Karl-Friedrich Berger,
Sandra Kiefer (Hrsg.)

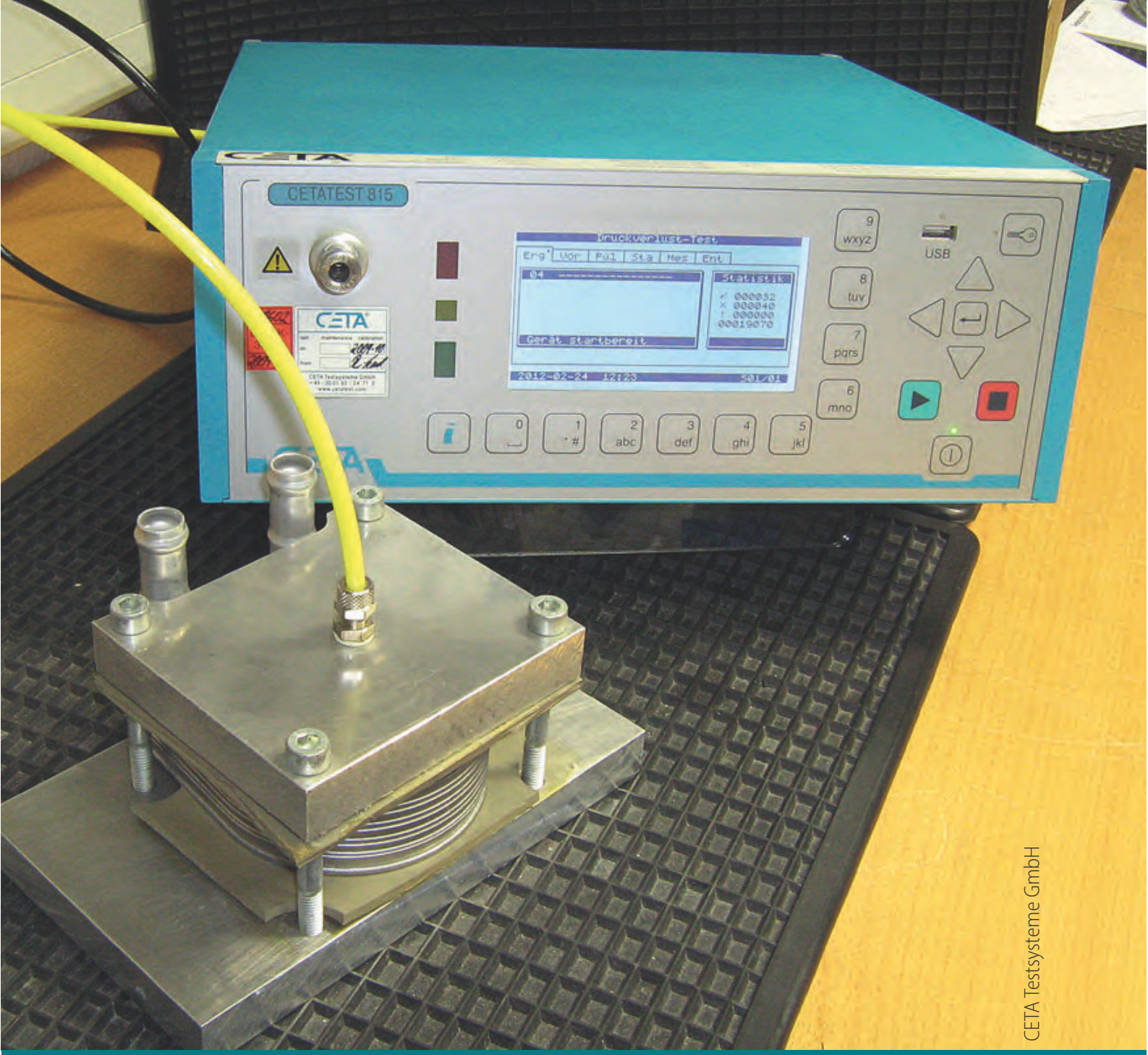
JAHRBUCH 2021

Dichten. Kleben. Polymer.

ISGATEC®

STASSKOL GmbH

Dichten.



