

ABSCHLUSSBERICHT

zum Thema

Temperaturabhängige Kurz- und Langzeituntersuchungen an Polymerwerkstoffen mittels registrierender Härteprüfung

Projekt-Nr.: 2908

Kennwort: Temperaturabhängige registrierende Härteprüfung an Polymerwerkstoffen

für die Förderperiode
von Juli 2011 bis Juni 2013

an die Max-Buchner-Forschungstiftung

Antragsteller: Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Grellmann
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Zentrum für Ingenieurwissenschaften
06099 Halle / Saale

Bearbeiter: Dipl.-Ing. Jan Schöne
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Zentrum für Ingenieurwissenschaften
06099 Halle / Saale

Merseburg, Mai 2013

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Gemeinsamkeiten und prinzipielle Unterschiede des temperaturabhängigen mechanischen Verhaltens von thermoplastischen (PMMA, PTFE) und elastomeren (EPDM) Werkstoffen mittels der registrierenden Makroeindringprüfung bewertet. Es wurde gefunden, dass Martens-Härte und Eindringmodul für beide Gruppen makromolekularer Werkstoffe mit zunehmender Temperatur abnehmen. Weiterhin konnte für Polymethylmethacrylat (PMMA) gezeigt werden, dass der Eindringmodul und E-Modul bei Zugbeanspruchung trotz unterschiedlichen Kennwertniveaus die gleiche Temperaturabhängigkeit zeigen. Im Gegensatz zu PMMA und Polytetrafluorethylen (PTFE) weist Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) mit zunehmender Temperatur eine abnehmende Kriech- und Relaxationsneigung auf. Außerdem nimmt die Relaxation von EPDM linear mit dem Logarithmus der Relaxationshaltezeit zu.

1 Einleitung

Kunststoffe und Elastomere weisen im Gegensatz zu metallischen oder keramischen Werkstoffen schon bei Raumtemperatur ein ausgeprägtes viskoelastisches oder entropieelastisches Deformationsverhalten auf. Dies ist gerade bei der anwendungstechnischen Konstruktion und Auslegung von Kunststoffbauteilen und Dichtungen von großer Bedeutung [1, 2]. Mit abnehmender Temperatur nimmt auch die Zeitabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von Thermoplasten ab. Unterhalb ihres Glasübergangsbereiches weisen sie – wie anorganische Gläser – ein vielfach sprödes Werkstoffverhalten mit abnehmender Spannungsrelaxation und Retardation auf [3, 4]. Verglichen damit zeigen Elastomere ein prinzipiell anderes Verhalten, denn hier nehmen mit abnehmender Temperatur sowohl die Spannungsrelaxation als auch die Retardation zu. Dies hat einen erheblichen Einfluss auf das Langzeitverhalten von elastomeren und thermoplastischen Bauteilen im Einsatz. Als praktische Auswirkungen der Viskoelastizität bei Thermoplasten und der Entropieelastizität bei Elastomeren sind sowohl das Kriechen oder die Retardation bei konstanter statischer Last als auch die Spannungsrelaxation bei konstanter statischer Deformation bekannt. Hierbei wird die Maßhaltigkeit und Dimensionsstabilität besonders durch das Kriechen über den gesamten Einsatzbereich beeinflusst. Bei Spannungsrelaxation kann es zum Lockern oder Lösen von Verbindungen und bei Dichtungsmaterialien zu Undichtigkeiten führen, welche die Funktionalität gesamter Anlagen beeinflussen können. Bei Kunststoffen werden die Kriechneigung und die Spannungsrelaxation durch Füllen oder Verstärken der Kunststoffmatrix mit Talkum, Kreide oder Glasfasern deutlich reduziert. Bei Elastomeren werden der Vernetzungsgrad und der Verstärkungsstoffanteil erhöht, was eine Reduzierung der Spannungsrelaxation und der Kriechneigung bewirkt [5, 6]. Thermo-, UV- und Alterungsstabilisatoren sowie Zähigkeitsmodifikatoren führen in der Regel zur Erhöhung der Kriech- und Relaxationsneigung.

Bei Prüfung der quasistatischen mechanischen Eigenschaften von Thermoplasten und Elastomeren überlagern sich die Kriech- und Relaxationseffekte der wirkenden zügigen Beanspruchung. Ebenfalls haben Temperatur und Prüfzeit Einfluss auf diese Effekte und spiegeln sich in abnehmenden Festigkeits- und Härtewerten sowie steigenden Deformationskennwerten wider [7, 8].

