

Chemischer Angriff und Quellung bei Dichtungen

BERNHARD RICHTER, ULRICH BLOBNER

Bei der Überprüfung von ausgefallenen Dichtungen oder Schäden an ihnen, kommt es nach der Feststellung und genauen Beschreibung des Schadensbildes darauf an, die richtigen Schlüsse für den jeweiligen Anwendungsbereich zu ziehen. Dieser Beitrag soll Hilfe bei der Einordnung und Analyse von zerstörten Dichtungen geben.

1. EINORDNUNG UND HÄUFIGKEIT DES SCHADENSBIODES

Von den vier Hauptschadensmechanismen wird eine unzulässige Medieneinwirkung der ersten Gruppe der unten dargestellten Hauptgruppen zugeordnet:

- Medien
- Temperatur/Alterung
- Mechanische/physikalische Einwirkungen
- Herstellungsfehler

Aus der Auswertung von über 2000 durch das O-Ring Prüflabor Richter bearbeiteten Schadensfällen kann man einen chemischen Angriff oder eine unzulässige Quellung als Ausfallursache etwas mehr als 10 Prozent aller Dichtungsausfälle zuordnen.

2. FACHLICHES HINTERGRUNDWISSEN ZUM SCHADENSBIOD

Seit Mitte des 18. Jahrhunderts, als erste Kautschukproben aus Südamerika zur Untersuchung in Europa eintrafen, stand der neue Werkstoff vor allem im Interesse der Chemie. Während es zu Beginn darum ging geeignete Lösemittel für Kautschuk zu finden, um diesen verarbeitbar zu machen, kam später die chemische Beständigkeit immer mehr in den Fokus. Durch die große Vielfalt heutiger Synthesekautschuke und Mischungschemikalien steht dem Praktiker inzwischen für fast jedes beliebige Kontaktmedium die passende Elastormischung zur Verfügung. Chemischer Angriff oder Quellung sind oft sehr komplexe Vorgänge mit einigen Wechselwirkungen, die nicht immer zu Beginn einer Anwendung überblickt werden.

Folgende Mischungsbestandteile haben Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber einem chemischen Angriff und einer Quellung [1, 2]:

- Basispolymer (z. B. EPDM, NBR oder FKM)
- Polymerarchitektur (z. B. Diengehalt bei EPDM, Acrylnitrilgehalt bei NBR, verwendete Ausgangsmomere bei FKM, z. B. Co- oder Terpolymere)
- Vernetzungssystem (z. B. bisphenolisches oder peroxidisches bei FKM)
- Füllstoffe (in stark oxidierenden Medien können z. B. Ruße ein Problem darstellen)
- Sonstige Mischungsbestandteile (z. B. Säureakzeptorsystem bei FKM (bspw. Magnesiumoxid), Alterungsschutzmittel bei NBR oder EPDM, Weichmacher)

Bevor die oben genannten Punkte tiefer betrachtet werden, soll an dieser Stelle zwischen Quellung und chemischem Angriff unterschieden werden:

Die übermäßige Quellung ist ein größtenteils reversibler Vorgang. Quillt beispielsweise ein NBR in Benzin, so kann die Quellung durch Rücktrocknung, also ein Verdampfen des Lösemittels wieder rückgängig gemacht werden. Meist verbleibt jedoch ein Rest des Lösemittels im Elastomer. In besonderen Fällen kann es nach einer Rücktrocknung sogar zu einer Schrumpfung kommen, wenn das Lösemittel den Weichmacher aus dem Elastomer herauslöst. Bei extremen Quellungen (z. B. unpolares Elastomer in unpolarem Lösemittel) kann es auch zu irreversiblen Schädigungen der Elastomermatrix und der Dichtung