CETA Testsysteme GmbH

Dichten.
Mess- und Prüftechnik

Schnelle Analyse des Vernetzungszustandes von O-Ringen

Ermittlung der Materialeigenschaften mittels Mikro-Indentation

BRANCHENÜBERGREIFEND – Immer mehr Dichtungsmaterialien müssen heute schnell hinsichtlich ihrer Eigenschaften und vereinbarten Lieferqualität überprüft werden. Langwierige Testreihen passen dabei nicht zu immer schnelleren Produktionszyklen. Die Mikro-Indentation eröffnet in diesem Zusammenhang interessante Perspektiven.

Vulkanisiert man Natur- oder synthetischen Kautschuk, so entsteht ein hochelastisches Material, das wir als Gummi bezeichnen. Die aus diesem Material produzierten Formteile, wie O-Ringe, Dichtungen, Reifen etc., verdanken ihre Elastizität und Härte den beigemengten Vernetzungsmitteln, wie z.B. Schwefel oder Peroxid. Diese sorgen dafür, dass sich die Polymerketten untereinander verbinden (vernetzen) und somit ihre Elastizität erlangen. Die Menge des eingesetzten Schwefels beeinflusst die Härte des Materials.

Die Vernetzung oder Vulkanisation ist ein Vorgang, der abhängig von Zeit und Temperatur ist. Welche Mischung, welche Zeit und Temperatur benötigt werden, ermittelt die Mischungsentwicklung mithilfe von Vulkametern. Dabei wird die Mischung zwischen zwei Platten – einer festen und einer rotierenden – erhitzt und in oszillierender Bewegung (Frequenz 0,05Hz bis 2Hz, Winkel 1° bis 2°) hin- und hergedreht. Das über die Zeit, Temperatur und Druck bestimmte Drehmoment beschreibt den Grad der Vulkanisation. Die ermittelten Kurven helfen der Produktentwicklung (FEA) und der Prozessentwicklung bei der Konstruktion und Auslegung der Werkzeuge sowie bei der Bestimmung der Produktionsparameter. Ungleichmäßige Strömungsverhältnisse in Werkzeugen von Großteilen sowie lange Kanäle bei Mehrfachwerkzeugen sorgen jedoch dafür, dass die Mischung schon während der Befüllung der Kavität ungleichmäßig und zeitlich unterschiedlich vernetzt.

Weitere Parameter wie Dickenunterschiede der Teile, ungleichmäßige Temperaturverteilung in der Werkzeugform, Schwankungen des Fülldrucks oder Mischungsinhomogenität erhöhen die Komplexität und sorgen für Abweichungen zwischen der theore-

Von Dipl.-Ing. Josef Ludwig, Geschäftsführer
Ludwig Nano Präzision GmbH I www.LNP-Northeim.de

DMA-Analyse eines O-Rings mittels LNP-Mikro-indentation im Video

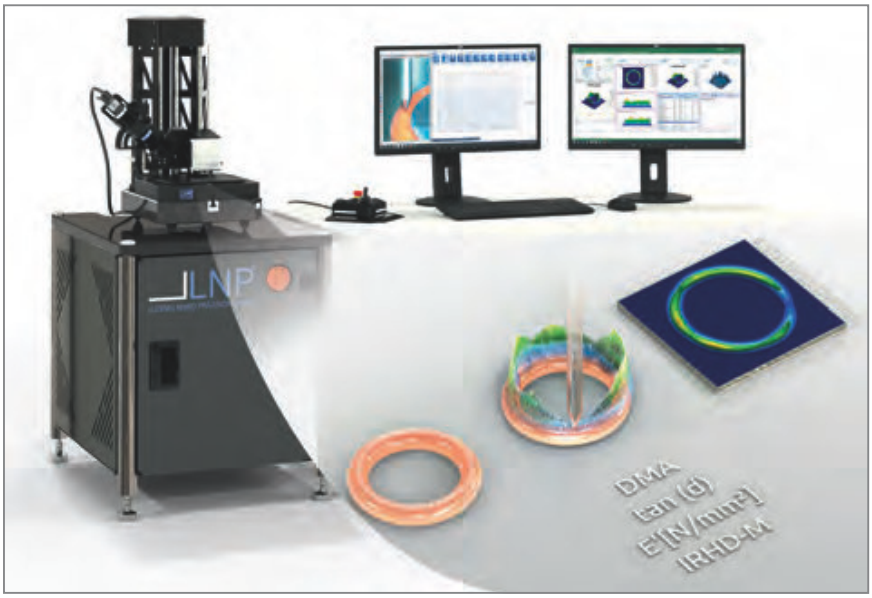


Bild 1: System für die Mikro-Indentation
(Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

tischen Dimensionierung und der Fertigung der realen Formteile. Misst man nur die Härte und Härteverteilung am gefertigten Teil, so wird nur ein Wert (z.B. bei IRHD-M die Eindringtiefe nach 30 s und die daraus resultierende Härte in [°]) bestimmt. Dabei beschreibt diese Angabe nur sehr unzureichend die elastischen Eigenschaften und somit auch den Vulkanisationsgrad des Bauteils.

