

# FACHWISSEN SCHADENSANALYSE VON ELASTOMERBAUTEILEN

Ein Angebot des

**O RING**

**PRÜFLABOR**

**RICHTER**

PRÜFEN BERATEN ENTWICKELN

Quelle: [www.o-ring-prueflabor.de](http://www.o-ring-prueflabor.de)

Stand der Information: 06/2017

## **Chemischer Angriff und Quellung** **Zerstörung der Netzwerkstruktur durch ein Kontaktmedium**

Autoren:

Dipl.-Ing. Bernhard Richter,

Dipl.-Ing. (FH) Ulrich Blobner

### **1. Einordnung und Häufigkeit des Schadensbildes**

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

- ▶ **1. Medien**
- 2. Temperatur / Alterung
- 3. Mechanisch / physikalische Einwirkungen
- 4. Herstellungsfehler

Aus der Auswertung von über 2000 bearbeiteten Schadensfällen kann man einen chemischen Angriff oder eine unzulässige Quellung als Ausfallursache etwas mehr als 10% aller Dichtungsausfälle zuordnen.

## 2. Fachliches Hintergrundwissen zum Schadensbild

Seit Mitte des 18. Jahrhunderts, als erste Kautschukproben aus Südamerika zur Untersuchung in Europa eintrafen, stand der neue Werkstoff v.a. im Interesse der Chemie<sup>1</sup>. 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 des Interesses.

Durch die große Vielfalt heutiger Synthetikgumme, Vernetzungssysteme und die chem. Beständigkeit verbessernde Mischungsbestandteile steht dem Praktiker inzwischen für fast jedes beliebige Kontaktmedium die passende Elastomermischung zur Verfügung.

Trotz eines sehr umfangreichen und detaillierten Wissens<sup>2</sup> über chemische Beständigkeit, kommt es immer wieder zu Dichtungsausfällen auf Grund von chemischem Angriff oder Quellung, da es sich hierbei oft um komplexe Vorgänge mit einigen Wechselwirkungen handeln kann, die nicht immer zu Beginn einer Anwendung überblickt werden.

Folgende Mischungsbestandteile haben Einfluss auf die Widerstandsfähigkeit gegenüber chemischem Angriff und Quellung<sup>3</sup>:

1. Basispolymer (z.B. EPDM, NBR oder FKM)
2. Polymerarchitektur (z.B. Dienegehalt bei EPDM, Acrylnitrilgehalt bei NBR, verwendete Ausgangsmomere bei FKM, z.B. Co- oder Terpolymere)
3. Vernetzungssystem (z.B. bisphenolisches oder peroxidisches bei FKM bzw. triazin- oder peroxidisches bei FFKM)
4. Füllstoffe (z.B. Ruße können in stark oxidierenden Medien ein Problem darstellen)
5. 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 bspw. 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 einem

<sup>1</sup> Vgl. hierzu: DE LA CONDAMINE; Ch. M.: Mémoire sur une résine élastique nouvellement découverte à Cayenne par M. Fresneau, Mémoires de l'Académie des sciences de Paris, 1751 (u.a. Auflösung von Kautschuk durch warmes Nussöl) <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3549p/f545.pdf> (Zugriff auf Webseite am 25.05.2017)

<sup>2</sup> Beispiele zu Fachliteratur/ -informationen zur chemischen Beständigkeit von Elastomeren:

- NAGDI, Khairi: Gummi-Werkstoffe - Ein Ratgeber für Anwender, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2002, Kap. 17, S.345-358 (Übersichtliche Darstellung in Kurzform)
- PRUETT, Kenneth: Chemical Resistance Guide for Elastomers IV, Compass Publications, 2015 (sehr ausführliches Standardwerk)
- Gummiquellungen - Einfluß organischer Flüssigkeiten auf Vulkanisate, SIS-Handbuch 131, Gentner-Verlag, Stuttgart, 1979

Beispiele anmeldepflichtiger Onlineangebote (Zugriff auf Webseiten am 25.05.2017):

- [https://www.tss.trelleborg.com/global/en/service/desing\\_support/chemicalcompatibility\\_1/chemical-compatibility.html](https://www.tss.trelleborg.com/global/en/service/desing_support/chemicalcompatibility_1/chemical-compatibility.html)
- [https://dupont.secure.force.com/CRG\\_Signin](https://dupont.secure.force.com/CRG_Signin)

<sup>3</sup> Vgl. NAGDI, Khairi: Gummi-Werkstoffe - Ein Ratgeber für Anwender, Dr. Gupta Verlag, Ratingen, 2002, Kap. 17, S. 345 und RÖTHEMEYER, F. und SOMMER, F.: Kautschuktechnologie, Hanser-Verlag, München, 2001, S.38f.