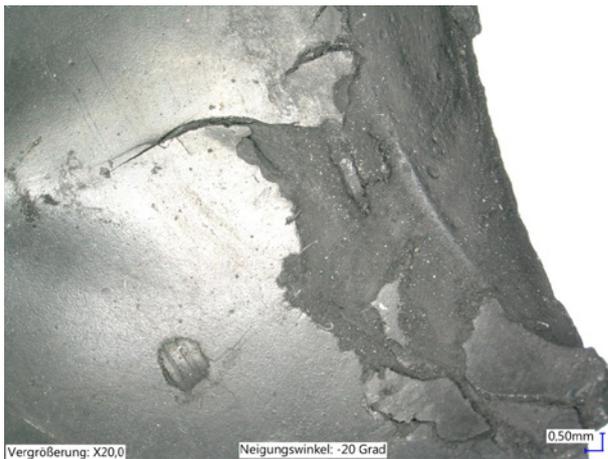


Bild 1: Durch Desinfektionsmittel zerstörte EPDM-Dichtung.

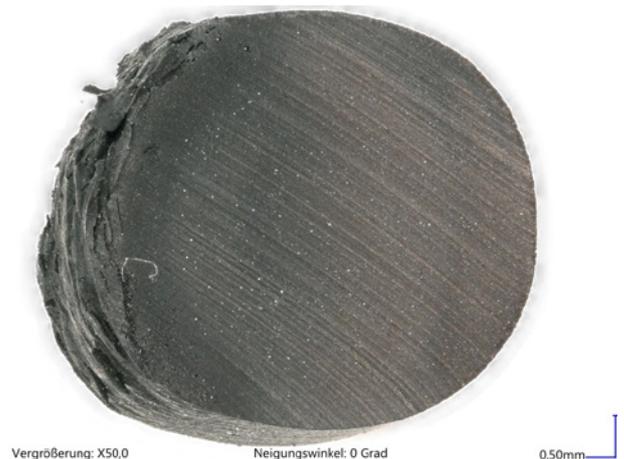


Bild 2: Chemischer Angriff eines FKM-Werkstoffes durch eine anorganische Säure.

kommen. Durch die übermäßige Quellung verliert das Bauteil stark an Festigkeit, sodass es zu Materialausbrüchen oder –abscherungen in der Anwendung führen kann. Für dynamische Dichtungen können schon moderate Quellraten (über 10 Prozent) zu einer erheblichen Verkürzung der Lebensdauer führen. Bei statisch eingesetzten Dichtungen kann man deutlich mehr Quellung zulassen. Wenn der Einbauraum dies zulässt, müssen Quellraten in Ölen bis zu 30 Prozent und Quellraten in Lösungsmitteln zwischen 50 und 60 Prozent kein K.o.-Kriterium darstellen

Beim chemischen Angriff handelt es sich um einen irreversiblen Vorgang. Das Medium greift zunächst die Kontaktfläche der Dichtung an und pflanzt sich dann – getrieben durch die Diffusion des Mediums – in das Innere der Dichtung weiter fort. Dabei findet eine Wechselwirkung mit der Netzwerkstruktur des Werkstoffes aus Polymer und Vernetzungsbrücken statt, was zu einer Nachvernetzung und/oder einer

Zerstörung der Vernetzungsbrücken und/oder einer Segmentierung der langen Polymerketten führt. Die Folgen davon sind ein Verlust der Vorspannung und ein Abbau der Festigkeit, deutlich schneller als dies allein durch Temperatur und Einwirkung von Luftsauerstoff eintreten würde.

Das Basispolymer ist von entscheidender Wichtigkeit für die chemische Beständigkeit eines Elastomers. Als erste Orientierung für das Quellverhalten hilft hier die aus der Alchemie bekannte lateinische Regel „Similia similibus solvuntur“ („Ähnliches wird in Ähnlichem gelöst.“). So ist zum Beispiel eine Gummimischung aus einem polaren FKM-Kautschuk nicht gegen polare Lösemittel, wie zum Beispiel Aceton, beständig (Quellung >100%), jedoch gegen unpolare, wie Öle und Kraftstoffe. Dagegen quillt ein unpolarer Kautschuk wie EPDM sehr stark in unpolaren Mineralölen (>100%).

