

Polymerbasierte Materialien per FEM-Simulation überprüfen

Feststellung der Methanemission, Relaxation und Alterung einer NBR-Dichtung

CHEMIE – Wie sich eine Dichtung in der Praxis verhalten wird, ist immer eine interessante Frage. Zur Klärung dieser Frage für eine NBR-Dichtung in einer 4-Schrauben-Stahlflanschverbindung kam mit der FEM-Analyse ein eher ungewöhnliches Verfahren zum Einsatz. Aus den Ergebnissen lassen sich wichtige Erkenntnisse für die Praxis ableiten.

Ziel dieser Untersuchung (**Bild 1**) war die Analyse der Methanpermeation (-40 °C bis $+60\text{ °C}$ und Druck 40 bar) mit einer eingesetzten Nitrilkautschuk (NBR) -Dichtung in einer Flanschverbindung. Zusätzlich wurde die Spannungsrelaxation der NBR- Dichtung analysiert.

Die Tools

Für die Simulation wurden für die Modellierungsaufgaben die Softwaretools CheFEM und Abaqus FEA verwendet. Erstere ist eine Eigenentwicklung. Es handelt sich dabei

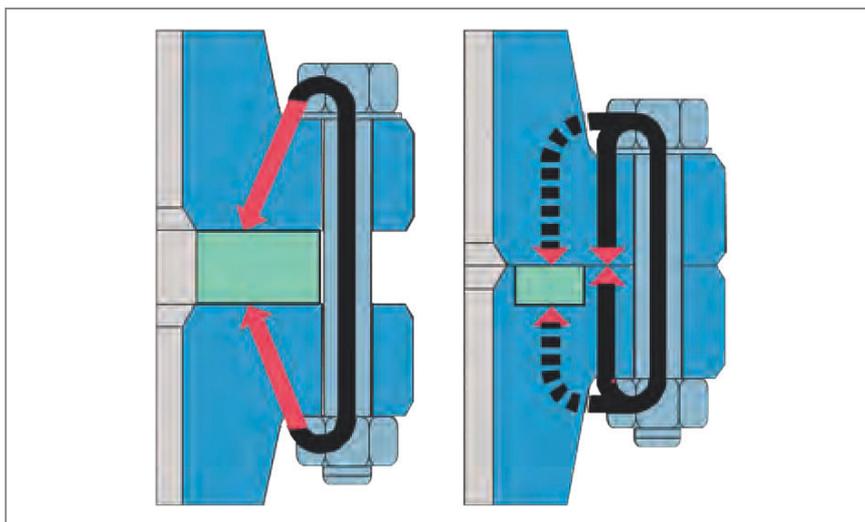


Bild1: Die komplette Flanschverbindung mit Verbindungselementen und Dichtung

(Bild: Composite Analytica)



Von Dr.-Ing. Sijmon van der Wal¹, Director, Composite Analytica | www.composite-analytica.com und



Peter Thomsen, Inhaber Peter Thomsen | www.thomsen-bremen.de

um ein kalibriertes thermomechanisches Modellierungswerkzeug zur Ermittlung der Permeation und des mechanischen Verhaltens von Materialien auf Polymerbasis. Die Berechnungen basieren auf der Sanchez-Lacombe-Zustandsgleichung [1] zur Exposition von Chemikalien und Matrizen in Kombination mit der (FEM)-Mikromechanik [2]. Die Software ist serverbasiert und verfügt über eine benutzerfreundliche Oberfläche.

Abaqus FEA ist eine Software-Suite für Finite-Elemente-Analysen und computergestütztes Engineering. Die Software wurde ursprünglich entwickelt, um nichtlineares physikalisches Verhalten zu ermitteln. Infolgedessen verfügt das Paket über eine breite Palette von Materialmodellen, z.B. über Funktionen für hyperelastisches Material (Gummi).

Der Ansatz

Der Modellierungsansatz lautet wie folgt:

1. Kalibrieren der CheFEM-Zustandsgleichung (MEOS), um die Methanpermeation für frei bewegliches NBR zu erhalten. Das bewertete NBR ist ein Copolymer aus 61 Gew.-% Butadien und 39 Gew.-% Acrylnitril. Angenommene Härte ist Shore 70. Kalibrierungs-kontrollchemikalien umfassen Wasserstoff, Helium, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid [3]. Den CheFEM-MEOS-Dialog zeigt **Bild 2**.
2. Importieren des gelieferten Flanschmodelles in Abaqus FEA. Einstellen der Netzelemente für gekoppelte Temperaturverlagerungen (Elementtyp: C3D10MT) und Einstellen der Schraubenkraft und Korrektur der Abhängigkeiten.

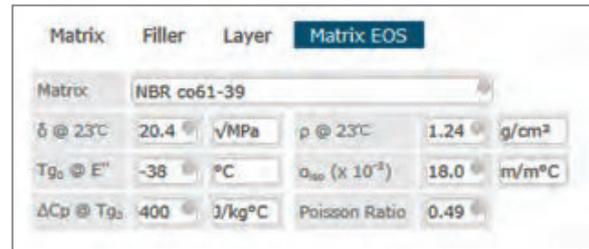


Bild 2: Der MEOS-Dialog von CheFEM

(Bild: Composite Analytica)



Bild 3: Stämme im Ebenendialog festlegen

(Bild: Composite Analytica)