Schrumpf kommen, wenn das Lösemittel bspw. den Weichmacher aus dem Elastomer herauslöst. Bei extremen Quellungen (z.B. unpolares Lösemittel in unpolarem Elastomer) kann es auch zu irreversiblen Schädigungen der Elastomermatrix und der Dichtung kommen. Durch die übermäßige Quellung verliert das Bauteil stark an Festigkeit, so dass es zu Materialausbrüchen oder –abscherungen in der Anwendung führen kann. Für dynamische Dichtungen können schon moderate Quellraten (über 10%) 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% und Quellraten in Lösungsmitteln bis zu 50-60% 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 z.B. 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 bspw. besonderes Augenmerk auf den Dien- und Ethylengehalt gelegt werden. Ist dieser hoch, d.h. > 6%, so führt dies meist zu einer schlechteren Alterungsbeständigkeit und einem schlechteren Langzeit-Druckverformungsrest in den daraus produzierten Elastomerbauteilen. Ein hoher Ethylengehalt, d.h. ein Wert zwischen 60 und 65% bewirkt eine hohe Festigkeit, einen guten Weiterreißwiderstand, jedoch auch eine Verschlechterung der Kälteflexibilität. Weitere Beispiele für den Einfluss der Polymerarchitektur finden sich in U. Blobners und B. Richters Veröffentlichung „Prüfmethoden zu Sondereigenschaften der wichtigsten Dichtungswerkstoffe“.<sup>4</sup>

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 bis 200°C in Wasser eingesetzt werden können.

In stark oxidierenden Medien kann es Sinn machen, keine Ruße als Füllstoffe einzusetzen.

<sup>4</sup> BLOBNER, U. und RICHTER, B.: Prüfmethoden zu Sondereigenschaften der wichtigsten Dichtungswerkstoffe, Onlineveröffentlichung, Stand: Februar 2015: [http://www.o-ring-prueflabor.de/files/\\_bersicht\\_pr\\_fmethoden\\_sondereigenschaften\\_02\\_2015\\_1.pdf](http://www.o-ring-prueflabor.de/files/_bersicht_pr_fmethoden_sondereigenschaften_02_2015_1.pdf)

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 3 Wochen eine Volumenquellung von über 200% zeigt, während eine andere hochfluorierte FKM-Rezeptur unter denselben Bedingungen nur 7% 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% 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 chem. Angriff auch die Einsatztemperatur und –dauer von entscheidender Bedeutung ist.

Die RGT-Regel<sup>5</sup> (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 heutigen Elastomeranwendungen wird jedoch meist mit der weiterentwickelten Arrhenius-Gleichung gearbeitet.

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 augenscheinlich beständig gilt, während es bspw. 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. Schadensbild

