaktionsmechanismen jedoch über der Temperatur nicht konstant sein müssen, kann dies mit hohen Fehlern verbunden sein. Auch ein Fehler aus dem Fit der Geradengleichung wirkt sich exponentiell auf den ermittelten Verschiebefaktor aus und wird umso größer, je größer der extrapolierte Temperaturbereich ist, weshalb eine möglichst kleine Extrapolationsspanne angestrebt werden sollte. Selbst wenn bekannt ist, dass sich der dominante Reaktionsmechanismus im relevanten Temperaturbereich nicht ändert, kann eine Arrhenius-Extrapolation große Fehler enthalten. Am sichersten wäre es, die Lebensdauer mittels ZTV für die niedrigste gemessene Temperatur zu bestimmen und so zu zeigen, dass die notwendige Lebensdauer damit abgedeckt ist. Soll trotzdem eine Arrhenius-Extrapolation durchgeführt werden, sollte zumindest anhand von Sauerstoffverbrauchsmessungen gezeigt werden, dass die Geradensteigung bis zur relevanten Temperatur konstant ist. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit von Sauerstoffverbrauchsmessungen können auch bei relativ niedrigen Temperaturen schon innerhalb praktikabler Zeiträume aussagekräftige Daten ermittelt werden [111]. Wenn dann noch die Punkte im Arrhenius-Diagramm sehr gut auf einer Geraden liegen, so dass der erwartete Fit-Fehler klein ist, kann eine Arrhenius-Extrapolation einen groben Richtwert liefern. Wenn jedoch eine Änderung der Aktivierungsenergie nachgewiesen wird, müssen weitere Daten für niedrigere Alterungstemperaturen ermittelt werden, bis sich im niedrigeren Temperaturbereich erneut eine Konstanz einstellt oder (gerade bei einer allmählichen Änderung über der Temperatur) die gewünschte minimale Lebensdauer bei einer höheren Temperatur abdeckend bestimmt wurde.

6 Zusammenfassung/Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Durchführung von Alterungsversuchen an drei Standardwerkstoffen verschiedener Elastomerklassen (HNBR, EPDM, FKM), die für Dichtungen angewendet werden. Ein Ziel dabei war die Untersuchung der ablaufenden Alterungsmechanismen und damit verbundenen Eigenschaftsveränderungen in diesen Materialien. Weiterhin sollten Erkenntnisse über die optimale Vorgehensweise bei der Durchführung beschleunigter Alterungsversuche und der Lebensdauervorhersage von O-Ring-Dichtungen in statischen Anwendungen gewonnen werden. Dazu wurden O-Ringe der jeweiligen Materialien bei 75 °C, 100 °C, 125 °C und 150 °C sowohl um 25 % verpresst als auch unverpresst gealtert; außerdem kamen noch ausgewählte DVR-Versuche bei 60 °C dazu. Daneben wurden Streifen derselben Materialien mit 2 mm Dicke sowie Zugstäbe gealtert, um daran Materialeigenschaften bestimmen zu können, für welche die O-Ring-Geometrie nicht geeignet ist bzw. um diese Eigenschaften an homogen gealterten Proben bestimmen zu können, da die dickeren O-Ringe teilweise aufgrund begrenzter Sauerstoffverfügbarkeit im Inneren weniger gealtert waren. Die Proben wurden mit verschiedenen Methoden untersucht, um ein Verständnis für die ablaufenden Degradationsmechanismen und damit verbundenen Eigenschaftsveränderungen zu entwickeln. Untersuchungsmethoden beinhalteten dabei sowohl klassische Polymeranalysemethoden wie DMA, TGA, Härtemessung und Zugversuche, aber auch Methoden wie DSR und DVR, welche mit Eigenschaften der Dichtung im Einsatz korrelieren, sowie Messungen der Leckagerate als Bauteileigenschaft.

Durch die Alterung trat bei HNBR eine deutliche Verhärtung und Versprödung ein, die sich durch gestiegene Härte und Glasübergangstemperatur bemerkbar machte, sowie eine Abnahme der Bruchdehnung und der Quelfähigkeit. Dies ist auf dominierende Vernetzungsreaktionen während der Alterung zurückzuführen. Anhand von IR-Spektroskopie wurden beispielsweise Esterverbindungen nachgewiesen, die zusätzliche Vernetzungsstellen bilden können. Die an HNBR-O-Ringen gemessenen Eigenschaften waren jedoch vor allem nach Alterung bei 150 °C relativ stark von DLO-Effekten betroffen, also innen weniger gealtert als außen. Während dies realistisch die Alterung bei 150 °C widerspiegelt, können diese Daten nicht zum Vergleich des Verhaltens bei niedrigeren Temperaturen, bei denen die O-Ringe homogen altern würden, oder mit anderen Materialien herangezogen werden. Daher haben die meisten an O-Ringen gemessenen Daten bei 150 °C und in geringerem Maß auch bei 125 °C keine volle Aussagekraft und können nicht für Lebensdauervorhersagen bei niedrigeren Temperaturen genutzt werden. HNBR alterte von den drei untersuchten Materialien am schnellsten, da es noch verbleibende Doppelbindungen in der Rückgratkette aufweist, die leicht oxidierbar sind und somit gute Startpunkte für die Degradation bieten.

EPDM zeigte eine deutlich höhere Alterungsbeständigkeit als HNBR, da die Rückgratkette von EPDM im Gegensatz zum HNBR gesättigt ist. EPDM zeigte bei vielen Methoden ähnliche Tendenzen wie HNBR, jedoch je nach Methode stärker oder schwächer ausgeprägt. Aufgrund der komplexen Einflüsse verschiedener Alterungsmechanismen auf die Eigenschaften ist eine konkrete Zuordnung des jeweiligen verantwortlichen Effektes nicht immer möglich. So treten während der Alterung von EPDM sowohl Kettenspaltungen wie auch Vernetzung auf, was sich je nach untersuchter Methode unterschiedlich stark bemerkbar macht. Generell zeigt EPDM wie HNBR einen Anstieg von Härte und

Glasübergangstemperatur sowie eine Abnahme der Bruchdehnung und Quelfähigkeit, jedoch meist weniger stark ausgeprägt als bei HNBR (außer, wenn bei einer Alterungstemperatur von 150 °C Daten der HNBR-O-Ringe von DLO-Effekten verfälscht waren). DLO-Effekte waren bei EPDM-O-Ringen ebenfalls nachweisbar und wurden ab ca. 100 Tagen Alterungsdauer bei 150 °C signifikant.

FKM ist ein sehr hochtemperatur- und oxidationsbeständiges Material und zeigte entsprechend wesentlich weniger Degradation als die anderen beiden Materialien. Mit den meisten Methoden waren bis etwa 1,5 Jahre Alterungsdauer kaum signifikante Änderungen nachweisbar. Einzig DSR und DVR zeigten vor allem bei 150 °C schon deutliche Degradation an, allerdings immer noch in wesentlich geringerem Ausmaß als die anderen beiden Materialien.

Da das Alterungsverhalten eines spezifischen Elastomerwerkstoffes von seiner konkreten Zusammensetzung abhängt, sind die hier untersuchten Materialien und ihr Alterungsverhalten beispielhaft für ihre jeweilige Klasse zu sehen. Gerade bei Elastomeren, die eine komplexe Zusammensetzung aufweisen, kann das Alterungsverhalten innerhalb einer Materialklasse wie z. B. HNBR oder EPDM stark schwanken, da die konkrete Kautschukchemie (z. B. ACN- oder Ethylengehalt), Vernetzungsmittel, Füllstoffe und Additive (z. B. Weichmacher, Stabilisatoren) die Degradation beeinflussen. So könnte beispielsweise ein vollständig hydriertes HNBR-Material ein günstigeres Alterungsverhalten als ein schwefelvernetztes EPDM aufweisen. Untersuchungen, die das Alterungsverhalten aller möglichen HNBR-, EPDM- und FKM-Materialien abdecken, würden daher den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Für die Lebensdauervorhersage eines Bauteils aus einem bestimmten Werkstoff müssen die Alterungsuntersuchungen entsprechend immer an dem jeweils relevanten Material durchgeführt werden.

