ulm university universität
uulm

Untersuchungen zur Alterungsbeständigkeit von Dichtungen in PEM-Brennstoffzellen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

(DR.-ING.)

der Fakultät für Ingenieurwissenschaften,
Informatik und Psychologie der Universität Ulm

von

Falk Terrey

aus Neubrandenburg

Gutachter:	Prof. Dr. Herbert Kabza Prof. Dr. Werner Tillmetz Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzel
Amtierende Dekanin:	Prof. Dr. Tina Seufert

Ulm, 02.04.2015

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand bei der Daimler AG in Stuttgart unter Betreuung durch das Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung (ZSW) in Ulm sowie durch das Institut für Energiewandlung und –speicherung (EWS) der Universität Ulm.

Mein Dank gilt den Herren Prof. Dr. Werner Tillmetz, dem Leiter des ZSW Ulm, und Prof. Dr. Herbert Kabza, dem Leiter des EWS, für die fruchtbaren Diskussionen und für die Ermöglichung der Durchführung dieser Arbeit.

Den Kollegen und Kolleginnen der Abteilung PWT/VWO, insbesondere Wolfgang Hansen, Klaus Berger und Katja Olsen, danke ich recht herzlich für die angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit sowie die Unterstützung meiner Arbeit. Meinen besonderen Dank richte ich auch an Dr. Rolf Schaller und Dr. Martin Keuerleber für die wertvollen Anregungen und die stetige Unterstützung.

Johann („Hans“) Einhart vom ZSW Ulm bin ich ebenfalls für die kreative Projektarbeit sehr zu Dank verpflichtet. Auch die zahlreichen Studenten, die mich im Rahmen von Praktika und Diplomarbeiten unterstützt haben, möchte ich hier nicht unerwähnt lassen.

Schließlich möchte ich ganz besonders meinen Eltern, Regina und Manfred, sowie meiner Gefährtin in diesem Lebensabschnitt Jana dafür danken, dass sie mir meine Ausbildung ermöglicht und mich stets unterstützt und motiviert haben.

Inhalt

Abbildungsverzeichnis ..... **v**

Tabellenverzeichnis ..... **xiii**

Abkürzungsverzeichnis ..... **xv**

Symbolverzeichnis ..... **xvii**

Abstract ..... **xix**

1 Einleitung **1**

1.1 Geschichte der Brennstoffzelle 2

1.2 Brennstoffzellentypen 3

1.3 Aufbau und Funktionsweise der PEMFC 4

1.3.1 Membran-Elektroden-Einheit 5

1.3.2 Bipolarplatte 8

1.3.3 Dichtung 9

1.3.4 Funktionsweise der PEMFC 10

1.4 Motivation und Aufgabenstellung 10

2 Stand der Technik **13**

2.1 Elastomer-Werkstoffe 13

2.1.1 Struktur der Elastomere 13

2.1.2 Bestandteile von Kautschukmischungen 14

2.1.3 Mechanisches Werkstoffverhalten 15

2.1.4 Einfluss von Füllstoffen 21

2.1.5 Prüfung von Elastomeren 23

2.1.6 EPDM 37

2.1.7 Silikonkautschuk ... 38
2.1.8 Alterungsmechanismen ... 42
2.2 BZ-Dichtungstechnik ... 45
2.2.1 Funktionen der Dichtung in der BZ ... 45
2.2.2 Anforderungen an den Werkstoff und das Bauteil ... 46
2.2.3 Dichtungskonzepte ... 48
2.2.4 Dichtungsauslegung ... 51
2.2.5 Gleichgewichtskraft bei Dichtungen ... 54
2.3 Erfahrungen mit Material- und Dichtungsprüfungen ... 57
2.3.1 Ringversuch Materialprüfung ... 58
2.3.2 Probenvorbereitung und Einlagerung ... 61
2.3.3 Leckageprüfung an Stacks ... 62
3 Experimentelles ... 65
3.1 Materialprüfungen ... 65
3.1.1 Material A ... 66
3.1.2 Material B ... 77
3.2 Ex-Situ Bauteilprüfungen ... 87
3.2.1 Prüfaufbau ... 87
3.2.2 Spannungsrelaxationsmessung ... 88
3.3 Prüfstand zur Dichtungsalterung ... 92
3.3.1 Bedarf für den Prüfstand ... 92
3.3.2 Konzept ... 94
3.3.3 Leistungsspektrum des Prüfstands ... 96
3.3.4 Messergebnisse ... 97
4 Simulation ... 101
4.1 Materialmodell ... 101