Aufgrund der zeitaufwendigen und kostenintensiven Untersuchungen sind einerseits zeitraffende Prüfmethode gefragt und andererseits einfache aussagekräftige Kenngrößen zur Beschreibung des Langzeitverhaltens gefordert. Für Geokunststoffe wurde die „Stepped Isothermal Method – SIM“ entwickelt, die eine Kombination von Kriechversuchen mit stufenweiser Temperaturerhöhung und des Boltzmann'schen Superpositionsprinzips darstellt [9]. Durch die Verwendung des Zeit-Temperatur-Verschiebungsprinzips kann eine Masterkurve für eine gegebene Temperatur berechnet werden, die den Zeitaufwand zur Bestimmung des Kriechverhaltens deutlich verringert.

Für die Auswahl von Thermoplasten und Elastomeren als Konstruktions- und Dichtungswerkstoff wird eine schnelle Einschätzung der Kriech- und Relaxationsneigung gefordert, auch wenn noch keine Daten zum Langzeitverhalten vorliegen. Unter der Voraussetzung einer geeigneten Prüfkörpertemperatur ist die instrumentierte Eindringprüfung zur Durchführung von Kriech- und Relaxationsversuchen eine alternative Prüfmethode.

2 Experimentelles

Registrierende Makrohärtemessungen werden im Allgemeinen bei Raumtemperatur durchgeführt. Da Thermoplaste und Elastomere stark temperaturabhängige Eigenschaften aufweisen und ihre Kennwerte dadurch auch temperaturabhängig sind, wurde in Zusammenarbeit mit der Firma Zwick/Roell GmbH & Co. KG in Ulm eine Temperierung für das registrierende Makrohärtemesssystem ZHU 2,5 entwickelt (Bild 1) [10]. Weiterhin ist eine Druckplatte zur Verringerung der Flächenpressung entwi-

ckelt worden, um Elastomere und Thermopaste bei erhöhten Temperaturen erfolgreich prüfen zu können.

Hiermit können sowohl Härtekenwerte als auch Kriech- und Relaxationswerte in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen werden. Weiterhin sind verschiedene Indentergeometrien realisierbar. Mit dem großen Temperaturbereich von -100 °C bis $+100\text{ °C}$ können fast alle Kunststoffe und Elastomere in ihren jeweiligen Einsatztemperaturbereichen geprüft werden. Der entwickelte Prototyp besitzt je ein Heizplattenpaar (23 °C bis $+100\text{ °C}$) und ein Kühlplattenpaar (-100 °C bis 23 °C) mit Kühlung durch flüssigen Stickstoff, welche über zwei Thermofühler und einen Temperaturcontroller von Eurotherm® geregelt werden.