Step 1: Normal Pressure on Bolts		
Diameter Bolt M16	16.0	mm
Normal Force on Bolt (40%)	27.567	kN
Normal Surface Threads	201	mm ²
Normal Pressure on Bolt	137	MPa
Normal Pressure on 4 Bolts	584	MPa
Step 2: Surface Pressure on Gasket		
Thickness	2	mm
Inside Diameter	49	mm
Outside Diameter	88	mm
Surface	4196	mm ²
Surface Pressure by 4 Bolts	25	MPa

Tabelle 1: Berechnung der Flächenpressung auf der NBR-Dichtung (Quelle: Composite Analytica)

Compression Modulus (Ec)	8	MPa
Compression Strength (Sc)	15	MPa
Poisson's Ratio (v)	0.49	–
Bulk Modus (k)	133	MPa

Tabelle 2: Mechanische Eigenschaften der Dichtung bei 20 °C (Quelle: Composite Analytica)

Tabelle 3: Zweiachsige Spannung bei 20 °C
(Quelle: Composite Analytica)

$\epsilon_{11} = \epsilon_{22}$ [-]	$\sigma_{11} = \sigma_{22}$ [MPa]
-0.1	-1.6
-0.2	-3.1
-0.3	-4.7
-0.4	-6.3
-0.5	-7.8

3. Importieren der von CheFEM erzeugten frei beweglichen NBR-Materialeigenschaften in Abaqus. Diese Operation beinhaltet die Definition des hyperelastischen Gummimodells in Abaqus FEA. Das hyperelastische Materialmodell ist erforderlich, um die sehr spezifische Spannungsantwort und Dehnungsverschiebung eines Materials mit einem Poisson-Verhältnis von sehr nahe an 0,5 zu berücksichtigen.
4. Analyse des Spannungs- und Dehnungsverhaltens der Dichtung bei 40 bar Druck bei -40 °C, +20 °C und +60 °C. Export der resultierenden Stämme nach CheFEM.
5. Auf der Basis dieser Stämme (E11, E22 und E33) wird CheFEM verwendet, um die NBR-Permeation unter angewandten Bedingungen zu bestimmen (**Bild 3**).
6. Verwenden der Temperaturüberlagerungsprinzipien von CheFEM für die chemische Belastung und die kalibrierte William-Landel-Ferry-Gleichung, um die Spannungsrelaxation unter bestimmten Bedingungen zu analysieren.

Die Analyse

Die Belastung der Dichtung

Die Berechnung der Flächenpressung auf die Dichtung ist in **Tabelle 1** dargestellt [4].

NBR: Mechanische Parameter

Der Dichtungsmodul ist ein Maß für die volumetrische Kompressionsreaktion auf einen normalen Druck:

$$\kappa = -V \delta P / \delta V \quad (\text{Gl. 1})$$

Wenn die Beziehung zwischen P und V mehr oder weniger linear ist, wird der Ausdruck zu:

$$\kappa = P / ((\Delta V / V)) \quad (\text{Gl. 2})$$

In diesem Fall kann der Kompressionsmodul wie folgt aus dem Kompressionsmodul und dem Poisson-Verhältnis abgeleitet werden:

$$\kappa = E_c / (3 \cdot (1 - 2\nu)) \tag{Gl. 3}$$

Die von CheFEM ermittelten anfänglichen mechanischen Eigenschaften der NBR-Dichtung [5] sind dann in **Tabelle 2** aufgeführt. Um das NBR-Material in Abaqus zu simulieren, muss die anfängliche zweiachsige Reaktion des Materials eingestellt werden. Die zweiachsige Spannung (11, 22) [6] ergibt sich aus:

$$\sigma_{11} = E_c / (1 - \nu^2) \cdot (\epsilon_{11} + \nu \cdot \epsilon_{22}) \tag{Gl. 4}$$

$$\sigma_{22} = E_c / (1 - \nu^2) \cdot (\epsilon_{22} + \nu \cdot \epsilon_{11}) \tag{Gl. 5}$$

Die Ergebnisse für NBR sind in **Tabelle 3** angegeben.

Thermo-mechanische NBR-Response

Das thermodynamische Modell für NBR, das Methan bei einem Innendruck von 40 bar und 20 °C ausgesetzt ist, wird in **Bild 4** gezeigt. Das Modell liefert den Methanlöslichkeitsparameter (Kopf der Grafik: $\delta_{0.7}$), die Löslichkeit als Funktion des Drucks (Isothermengrafik), die Diffusionsrate (Permeationstabelle), die Permeationsrate in Standardeinheiten (Permeationstabelle) und die angewandte Permeation in Standardemissions-Einheiten (Packungsemission) und chemisch-thermische Ausdehnung der Expositionselemente (Expansionstabelle). Die Ergebnisse sind in **Bild 4** gezeigt.