Probleme in der Praxis

Die in der Praxis üblichen Beurteilungsmethoden zur Beschreibung der Vernetzungsgüte, wie Druckverformungsrest oder Quellversuche, liefern erst nach mehreren Tagen die benötigten Ergebnisse. Dabei kann nicht jede Teilegeometrie in einer Vorrichtung in einem DVR-Verfahren getestet werden. Oft sind die Teile auch sehr klein und filigran, wie z.B. Mikro-O-Ringe. Diese in einen Zugprüfstab für eine DMA-Messung umzuarbeiten, ist fast aussichtslos.

Die Vernetzung von Kautschukteilen braucht die richtige Zeit damit sich Polymerketten bilden. Diese steht aber direkt im Verhältnis zur Produktionszeit und somit zu den Bauteilkosten. Sind die Teile untervulkanisiert, riskiert man Ausschuss und somit Rücklieferung. Es ist eine Herausforderung, Kautschukteile in der richtigen Zeit, der akzeptablen Qualität und zum richtigen Preis zu produzieren.

Möchte man ein neues Werkzeug bemustern, so ist es wichtig, dass die ersten Teile schnell geprüft werden können. Die notwendigen Änderungen am Werkzeug kosten Zeit. Verkürzt man die Prüfzeit, reduziert man automatisch die Anlaufkosten. Werden Teile in großer Stückzahl produziert, ist es ebenfalls wichtig, die Serienfertigung

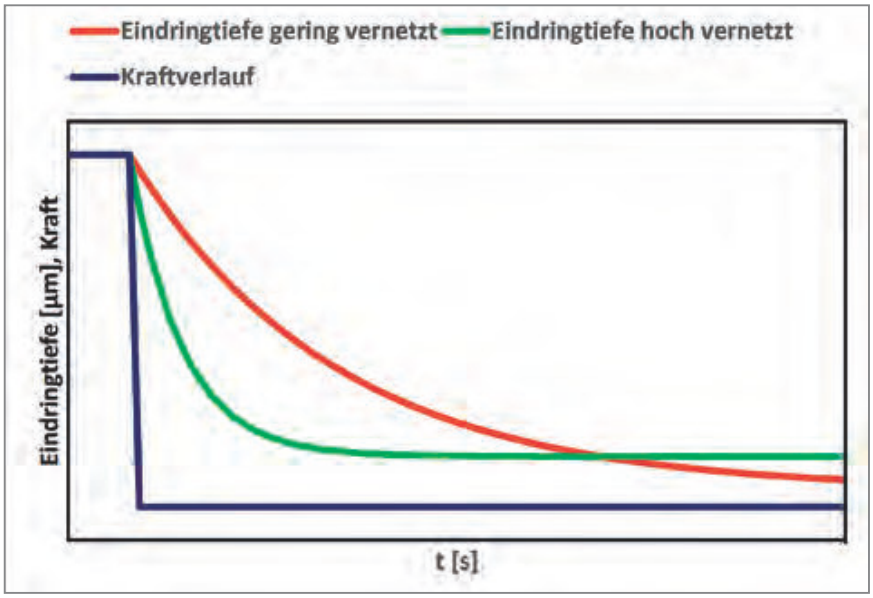


Bild 2: Beispiel für einen Eindringtiefenverlauf in einer IRHD-M-Messung eines vernetzten und eines unvernetzten Systems (Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

schnell zu prüfen. Schließlich werden während der Wartezeit auf Prüfergebnisse die Teile weiter produziert. Stellt man die Produktionsabweichung erst nach mehreren Tagen fest, so sind bis dahin produzierte Teile teurer Ausschuss.