#### 3.1 Beschreibung des Schadensbildes und problematischer Bereiche

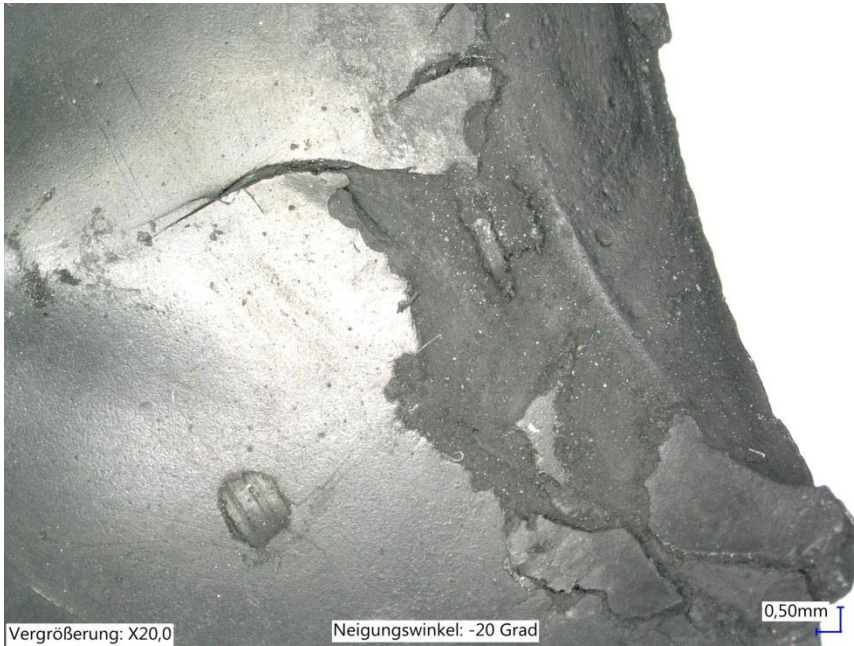
Ein chemischer Angriff kann, aber muss keine Spuren an der Oberfläche im Kontaktbereich hinterlassen, er kann auch „lediglich“ zu einer hohen bleibenden Verformung führen, insbesondere wenn es zu nur zu einem Angriff auf die Vernetzungsbrücken kam.

##### 3.1.1 Schadensbild „Chemischer Angriff“

Anzeichen für einen stattgefundenen chemischen Angriff sind (siehe **Abb. 1-5**):

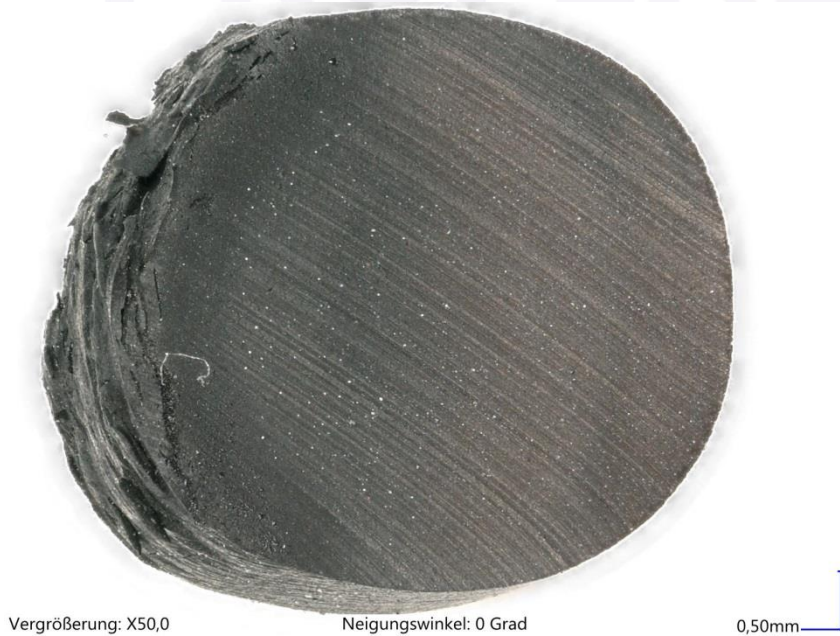
- Risse zum Medium hin, die mit bloßem Auge oder erst unter dem Mikroskop und unter Dehnung zu erkennen sind. Diese können bereits auftreten, bevor der Werkstoff seine Elastizität verliert.
- Starkes Setzverhalten der Dichtung
- Klebrige Oberfläche und starke Erweichung (Polymerabbau), zum Teil auch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