Der Einfluss eines Schmiermittels, welches das Kleben zwischen O-Ring und Flansch verhindern oder zumindest vermindern sollte, wurde in geringerem Umfang an DVR und Leckagerate untersucht. Die DVR-Werte von geschmierten und ungeschmierten O-Ringen unterschieden sich nach ca. 100 Tagen Alterung bei 150 °C für EPDM (das am stärksten klebte) und FKM nicht. HNBR hingegen wies einen niedrigeren DVR als ohne Schmierung auf, möglicherweise da das Schmiermittel (Silikonöl) die Oberfläche des O-Rings benetzte und so die Sauerstoffdiffusion und damit die Alterung behinderte. Geschmierte EPDM-O-Ringe, die bei 150 °C alterten, wurden bei tieferen Temperaturen eher undicht als ungeschmierte, vermutlich da der Klebeeffekt abgeschwächt wurde und es eher zu einem Ablösen des Gummis von der Flanschfläche kommen konnte.

Einige Anwendungen von Dichtungen finden in geschlossenen Systemen weitgehend unter Sauerstoffausschluss statt. Um die Unterschiede der Alterung in sauerstoffhaltiger und sauerstofffreier Atmosphäre zu untersuchen, wurden HNBR- und EPDM-Proben bei 150 °C unter Stickstoff gealtert. Bei HNBR waren bei den untersuchten Eigenschaften (Härte, Dichte, T_2 -Relaxationszeit) dieselben Tendenzen zu erkennen wie unter Luft, allerdings in deutlich geringerem Maße. EPDM zeigte bei Härte und Dichte keine Änderung und bei der T_2 -Relaxationszeit einen leichten Anstieg, ähnlich wie anfangs unter Luft. Um die Alterungsmechanismen unter Sauerstoffausschluss weiter zu untersuchen und aufzuklären, wären umfangreichere Versuche nötig. Da die Degradation unter Stickstoff aber wesentlich langsamer abläuft als an Luft, sind berechnete Lebensdauern für oxidativ gealterte Dichtungen in jedem Fall auch abdeckend für Dichtungen unter Sauerstoffausschluss.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Materialspannungen aus der Verpressung auf die Eigenschaftsveränderungen während der Alterung waren viele Versuchsdaten von DLO-Effekten verzerrt, da die für die Verpressung nötigen Metallkonstruktionen den Sauerstoffzutritt zusätzlich behinderten. Anhand der verbleibenden Daten konnte ein Einfluss der Verpressung nicht eindeutig nachgewiesen werden. Untersuchungen mit dünneren O-Ringen könnten DLO-Effekte minimieren und so eine breitere Basis an verlässlichen Daten liefern.

Für Lebensdauervorhersagen wird ein Lebensdauerkriterium benötigt, das Auskunft darüber gibt, wann ein Bauteil seine Funktion nicht mehr erfüllen kann. Für Dichtungen ist dies spätestens mit dem Auftreten von Leckage der Fall. Um diese nachzuweisen, wurden Leckageratenmessungen mittels Druckanstiegsmessung durchgeführt. Allerdings zeigte sich, dass sich die statische Leckagerate der verpresst in Flanschen gealterten O-Ringe kaum ändert, obwohl andere Eigenschaften schon erhebliche Degradation anzeigen. Das Versagen tritt dann relativ plötzlich erst bei sehr weit fortgeschrittener Alterung ein. Um ein etwas konservativeres Kriterium zu finden, das noch Reserven für Vibrationen und/oder thermisches Spiel lässt, wurde ein Versuch zur Messung von Leckage während einer schnellen, partiellen Entlastung des O-Rings (von ca. 25 % auf ca. 23 % Verpressung in unter einer Sekunde) weiterentwickelt und durchgeführt. Der gemessene EPDM-O-Ring wurde dabei schon nach ca. 100 Tagen Alterung bei 150 °C undicht, während er unter rein statischen Bedingungen in diesem Zustand noch dicht blieb. Bis 70 Tage Alterung bei 150 °C blieb er jedoch auch während der partiellen Entlastung dicht. Da nicht genau bekannt ist, zu welchem Zeitpunkt zwischen 70 und 100 Tagen das Versagen erstmals aufgetreten wäre, wurde konservativ der Alterungszustand nach 70 Tagen bei 150 °C als Versagenszeitpunkt angenommen und daher als Kriterium gewählt. Dieses Kriterium gilt allerdings nur für eine Einsatztemperatur von ca. 20 °C. Vor allem bei niedrigeren Temperaturen ist aufgrund der abnehmenden Dichtkraft und Rückstellfähigkeit davon auszugehen, dass das Versagen schon eher auftreten würde. Aus Zeitgründen konnte nur ein Versuch an einem EPDM-O-Ring durchgeführt werden. Es wäre nötig, den Versagenszeitpunkt für EPDM noch genauer einzugrenzen und durch weitere Messungen zu bestätigen. Ebenso müsste der Versagenszeitpunkt für die anderen Materialien ermittelt werden. Bei HNBR gibt es jedoch einen starken Einfluss von DLO-Effekten, so dass bei 100 °C gealtert werden müsste, um sicherzugehen, dass der O-Ring homogen gealtert ist. Dies würde relativ lange dauern, genauso wie beim oxidationsbeständigen FKM, so dass hier die experimentellen Kapazitäten in Form von Flanschen, die für die Entlastungsmessung geeignet sind, ausgebaut werden müssten.

Der angenommene Versagenszeitpunkt von EPDM nach 70 Tagen bei 150 °C kann mit anderen gemessenen Eigenschaften korreliert werden und entspricht beispielsweise einem DVR von 83 % und einem Härteanstieg um 10 Shore D. Aufgrund des additiven Einflusses von Kettenspaltungen und Vernetzungen auf den DVR ist dieser besonders empfindlich für Alterungserscheinungen und korreliert außerdem mit den Dichtungseigenschaften. Aus diesem Grund ist der DVR besonders für Lebensdauerprognosen geeignet. Da die DVR-Messung eine Ungenauigkeit von bis zu ± 3 % aufweist, wird konservativ ein Lebensdauerkriterium von 80 % DVR angenommen. Kriterien in dieser Größenordnung finden sich auch in der Literatur. Dieser Wert wird von EPDM-O-Ringen bei 150 °C nach ca. 65 Tagen und bei 125 °C nach ca. 190 Tagen erreicht. Mithilfe der ZTV können bei höheren Temperaturen gemessene DVR-Daten auf niedrigere Temperaturen übertragen werden. Dies ergibt für die EPDM-O-Ringe Lebensdauern von jeweils ca. 3,6 Jahren für 100 °C, 14,6 Jahre für 75 °C und 48,6 Jahre für 60 °C, allerdings können diese Werte einen kumulierten Fehler von bis zu ± 20 % aufweisen. Für die Interpolation oder Extrapolation auf weitere Temperaturen können die

Verschiebefaktoren aus der ZTV in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen werden. Wenn die Punkte auf einer Geraden liegen, können mithilfe der Geradengleichung die Verschiebefaktoren für beliebige Temperaturen berechnet werden, allerdings nur, solange die Annahmen des Arrhenius-Ansatzes erfüllt sind. Beispielsweise muss die Aktivierungsenergie (die aus der Geradensteigung berechnet werden kann) im extrapolierten Bereich konstant sein, was oftmals nicht bekannt ist. Daher kann eine Arrhenius-Extrapolation mit unbekannt hohen Fehlern verbunden sein. Beispielhaft wurden trotzdem die Verschiebefaktoren und entsprechenden Lebensdauern für Temperaturen von 40 °C und 23 °C bestimmt.

Für HNBR und FKM wurden die Lebensdauern ebenfalls bestimmt. Da für diese Materialien noch keine Informationen zum Versagenszeitpunkt unter partieller Entlastung vorliegen, wurde für HNBR zunächst dasselbe Kriterium wie für EPDM angenommen (80 % DVR). FKM hatte jedoch im Versuchszeitraum von zwei Jahren nur einen maximalen DVR von 65 % erreicht, so dass die Lebensdauer nur für diesen Wert berechnet werden konnte. In Tabelle 6.1 (aus Kapitel 5.3.2) sind die ermittelten Lebensdauern noch einmal zusammengefasst. Der Fehler der ermittelten Lebensdauern kann dabei bei abgelesenen Werten bis zu ± 10 % betragen und bei aus ZTV ermittelten Werten bis zu ± 20 %. Der Fehler der aus Arrhenius-Extrapolationen ermittelten Lebensdauern ist nicht quantifizierbar, da nicht bekannt ist, ob die Aktivierungsenergie bei niedrigeren Temperaturen konstant bleibt. Außerdem wird der mögliche Fehler umso größer, je größer der extrapolierte Temperaturbereich ist.