Wie kann also die Messtechnik helfen, den Produktionsprozess schneller und zuverlässiger zu verbessern, teure Reklamationen und Ausschuss zu reduzieren und wie kann die Mikro-Indentation **(Bild 1)** bei der Analyse des Vernetzungszustandes unterstützen? Im Folgenden hierzu ein paar Anregungen und Vorschläge aus verschiedenen Projekten.

Praxisbeispiele

Die Vernetzung, z.B. eines SBR-Kautschukteils, hat einen signifikanten Einfluss auf seine dynamisch-mechanischen Eigenschaften. Ist es unvernetzt, so ist im Wesentlichen der Speichermodul bei niedriger Frequenz (unterhalb von 1Hz) deutlich geringer im Vergleich zum vernetzten System. Die Gummielastizität kann sich aber auch bei weiteren Messmethoden herauskristallisieren. Bei Härtemessungen (Kraftsprung) zeigt ein höherer Vulkanisationsgrad eine Verminderung der Kriecheigenschaften, was sich in einem asymptotischen Verlauf der Eindringkurve widerspiegelt. Weiterhin führt ein höherer Vulkanisationsgrad zu einer relativen Erhöhung der reversiblen Energie (Verhältnis zwischen Speicher- und Verlustmodul), dieses zeigen stetige Indentation- und DMA-Messungen.

In **Bild 2**, bei der Härtemessung z.B. mit der IRHD-M-Methode, wird eine Kugel mit einem Radius von 0,2 mm mit einer Vorkraft von 8,3 mN und einer Hauptkraft von

153,3 mN über einen Zeitraum von 30 s konstant belastet. Die Eindringtiefe nach 30 s repräsentiert den Härtegrad in [°]. Der Verlauf der Kurve eines vernetzten Systems zeigt die asymptotische Näherung an eine Endeindringtiefe, während der Verlauf des unvernetzten Systems ein Kriechen über die Messzeit hinaus aufweist. Die blaue Kurve stellt schematisch den Kraftverlauf während der Messung da. Sehr anschaulich zeigt der Wert des Kurvenanstieges (Härteabfall IRHD [°/s]) am Ende der Messung, ob das Material weiterhin kriecht.

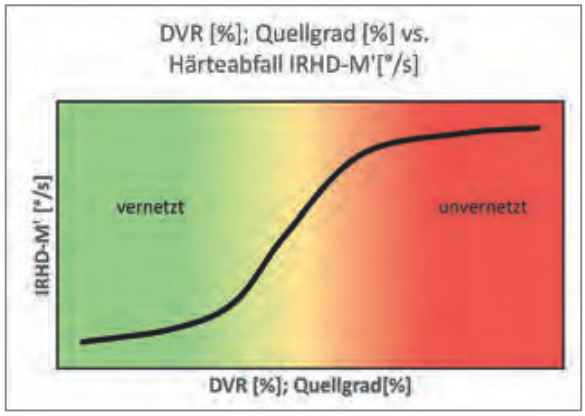


Bild 3: Beispiel einer Korrelationskurve zwischen IRHD-M‘ Härteabfall und DVR oder Quellgrad (Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

In **Bild 3** sieht man den nächsten Schritt in der Mischungsentwicklung. Dabei wird anhand von unterschiedlich vernetzten Prüfplatten die Form der Kurven in Korrelation zu bereits im Hause etablierten Prüfungen, wie DVR oder Quellversuchen, gebracht. Die Form der Kurve kann in einer einfachen Beziehung, z.B. der Steigung der Härtegradänderung (Abfall) am Ende der Messzeit in [°/s], beschrieben werden. Man kann aber auch an bereits als gut beurteilten Serien-Formteilen die Produktionsabweichung beurteilen.

In **Bild 4** ist der Zusammenhang anhand einer Beispielmischung abgebildet. Bei untervernetzten Mischungen sind Druckverformungswert und Quellgrad höher als bei vernetzten. Der Härteabfall ist dagegen bei vernetzten Systemen niedriger, d.h., die Eindringkurve einer IRHD-M-Messung zeigt einen asymptotischen (elastischeren) Verlauf.