4.1.1 Überblick der Materialmodelle ... 101
4.1.2 Formänderungsenergiedichte ... 103
4.1.3 Das Kilian-Modell ... 104
4.2 Simulationsergebnisse ... 109
4.2.1 BZ-Dichtung ... 109
4.2.2 Kreisprobe ... 115
4.2.3 Einschränkungen der FEM ... 117
5 Diskussion der Ergebnisse ... 119
5.1 Materialprüfungen ... 119
5.1.1 Temperaturverhalten ... 119
5.1.2 Härteänderung ... 120
5.1.3 DVR ... 122
5.1.4 Alterungsverhalten Material A ... 124
5.1.5 Alterungsverhalten Material B ... 125
5.1.6 Fazit ... 126
5.2 Bauteilprüfung ... 128
5.3 Einsatz des Prüfstands ... 129
5.4 Prüfstrategie ... 130
5.5 Vergleich mit der Simulation ... 132
5.5.1 BZ-Dichtung ... 132
5.5.2 Kreisprobe ... 137
5.5.3 Fazit ... 141
6 Zusammenfassung und Ausblick ... 143
6.1 Modifizierte DVR-Prüfung ... 146
6.2 Ausblick ... 147

A Betriebsstrategie Prüfstand zur Dichtungsalterung 149

B Technische Umsetzung des Prüfstands 157

B-1 VMM-Gestelle 157

B-2 Wegregelung 160

B-3 Medienversorgung 161

B-4 Klimakammer 165

B-5 Einlagerungsbehälter 166

B-6 Messsysteme 168

B-7 Sicherheitsmaßnahmen 171

C Anpassung der hyperelastischen Modellparameter 173

D Bilder und Diagramme 181

D-1 NMR - Stand der Technik 181

D-2 Erfahrungen mit Material- und Dichtungsprüfungen 183

D-3 Untersuchungen 187

E Tabellen 189

Literaturverzeichnis 191

Lebenslauf 201

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.2: Schematischer Aufbau einer PEMFC [2] 4

Abb. 1.3: Phasenseparierung von Nafion Membranen: Feuchte Regionen innerhalb der Molekülketten [3] 6

Abb. 1.4: Schema: Elektrolyt benetzt den Katalysator [3] 7

Abb. 2.1: Ersatzmodelle aus Feder- und Dämpferelementen [4] 17

Abb. 2.2: Phasenverschiebung $\delta/2\pi f$ zwischen Spannung σ und Dehnung ε eines viskoelastischen Materials, das einer sinusförmigen Schwingung ausgesetzt ist [5] 20

Abb. 2.3: Beziehung zwischen Speichermodul M', Verlustmodul M'', Phasenwinkel δ und dem Betrag $|M|$ des komplexen Moduls M* 20

Abb. 2.4: Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren [6] 22

Abb. 2.5: Schulterstab [7] 25

Abb. 2.6: DVR von Silikon-O-Ringen in Abhängigkeit von Querschnitts-Verpressung und Querschnittsdurchmesser [8] 29

Abb. 2.7: Schema einer möglichen Prüfanordnung für DMA-Messungen bei Zugverformung (F: Kraftaufnehmer; C1 und C2: Klemmen; S: Prüfling; D: Wegaufnehmer; V: Schwingungserzeuger) [9] 36

Abb. 2.8: Strukturformel von EPDM mit 5-Ethylidennorbonen als Dienkomponente [10] 38

Abb. 2.9: Allgemeine Strukturformel von Silikonkautschuk [10] 38

Abb. 2.10: Schädigungsmechanismen bei der Alterung von Elastomeren [11] 44

Abb. 2.11: Vergleich verschiedener Dichtungskonzepte als Funktion der Linienlast [12] 49

Abb. 2.12: Vergleich von Flach- und Profildichtungen (Verformungsbereich zwischen sicherer Abdichtung und Beschädigung der angrenzenden Teile) [12] 49

Abb. 2.13: MEA mit angespritzter Dichtung [13] 51

Abb. 2.14: Bauteiltoleranzen im Zusammenhang mit der BZ-Dichtung schematisch 52

Abb. 2.15: Geometrische Größen der Dichtung in der Verbausituation schematisch 53

Abb. 2.16: Vergleich von normaler gegenüber übermäßiger Stauchung [14] 55

Abb. 2.17: Temperaturabhängiger Kraftabfall von Fluorsilikon-O-Ringen bezogen auf die Ausgangskraft bei der jeweiligen Temperatur [14] 57

Abb. 2.18: Zugfestigkeit beim Ringversuch: drei Prüfinstitute, zwei Probenarten, Material A 60

Abb. 2.19: Reißdehnung beim Ringversuch: drei Prüfinstitute, zwei Probenarten, Material A 61

Abb. 2.20: Leckageraten im Neuzustand (BOL) steigen nicht proportional mit der Anzahl der Zellen 63

Abb. 3.1: Zugversuch im Neuzustand bei unterschiedlicher Prüftemperatur (Material A) 67

Abb. 3.2: Zugversuch mit verschiedenen Alterungszuständen (Material A) 68

Abb. 3.3: Druckversuch mit verschiedenen Alterungszuständen (Material A) 69

Abb. 3.4: Dynamisch-Mechanische-Analyse im Neuzustand (Material A) 70

Abb. 3.5: Kurvenfit der experimentellen NMR-Daten (Material A) 71

Abb. 3.6: Relaxationsprüfung an Kreisproben (Material A), Kurzzeitverhalten 73

Abb. 3.7: Relaxationsprüfung an Kreisproben (Material A), relativer Kraftabfall über logarithmischer Zeitachse 74