<sup>5</sup> RGT-Regel = Reaktionsgeschwindigkeit-Temperatur-Regel



**Abb. 1:** Durch Desinfektionsmittel zerstörte EPDM-Dichtung

# PRÜFLABOR



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



Vergrößerung: X50,0

Neigungswinkel: 1 Grad

0,50mm

**Abb. 3:** Chemischer Angriff und Quellung mit Blasenbildung

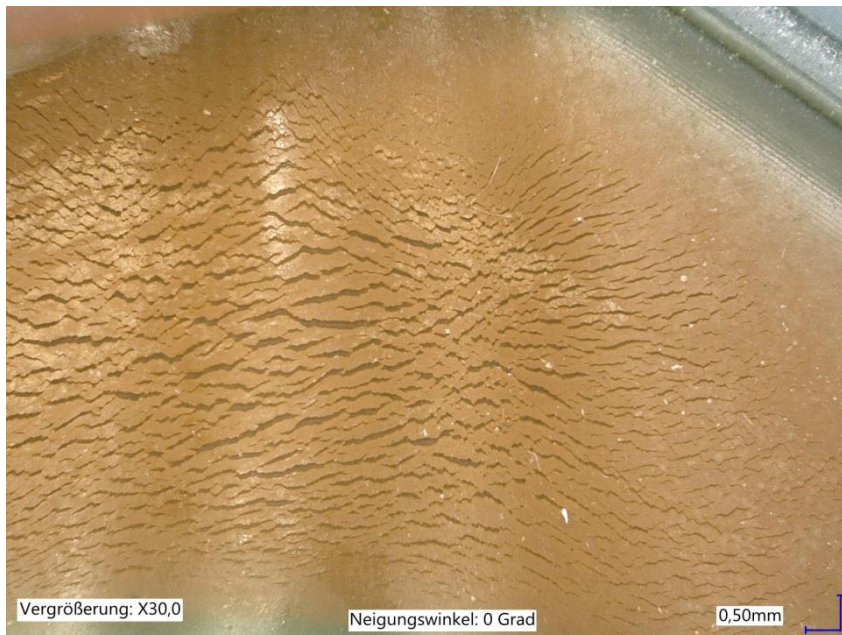


Vergrößerung: X30,0

Neigungswinkel: 0 Grad

0,50mm

**Abb. 4:** Hydrolyse (= Chem. Angriff durch Wasser) einer Polyurethandichtung



**Abb. 5:** Chem. Angriff einer FVMQ-Membrane vermutlich durch Blow-by-Gase im Motoröl

### 3.1.2 Schadensbild „Quellung“

Anzeichen einer stattgefundenen Quellung als Schadensursache (siehe **Abb. 6** und **7**):

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



**Abb. 6:** Starke Quellung und daraus resultierende Abscherung



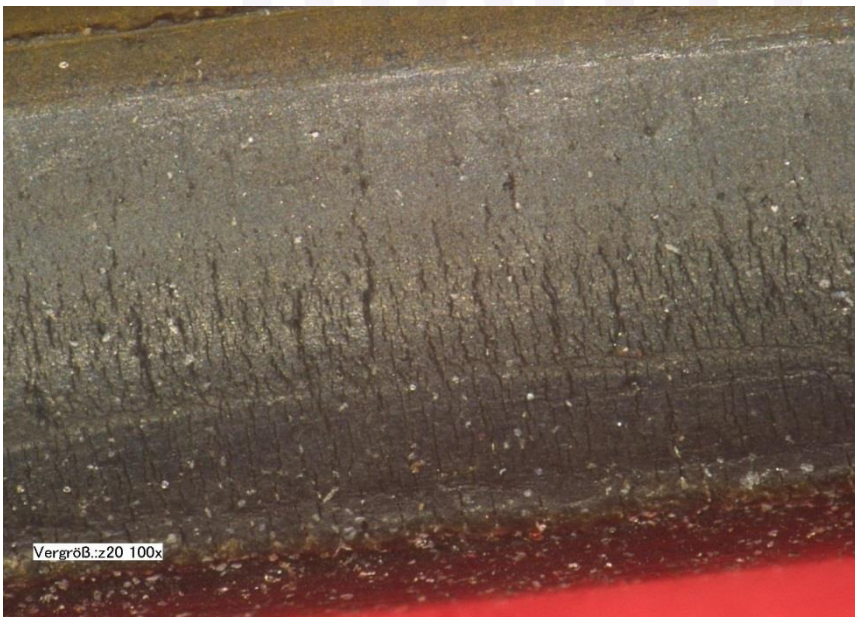
**Abb. 1:** Stark gequollene EPDM-Dichtung nach einer dynamischen Beanspruchung einer Lipendichtung

### 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 (= „Therm. Überbeanspruchung“), siehe **Abb. 8**, sehr ähnlich, denn schließlich ist der eigentliche Schadensmechanismus ja derselbe, nämlich eine Nachvernetzung und eine Kettenspaltung, nur eben jetzt vom Luftsauerstoff verursacht.