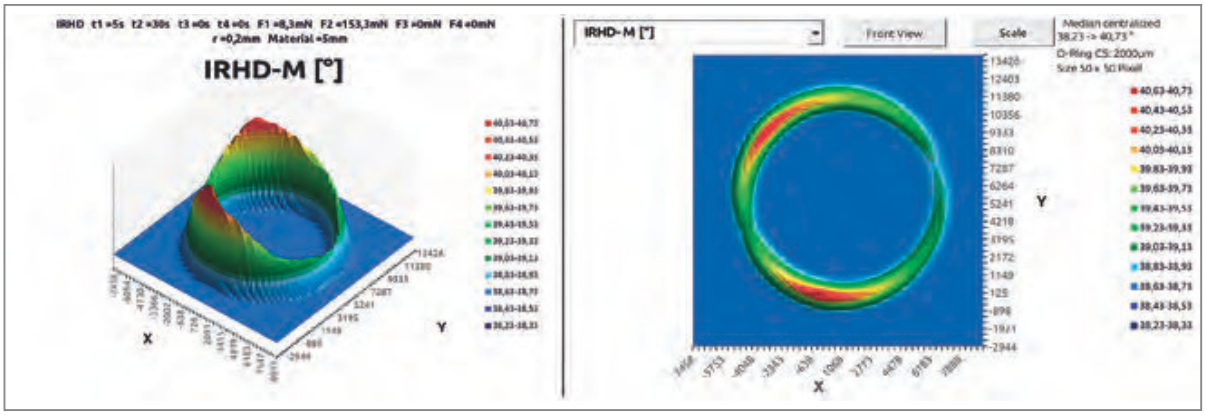


Bild 4: Unterschiedliche Härteverteilung an einem O-Ring (Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

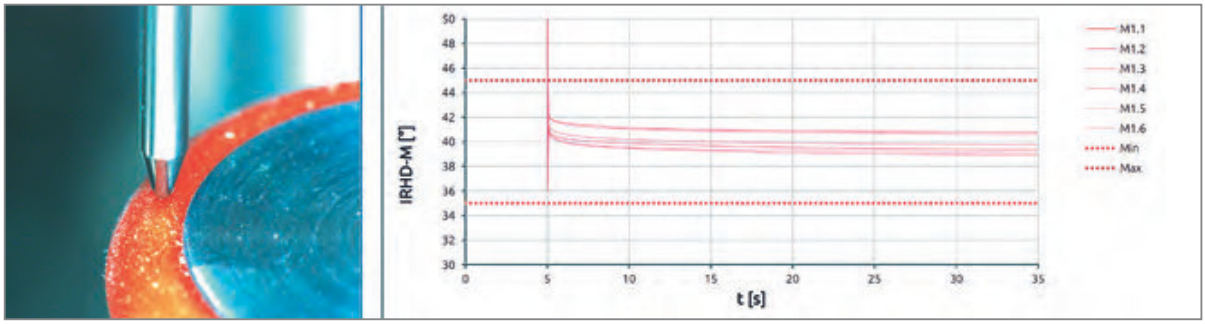


Bild 5: Beispiel O-Ring mit einer IRHD-M-Kurvenschar (Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

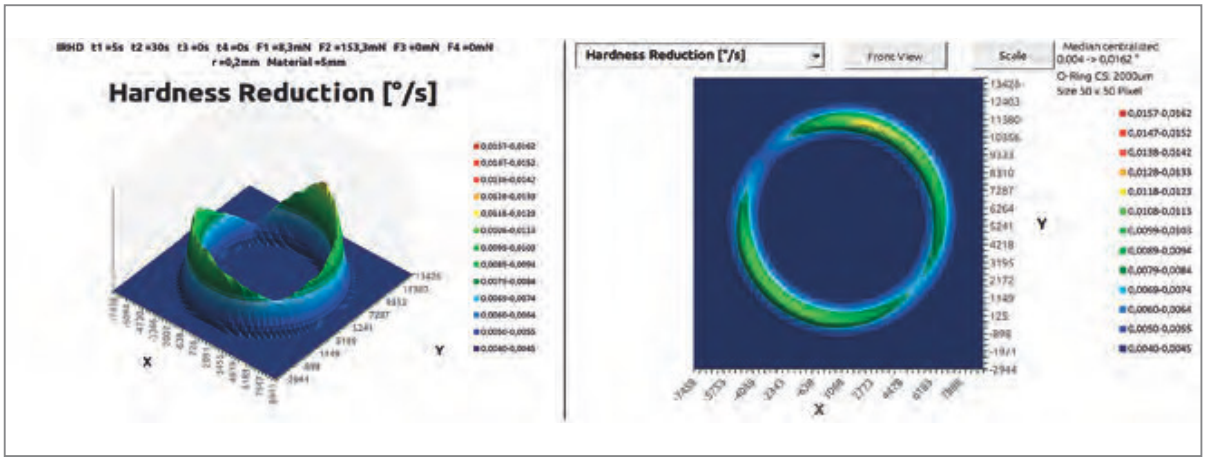


Bild 6: Darstellung des Kriechverhaltens anhand des Härtesteigungsverlaufs an einem O-Ring (Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