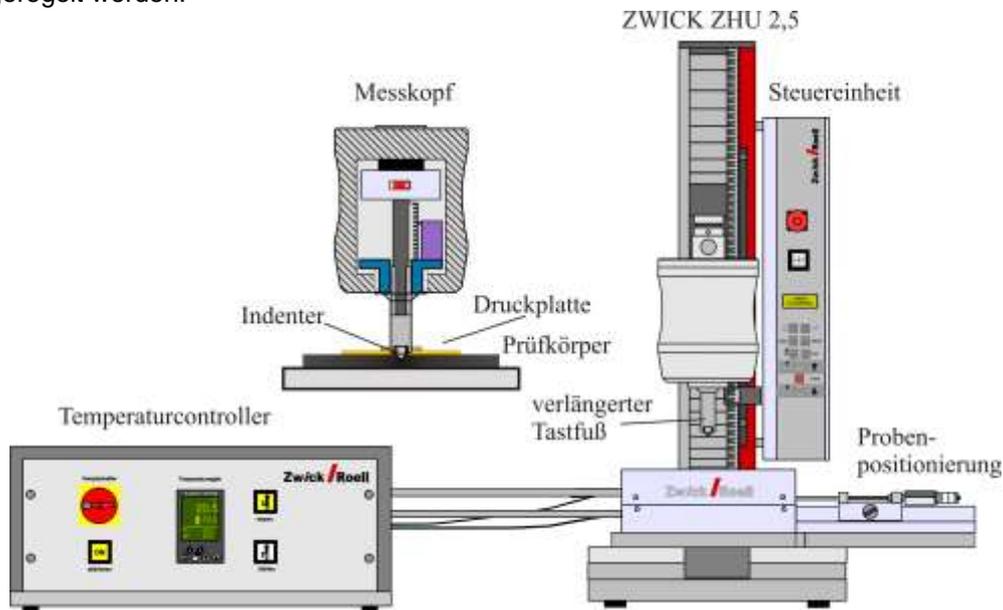


Bild 1: Registrierende Makrohärteprüfung mit Temperierkammer und Härtekopfschnitt

Damit die Solltemperatur schnell und genau erreicht werden kann, wird der Regelkreis kaskadiert betrieben, wobei die obere Platte als Master und die untere Platte als Slave betrachtet werden. Zur Vermeidung des Übersteuerns beträgt der Temperaturunterschied zwischen den Platten bis zu 15 K. Weiterhin wurde der Härtemesskopf für die Temperierkammer modifiziert, indem der Tastfuß und die Indenteraufnahme verlängert wurden. Die Eindringtiefmessung wird als Differenzweg zwischen Tastfuß und Indenter vorgenommen. Die Prüfkörper sollten in der Regel prismatisch und planparallel sein und eine Abmessung von max. $60 \times 60 \times 10\text{ mm}^3$ haben. Die Positionierung in x-Richtung ist mittels einer Mikrometerschraube möglich, um in kurzer Zeit eine Messreihe aufzunehmen. Die Regelung und Auswertung sowohl der Härtemessungen als auch der Kriech- und Relaxationsmessungen werden mit der Zwick TestXpert® durchgeführt. Die Eurotherm®-iTool Software steuert den Regelkreis und zeichnet die Soll- und Ist-Temperaturen auf. Alle hier aufgeführten Prüfungen sind in Anlehnung an DIN EN ISO 14577-1 [11] durchgeführt worden, da es bis zu diesem Zeitpunkt noch keine spezielle Norm für Kunststoffe und Elastomere gibt. Die untersuchten Werkstoffe sind ein PMMA 8N mit verschiedenen Füllstoffgehalten an Aerosil 200 (nano SiO_2) der Evonik Röhm GmbH, ein reines PTFE von DuPont und ein EPDM mit 40 phr Ruß. Für alle Prüfungen wurde ein Vickers-Indenter verwendet. Die Prüflast bei den PMMA-Werkstoffen betrug bei allen Experimenten 10 N und die Zeit bis zum Erreichen der Maximalkraft 20 s. Bei den Kriech- und Relaxationsversuchen wurde eine Haltezeit von 60 s realisiert. Dieselben Parameter wurden ebenfalls für den PTFE Werkstoff verwendet und zusätzlich noch die Laststufe 100 N. Beim EPDM betrug die Prüflast bei den Härtemessungen, Kriech- und Relaxationsmessungen max. 15 N und die Zeit bis zum Erreichen der Maximalkraft 30 s. Die Haltezeit bei den Kriechversuchen war 60 s. Die Haltezeiten bei den Relaxationsversuchen wurden von 5 s bis 20 min bei der registrierenden Härtemessung und bis 3 h im Zeitstandzugversuch variiert. Die Ausgangslänge L_0 in den Zeitstandzugversuchen war 65 mm und die Anfahrgeschwindigkeit betrug 100 % L_0/min bis zu einer Verlängerung von 50 % L_0 .

3 Ergebnisse

Die temperaturabhängigen Untersuchungen wurden im Temperaturbereich von -80 °C bis $+80\text{ °C}$ durchgeführt, wobei die Martens-Härte HM_s und der elastische Eindringmodul aus den Anstiegen der Belastungs- und Entlastungskurve bestimmt wurden. In Bild 2 a sind die nahezu linearen Abhängigkei-