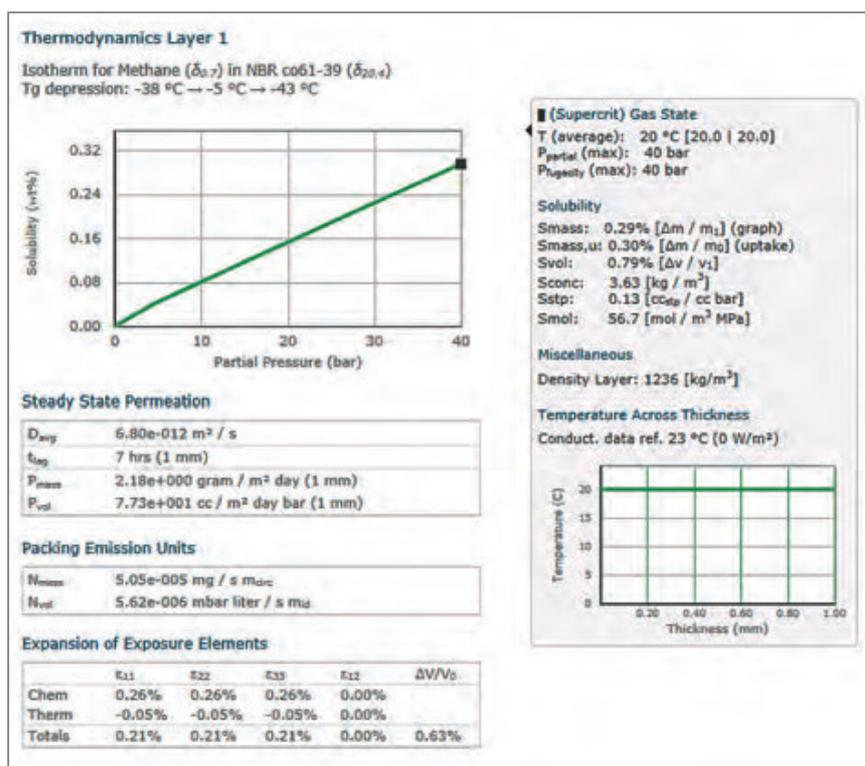


Bild 4: Methan-ausgesetztes NBR (40 bar, 20 °C). Es ist zu beachten, dass Permeation und Emission auf einem Diffusionsweg von 1 mm basieren
 (Bild: Composite Analytica)

Exposed to Methane @ 40 bar	-40 °C	+20 °C	+60 °C	Unit
Solubility (S)	0.3	0.1	0.09	cc _{stp} /cc bar
Diffusion Rate (D)	2 · 10 ¹⁴	7 · 10 ¹²	8 · 10 ¹¹	m ² /s
Permeation Rate (P _m · mm)	0.019	2.2	19	gr mm/m ² day
Permeation Rate (P _v · mm)	0.68	77	676	cc/m ² day · bar
Expansion Potentials (α _w , α _v , α ₂)	-0.44, -0.44, -0.44	0.21, 0.21, 0.21	0.86, 0.86, 0.86	%

Tabelle 4: Diffusion und chemisch-termische Ausdehnung von frei beweglichem NBR

(Quelle: Composite Analytica)

Die **Tabelle 4** zeigt die Bewertung für den gesamten Bewertungsbereich (-40 °C bis 60 °C). Sie zeigt die Permeationseigenschaften und die chemisch-thermische Ausdehnung für eine frei bewegliche Dichtung, die unter den gegebenen Umständen Methan ausgesetzt war [7, 8]. Normalerweise verwenden die technischen Spezifikationen für Verpackungen bestimmte Emissionseinheiten (**siehe auch Bild 4**, Tabelle „Packing Emission Units“). Diese Einheiten beziehen sich häufig auf ein Emissionsakzeptanzkriterium, das auf Helium als Permeant basiert. Beispiele für diese Einheiten sind jeweils auf Masse- und Volumenbasis: mg / s · m_{circ} und atm · cm³ / (s · mm_{dia}) [9].

Im Folgenden wird zunächst die massenbasierte Emission (mg / s · m_{circ}) von Methan unter gegebenen Bedingungen aus den oben angegebenen P_m · mm abgeleitet. Zweitens wird die volumenbasierte Emission (atm · cm³ / (s · m_{dia})) von P_v · mm für Methan unter gegebenen Bedingungen abgeleitet:

$$N_m = P_m \cdot \left(\frac{A_{circ}}{d_{circ} \cdot d_{path}} \right) \cdot \left(\frac{1000}{3600 \cdot 24} \right) \quad (\text{Gl. 6})$$

mit:

d_{circ} – der Innenumfang der Dichtung ergibt sich aus π · Di (0,049 m) = 0,15 m

A_{circ} – die innere freiliegende Oberfläche ergibt sich aus dem Umfang der inneren Dichtung (0,15 m) x der Höhe der Dichtung (2 × 10⁻³ m) = 3 × 10⁻⁴ m²

d_{path} – Diffusionsweglänge der Dichtung von innen nach außen: ~ 19,5 mm

So ergibt die Methan-Massenemission bei 20 °C:

$$N_m = 2.2 \cdot ((3 \cdot 10^{-4}) / (0,15 \cdot 19,5)) \cdot (1.000 / (3.600 \cdot 24))$$

$$N_m = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mg/s} \cdot \text{m}_{circ}$$

Die volumenbasierte Emission kann aus dem folgenden Ausdruck abgeleitet werden:

$$N_v = P_v \cdot \left(\frac{A_{circ}}{d_{dia} \cdot d_{path}} \right) \cdot \left(\frac{1}{3600 \cdot 24} \right) \quad (Gl. 7)$$

mit:

d_{dia} – der Innendurchmesser der Dichtung in m, $d_{dia} = 0,049$ m

A_{circ} – die innere freiliegende Oberfläche ergibt sich aus dem Umfang der inneren Dichtung (0,15 m) x der Höhe der Dichtung ($2 \cdot 10^{-3}$ m) = $3 \cdot 10^{-4}$ m²

d_{path} – Diffusionsweglänge der Dichtung von innen nach außen: ~19,5 mm.