Tabelle 6.1 Berechnete oder abgelesene Lebensdauern der jeweiligen Materialien für das jeweilige Kriterium bei verschiedenen Temperaturen in Jahren. Mit Stern (*) gekennzeichnete Werte wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung und den entsprechenden Verschiebefaktoren ermittelt, und mit Kreuz (+) gekennzeichnete aus der Arrhenius-Extrapolation der Verschiebefaktoren.

Temp. (°C)	80 % DVR		65 % DVR
	HNBR	EPDM	FKM
23	33,5 ⁺	1600 ⁺	735 ⁺
40	11,2 ⁺	296 ⁺	250 ⁺
60	3,6 [*]	48,6 [*]	81 ⁺
75	1,7 [*]	14,6 [*]	40 [*]
100	0,5	3,6 [*]	11,4 [*]
125	0,27	0,5	4,4 [*]
150	0,25	0,2	2

Insgesamt sind bei beschleunigten Alterungsversuchen und Lebensdauervorhersagen viele Dinge zu beachten, die andernfalls deren Aussagekraft erheblich beeinträchtigen können. So ist es beispielsweise nötig, Untersuchungen am konkreten Bauteil und nicht nur an Normprobekörpern durchzuführen. Für ein umfassendes Verständnis der ablaufenden Degradationsmechanismen und deren Auswirkungen auf Material- und Bauteileigenschaften ist es nötig, diese mithilfe verschiedener Methoden zu untersuchen. Wie in dieser Arbeit gezeigt wurde, können dichtungsrelevante Eigenschaften (wie DSR und DVR) deutlich stärker degradieren, als dies klassische Polymeranalysemethoden zeigen. Zudem ist mit dem Erreichen eines DVR von 100 % oder dem Absinken der Dichtkraft auf 0 % ein klares (spätestes) Ende der Lebensdauer gegeben. Auch wenn Dichtungen in statischen Anwendungen in diesem Zustand noch dicht bleiben können, sollte eine Auslegung der Betriebsdauer nicht darauf beruhen, sondern noch Sicherheitsreserven einrechnen. Weiterhin stellen DLO-Effekte ein großes Problem dar, da sie oft nicht nachgewiesen werden, jedoch

zu verminderten Alterungserscheinungen und bei Extrapolation zu höheren berechneten Lebensdauern führen. Für eine Abschätzung der Lebensdauer sollten Daten bei mindestens vier Temperaturen ermittelt werden und mittels ZTV überlagert werden. Beim DVR, der bevorzugten Methode für die Basis von Lebensdauervorhersagen von Dichtungen, war dies gut möglich. Dies ist allerdings nicht bei allen Eigenschaften der Fall. Die Verschiebefaktoren können in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen werden. Es wurde gezeigt, dass die ermittelten Datenpunkte im Arrhenius-Diagramm sehr gut auf einer Geraden liegen können. Wenn größere Abweichungen vorliegen, sollten die Messungen und Daten noch einmal überprüft werden (ggf. auch mit Daten von einer weiteren Temperatur, wie in diesem Fall für EPDM nötig war). Liegen die Punkte gut auf einer Geraden, kann in diesem Temperaturbereich die Arrhenius-Gleichung zur Interpolation genutzt werden, um die Verschiebefaktoren von Temperaturen zu ermitteln, bei denen nicht gemessen wurde. Wie mehrfach in der Literatur gezeigt, kann sich die Aktivierungsenergie (und damit der Geradenanstieg) über der Temperatur ändern, so dass nicht gesichert ist, dass die Arrhenius-Gleichung auch bei niedrigeren (extrapolierten) Temperaturen ihre Gültigkeit behält. Sauerstoffverbrauchsmessungen, die eine sehr hohe Empfindlichkeit haben, können genutzt werden, um die Konstanz der Aktivierungsenergie auch bei niedrigeren Temperaturen nachzuweisen. Auch dann kann die Extrapolation mit Fehlern verbunden sein, die umso größer werden, je größer der extrapolierte Temperaturbereich ist, weshalb eine möglichst kleine Extrapolationsspanne angestrebt werden sollte. Aufgrund der vielfältigen Fehlerquellen sollten Lebensdauervorhersagen sorgfältig geprüft und die entsprechende mögliche Fehlerspanne mit einbezogen werden.

Literaturverzeichnis

- [1] M. Celina, K.T. Gillen, R.A. Assink, *Accelerated aging and lifetime prediction: Review of non-Arrhenius behaviour due to two competing processes*, Polym. Degrad. Stab. 2005 90(3) p.395
- [2] K.T. Gillen, R.L. Clough, *Quantitative Confirmation of Diffusion-Limited Oxidation Theories*, Abstr. Pap. Am. Chem. Soc. 1990 200 p.382
- [3] K.T. Gillen, R.L. Clough, *Rigorous experimental confirmation of a theoretical model for diffusion-limited oxidation*, Polymer 1992 33(20) p.4358
- [4] J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, *Quantitative model for the time development of diffusion-limited oxidation profiles*, Polymer 1997 38(8) p.1929
- [5] *ISO 11346:2004 - Rubber, vulcanized or thermoplastic — Estimation of life-time and maximum temperature of use*
- [6] E.V. Bystritskaya, A.L. Pomerantsev, O.Y. Rodionova, *Evolutionary design of experiment for accelerated aging tests*, Polym. Test. 2000 19(2) p.221
- [7] S. Momon, J. Garcia, H. Issard, *Leak tightness of O-rings for transport of radioactive material*, Packaging, Transport, Storage & Security of Radioactive Material 2013 24(1) p.3
- [8] E. Skidmore, W. Daugherty, E. Hoffman, K. Dunn, S. Bellamy, *Aging behavior of Viton O-ring seals in the 9975 shipping package*, Waste Management Symposia 2012, Phoenix, AZ, USA.
- [9] E. Skidmore, *Review of Aging data on EPDM O-rings in the H1616 Shipping Package*, 2012, Savannah River National Laboratory, Aiken, SC, USA.
- [10] E. Skidmore, *Performance Evaluation of O-Ring seals in the SAFKEG 3940A Package in Kams (U)*, 2003, Savannah River National Laboratory, Aiken, SC, USA.
- [11] *DIN ISO 1629:2013 - Kautschuk und Latices - Nomenklatur*
- [12] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuktechnologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*, Carl Hanser Verlag GmbH & Company KG, 2013.
- [13] W. Hofmann, H. Gupta, *Handbuch der Kautschuktechnologie*, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2001.

- [14] W. Baumann, M. Ismeier, *Kautschuk und Gummi: Daten und Fakten zum Umweltschutz*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [15] B. Alcock, J.K. Jørgensen, *The mechanical properties of a model hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) following simulated sweet oil exposure at elevated temperature and pressure*, Polym. Test. 2015 46 p.50
- [16] K. Jousten, W. Jitschin, R. Lachenmann, A. Jünemann, U. Friedrichsen, E. Lippelt, B. Kossek, H. Grave, K. Galda, K.H. Bernhardt, *Wutz Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis*, Vieweg+Teubner Verlag, 2013.
- [17] R.K. Flitney, *Seals and Sealing Handbook*, Elsevier Science, 2014.
- [18] J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, 1980.
- [19] K.R. Rajagopal, A.S. Wineman, *A note on viscoelastic materials that can age*, International Journal of Non-Linear Mechanics 2004 39(10) p.1547
- [20] S.G. Burnay, J.W. Hitchon, *Prediction of service lifetimes of elastomeric seals during radiation ageing*, J. Nucl. Mater. 1985 131(2–3) p.197
- [21] G. Martin, C. Barrès, P. Cassagnau, P. Sonntag, N. Garois, *Viscoelasticity of randomly crosslinked EPDM networks*, Polymer 2008 49(7) p.1892
- [22] R.D. Andrews, A.V. Tobolsky, E.E. Hanson, *The Theory of Permanent Set at Elevated Temperatures in Natural and Synthetic Rubber Vulcanizates*, J. Appl. Phys. 1946 17(5) p.352
- [23] A. Kömmling, M. Jaunich, D. Wolff, *Revealing effects of chain scission during ageing of EPDM rubber using relaxation and recovery experiment*, Polym. Test. 2016 56 p.261
- [24] G.W. Ehrenstein, S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*, Hanser, 2007.
- [25] K. Naskar, D. Kokot, J.W.M. Noordermeer, *Influence of various stabilizers on ageing of dicumyl peroxide-cured polypropylene/ethylene-propylene-diene thermoplastic vulcanizates*, Polym. Degrad. Stab. 2004 85(2) p.831
- [26] K.T. Gillen, R. Bernstein, M.H. Wilson, *Predicting and confirming the lifetime of o-rings*, Polym. Degrad. Stab. 2005 87(2) p.257
- [27] C. Sheng, Z. Hu, H. Martin, Y. Duan, J. Zhang, *Effect of a small amount of sulfur on the physical and mechanical properties of peroxide-cured fully saturated HNBR compounds*, J. Appl. Polym. Sci. 2015 132(10) p.41612(1)