ten des elastischen Eindringmoduls E_{IT} und des E-Moduls unter Zugbeanspruchung E_t als Funktion der Temperatur dargestellt. Beide, mit zunehmender Temperatur abnehmenden Kennwerte, stimmen aufgrund der unterschiedlichen Beanspruchungsarten und Belastungsgeschwindigkeiten erwartungsgemäß nicht überein, zeigen aber qualitativ den gleichen Verlauf. Die Martens-Härte HM_s von PMMA und PMMA mit 5 M.-% Aerosil 200 nimmt ebenfalls linear mit zunehmender Temperatur ab (Bild 2 b). Zwar weisen HM_s und E_{IT} für das Elastomer EPDM ebenfalls eine Abnahme mit zunehmender Temperatur auf, im Gegensatz zu den Thermoplasten ist diese Abnahme jedoch nicht mehr linear, sondern wird ab ca. -20 °C zunehmend geringer (Bild 3). Weiterhin sind, wie erwartet sowohl Martens-Härte HM_s als auch elastischer Eindringmodul E_{IT} bei EPDM um ein Vielfaches geringer als bei PMMA.

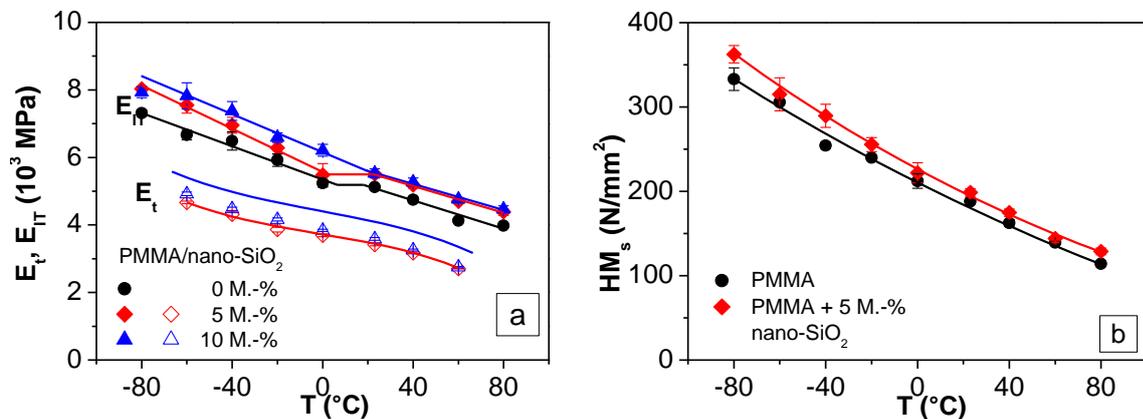


Bild 2: Elastischer Eindringmodul E_{IT} und E-Modul unter Zugbeanspruchung E_t (a) und Martens-Härte HM_s von PMMA-Werkstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur (b)

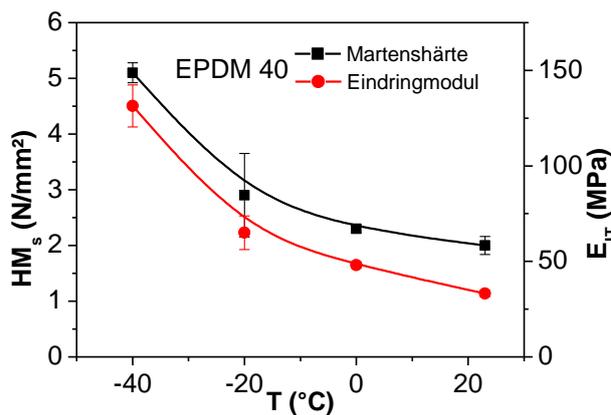


Bild 3: Martens-Härte HM_s und Eindringmodul E_{IT} von EPDM in Abhängigkeit von der Temperatur

In Bild 4 a sind die Ergebnisse der Kriechversuche und in Bild 4 b die Ergebnisse der Relaxationsversuche von PMMA im Temperaturintervall von -80 °C bis $+80\text{ °C}$ dargestellt. Die Kriech- und Spannungsrelaxationsneigung von PMMA in Form des Kriechens C_{IT} und Relaxation R_{IT} nehmen mit zunehmender Temperatur zu. Diese mittels registrierender Makrohärteprüfeinrichtung ermittelten Ergebnisse wurden mit dem Verlustfaktor $\tan \delta$, ermittelt in einer Dynamisch-Mechanische Thermo-Analyse (DMTA), vergleichend dargestellt. In den Darstellungen ist zu erkennen, dass die Abhängigkeiten Verlustfaktor und der Retardation bzw. Relaxation von der Temperatur quantitativ vergleichbar sind. Die Verschiebung der β -Nebenrelaxationstemperatur kommt dadurch zustande, dass die DMTA-Kurven nur im elastischen Werkstoffbereich ermittelt werden und weiterhin von der Heizrate, der Anregungsfrequenz und dem Auslenkwinkel beeinflusst werden.