So ergibt die Methanemission bei 20 °C:

$$N_v = 77 \cdot ((3 \cdot 10^{-4}) / (0,049 \cdot 19,5)) \cdot (1 / (3.600 \cdot 24))$$

$$N_v = 3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{s} \cdot \text{m}_{dia}$$

Diese Emissionszahl gilt für nicht angewendete, also frei bewegliche Bedingungen. Angewandte Dehnungen verändern die Permeation. Im nächsten Abschnitt werden die auf das NBR-Material aufgetragenen Dehnungen unter Verwendung des Abaqus-Modells für die Dichtung ermittelt. Diese Stämme müssen in CheFEM geladen werden, um die Permeation unter angewandten Bedingungen zu bestimmen. Es ist zu beachten, dass die oben beschriebene Ableitung der Emissionswerte nur zu Demonstrationszwecken dient. Weiter in diesem Bericht soll die Permeation in massenbezogenen Werten ausgedrückt werden.

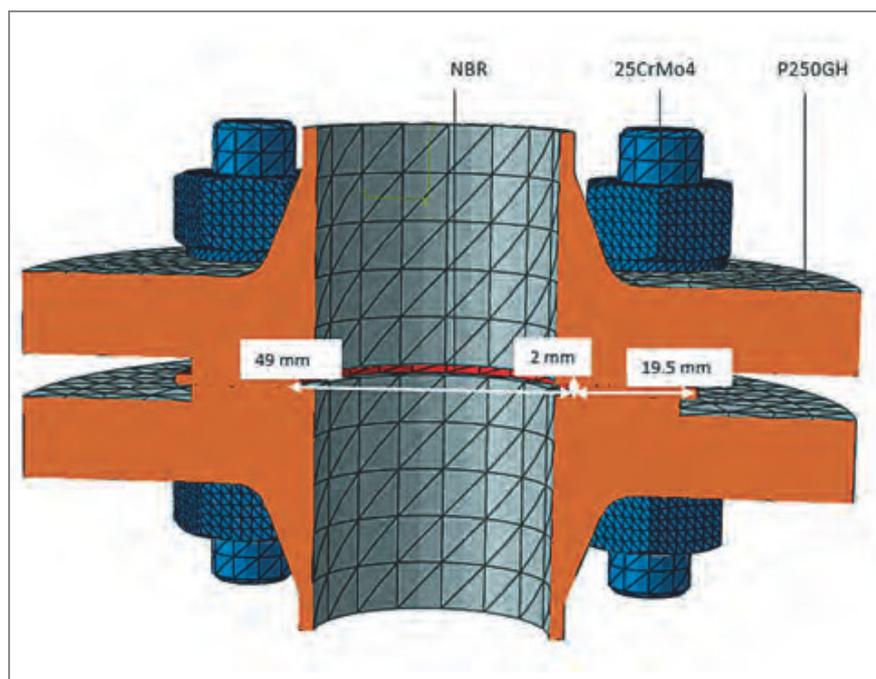


Bild 5: FEM-Modell der Flanschverbindung
(Bild: Composite Analytica)

	P250GH (Carbon Steel)	25CrMo4 (Chromium-Molybdenum Steel)	Unit
Density (ρ)	7.8	7.8	g/cm^3
Yield Strength (S)	450	440	MPa
E modulus (E)	200	190	GPa
Poisson's Ratio (ν)	0.3	0.3	[–]
Thermal Expansion (α)	$10 \cdot 10^{-6}$	$13 \cdot 10^{-6}$	$\text{m/m} \cdot \text{K}$
Thermal Conductivity	25	44	$\text{W/m} \cdot \text{K}$
Specific Heat Capacity	460	470	$\text{J/kg} \cdot \text{K}$

Tabelle 5: Thermomechanische Eigenschaften der Materialien P250GH (links) und 25CrMo4 (rechts) (Quelle: Composite Analytica)