In **Bild 5** ist eine ortsaufgelöste IRHD-M-Messung des O-Rings zu sehen. Würde die Auswertung der Kurvenverläufe lediglich anhand der Diagramme stattfinden, so hätte das menschliche Auge keinen Unterschied der Form der Kurven wahrgenommen. Aus diesem Grund wird die Auswertung in Form eines dreidimensionalen farbigen Gebirges (Härtetopographie oder Mapping) abgebildet. Die in **Bild 4** dargestellten Unebenheiten zeigen die Härteverteilung des Prüflings. Die Härte variiert zwischen 38,23° und 40,63°.

In **Bild 6** erkennt man, dass derselbe O-Ring in den Zonen reduzierter Härte auch einen Anstieg des Härteabfalls aufweist. Diese Information ist ein wichtiger Hinweis zum Vernetzungszustand dieser Bereiche. Überschreitet der Wert des Härteabfalls den zulässigen Wert der Korrelationskurve des DVR- oder Quelltests, so ist der O-Ring in den Zonen nicht ausreichend vernetzt (untervulkanisiert).

Indentations-DMA

Eine weitere Methode zur Beurteilung der Vernetzung eines Bauteils ist die Indentations-DMA (Dynamisch-Mechanische-Analyse). Bei der Indentations-DMA dringt die

Indentor-Nadel in das Material in einer bestimmten Tiefe ein und moduliert darin mit vorgegebenen Kräften oder Wegen in einer definierten Frequenz. Bei beiden Anregungsarten ist die Antwort eines unvernetzten Systems ein Phasenversatz zwischen Weg- und Kraftsignal. Man geht dabei von der Annahme aus, dass ein ideal und vollständig vernetztes SBR-Kautschuksystem bei niedriger Frequenz (kleiner 1Hz) höhere Elastizität (Speichermodul) aufweist als ein niedrig vernetztes System **(Bild 7)**.

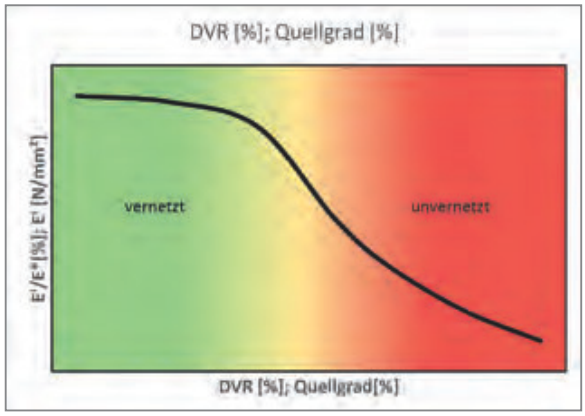


Bild 7: Korrelationskurve einer Beispielmischung zwischen Speichermodul und Quellungsgrad (Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

Wie bereits bei der IRHD-M-Messmethode erwähnt, wird im Mischungslabor mithilfe von unterschiedlich vernetzten Normprüfkörpern eine Korrelationskurve zwischen Quellungsgrad und Speichermodul aufgenommen, d.h., es werden wieder mehrfach gefertigte Proben der gleichen Mischung im Quellversuch (und z.B. dem DVR) und mit dem Indentor getestet. Diese Versuchskurve wird im Anschluss das Beurteilungskriterium der Produktion werden. Bei sehr kleinen und filigranen Teilen, wie z.B. Mikro-O-Ringen, wird zunehmend die Homogenität der eingesetzten Mischung wichtig. Aus diesem Grund wird, wie in **Bild 8** zu sehen, eine Prüfplatte untersucht. Die aufgenommene 5 mm x 5 mm Härteverteilung zeigt eine Mischungsinhomogenität von ca. 2 N/mm² in 1 mm großen Arealen. Wäre dieser Prüfkörper lediglich mithilfe eines Zug- oder Scherversuchs untersucht worden, so wäre nur ein Durchschnittswert des Speichermoduls bestimmt worden. Produziert man mit dieser Mischung einen Mikro-O-Ring mit Schnurrstärke von 0,3 mm, so erzeugt diese bereits Schwankungen des Speichermoduls von 2 N/mm².