**Abb. 8:** Risse infolge Alterung durch Wärme und Sauerstoff unter leichter Dehnung an der Anlagefläche eines O-Rings erkennbar



Zu unterscheiden sind diese beiden unterschiedlichen 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 gleich aussehen wie das Schadensbild einer Nutüberfüllung infolge einer zu engen Nut oder einer zu großen Dichtung, nur dass sich dann eben die typischen Begleiterscheinungen der Quellung, siehe oben, nicht finden.

Aufgetretener Schadensparameter	Chemischer Angriff	Thermische Überbeanspruchung
Risse	Meist auf der Produktseite im Bereich des Medienkontaktes	<i>Langzeit-Überhitzung:</i> Treten bevorzugt beim Biegen der Dichtung an der Luftseite auf oder an Anlageflächen der Dichtung (Wärmezufuhr) <i>Starke Kurzzeit-Überhitzung:</i> Tiefe, feine Risse, die erst bei Dehnung erkennbar sind
Elastizität / Versprödung	Dichtung ist oft noch elastisch, bricht aber bei starkem Biegen oder Ziehen	<i>Langzeit-Überhitzung:</i> Dichtung meist versprödet (wie nach extremer beschleunigter Alterung) <i>Starke Kurzzeit-Überhitzung:</i> Dichtung meist noch nicht sichtbar versprödet
Oberfläche	Bei Polymerabbau kann es zu einer klebrigen Oberfläche kommen. Typisch ist eine im Glanz veränderte Oberfläche, welche eher stumpf wird als glänzend.	EPDM: Rußende Oberfläche, schwarzer Abrieb NBR: Glänzende Oberfläche

**Tab. 1:** Unterscheidungshilfe zwischen chemischem Angriff und thermischer Überbeanspruchung anhand verschiedener Schadensparameter

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

Hierzu soll an erster Stelle die GC-MS-Analyse genannt werden, wo 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 geringe 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 bzw. 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 evtl. 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), siehe unten
- Liegen rezepturspezifische Prüfergebnisse vom Dichtungslieferanten vor? Falls nicht, ist zu prüfen (Risikoabschätzung), ob hier noch Verträglichkeitstests durchgeführt werden müssen, siehe unten.

## 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 bspw. 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 sich 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 Potential, 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 wie dem O-Ring Prüflabor.

## 6. Sonstiges

Dieser Artikel erscheint in einer Kurzfassung in der Zeitschrift DICHT!, Ausgabe 03/2017.

Das sind immer wiederkehrende Fehler, welche zu Ausfällen bei Anwendern durch einen chemischen Angriff führen:

- Standard FKM-Werkstoffe (bisphenolisch vernetzt mit Magnesiumoxid / Calciumhydroxid als Säureakzeptorsystem) im Einsatz mit Heißwasser oder Heißwassergemischen über 100°C
- FKM in Anwendungen in der sterilen Verfahrenstechnik, wo häufig mit basischen Reinigungs- und Desinfektionsmitteln gearbeitet wird

- EPDM-Werkstoffe im Krankhausbetrieb, die mit hochkonzentrierten stark oxidierend wirkenden Desinfektionsmitteln in Kontakt kommen
- Polyurethanwerkstoffe auf Polyesterbasis welche in wässrigen Medien oder in hydrophilen Fluiden eingesetzt werden
- Bisphenolisch vernetzte FKM-Werkstoffe, welche in hochadditivierten Getriebeölen eingesetzt werden
- Silicon (VMQ) in Rauchgasen

---

O RING

---

PRÜFLABOR

---

RICHTER

---



---

O-Ring Prüflabor Richter GmbH  
Kleinbottwarer Str. 1  
71723 Großbottwar

Telefon 07148 / 16602-0  
Fax 07148 / 16602-299  
info@o-ring-prueflabor.de  
[www.o-ring-prueflabor.de](http://www.o-ring-prueflabor.de)

Geschäftsführer:  
Dipl.-Ing. Bernhard Richter  
Ust-ID-Nr. DE 277600966  
Steuer-Nr. 71342/02407 FA LB

Sitz der Gesellschaft:  
Großbottwar  
Amtsgericht Stuttgart  
HRB 737482

Volksbank Ludwigsburg  
IBAN DE96 6049 0150 0820 5810 03  
SWIFT GENODES1LBG

---