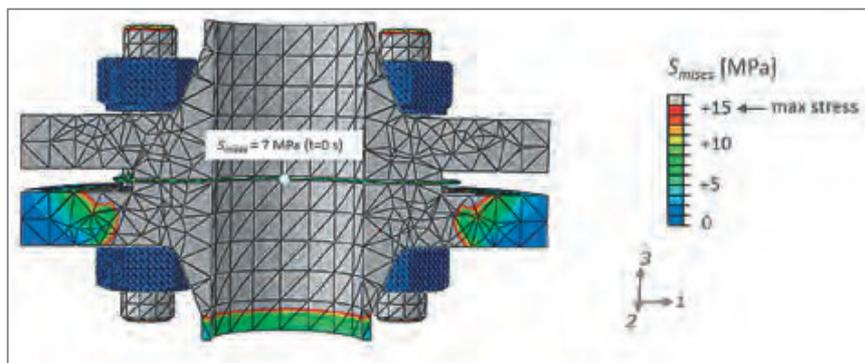


Bild 6: Von-Mises-Stress in der NBR-Dichtung bei 20 °C

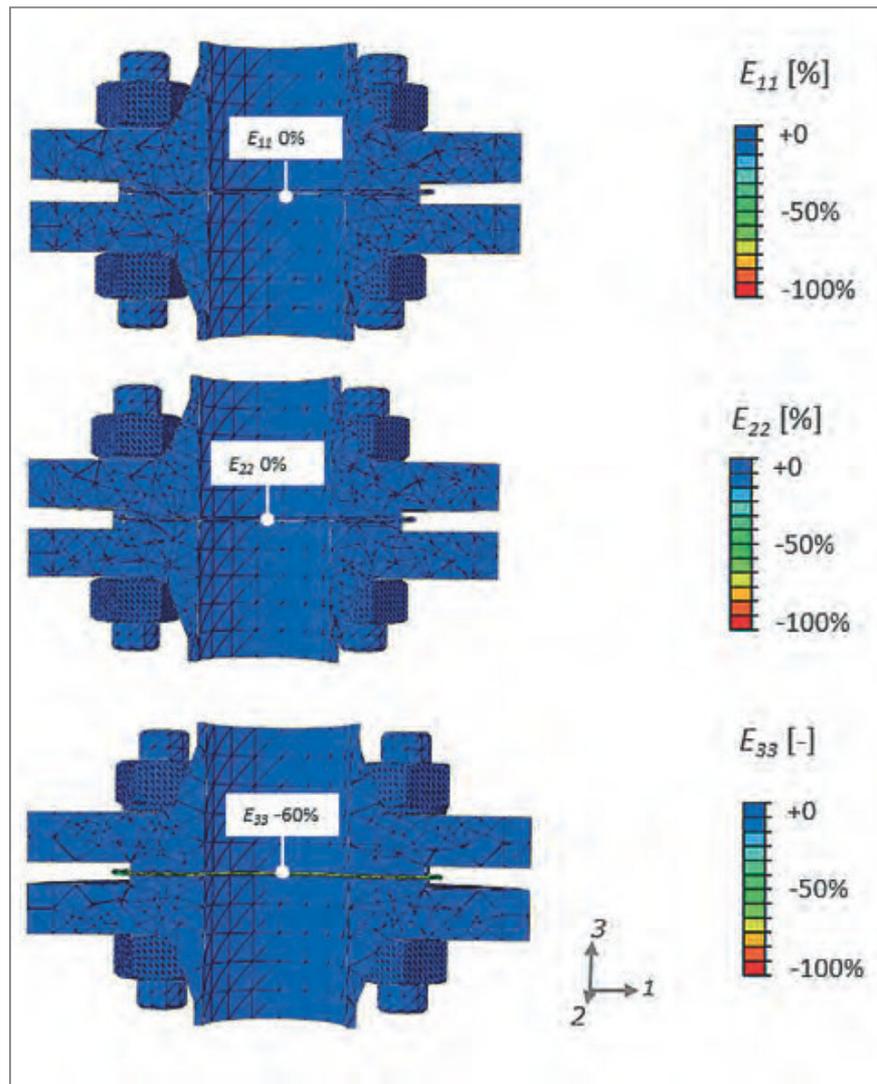
(Bild: Composite Analytica)

CheFEM-Abaqus-Modell

Die auf Ansys basierende CAE-Datei für diese Arbeit wurde von Peter Thoimsen zur Verfügung gestellt. **Bild 5** zeigt das in Abaqus geladene Modell. Das Flanschgehäuse besteht aus P250GH-(Carbon)-Stahl und die M16-Schrauben aus 25CrMo4. **Tabelle 5** zeigt die relevanten Materialeigenschaften. Die Temperaturabhängigkeit der obigen Eigenschaften ist im bewerteten Temperaturbereich schwach, daher können die obigen Zahlen im gesamten Temperaturbereich angewendet werden. Die genannten Belastungen und NBR-Materialparameter wurden in das Abaqus-Modell importiert und verschiedene Aspekte analysiert:

- Stress und Strains bei 20 °C – Das Ergebnis der Abaqus-Simulation in Bezug auf die Beanspruchung in normaler Richtung (Von-Mises-Stress) zeigt **Bild 6**. Die Beanspruchung der Dichtung in jeder Richtung (E11, E22 und E33) ist in **Bild 7** dargestellt. Die resultierenden Beanspruchungen in der 1,2- bzw. 3-Richtung sind: 0%, 0%, -60%. Dieses Ergebnis wird in den CheFEM-Ebenenialog (**Bild 8**) eingegeben, um die angewendete Permeation zu erhalten. Als Ergebnis wird die Permeation zu 1,1 $\text{mm/m}^2 \text{ day}$. Die Permeation für frei bewegliches NBR betrug 2,2 $\text{mm/m}^2 \text{ day}$.
- Spannungen und Beanspruchungen bei 60 °C – als Nächstes wird das Abaqus-Ergebnis für 60 °C beschrieben. Die mechanischen Eigenschaften von NBR zeigt **Tabelle 6**.

Bild 7: Beanspruchung in den Richtungen E11, E22 und E33 bei 20 °C
(Bild: Composite Analytica)



Die Ergebnisse sind in **Bild 9 und 10** dargestellt. Die resultierenden Beanspruchungen wurden dann in CheFEM eingegeben (**Bild 11**). Infolge der Kompression auf der Betrachtungsseite ist die Permeation $17 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \text{ day}$. Die Permeation von frei beweglichem NBR beträgt $19 \text{ mm}/\text{m}^2 \text{ day}$.

- Stress und Strains bei -40 °C – Die Analyse der Abaqus-Ergebnisse für -40 °C auf Basis der mechanischen Eigenschaften von NBR zeigt **Tabelle 7** [10]. Zu beachten ist der höhere NBR-Modul und die Verringerung des Poisson-Verhältnisses in diesem Fall [11]. In **Bild 12 und 13** sind die Ergebnisse dargestellt. Die Beanspruchungen



Bild 8: CheFEM-Ebenendialog
(Bild: Composite Analytica)

Compression Modulus (E_c)	5	MPa
Compression Strength (S_c)	15	MPa
Poisson's Ratio (ν)	0.49	–
Bulk Modus (k)	83	MPa

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften des NBR bei 60 °C (Quelle: Composite Analytica)