In beiden Darstellungen ist im Bereich von etwa -20 °C bis $+20\text{ °C}$ (T_β) der Einfluss der β -Nebenrelaxation von PMMA zu erkennen (Plateau von C_{IT} und R_{IT}). Die Glasübergangstemperatur T_g von PMMA liegt bei ca. 121 °C und ist durch den Anstieg des Verlustwinkels ab ca. 100 °C zu erkennen. Die genauen Werte von T_β und T_g hängen von den unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten und Haltepunkten im Kriechversuch (mit Kraftregelung) und Relaxationsversuch (mit Eindringtieferegelung) sowie den grundsätzlichen Unterschieden der molekularen Retardations- und Relaxationszeiten amorpher Thermoplaste zusammen. Das teilkristalline PTFE hat dem gegenüber ein spezielles Werkstoffverhalten über den gemessenen Temperaturbereich. Die Glasübergangstemperatur liegt bei ca. -100 °C (siehe Bild 5 bei -100 °C). Weiterhin weist PTFE einen charakteristischen Doppelpack bei ca. 19 °C

und 30 °C auf, bei denen es sich um Kristallumwandlungen handelt. Bei ca. 150 °C gibt es einen weiteren Umwandlungspunkt [12–15]. In Bild 5 ist sowohl bei der Retardation als auch bei der Relaxation die Kristallumwandlung nahe Raumtemperatur dadurch zu erkennen, dass die Retardations- bzw. Relaxationswerte in diesem Temperaturbereich ein Maximum ergeben. Es ist weiterhin zu erkennen, dass die Abhängigkeiten von Verlustfaktor, Retardation und Relaxation von der Temperatur ebenfalls vergleichbar sind, auch bei unterschiedlichen Belastungen. Es hat sich gezeigt, dass bei unterschiedlichen Laststufen die Sensibilität gegenüber morphologischer Phänomene bei der Retardation abnimmt. Im Gegensatz zu PMMA nehmen bei EPDM die Retardation und die Relaxation mit zunehmender Temperatur ab (Bild 6). Die Glasübergangstemperatur von EPDM-Werkstoffen liegt ungefähr zwischen -55 °C und -30 °C. Bei diesen Temperaturen (-55 °C für C_{IT} und -30 °C für R_{IT}) sind Änderungen im Anstieg der Kurven zu erkennen. Dieses Verhalten von Elastomerwerkstoffen ist einerseits durch den gegenüber Thermoplasten unterschiedlichen molekularen und strukturellen Aufbau zu begründen, andererseits haben Vernetzungsgrad und Füllstoffanteil einen großen Einfluss auf das Relaxations- und Kriechverhalten von elastomeren Werkstoffen.