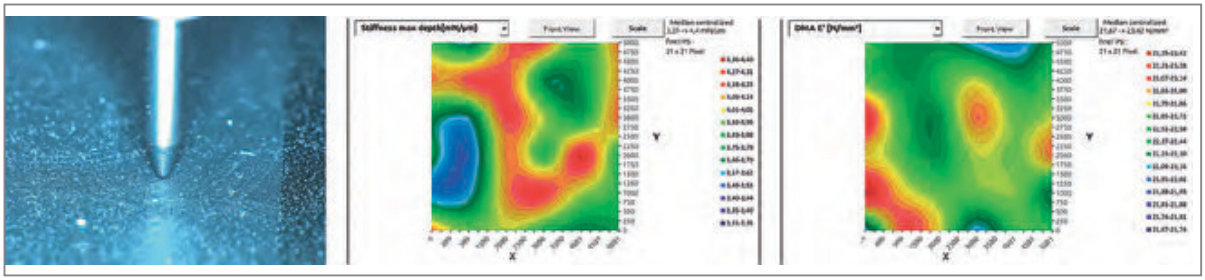


Bild 8: Mischungsbeurteilung an einer Prüfplatte mit ortsaufgelöster Steifigkeits- und Speichermodulverteilung (Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

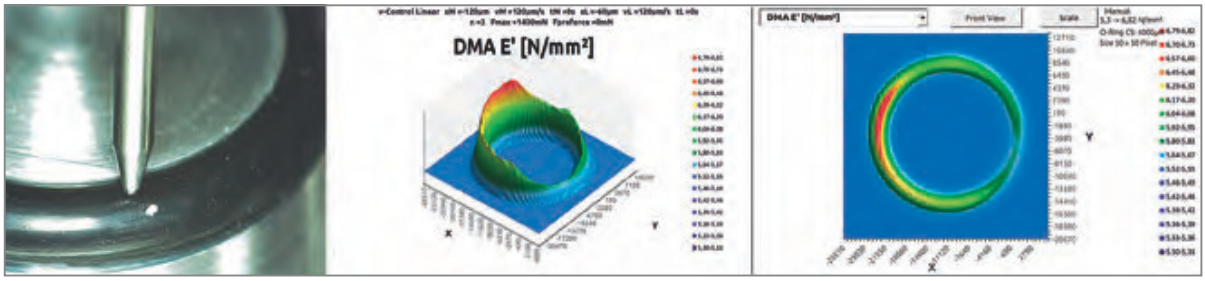


Bild 9: Messung des Speichermoduls an einem Produktionsteil. (Bild: Ludwig Nano Präzision GmbH)

Bild 9 zeigt eine Messung an einem O-Ring, dessen Speichermodul um 1,5N/mm² von 5,3 N/mm² ansteigt. Die in einer Mischung festgelegte Toleranzgrenze würde die Beschreibung des Vernetzungszustandes des Formteils wiedergeben. Die Dauer der Messung und Auswertung dieses O-Rings betrug ca. 20 Minuten.

Fazit

Der beschriebene Lösungsansatz unterstützt die Qualitätssicherung besonders schnell bei der Beurteilung der Fertigung. Einer ganzheitlichen oder ortsaufgelösten Vernetzungsabweichung der Formteile in der Tagesproduktion kann hiermit rechtzeitig korrigiert und somit der Ausschuss minimiert werden. Dieser Ansatz soll dabei keinesfalls etablierte DVR- und Quelltests ersetzen, sondern diese sinnvoll ergänzen. Die Vielzahl der eingesetzten Mischungen unterschiedlichster Vernetzungssysteme und Füllstoffkombinationen sowie an Geometrien und Werkzeugparametern macht es momentan nicht möglich, einen allgemeingültigen Zusammenhang zu bestimmen. Daher muss mit den etablierten Tests empirisch ein Zusammenhang (Kurven) ermittelt werden. Ist dieser einmal für ein Bauteil bestimmt, so liefert diese Methode einen wertvollen Beitrag zur Stabilisierung der Qualität bei bestehender Fertigung, sowie zur Kostensenkung durch Zeitgewinn bei Neuanläufen der Produktion.