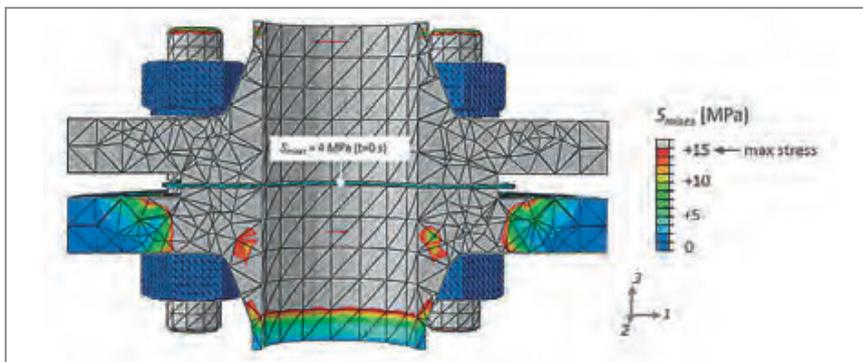


Bild 9: Von-Mises-Stress in der NBR-Dichtung bei 60 °C (bei Beanspruchungen von -60% bei 20 °C) (Bild: Composite Analytica)

wurden in CheFEM eingegeben (**Bild 14**). Unter diesen Bedingungen bleibt die Permeationsrate $0,01 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \text{ day}$.

Alterung

Mit CheFEM kann die anfängliche mechanische Response unter exponierten Bedingungen bestimmt werden. Anhand dieser Basislinie lässt sich die Alterung bestimmen, wenn ein geeigneter Referenzdatensatz zur Spannungsrelaxation des Materials verfügbar ist.

Einen geeigneten Referenzdatensatz haben Meier, U., et al. [12] gefunden. In dieser Arbeit wird die NBR-Spannungsrelaxation in einem Temperaturbereich von 20 bis 90 °C und einer Druckdehnung von -40% untersucht. Die NBR-Proben in diesem Aufbau sind Scheiben mit einer Höhe von 10 mm und einem Durchmesser von 7 mm. Bei unserer Anwendung beträgt die Druckspannung der NBR-Dichtung bei einer Flächenpressung von 25 MPa überall -60% in normaler Richtung. Daher verläuft die Spannungsrelaxation der Dichtung schneller als die Relaxation bei Umgebungstemperatur im Referenzdatensatz. **Bild 14** zeigt die Ergebnisse. Bei 20 °C und 60 °C beträgt die Verringerung des Moduls in den ersten 24 h etwa 20%. Wie aus dem Diagramm ersichtlich ist, beträgt die Veränderung des Moduls mehr als 90% in einem Jahr.

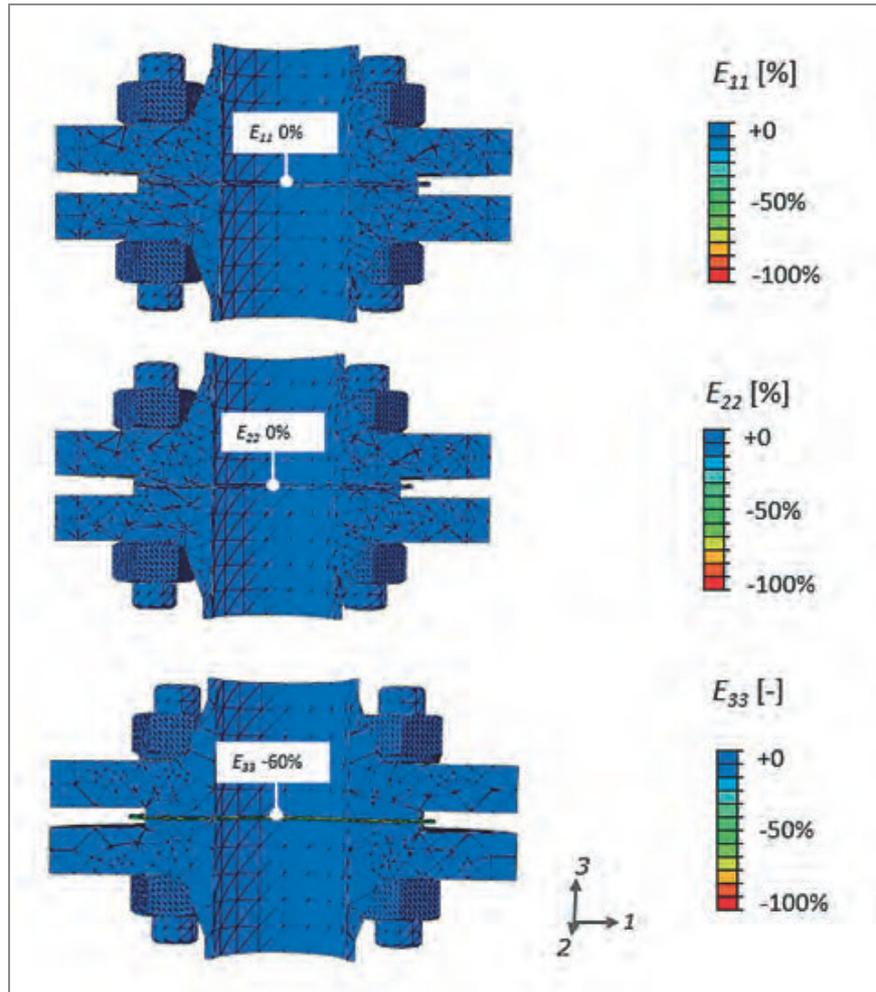


Bild 10 : Strains in den Richtungen E11, E22 und E33 bei 60 °C

(Bild: Composite Analytica)