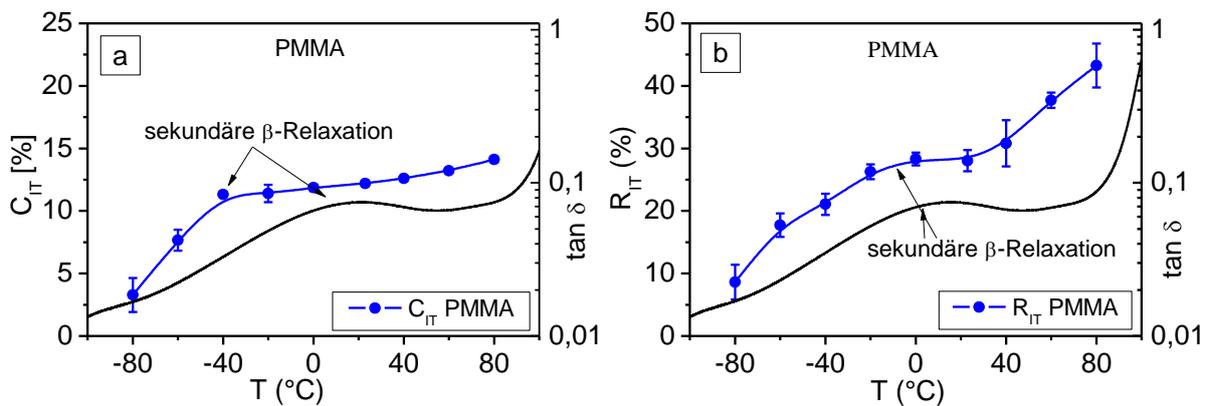


Bild 4: Eindrückversuche (C_{IT}) (a) und Eindrückrelaxationsversuche (R_{IT}) von PMMA in Abhängigkeit von der Temperatur (b) im Vergleich mit $\tan \delta$

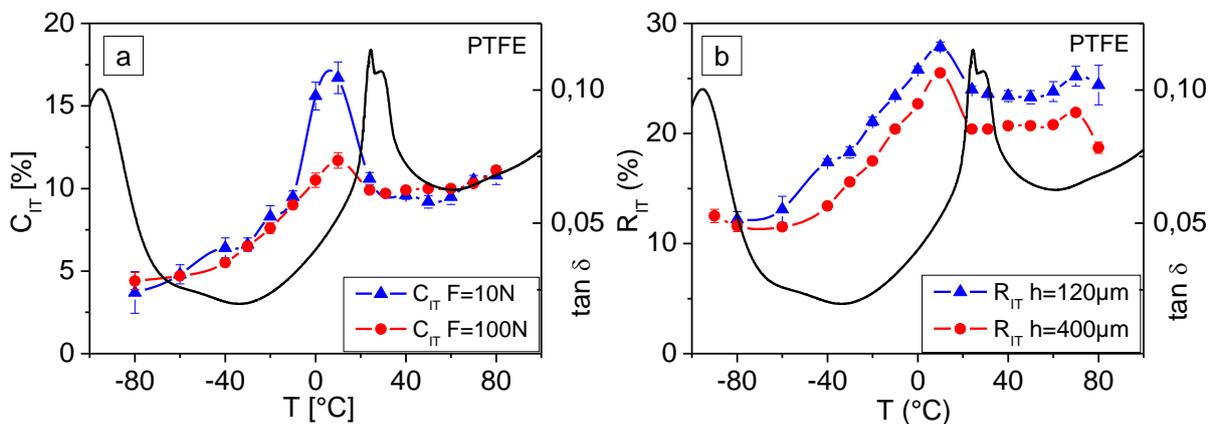


Bild 5: Eindrückversuche (C_{IT}) (a) und Eindrückrelaxationsversuche (R_{IT}) (b) von PTFE in Abhängigkeit von der Temperatur im Vergleich mit $\tan \delta$

Die Messwertstreuungen in Bild 4 – 6 sind besonders bei Temperaturen zu beobachten, bei denen morphologische Phänomene auftreten. Die schwierige Temperaturregelung in diesen Temperaturbereichen ist darauf zurückzuführen, dass die Werkstoffe ein allgemein schlechtes Wärmeleitniveau aufweisen, obwohl die Temperaturschwankungen bzw. -drift gering ausfallen und die Temperierungszeiten mit ca. 30 min ab Erreichen der Solltemperatur eine ausreichende Durchkühlung bzw. Durchwärmung gewährleisten.

Bei der Variation der Haltezeit in den Eindrückrelaxations- und vergleichend durchgeführten Relaxationsversuchen bei Zugbeanspruchung ergab sich eine Zunahme der Relaxation mit zunehmender Haltezeit (Bild 7). Bei logarithmischer Darstellung der Zeitachse ist diese Zunahme fast linear. Aus der nahezu identischen Zeitabhängigkeit der mittels des Eindrückrelaxations- und Relaxationsversuchs bei

Zugbeanspruchung ermittelten Relaxationswerte lässt sich ableiten, dass von Ergebnissen der Kurzzeittests auf das Langzeitverhalten geschlossen werden darf.