- [28] K.F. El-Nemr, *Effect of different curing systems on the mechanical and physico-chemical properties of acrylonitrile butadiene rubber vulcanizates*, *Materials & Design* 2011 32(6) p.3361
- [29] P. Thavamani, D. Khastgir, A.K. Bhowmick, *Microscopic studies on the mechanisms of wear of NR, SBR and HNBR vulcanizates under different conditions*, *J Mater Sci* 1993 28(23) p.6318
- [30] P. Rybiński, G. Janowska, *Effect of the spatial network structure and cross-link density of diene rubbers on their thermal stability and fire hazard*, *J Therm Anal Calorim* 2014 117(1) p.377
- [31] A.S. Deuri, A.K. Bhowmick, *Aging of EPDM rubber*, *Journal of Applied Polymer Science* 1987 34(6) p.2205
- [32] E. Linde, T.O.J. Blomfeldt, M.S. Hedenqvist, U.W. Gedde, *Long-term performance of a DEHP-containing carbon-black-filled NBR membrane*, *Polymer Testing* 2014 34 p.25
- [33] M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, S. Karlsson, *Migration and emission of plasticizer and its degradation products during thermal aging of nitrile rubber*, *Int. J. Polym. Anal. Charact.* 2003 8(4) p.279
- [34] A. Choudhury, A.K. Bhowmick, C. Ong, *Effect of different nanoparticles on thermal, mechanical and dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile butadiene rubber nanocomposites*, *Journal of Applied Polymer Science* 2010 116(3) p.1428
- [35] A. Choudhury, A.K. Bhowmick, C. Ong, M. Soddemann, *Effect of Various Nanofillers on Thermal Stability and Degradation Kinetics of Polymer Nanocomposites*, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2010 10(8) p.5056
- [36] A. Choudhury, A.K. Bhowmick, M. Soddemann, *Effect of organo-modified clay on accelerated aging resistance of hydrogenated nitrile rubber nanocomposites and their life time prediction*, *Polym. Degrad. Stab.* 2010 95(12) p.2555
- [37] R. Chaudhry, I. Hussein, M. Amin, B. Abu Sharkh, *Influence of molecular parameters and processing conditions on degradation of hydrogenated nitrile butadiene rubbers*, *J. Appl. Polym. Sci.* 2005 97(4) p.1432
- [38] R.J. Pazur, J. G. Cormier, K. Korhan-Taymaz, *The Effect of Acrylonitrile Content on the thermo-oxidative Aging of Nitrile Rubber*, *Rubber Chem. Technol.* 2014 87(1) p.53
- [39] J. Zhao, R. Yang, R. Iervolino, S. Barbera, *Investigation of crosslinking in the thermo-oxidative aging of nitrile-butadiene rubber*, *J. Appl. Polym. Sci.* 2015 132(3) p.41319

- [40] X. Liu, J. Zhao, Y. Liu, R. Yang, *Volatile components changes during thermal aging of nitrile rubber by flash evaporation of Py-GC/MS*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 2015 113 p.193
- [41] H. Bender, E. Campomizzi, *Improving the heat resistance of hydrogenated nitrile rubber compounds*, KGK 2001 54 p.14
- [42] S. Bhattacharjee, A.K. Bhowmick, B.N. Avasthi, *Degradation of hydrogenated nitrile rubber*, Polym. Degrad. Stab. 1991 31(1) p.71
- [43] M. Celina, D.K. Ottesen, K.T. Gillen, R.L. Clough, *FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation*, Polym. Degrad. Stab. 1997 58(1–2) p.15
- [44] C. Gamlin, N. Dutta, N. Roy-Choudhury, D. Kehoe, J. Matison, *Influence of ethylene–propylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers*, Thermochim. Acta 2001 367–368 p.185
- [45] L.R. Rudnick, *Lubricant Additives: Chemistry and Applications, Second Edition*, CRC Press, 2009.
- [46] E.A. Snijders, A. Boersma, B. van Baarle, J. Noordermeer, *Effect of third monomer type and content on the UV stability of EPDM*, Polym. Degrad. Stab. 2005 89(2) p.200
- [47] K.C. Baranwal, G.A. Lindsay, *Diene Termonomer Type and EPDM Properties*, Rubber Chem. Technol. 1972 45(5) p.1334
- [48] K. Arakawa, *Oxygen consumption and gas evolution by radiation-induced oxidation in ethylene–propylene–diene terpolymers*, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 1987 25(6) p.1713
- [49] V.R. Landi, E.K. Easterbrook, *Scission and crosslinking during oxidation of peroxide cured EPDM*, Polymer Engineering & Science 1978 18(15) p.1135
- [50] P. Lucas, M. Baba, J. Lacoste, J.L. Gardette, *Crosslinking of dienic elastomers resulting from ageing: X-ray diffraction and refractometry measurements*, Polym. Degrad. Stab. 2002 76(3) p.449
- [51] F. Delor, G. Teissedre, M. Baba, J. Lacoste, *Ageing of EPDM—2. Role of hydroperoxides in photo- and thermo-oxidation*, Polym. Degrad. Stab. 1998 60(2–3) p.321
- [52] J. Buddrus, *Grundlagen der Organischen Chemie*, de Gruyter, 2003.

- [53] A.V. Tobolsky, N.H. Frick, P.M. Norling, H. Yu, *On Mechanism of Autoxidation of three vinyl Polymers - Polypropylene, Ethylene-Propylene Rubber and Poly (Ethyl Acrylate)* J. Am. Chem. Soc. 1964 86(19) p.3925
- [54] I. Banik, A.K. Bhowmick, S.V. Raghavan, A.B. Majali, V.K. Tikku, *Thermal degradation studies of electron beam cured terpolymeric fluorocarbon rubber*, Polym. Degrad. Stab. 1999 63(3) p.413
- [55] E. Schutte, T.J.R. Weakley, D.R. Tyler, *Radical Cage Effects in the Photochemical Degradation of Polymers: Effect of Radical Size and Mass on the Cage Recombination Efficiency of Radical Cage Pairs [...]*, J. Am. Chem. Soc. 2003 125(34) p.10319
- [56] V. Placek, T. Kohout, V. Hnat, B. Bartonicek, *Assessment of the EPDM seal lifetime in nuclear power plants*, Polym. Test. 2009 28(2) p.209
- [57] R.P. Brown, *Practical Guide to the Assessment of the Useful Life of Rubbers*, Rapra Technology Limited, 2001.
- [58] S. Arrhenius, *Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren*, Z. Phys. Chem. 1889 4 p.226
- [59] A. Kömmling, M. Jaunich, D. Wolff, *Lifetime prediction of elastomeric O-ring seals – Comparison of different test methods and determination of end-of-lifetime criterion*, Rubber Chem. Technol. 2017 submitted
- [60] K.T. Gillen, R. Bernstein, D.K. Derzon, *Evidence of non-Arrhenius behaviour from laboratory aging and 24-year field aging of polychloroprene rubber materials*, Polym. Degrad. Stab. 2005 87(1) p.57
- [61] M.L. Williams, R.F. Landel, J.D. Ferry, *The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids*, J. Am. Chem. Soc. 1955 77(14) p.3701
- [62] M. Le Huy, G. Evrard, *Methodologies for lifetime predictions of rubber using Arrhenius and WLF models*, Angew. Makromol. Chem. 1998 261-262(1) p.135
- [63] K. Gillen, J. Wise, M. Celina, R. Clough, *Evidence that Arrhenius high-temperature aging behavior for an EPDM o-ring does not extrapolate to lower temperatures*, 1997, Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States).
- [64] J. Verdu, *Oxydative Ageing of Polymers*, Wiley, 2012.