Matrix	Filler	Layer
Layer Alias	NBR-Shore70-Methane-60C-40bar 3	
<input checked="" type="checkbox"/> E11	0 %	Braid Across 1=2
<input checked="" type="checkbox"/> E22	0 %	Braid Width 0 mm
<input checked="" type="checkbox"/> E33	-60 %	Braid Free Vol. 0 vol%

Bild 11: CheFEM-Ebenendialog

(Bild: Composite Analytica)

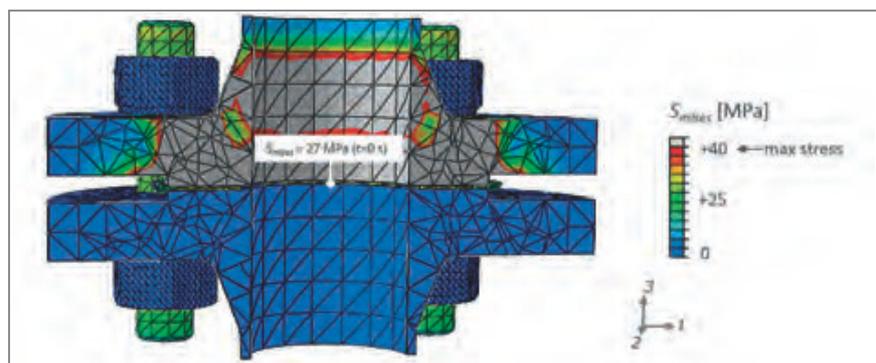
Compression Modulus (Ec)*	32	MPa
Compression Strength (Sc)	40	MPa
Poisson's Ratio (v)	0.47	-
Bulk Modus (k)	178	MPa

* weighted average at compression strain

Tabelle 7: Mechanische Eigenschaften des NBR bei 40 °C (Quelle: Composite Analytica)

Bild 12: Von-Mises-Stress in der NBR-Dichtung bei 40 °C (bei Beanspruchung von -60% bei 20 °C)

(Bild: Composite Analytica)