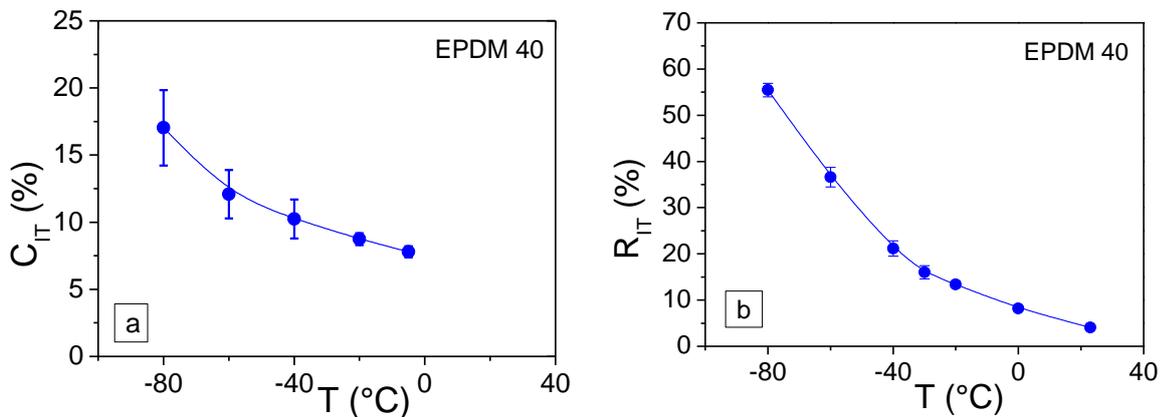


Bild 6: Eindringkriechversuche (C_{IT}) (a) und Eindringrelaxationsversuche (R_{IT}) von EPDM in Abhängigkeit von der Temperatur (b)

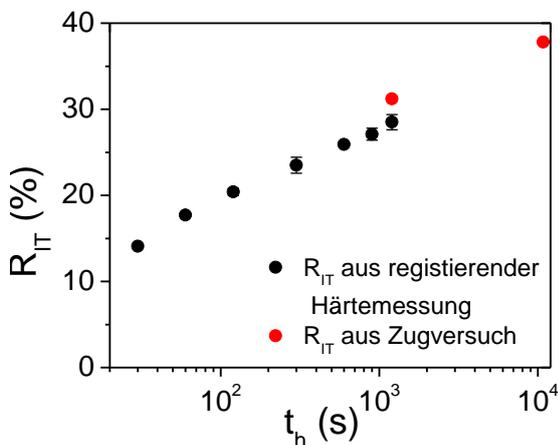


Bild 7: Variation der Haltezeiten bei Eindringrelaxations- und Zug-Relaxationsversuchen für EPDM

4 Schlussfolgerung und Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass die mittels registrierender Makrohärteprüfeinrichtung, erweitert durch eine Temperiereinheit, ermittelten Abhängigkeiten einen vergleichbaren Verlauf über die Temperatur aufweisen, wie die DMTA-Messungen ergeben und somit eine Erweiterung zur Aussage auf das viskoelastisch-viskoplastischen Werkstoffverhalten ermöglichen. Es konnte weiterhin nachgewiesen werden, dass die registrierende Makrohärteprüfeinrichtung mit Temperiereinheit auch für elastomere Werkstoffe zur Bestimmung von Härtekenntwerten und Eindringmodul sowie zur Bewertung des Kriech- und Relaxationsverhaltens geeignet ist. Weiterhin wurde gezeigt, dass mittels des Eindringrelaxationsversuchs an EPDM durchgeführte Kurzzeitmessungen eine Vorhersage des Langzeitrelaxationsverhaltens im Relaxationsversuch bei Zugbeanspruchung zulassen.

5 Literatur

- [1] Ehrenstein, G. W., Riedel, G., Trawiel, P.: Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen. Carl Hanser Verlag, München (2003).
- [2] Erhard, G.: Designing with Plastics. Hanser Gardner Publications, (2006).
- [3] Donth, E. J.: Relaxation and Thermodynamics in Polymers: Glass Transition. Akademie Verlag, Berlin (1992).
- [4] Matsuoka, S.: Relaxation Phenomena in Polymers. Carl Hanser Verlag, Munich (1992).
- [5] Hellerrich, W., Harsch, G., Haenle, S.: Werkstoff-Führer Kunststoffe. Carl Hanser Verlag, München (2010).
- [6] Rösler, J.; Tragfähigkeitssteigerung thermoplastischer Zahnräder mit Füllstoffen. TU Berlin (2004).
- [7] Brown, R. E.: Handbook of Polymer Testing: Physikal Methods. Marcel Dekker, New York Basel (1999).
- [8] Grellmann, W., Seidler, S.: Kunststoffprüfung. Carl Hanser Verlag, München (2011).