- [65] K.T. Gillen, R.L. Clough, *Polymer Aging Insights available from Modulus Profiling Data*, Polym. Eng. Sci. 1989 29(1) p.29
- [66] *DIN EN ISO 868:2003 - Kunststoffe und Hartgummi - Bestimmung der Eindruckhärte mit einem Durometer (Shore-Härte)*
- [67] *IEC/IEEE International Standard - Nuclear power plants - Instrumentation and control important to safety - Electrical equipment condition monitoring methods - Part 2: Indenter modulus*, IEC/IEEE 62582-2:2011 Edition 1.0 2011-08 2011 p.1
- [68] P. Pourmand, E. Linde, M.S. Hedenqvist, I. Furó, S.V. Dvinskikh, U.W. Gedde, *Profiling of thermally aged EPDM seals using portable NMR, indenter measurements and IR spectroscopy facilitating separation of different deterioration mechanisms*, Polym. Test. 2016 53 p.77
- [69] *DIN 53504:2009 - Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch*
- [70] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, *Thermal Analysis of Plastics*, Hanser Verlag, München, 2004.
- [71] J.D. Menczel, R.B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2014.
- [72] J.D. Menczel, e. Prime, R.B., *Thermal Analysis of Polymers*, Wiley, New Jersey, 2009.
- [73] W. Grellmann, S. Seidler, *Kunststoffprüfung*, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 2005.
- [74] A. Seidel, *Characterization and Analysis of Polymers*, Wiley, 2008.
- [75] K. Reincke, B. Langer, S. Döhler, U. Heuert, W. Grellmann, *Alterung und Beständigkeitsuntersuchungen von Elastomerwerkstoffen*, KGK - Kautschuk Gummi Kunstst. 2014 67(10) p.60
- [76] A. Guthausen, G. Zimmer, P. Blümmler, B. Blümich, *Analysis of Polymer Materials by Surface NMR via the MOUSE*, Journal of Magnetic Resonance 1998 130(1) p.1
- [77] S. Meiboom, D. Gill, *Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times*, Rev. Sci. Instrum. 1958 29(8) p.688
- [78] *DIN ISO 3384:2008 - Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Spannungsrelaxation unter Druck - Teil 1: Prüfung bei konstanter Temperatur*

- [79] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, 1979.
- [80] N. Hao, M. Boehning, A. Schoenhals, *CO₂ gas transport properties of nanocomposites based on polyhedral oligomeric phenethyl-silsesquioxanes and poly (bisphenol A carbonate)*, *Macromolecules* 2010 43(22) p.9417
- [81] *DIN ISO 815-1:2010 - Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Druckverformungsrestes - Teil 1: Bei Umgebungstemperaturen oder erhöhten Temperaturen*
- [82] L.A. Domeier, *Experimental Evaluations of O-Ring Thickness Variability and Long-Term Compression Set and Compression Set Recovery*, 2001, SAND2000-8259, Sandia National Laboratory, Livermore, CA, USA.
- [83] T. Grelle, D. Wolff, M. Jaunich, *Temperature-dependent leak tightness of elastomer seals after partial and rapid release of compression*, *Polym. Test.* 2015 48 p.44
- [84] J.-F. Chailan, G. Boiteux, J. Chauchard, B. Pinel, G. Seytre, *Viscoelastic and dielectric study of thermally aged ethylene—propylene diene monomer (EPDM) compounds*, *Polym. Degrad. Stab.* 1995 47(3) p.397
- [85] K.T. Gillen, M. Celina, R.L. Clough, *Density measurements as a condition monitoring approach for following the aging of nuclear power plant cable materials*, *Radiat. Phys. Chem.* 1999 56(4) p.429
- [86] J.M. Degrange, M. Thomine, P. Kapsa, J.M. Pelletier, L. Chazeau, G. Vigier, G. Dudragne, L. Guerbé, *Influence of viscoelasticity on the tribological behaviour of carbon black filled nitrile rubber (NBR) for lip seal application*, *Wear* 2005 259(1–6) p.684
- [87] G. Janowska, P. Rybiński, *Influence of carbon black on thermal properties and flammability of cross-linked elastomers*, *J Therm Anal Calorim* 2008 91(3) p.697
- [88] A. Choudhury, A.K. Bhowmick, C. Ong, M. Soddemann, *Influence of molecular parameters on thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of hydrogenated nitrile rubber and its nanocomposites*, *Polymer Engineering & Science* 2010 50(7) p.1389
- [89] G. Severe, J.L. White, *Physical properties and blend miscibility of hydrogenated acrylonitrile-butadiene rubber*, *Journal of Applied Polymer Science* 2000 78(8) p.1521
- [90] N. Suzuki, M. Ito, S. Ono, *Effects of rubber/filler interactions on the structural development and mechanical properties of NBR/silica composites*, *Journal of Applied Polymer Science* 2005 95(1) p.74

- [91] W.W. Parkinson, O. Sisman, *The use of plastics and elastomers in nuclear radiation*, Nucl. Eng. Des. 1971 17(2) p.247
- [92] S. Chen, H. Yu, W. Ren, Y. Zhang, *Thermal degradation behavior of hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR)/clay nanocomposite and HNBR/clay/carbon nanotubes nanocomposites*, Thermochim. Acta 2009 491(1–2) p.103
- [93] R.A. Assink, K.T. Gillen, B. Sanderson, *Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymer by 1 H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples*, Polymer 2002 43(4) p.1349
- [94] F. Delor, N. Barrois-Oudin, X. Duteurtre, C. Cardinet, J. Lemaire, J. Lacoste, *Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy*, Polym. Degrad. Stab. 1998 62(2) p.395
- [95] F. Delor-Jestin, J. Lacoste, N. Barrois-Oudin, C. Cardinet, J. Lemaire, *Photo-, thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents*, Polym. Degrad. Stab. 2000 67(3) p.469
- [96] C. Nah, S.G. Kim, G.S. Shibulal, Y.H. Yoo, B. Mensah, B.-H. Jeong, B.K. Hong, J.-H. Ahn, *Effects of curing systems on the mechanical and chemical ageing resistance properties of gasket compounds based on ethylene-propylene-diene-termonomer rubber in a simulated fuel cell environment*, Int. J. Hydrogen Energy 2015 40(33) p.10627
- [97] R.A. Orza, P.C.M.M. Magusin, V.M. Litvinov, M. van Duin, M.A.J. Michels, *Solid-State 1H NMR Study on Chemical Cross-Links, Chain Entanglements, and Network Heterogeneity in Peroxide-Cured EPDM Rubbers*, Macromolecules 2007 40(25) p.8999
- [98] T. Saleesung, D. Reichert, K. Saalwächter, C. Sirisinha, *Correlation of crosslink densities using solid state NMR and conventional techniques in peroxide-crosslinked EPDM rubber*, Polymer 2015 56 p.309
- [99] A. Kömmling, M. Jaunich, D. Wolff, *Effects of heterogeneous aging in compressed HNBR and EPDM O-ring seals*, Polym. Degrad. Stab. 2016 126 p.39
- [100] M. Celina, K.T. Gillen, *Oxygen Permeability Measurements on Elastomers at Temperatures up to 225 °C*, Macromolecules 2005 38(7) p.2754
- [101] M. Salame, S. Steingiser, *Barrier polymers*, Polymer-Plastics Technology and Engineering 1977 8(2) p.155
- [102] W. Kuhn, P. Barth, P. Denner, R. Müller, *Characterization of elastomeric materials by NMR-microscopy*, Solid State Nucl. Magn. Reson. 1996 6(4) p.295