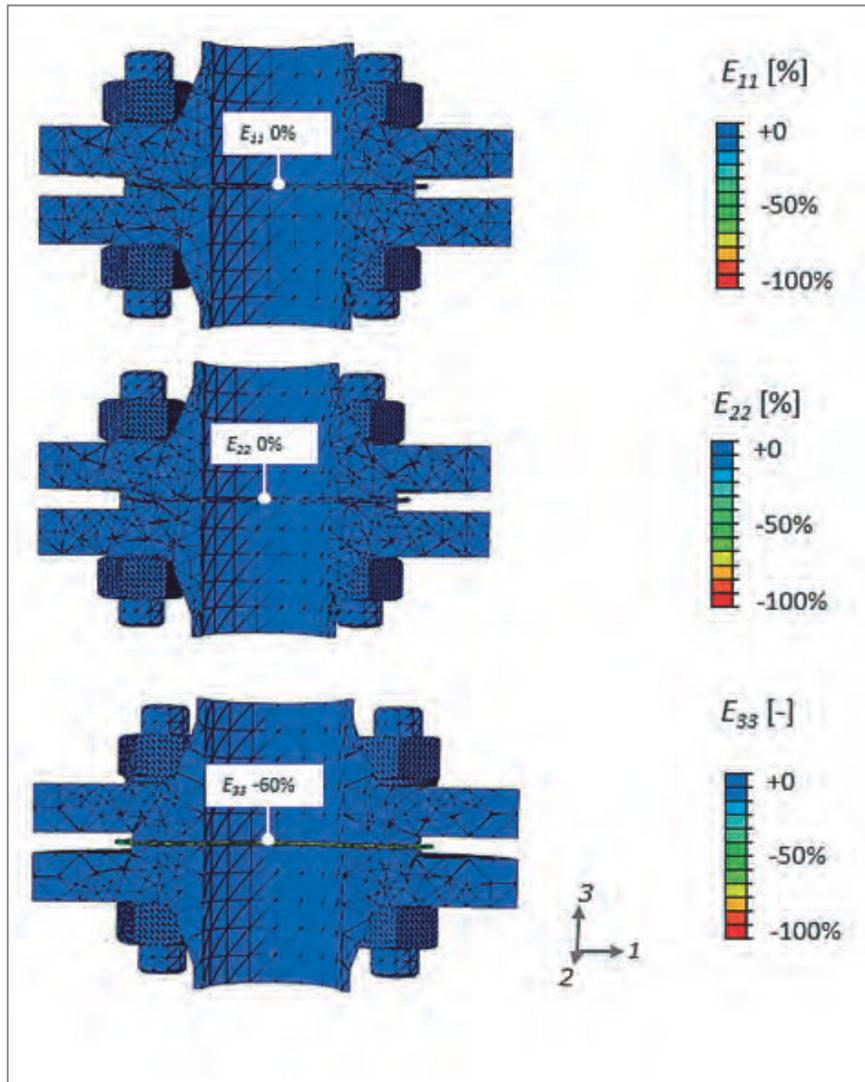


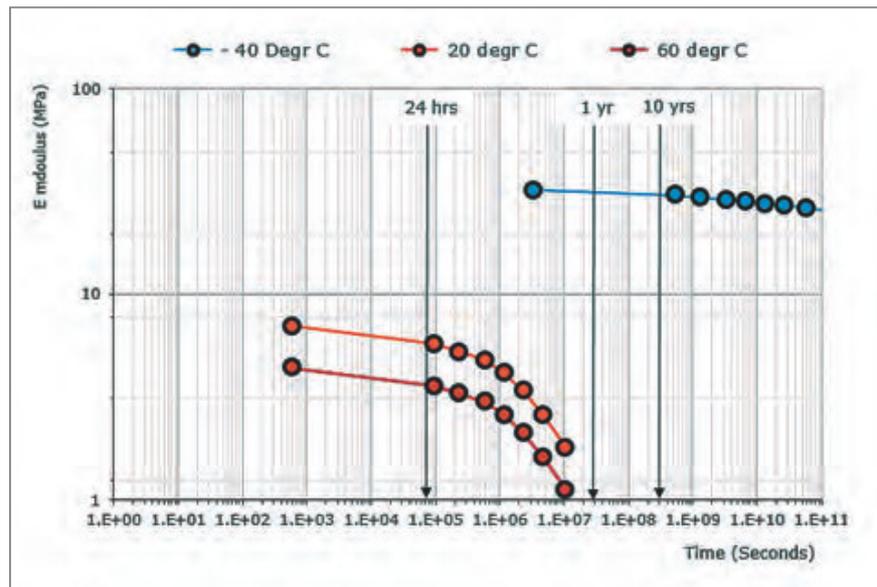
Bild 13: Beanspruchungen in den Richtungen E11, E22 und E33 bei 60 °C
(Bild: Composite Analytica)

Matrix	Filler	Layer
Layer Alias NBR-Shore70-Methane-20C-40bar 1		
<input checked="" type="checkbox"/>	$\epsilon_{tot.11}$	0 %
<input checked="" type="checkbox"/>	$\epsilon_{tot.22}$	0 %
<input checked="" type="checkbox"/>	$\epsilon_{tot.33}$	-60 %

Bild 14: Mechanische Eigenschaften des NBR bei 20 °C (Bild: Composite Analytica)

Bild 15:
Spannungsrelaxation
bei einer normalen
Druckbelastung
von -60%

(Bild: Composite Analytica)



Exposed to Methane @ 40 bar	-40 °C	+20 °C	+60 °C	Unit
Emission Rate (Mass)	0.01	1-3	20-23	$1e-6 \cdot (\text{mg/s} \cdot \text{m}_{\text{circ}})$
Emission Rate (Volume)	0.01	1-3	20-25	$1e-7 \cdot (\text{mbar} \cdot \text{l/s} \cdot \text{m}_{\text{dia}})$

Tabelle 8: Methanemissionen (Quelle: Composite Analytica)

Ergebnis

Die sich ergebenden Emissionswerte sind in **Tabelle 8** aufgeführt. Aufgrund der relativ schnellen Relaxation von NBR bei 20 °C und 60 °C wird ein Emissionsbereich angegeben (der niedrige Wert basiert auf einer Kompression von -60%, der hohe Wert basiert auf frei beweglichem NBR).

In Bezug auf die Alterung wurde festgestellt, dass bei 20 °C und 60 °C der theoretische Spannungsrelaxationsabfall des NBR in 24 h ungefähr 20% beträgt. Für ein Jahr liegt der prognostizierte Spannungsrelaxationsabfall über 90%. Das heißt, dass die Dichtung ausgetauscht werden muss, weil in kürzerer Zeit ein Versagen zu erwarten ist. Wenn die Dichtung schnell auf eine niedrigere Temperatur gebracht wird, schreitet der mechanische Abfall langsamer voran. Bei sehr niedrigen Temperaturen (z. B. < -40 °C) kann die Annäherung des Glasübergangs jedoch zu einem raschen Anstieg des NBR-Moduls führen, was wahrscheinlich zu einem Versagen aufgrund der hohen Druckspannung (-60%) führt.

Literatur

- [1] Sanchez, I.C., Lacombe, H.L. 1978. *Statistical Thermodynamics of Polymer Solutions*. American Chemical Society 11: 6: 1145-1156

- [2] Tsai, S.W., Melo, J.D.D. 2015. *Composite Materials Design and Testing*. Stanford Aeronautics & Astronautics
- [3] Van Amerongen, G.J. 1950. *Influence of Structure of Elastomers on Their Permeability to Gases*. Journal of Polymer Science, Vol 3: 307-332
- [4] Flangevalid. 2018. *Black-White Connections and Insulating Flange Systems*. Technical Information
- [5] Kunz, J. Studer M. 2006. *Determining the Modulus of Elasticity in Compression via the Shore A Hardness*. Kunststoffe International 6
- [6] Young, W.C, Budynas, G.B. 2002. *Roark's Formulas for Stress and Strain*, 7th edition. McGraw-Hill
- [7] Flangevalid. 2019. *Untersuchung der Maximal Zulässigen Flächenpressung für Duroplaste (Duromere) in Schraubenverbindungen für Isolierenflansche*. Technical Information
- [8] Kucukpinar E., Doruker, P. 2006. *Molecular Simulations of Gas Transport in Nitrile Rubber and Styrene Butadiene Rubber*. Polymer 47: 7835-7845.
- [9] Crank, J., Park, G.S. 1968. *Diffusion in Polymers*. Academic Press London
- [10] Dealy, J., Plazek, D. 2009. *Time-Temperature Superposition - a Users Guide*. Rheology Bulletin, Vol. 78
- [11] Pandini S., Pegoretti A. 2010. *Time and Temperature Effects on Poisson's Ratio of Poly Butylene Terephthalate*. Polymer Letters, Vol. 5: 685-697
- [12] Meier, U., et al. 1983. *Stress Relaxation of NR and NBR: Comparison of Measured Data with Reduced Variables Estimates*. Rubber Chemistry and Technology, Vol. 5