Unter Polymerarchitektur versteht man den Aufbau des Polymers, der durch spezielle Verfahrenstechniken in der Herstellung erzeugt wird. Bei EPDM muss beispielsweise besonderes Augenmerk auf den Dien- und Ethylengehalt gelegt werden. Ist der Diengehalt hoch, z. B. > 6 Prozent, so führt dies meist zu einer schlechteren Alterungsbeständigkeit bzw. zu einer niedrigeren Resistenz gegen einen oxidativen Angriff. Das Vulkanisationssystem muss zudem in die Beständigkeitsanalyse mit einbezogen werden. So sollten zum Beispiel wegen der begrenzten Heißwasserbeständigkeit eines bisphenolischen Vernetzungssystems derart vernetzte FKM-Werkstoffe auf Dauer nicht über 100 °C in Wasser eingesetzt werden, während hingegen peroxidisch vernetzte FKM-Werkstoffe einen deutlich erweiterten Einsatzbereich haben und bei optimalem Mischungsaufbau



Bild 3: Chemischer Angriff und Quellung mit Blasenbildung.



Vergrößerung: X30,0 Neigungswinkel: 0 Grad 0,50mm

Bild 4: Hydrolyse (Chem. Angriff durch Wasser) einer Polyurethandichtung.



Vergrößerung: X50,0 Neigungswinkel: 0 Grad 1,00mm

Bild 5: Starke Quellung und daraus resultierende Abscherung.

bis 200 °C in Wasser eingesetzt werden können. In stark oxidierenden Medien kann es Sinn machen, keine Ruße als Füllstoffe einzusetzen.

Eine bedeutende Rolle spielen bei FKM-Werkstoffen auch die Säureakzeptorsysteme. Sie können die Erklärung dafür sein, warum die eine hochfluorierte FKM-Rezeptur in konzentrierter Salzsäure bei 60 °C nach drei Wochen eine Volumenquellung von über 200 Prozent zeigt, während eine andere hochfluorierte FKM-Rezeptur unter denselben Bedingungen nur 7 Prozent quillt.

Die Anwesenheit von Weichmachern kann bei einer schwachen Quellwirkung des Mediums (z. B. Bremsflüssigkeit in EPDM) auch zu einer Extraktion und damit zu einem Schwund führen. Insbesondere bei Weichmacheranteilen in einer Rezeptur von über 10 Prozent kann das allein schon einen Ausfall der Dichtung herbeiführen.

Wie man daraus ableiten kann, ist es allein mit der Auswahl eines Werkstoffes mittels einer Medienbeständigkeitstabelle nicht getan, auch wenn das eine wichtige Grundvoraussetzung darstellt. Wichtig bei der Werkstoffauswahl ist ebenso ein, für die Anwendung, geeigneter Mischungsaufbau. Neben diesen beiden Punkten ist aber für einen chemischen Angriff auch die Einsatztemperatur und –dauer von entscheidender Bedeutung.

Die RGT-Regel (Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel, auch als van-'t-Hoff'sche Regel bekannt) besagt, dass eine chemische Reaktion bei einer Temperaturerhöhung um 10 Kelvin mit der zwei- bis dreifachen Geschwindigkeit abläuft. In der Praxis heißt das, dass z. B. ein Elastomer in einem bestimmten Fluid bei Raumtemperatur nach einer Woche Einlagerung nicht angegriffen wurde und damit als augenschein-

lich beständig gilt, während es nach der gleichen Zeit bei 70 °C zerstört werden kann. Aus diesem Grund finden Beständigkeitsprüfungen bei möglichst hohen Temperaturen und langen Zeiten statt, um eine möglichst lange Anwendungszeit abzubilden.

3. SCHADENSBIKD

3.1 Beschreibung des Schadensbildes und problematischer Bereiche Ein chemischer Angriff kann, muss aber keine Spuren an der Oberfläche im Kontaktbereich hinterlassen, er kann auch „lediglich“ zu einer hohen bleibenden Verformung führen, insbesondere wenn es zu nur zu einem Angriff auf die Vernetzungsbrücken kam.