- [103] H.P. Weise, H. Kowalewsky, R. Wenz, *Behaviour of elastomeric seals at low temperature*, Vacuum 1992 43(5) p.555
- [104] K. Numata, H. Kurokawa, S. Kawaguchi, S. Sekine, Y. Nakazawa, A. Asano, *Evaluation of sealability for aged rubber seals by spin–spin relaxation time*, Polym. Test. 2016 49 p.147
- [105] A. Mostafa, A. Abouel-Kasem, M.R. Bayoumi, M.G. El-Sebaie, *Effect of carbon black loading on the swelling and compression set behavior of SBR and NBR rubber compounds*, Materials & Design 2009 30(5) p.1561
- [106] A. Gent, *Relaxation processes in vulcanized rubber. II. Secondary relaxation due to network breakdown*, J. Appl. Polym. Sci. 1962 6(22) p.442
- [107] J.-H. Lee, J.-W. Bae, J.-S. Kim, T.-J. Hwang, Y.-S. Choi, K.-S. Baek, N.-J. Jo, *Effect of Cure System on the Life-time of Hydrogenated NBR O-ring using Intermittent Compression Stress Relaxation (CSR)*, Elastomers and Composites 2011 46(2) p.144
- [108] Y.-D. Seo, H.-S. Lee, Y.-S. Kim, C. Song, *A study on the aging degradation of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) under LOCA condition*, Nuclear Engineering and Technology 2011 43(3) p.279
- [109] R. Bernstein, K.T. Gillen, *Fluorosilicone and silicone o-ring aging study*, 2007, Sandia Report SAND2007-6781, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA.
- [110] M. Celina, K.T. Gillen, J. Wise, R.L. Clough, *Anomalous aging phenomena in a crosslinked polyolefin cable insulation*, Radiat. Phys. Chem. 1996 48(5) p.613
- [111] J. Wise, K.T. Gillen, R.L. Clough, *An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers*, Polym. Degrad. Stab. 1995 49(3) p.403
- [112] M. Jaunich, W. Stark, D. Wolff, *Comparison of low temperature properties of different elastomer materials investigated by a new method for compression set measurement*, Polym. Test. 2012 31(8) p.987

Publikationen im Rahmen dieser Arbeit

A. Kömmling, M. Jaunich, D. Wolff

Effects of heterogeneous aging in compressed HNBR and EPDM O-ring seals
Polymer Degradation and Stability 2016 126 p. 39-46.

A. Kömmling, M. Jaunich, D. Wolff

Ageing of HNBR, EPDM and FKM O-rings
KGK 2016 69(4) p. 36-42.

A. Kömmling, M. Jaunich, D. Wolff

Revealing effects of chain scission during ageing of EPDM rubber using relaxation and recovery experiment
Polymer Testing 2016 56 p. 261-268.

A. Kömmling, M. Jaunich, P. Pourmand, D. Wolff, U. Gedde

Influence of Ageing on Sealability of Elastomeric O-rings
Macromolecular Symposia, Manuskript eingereicht 2016

A. Kömmling, M. Jaunich, D. Wolff

Lifetime prediction of elastomeric O-ring seals – Comparison of different test methods and determination of end-of-lifetime criterion
Rubber Chemistry and Technology, Manuskript eingereicht 2017

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

ACN	Acrylnitril
ATR-IR	Infrarotspektroskopie im Reflektionsmodus
C	Kohlenstoff
DVR	Druckverformungsrest
E _A	Aktivierungsenergie
ENB	Ethylidennorbornen
EPDM	Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk
F	Fluor
FKM	Fluorkautschuk
Gl.	Gleichung
H	Wasserstoff
HNBR	hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
IR	Infrarot
KTH	Königlich-Technische Hochschule
N/N ₂	Stickstoff
NMR	Kernspinresonanzmessung
RRE	Relaxations-Rückstellungs-Experiment
S	Schwefel
T _g	Glasübergangstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
VDB	verbleibende Doppelbindungen
ZTV	Zeit-Temperatur-Verschiebung

Formelzeichen

0 (Index)	Ausgangszustand
a_T	Verschiebefaktor
C	Konstante
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
E_A	Aktivierungsenergie
ε_B	Bruchdehnung
phr	Maßeinheit in Bezug auf 100 Massenteile Kautschuk
ρ	Dichte
R	universelle Gaskonstante, $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$
T/Temp.	Temperatur
T_2	transversale / Spin-Spin-Relaxationszeit
$\tan \delta$	Tangens der Phasenverschiebung

Einheiten

a	Jahr(e)
$^{\circ}\text{C}$	Grad Celsius
cm	Zentimeter
d	Tag(e)
F	Kraft
F_0	Referenzkraft
g	Gramm
Gew.-%	Gewichtsprozent
(M)Hz	(Mega)Hertz
K	Kelvin
m	Meter
M	molare Masse
min	Minute
mm	Millimeter
Mpa	Megapascal, $1 \text{ Mpa} \triangleq 1 \text{ N/mm}^2$
ms	Millisekunden
N	Newton
nm	Nanometer
s	Sekunden
T	Tesla

Abbildungsverzeichnis

Bild 2.1 vereinfachte chemische Struktur von hydriertem Acrylnitril-Butadien-Kautschuk	5
Bild 2.2 chemische Struktur der Monomereinheiten von Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk mit Ethylenornbornen als Termonomer	6
Bild 2.3 beispielhafte Struktur für FKM-Kautschuk	6
Bild 2.4 mechanisches Ersatzmodell eines Voigt-Kelvin-Körpers zur Beschreibung des viskoelastischen Verhaltens eines vernetzen Elastomers	8
Bild 2.5 Spannungsrelaxation: Bei konstanter Deformation ε sinkt die zugehörige Spannung σ über der Zeit t	9
Bild 2.6 zeitabhängige Rückstellung der Deformation $\varepsilon(t)$ nach konstanter Deformation ε_0 bei Wegnahme der Spannung $\sigma(t)$ zum Zeitpunkt t'	10
Bild 3.1 Auto-Oxidationsmechanismus von Polymeren nach Bolland. Wiedergegeben aus [25] mit Erlaubnis von Elsevier © 2004	12
Bild 3.2 Initiationsreaktion an einem Butadien-Segment [38]. Wiedergegeben mit Erlaubnis von <i>Rubber Chemistry and Technology</i> . © 2014, Rubber Division, American Chemical Society, Inc.	14
Bild 3.3 mögliche Fortpflanzungsreaktionen in (H)NBR [38]. Wiedergegeben mit Erlaubnis von <i>Rubber Chemistry and Technology</i> . © 2014, Rubber Division, American Chemical Society, Inc.	14
Bild 3.4 Vernetzungsreaktionen von (H)NBR [38]. Wiedergegeben mit Erlaubnis von <i>Rubber Chemistry and Technology</i> . Copyright © 2015, Rubber Division, American Chemical Society, Inc.	15
Bild 3.5 Radikalbildung (n) und Vernetzungsreaktion (o) über die Nitrilgruppe. Wiedergegeben aus [42] mit Erlaubnis von Elsevier © 1991	15
Bild 3.6 interne Zyklisierungsreaktion der Nitrilgruppe [38]. Wiedergegeben mit Erlaubnis von <i>Rubber Chemistry and Technology</i> . © 2014, Rubber Division, American Chemical Society, Inc.	15
Bild 3.7 Mögliche Initiationsreaktionen an Ethylidennornbornen. Wiedergegeben aus [51] mit Erlaubnis von Elsevier © 1998	16
Bild 3.8 Kettenspaltungsreaktion in Propylen-Sequenzen [53]. Wiedergegeben mit Erlaubnis vom <i>Journal of the American Chemical Society</i> . © 1964 American Chemical Society.....	17
Bild 3.9 Bestimmung der Lebensdauer t einer Eigenschaft y bei verschiedenen Temperaturen T anhand des Lebensdauerkriteriums y_1	19
Bild 3.10 Auftragen des Logarithmus der Lebensdauern t über der reziproken absoluten Temperatur, Extrapolation zur gesuchten Temperatur T_u	19
Bild 3.11 Ansteigen der Arrhenius-Gerade bei niedrigeren Temperaturen. Wiedergegeben aus [60] mit Erlaubnis von Elsevier © 2005	20
Bild 3.12 Zeit-Temperatur-Verschiebung einer Eigenschaft y über der Zeit t bei verschiedenen Temperaturen T_j	21
Bild 3.13 Speichermodul E' von FKM gemessen mit DMA bei verschiedenen Temperaturen über der Frequenz und Verschiebung der Kurven zur Referenztemperatur -10°C	21
Bild 3.14 Verschiebefaktoren und WLF-Fit.....	22
Bild 4.1 Beispielhafte Finite-Elemente-Simulation der Normalspannungen (in MPa) im Querschnitt einer um 25 % verpressten EPDM-O-Ring-Dichtung mit 10 mm Schnurdurchmesser und 190 mm Innendurchmesser in (a) y -Richtung und (b) x -Richtung in einem rotationssymmetrischen Modell. Positive Werte kennzeichnen Zugspannungen, negative Werte Druckspannungen.	25
Bild 4.2 Lochblechregal mit EPDM-O-Ringen, versehen mit Werkzeugmarken.....	25