- [9] ASTM D 6992 (2003): Standard Test Method for Accelerated Tensile Creep and Creep-Rupture of Geosynthetic Materials Based on Time-Temperature Superposition Using the Stepped Isothermal Method.
- [10] Grellmann, W., Bierögel, C., Reincke, K.: Lexikon Kunststoffprüfung und Diagnostik. 2012 (<http://wiki.polymerservice-merseburg.de>).
- [11] ISO 14577-1 (2003): Metallische Werkstoffe – Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und anderer Werkstoffparameter – Teil1: Prüfverfahren.
- [12] Fai Lau, S., Suzuki, H., Wunderlich, B.: The thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 22 (1984), 379-405.
- [13] Faughnan, P., Bryan, C., Gan, Y., Aglan, H.: Correlation Between the Dynamic Mechanical Properties and the Fatigue Behavior of Filled and Unfilled PTFE Materials. *Journal of Materials Science Letters* 17 (1998), 1743-1746.
- [14] Jordan, J. L., Siviour, C. R., Foley, J. R., Brown, E. N.: Compressive properties of extruded polytetrafluoroethylene. *Polymer* 48 (2007), 4184-4195.
- [15] Hying, K.; Analyse der viskoelastischen Eigenschaften von Poly(tetrafluorethylen) im Bereich des β -Übergangs. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Hochschule Aachen (2003).

6 Zusammenstellung wissenschaftlicher Aktivitäten im Berichtszeitraum

Aufsätze in Fachzeitschriften und Büchern

Bierögel, C.; Schöne, J.; Lach, R.; Grellmann, W.: *Bewertung des temperatur- und zeitabhängigen Verhaltens von Thermoplasten und Elastomeren mittels der instrumentierten Makroeindringprüfung* In: Grellmann, W. (Hrsg.): *Neue Entwicklung in der Werkstoffprüfung – Herausforderungen an die Kennwertermittlung*. Tagung „Werkstoffprüfung 2011“, 1. und 2. Dezember 2011, Berlin, S. 285–292 (ISBN: 978-3-9814516-1-0)

Lach, R.; Schöne, J.; Bierögel, C.; Grellmann, W.: *Instrumented macroindentation techniques for polymers and composites – Mechanical properties fracture toughness and time dependent behaviour as a function of the temperature*, Macromolecular Symposia 2012, in press.

Beiträge in Konferenzbänden

Schöne, J.; Bierögel, C.; Lach, R.; Grellmann, W.: *Application of temperature- and time-dependent indentation techniques – Analysis of the mechanical and fracture behavior of polymers*. In: *Proceedings 4th International Indentation Workshop 2011*, Seoul (Südkorea), p. 107

Vorträge

Schöne, J.; Bierögel, C.; Grellmann, W.: *Die registrierende Makrohärteprüfung – Erweiterung des Messsystems ZHU für weiche Kunststoffe und Elastomere*, Zwick Roell Symposium Modernisierung, 28. 02. 2012, Ulm

Schöne, J., Bierögel, C., Lach, R., Grellmann, W.: *Die temperaturabhängige registrierende Makrohärteprüfung – Besonderheiten bei der Charakterisierung von Kunststoffen*, DVM–Tagung, 15. 11. 2012, Esslingen

Poster

Schöne, J.; Bierögel, C.; Lach, R.; Grellmann, W.: *Application of temperature- and time-dependent indentation techniques – Analysis of the mechanical and fracture behavior of polymers*. 4. International Indentation Workshop 2011, 03.–08. 07. 2011, Seoul (Südkorea)

Bierögel, C.; Schöne, J.; Lach, R.; Grellmann, W.: *Bewertung des temperatur- und zeitabhängigen mechanischen Verhaltens von Thermoplasten und Elastomeren mittels der instrumentierten Makroeindringprüfung*, Tagung Werkstoffprüfung 2011, 01. und 02. Dezember 2011, Berlin

Schöne, J., Lach, R., Bierögel, C., Grellmann, W.: *Instrumented indentation techniques for assessment of the mechanical properties of polymers as a function of temperature*, Tagung P2012, 12. – 14. September 2012, Halle/Saale