3.1.1 Schadensbild „Chemischer Angriff“

Anzeichen für einen stattgefundenen chemischen Angriff sind (siehe Bilder 1 bis 4):

- Risse zum Medium hin, die mit bloßem Auge oder erst unter dem Mikroskop und unter Dehnung zu erkennen sind. Diese können bereits auftreten, bevor der Werkstoff seine Elastizität verliert.
- Starkes Setzverhalten der Dichtung
- Klebrige Oberfläche und starke Erweichung (Polymerabbau), zum Teil auch rußende Oberfläche
- Verhärtung und Verlust der Elastizität, d.h. Bruch der Dichtung nach leichter Biege- oder Zugbeanspruchung

3.1.2 Schadensbild „Quellung“

Anzeichen einer stattgefundenen Quellung als Schadensursache (siehe Bild 5 und 6):

- Die Dichtung verhält sich noch typisch elastisch
- Materialausbrüche oder ein- bzw. zweiseitige Extrusionsfahnen



Bild 6: Stark gequollene EPDM-Dichtung nach einer dynamischen Beanspruchung einer Lippendichtung.

- Deutliche Volumenzunahme, was in der Regel zu einer Dichteabnahme, Härteabnahme und zu einer Zunahme der Querschnittsfläche führt
- Ein Vergleich mit einer neuen (unbenutzten) Dichtung ergibt in der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) oder bei der Lösemittel-Extraktion deutlich höhere Anteile verdampfbarer bzw. extrahierbarer Bestandteile.

3.2 Auswirkungen des Schadens Durch einen chemischen Angriff kann es entweder zu einem Polymerabbau, also einer Erweichung kommen. Dadurch steigt die Gefahr von Spaltextrusion bzw. nimmt die Rückstellkraft der Dichtung signifikant ab. Oder es kommt durch den Angriff zu einer Verhärtung und schließlich zum Bruch der Dichtung, was zu einem Versagen des Dichtsystems führt. Häufig ist die bleibende Verformung eine Begleiterscheinung des chemischen Angriffs, was dann letztlich zur Leckage führt.

3.3 Abgrenzung zu ähnlichen Schadensbildern Dem Schadensbild des chemischen Angriffs ist das Schadensbild der Alterung durch Wärme und Sauerstoff (Thermische Überbeanspruchung), siehe Bild 7, sehr ähnlich, schließlich ist der eigentliche

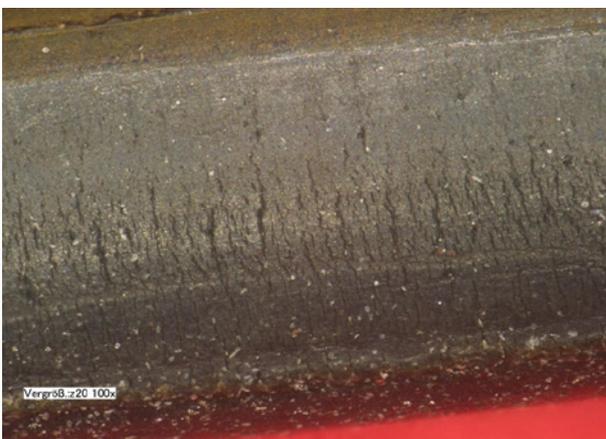


Bild 7: Risse infolge Alterung durch Wärme und Sauerstoff unter leichter Dehnung an der Anlagefläche eines O-Rings erkennbar.

Schadensmechanismus derselbe, nämlich eine Nachvernetzung und eine Kettenspaltung, nur eben vom Luftsauerstoff verursacht.

Zu unterscheiden sind diese beiden Schadensmechanismen dadurch, dass ein chemischer Angriff die Dichtung an der Kontaktseite zum Medium hin schädigt, während die Alterung durch Wärme und Sauerstoff auf der Luftseite oder im Kontaktbereich mit dem Gehäuse auftritt.

Das Schadensbild der Quellung kann dagegen ähnlich aussehen wie das Schadensbild einer Nutüberfüllung infolge einer zu engen Nut oder einer zu großen Dichtung, nur dass sich die typischen Begleiterscheinungen der Quellung, siehe oben, nicht finden.