Bild 4.3 rundes Flanschpaar für Druckanstiegsmessung/Dichtheitsprüfung mit FKM-O-Ring	26
Bild 4.4 untere Platte mit O-Ring-Hälften, Schrauben und Abstandshaltern.....	26
Bild 4.5 verschraubtes Plattenpaar	26
Bild 4.6 verpresste O-Ring-Hälfte im Plattenpaar	27
Bild 4.7 dünne Gummistreifen, zur Alterung an Gestelle gehängt	28
Bild 4.8 Konstruktion zur Alterung von verpressten dünnen Proben mit Luftzufuhr (vor der Verpressung)	28
Bild 4.9 Zugstäbe in Alterungsvorrichtung	29
Bild 4.10 Proben im Glasgefäß für Alterung in Stickstoff	30
Bild 4.11 Phasenverschiebung δ zwischen Spannung σ und Dehnung ε über der Zeit t	32
Bild 4.12 Zusammensetzung des komplexen Moduls E^* aus Speichermodul E' und Verlustmodul E'' in der komplexen Ebene.....	33
Bild 4.13 temperatur- und frequenzabhängiges Verhalten der DMA-Kennwerte E' , E'' und $\tan \delta$ am Beispiel von FKM	34
Bild 4.14 Frequenzabhängigkeit der Glasübergangstemperatur T_g am Beispiel von FKM.....	34
Bild 4.15 Relaxationskurven von bei 125 °C gealterten EPDM-Proben.....	38
Bild 4.16 auf die Referenzkraft F_0 normierte Relaxationskurven von bei 125 °C gealterten EPDM-Proben	38
Bild 4.17 Rückstellungskurven von bei 125 °C gealterten EPDM-Proben	38
Bild 4.18 schematisches Prinzip des Aufbaus für die Leckageratenmessung	42
Bild 4.19 schematische Darstellung der Vorrichtung zur partiellen Entlastung von (A) 25 % zu (B) 23 % Verpressung [83]	43
Bild 5.1 Härte von HNBR über der Alterungszeit.....	45
Bild 5.2 Dichte von HNBR über der Alterungszeit, normiert auf die Dichte des ungealterten Materials (1,23 g/cm ³)	45
Bild 5.3 T_2 -Relaxationszeit von HNBR, normiert auf den Wert des ungealterten Materials (0,34 ms). 45	45
Bild 5.4 $\tan \delta$ über der Temperatur für ungealtertes und 98 Tage gealtertes HNBR.....	46
Bild 5.5 Differenz der Glasübergangstemperatur des ungealterten Materials (-14 °C), bestimmt aus dem Peak des Verlustfaktors $\tan \delta$, für HNBR über der Alterungszeit.....	46
Bild 5.6 Auf den ungealterten Wert (0,52) normierter Verlustfaktor von HNBR über der Alterungszeit	46
Bild 5.7 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von ungealtertem HNBR und nach Alterung bei 125 °C und 100 °C	47
Bild 5.8 Auf den ungealterten Wert (269 %) normierte Bruchdehnung von HNBR über der Alterungszeit.....	47
Bild 5.9 Änderung ausgewählter Messgrößen über der relativen Vernetzungsdichte mit linearem Fit	48
Bild 5.10 IR-Spektren von ungealtertem und für 98 Tage gealtertem HNBR.....	49
Bild 5.11 Kontaktwinkel ausgewählter HNBR-Proben.....	49
Bild 5.12 Masseverlust von HNBR über der Alterungszeit	50
Bild 5.13 TGA-Kurven von ungealtertem und 1 Jahr gealtertem HNBR	50
Bild 5.14 Druckspannungsrelaxation von HNBR-O-Ring-Segmenten	52
Bild 5.15 Druckverformungsrest (DVR) von HNBR-O-Ringen	52
Bild 5.16 Härte von EPDM über der Alterungszeit	53

Bild 5.17 Dichte von EPDM über der Alterungszeit, normiert auf die Dichte des ungealterten Materials (1,16 g/cm ³).....	53
Bild 5.18 T ₂ -Relaxationszeit von EPDM, normiert auf den Wert des ungealterten Materials (1,5 ms)	53
Bild 5.19 ausgewählte Kurven von tan δ über der Temperatur für EPDM.....	54
Bild 5.20 Differenz der Glasübergangstemperatur des ungealterten Materials (-46 °C), bestimmt aus dem Peak des Verlustfaktors tan δ, für EPDM über der Alterungszeit	54
Bild 5.21 Auf den ungealterten Wert (0,82) normierter Verlustfaktor von EPDM über der Alterungszeit.....	54
Bild 5.22 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von ungealtertem EPDM und nach Alterung bei 125 °C	55
Bild 5.23 Auf den ungealterten Wert (157 %) normierte Bruchdehnung von EPDM über der Alterungszeit.....	55
Bild 5.24 IR-Spektren von ungealtertem und für ca. 100 Tage gealtertem EPDM.....	55
Bild 5.25 Kontaktwinkel ausgewählter EPDM-Proben	55
Bild 5.26 Masseverlust von EPDM über der Alterungszeit.....	56
Bild 5.27 TGA-Kurven von ungealtertem und 1 Jahr gealtertem EPDM	56
Bild 5.28 Druckspannungsrelaxation von EPDM	57
Bild 5.29 Druckverformungsrest (DVR) von EPDM.....	57
Bild 5.30 Auf den ungealterten Wert (91,4 %) normierte Kraft nach 60 min Relaxation von EPDM....	58
Bild 5.31 Auf den ungealterten Wert (1,4 %) normierte verbleibende Deformation nach 60 min Rückstellung	58
Bild 5.32 Verschiedene Größen aufgetragen über der normierten Dichte und gefittet mit jeweils passenden Funktionen (tan δ und Härte: linear; T ₂ : logarithmisch; Tg: exponentiell). Das Bestimmtheitsmaß R ² ist zusätzlich gegeben.....	60
Bild 5.33 Härte von FKM über der Alterungszeit.....	61
Bild 5.34 Spannungs-Dehnungs-Diagramme von ungealtertem und ein Jahr bei 150 °C gealtertem FKM.....	61
Bild 5.35 tan δ über der Temperatur für ungealtertes und bei 150 °C gealtertes HNBR.....	61
Bild 5.36 TGA-Kurven von ungealtertem und ein Jahr bei 150 °C gealtertem FKM.....	61
Bild 5.37 Masseverlust von FKM über der Alterungszeit	61
Bild 5.38 Dichte von FKM über der Alterungszeit, normiert auf die Dichte des ungealterten Materials (2,09 g/cm ³).....	61
Bild 5.39 Druckspannungsrelaxation von FKM.....	62
Bild 5.40 Druckverformungsrest (DVR) von FKM	62
Bild 5.41 DVR nach Alterung bei 150 °C mit und ohne Schmierung für (a) HNBR, (b) EPDM, (c) FKM .	63
Bild 5.42 Härte nach Alterung bei 150 °C unter Luft und unter Stickstoffatmosphäre (N ₂) für (a) HNBR, (b) EPDM.....	63
Bild 5.43 normierte Dichte nach Alterung bei 150 °C unter Luft und unter Stickstoffatmosphäre (N ₂) für (a) HNBR, (b) EPDM	64
Bild 5.44 normierte T ₂ -Relaxationszeit nach Alterung bei 150 °C unter Luft und unter Stickstoffatmosphäre (N ₂) für (a) HNBR, (b) EPDM.....	64
Bild 5.45 Geschnittener Querschnitt eines 101 Tage bei 150 °C (a) unverpresst, (b) verpresst gealterten HNBR-O-Rings. Die Linie, entlang derer Indentermodulprofile an den verpresst gealterten Proben gemessen wurden, ist in weiß eingezeichnet. Vor der Messung wurden die Proben falls nötig poliert.	65

Bild 5.46 Indentermodulprofile von bei (a) 150 °C, (b) 125 °C und (c) 100 °C verpresst gealterten HNBR-O-Ringen. Die relative Position 0 % entspricht der Mitte der Probe.....	66
Bild 5.47 Indentermodulprofile von bei (a) 150 °C und (b) 125 °C verpresst gealterten EPDM-O-Ringen. Die relative Position 0 % entspricht der Mitte der Probe.	67
Bild 5.48 Indentermodulprofile von ungealtertem und 549 Tage (1,5 Jahre) bei 150 °C verpresst gealterten FKM-O-Ringen.....	67
Bild 5.49 Sauerstoffpermeabilität von ungealterten und bei 150 °C gealterten HNBR- und EPDM-Proben	67
Bild 5.50 Schematischer Querschnitt eines verpresst gealterten O-Rings. Entlang der farbigen Linien wurden Indentermodulprofile gemessen.	68
Bild 5.51 Indentermodulprofile in x-Richtung (längs), in y-Richtung (quer) und über der Dichtspur...	69
Bild 5.52 Härte von (a) unverpresst, (b) verpresst gealterten HNBR-O-Ringen.....	70
Bild 5.53 Härte von (a) unverpresst, (b) verpresst gealterten EPDM-O-Ringen	70
Bild 5.54 NMR-Profile von HNBR nach Alterung bei (a) 125 °C und (b) 150 °C.....	71
Bild 5.55 NMR-Profile von EPDM nach Alterung bei 150 °C.....	72
Bild 5.56 normierte Dichte von verpresst und unverpresst gealterten (a) HNBR- und (b) EPDM-O-Ringen.....	73
Bild 5.57 normierte Dichte von verpresst und unverpresst gealterten (a) HNBR- und (b) EPDM-Flachproben.....	73
Bild 5.58 Tg von verpresst und unverpresst gealterten (a) HNBR- und (b) EPDM-Flachproben.....	74
Bild 5.59 Indentermodul der Oberfläche von verpresst und unverpresst gealterten (a) HNBR- und (b) EPDM-O-Ringen.....	74
Bild 5.60 Leckageraten von HNBR-O-Ringen bei (a) 60 °C, (b) 20 °C und (c) -30 °C. Die ungealterten Werte und der dazugehörige Fehlerbereich sind in grün eingezeichnet.....	75
Bild 5.61 Leckageraten über der Temperatur für zwei ungealterte HNBR-Flansche und (a) den Flansch N3-100, (b) den Flansch N3-125 für verschiedene Alterungszeiten	76
Bild 5.62 Leckageraten von EPDM-O-Ringen bei (a) 60 °C, (b) 20 °C und (c) -40 °C. Die ungealterten Werte und der dazugehörige Fehlerbereich sind in grün eingezeichnet.....	77
Bild 5.63 Leckageraten über der Temperatur für einen ungealterten EPDM-Flansch sowie für die Flansche E3-125 und E3-150	78
Bild 5.64 Reste eines EPDM-O-Rings an der Platte nach verpresster Alterung	78
Bild 5.65 Leckageraten von FKM-O-Ringen bei (a) 60 °C, (b) 20 °C und (c) -25 °C. Die ungealterten Werte und der dazugehörige Fehlerbereich sind in grün eingezeichnet.....	79
Bild 5.66 Leckageraten über der Temperatur für einen ungealterten FKM-Flansch und (a) den Flansch F3-125, (b) den Flansch F3-150 für verschiedene Alterungszeiten.....	79
Bild 5.67 Leckageraten über der Temperatur für geschmierte bei 150 °C gealterte EPDM-O-Ringe. Die Reihenfolge der gemessenen Temperaturen ist mit den entsprechenden Zahlen und Pfeilen verdeutlicht.	81
Bild 5.68 Druckverlauf über der Zeit während (a) statischer Druckanstiegsmessung und (b) während partieller Entlastung für einen bei 150 °C gealterten EPDM-O-Ring.....	82
Bild 5.69 Zeit-Temperatur-Verschiebung von Druckspannungsrelaxationsdaten für (a) HNBR, (b) EPDM und (c) FKM.....	85
Bild 5.70 Zeit-Temperatur-Verschiebung von Druckverformungsrestdaten für (a) HNBR, (b) EPDM und (c) FKM. Punkte mit deutlichen DLO-Effekten sind blau eingekreist.	85
Bild 5.71 Arrheniusdiagramme der Verschiebefaktoren a_T aus Bild 5.70 für (a) HNBR, (b) EPDM und (c) FKM.....	86

Bild 5.72 (a) Härte­daten aus Bild 5.1, (b) Zeit-Temperatur-Verschiebung der Härte­daten und (c) Arrhenius-Diagramm der Verschiebefaktoren für HNBR 87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1 Alterungszeiten der Proben.....	27
Tabelle 4.2 gemessene Temperaturprofile (°C) für Leckageratenmessungen an ausgewählten Dichtungen bei mehreren tiefen Temperaturen.....	42
Tabelle 5.1 Volumenanteil des Polymers im gequollenen Zustand (Maß für die Vernetzungsdichte) für HNBR für verschiedene Alterungszustände	47
Tabelle 5.2 Rest nach erster Abbaustufe von ungealtertem und für ein Jahr bei 150 °C gealtertem HNBR	51
Tabelle 5.3 Volumenanteil des Polymers im gequollenen Zustand (Maß für die Vernetzungsdichte) für EPDM für verschiedene Alterungszustände.....	59
Tabelle 5.4. Gemessene Temperaturprofile (°C) für Leckageratenmessungen an geschmierten EPDM-Dichtungen. Bei tiefen Temperaturen undicht gewordenen Dichtungen wurden anschließend noch einmal bei 20 °C gemessen.....	80
Tabelle 5.5 Änderungen der Eigenschaften von EPDM am Ende der Lebensdauer nach 70 Tagen bei 150 °C	83
Tabelle 5.6 Verschiebefaktoren von HNBR für unterschiedliche Methoden	87
Tabelle 5.7 Verschiebefaktoren von EPDM für unterschiedliche Methoden.....	87
Tabelle 5.8 Lebensdauern (Kriterium 80 % DVR) von EPDM für verschiedene Alterungstemperaturen. Werte für Temperaturen von 100 °C und darunter wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung des Wertes bei 125 °C ermittelt.....	89
Tabelle 5.9 Lebensdauern (Kriterium 80 % DVR) von HNBR für verschiedene Alterungstemperaturen. Die Werte für Temperaturen unter 100 °C wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung des Wertes bei 100 °C ermittelt. Die mit * gekennzeichneten Werte bei 125 ° und insbesondere 150 °C stammen von aufgrund von DLO-Effekten inhomogen gealterten Proben und liegen daher höher als erwartet.	90
Tabelle 5.10 Lebensdauern (Kriterium 65 % DVR) von FKM für verschiedene Alterungstemperaturen. Werte für Temperaturen von 125 °C und darunter wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung des Wertes bei 150 °C ermittelt.....	91
Tabelle 5.11 Aus der Lebensdauergeraden berechnete Verschiebefaktoren und Lebensdauern (Kriterium 65 % DVR) von FKM für Alterungstemperaturen von 60 °C, 40 °C und 23 °C.....	91
Tabelle 5.12 Berechnete oder abgelesene Lebensdauern in Jahren der jeweiligen Materialien für das jeweilige Kriterium bei verschiedenen Temperaturen. Mit Stern (*) gekennzeichnete Werte wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung und den entsprechenden Verschiebefaktoren ermittelt, und mit Kreuz (†) gekennzeichnete aus der Arrhenius-Extrapolation der Verschiebefaktoren.....	92
Tabelle 6.1 Berechnete oder abgelesene Lebensdauern der jeweiligen Materialien für das jeweilige Kriterium bei verschiedenen Temperaturen in Jahren. Mit Stern (*) gekennzeichnete Werte wurden aus der Zeit-Temperatur-Verschiebung und den entsprechenden Verschiebefaktoren ermittelt, und mit Kreuz (†) gekennzeichnete aus der Arrhenius-Extrapolation der Verschiebefaktoren.....	102