Um einen chemischen Angriff klar von anderen Schadensmechanismen abzugrenzen und um das angreifende Medium bestimmen zu können, stehen dem Anwender heute verschiedene analytische Nachweisverfahren zur Verfügung:

Hierzu soll an erster Stelle die GC-MS-Analyse genannt werden, bei der über eine Thermodesorption die flüchtigen Stoffe aus dem Polymer ausgetrieben werden, dann über den Gaschromatographen aufgetrennt und anschließend über ein Massenspektrometer identifiziert werden.

Auch die FTIR-Analyse kann hier gute Dienste leisten, indem man die schadhafte Dichtung vorher extrahiert und die Extrakte analysiert, wenngleich dieses Verfahren eine deutlich geringere Auflösung hat.

Sehr zu empfehlen ist jeweils ein Vergleich mit der ungequollenen, neuen Dichtung. Zu beachten ist, dass der Nachweis von eindiffundierten Stoffen kein zwingender Nachweis ist, dass diese auch den chemischen Angriff beziehungsweise die Quellung verursacht haben. Dies kann im Rahmen einer Plausibilitätsprüfung, zum Beispiel mit Hilfe von Medienbeständigkeitstabellen oder mit Beständigkeitsprüfungen durchgeführt werden.

4. PRÄVENTIONSMASSNAHMEN

Folgende Fragen können dem Praktiker helfen diesen Schaden zu vermeiden:

- Sind tatsächlich alle Medien bekannt, mit denen das Bauteil in Berührung kommt?
- Gibt es eventuell vor- oder nachgeschaltete Verarbeitungs-, Reinigungs- oder Montageschritte, bei welchen das Elastomer in Kontakt mit kritischen Medien kommt?
- Sind die tatsächlichen Temperaturbelastungen und die Kontaktdauer mit kritischen Medien der jeweiligen Anwendung bekannt?

- Liegt ein guter Stand der Technik eines Dichtungswerkstoffes vor? (z. B. im Vergleich zur ISO 3601-5)
- Liegen rezepturspezifische Prüfergebnisse vom Dichtungslieferanten vor? Falls nicht, ist zu prüfen (Risikoabschätzung), ob hier noch Verträglichkeitstests durchgeführt werden müssen.

5. PRAXISTIPPS (PRÜFMÖGLICHKEITEN/ NORMEMPFEHLUNGEN)

In einem ersten Schritt zur Klärung der Elastomerbeständigkeit können zunächst Medienbeständigkeitstabellen wertvolle Hilfestellungen geben. Dann ist es wichtig, dass man aus der empfohlenen Polymergruppe auch eine Rezeptur entsprechend dem Stand der Technik wählt. Die neue ISO 3601-5 gibt hier einen guten Überblick, welche Anforderungen ein guter Compound erfüllen sollte. Insbesondere im Einsatz mit Ölen kommt es darüber hinaus nicht nur auf die Verträglichkeit mit dem Basisöl an, sondern auch mit der Additivierung des Öles. Diese Unsicherheit kann in der Regel erst durch angemessene Beständigkeitsprüfungen ausgeräumt werden, z. B. nach ISO 1817. Besondere Vorsicht ist geboten beim Einsatz von FKM-Werkstoffen in Säuren, weil erst über Sonderrezepturen das Potenzial, das in diesen Werkstoffen steckt, ausgeschöpft werden kann, ebenso wie beim Einsatz in Heißwasser und Dampf. Last, not least ist es immer gut, wenn man die Hilfestellung eines Fachmannes in Anspruch nimmt, sei es vom Dichtungslieferanten, Polymerhersteller oder einem spezialisierten Dienstleistungsunternehmen.

LITERATUR

[1] NAGDI, Khairi: Gummi-Werkstoffe - Ein Ratgeber für Anwender, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2002, Kap. 17, S. 345.
 [2] RÖTHEMEYER, F. und SOMMER, F.: Kautschuktechnologie, Hanser-Verlag, München, 2001, S.38f.

Autoren



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



DIPL.-ING. (FH) ULRICH BLOBNER
 O-Ring Prüflabor Richter GmbH
 71723 Großbottwar
 Tel.: +49 37438 219756
 ulrich.blobner@o-ring-prueflabor.de