Abb. 3.8: Spannungsabfall bei DMA-Relaxationsmessung – „unbelastete“ Proben (Material A) 76

Abb. 3.10: Zugversuch im Neuzustand bei unterschiedlicher Prüftemperatur (Material B) 78

Abb. 3.11: Zugversuch mit verschiedenen Alterungszuständen (Material B) 79

Abb. 3.12: Druckversuch mit verschiedenen Alterungszuständen (Material B) 80

Abb. 3.13: Dynamisch-Mechanische-Analyse im Neuzustand (Material B) 81

Abb. 3.14: Kurvenfit der experimentellen NMR-Daten (Material B)..... 82

Abb. 3.15: Relaxationsprüfung an Kreisproben (Material B), Kurzzeitverhalten 84

Abb. 3.16: Relaxationsprüfung an Kreisproben (Material B), relativer Kraftabfall über logarithmischer Zeitachse 85

Abb. 3.17: Spannungsabfall bei DMA-Relaxationsmessung – „unbelastete“ Proben (Material B)..... 86

Abb. 3.18: Spannungsabfall bei DMA-Relaxationsmessung – „belastete“ Proben (Material B)..... 86

Abb. 3.19: Kraftabfall bei Relaxationsmessung an BZ-Dichtungen in verschiedenen Alterungszuständen 89

Abb. 3.20: Prozentualer Kraftabfall bei Relaxationsmessung an BZ-Dichtungen in verschiedenen Alterungszuständen (Material A) 91

Abb. 3.21: Prozentualer Kraftabfall bei Relaxationsmessung an BZ-Dichtungen in verschiedenen Alterungszuständen (Material B) 91

Abb. 3.22: Einordnung des Prüfstands in die Möglichkeiten der Alterungsprüfungen..... 93

Abb. 3.23: drastischer Anstieg der gemessenen Kräfte bei Temperaturerhöhung um ca. 70 K und Erhöhung des Gasdrucks auf ca. 2 bara 98

Abb. 3.24: Einwirkung der erhöhten Temperatur beschleunigt die physikalische Relaxation, so dass sich bei Raumtemperatur ein Gleichgewichtszustand einstellt 99

Abb. 3.25: Die physikalische Relaxation ist nach 100stündiger Temperaturerhöhung abgeschlossen. Zu höheren Prüfzeiten hin zeigt sich die chemische Alterung bei halblogarithmischer Darstellung durch eine beschleunigte Relaxation. 100

Abb. 4.1: Zugversuche an Material A und Material B zeigen bis 50% Dehnung nur geringe Unterschiede bei den Prüftemperaturen 23 °C und 90 °C 111

Abb. 4.2: Material A bei 23 °C: Mit Kilian-Modell berechnete Dichtungskraft bei verschiedenen Alterungszuständen (charakteristisches Dichtungssegment) 112

Abb. 4.3: Material A bei 90 °C: Mit Kilian-Modell berechnete Dichtungskraft bei verschiedenen Alterungszuständen (charakteristisches Dichtungssegment) 112

Abb. 4.4: Material B bei 23 °C: Mit Kilian-Modell berechnete Dichtungskraft bei verschiedenen Alterungszuständen (charakteristisches Dichtungssegment) 113

Abb. 4.5: Material B bei 90 °C: Mit Kilian-Modell berechnete Dichtungskraft bei verschiedenen Alterungszuständen (charakteristisches Dichtungssegment) 113

Abb. 4.6: Material A: Betrachtung der Wärmeausdehnung in der FEM-Simulation mit dem Kilian-Modell (charakteristisches Dichtungssegment) 114

Abb. 4.7: Material A im Neuzustand: FEM-Simulation mit Freudenberg- und Kilian-Modell (auf reale Bauteilgröße skaliert) 115

Abb. 4.8: dreifach geschichteter Prüfkörper wird in FEM als Prüfkörper mit homogener Dicke von 5,4mm modelliert 116

Abb. 4.9: FEM-Ergebnisse für Kreisproben in verschiedenen Alterungszuständen (Material A) 117

Abb. 4.10: FEM-Ergebnisse für Kreisproben in verschiedenen Alterungszuständen (Material B) 117

Abb. 5.1: Reißdehnung: Vergleich Material A und B 120

Abb. 5.2: Zugfestigkeit: Vergleich Material A und B 120

Abb. 5.3: Härteänderung durch 1000stündige Medienalterung bei 95 °C gegenüber dem Neuzustand: Vergleich Material A und B (IRHD konnte bei Mat_A für die USCAR-III Probe auf Grund des Messbereichs nicht ermittelt werden) 122

Abb. 5.4: DVR-Messung: Vergleich Material A und B 124

Abb. 5.5: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell und Freudenberg-Modell) und realen Messungen; Material A: Anlieferungszustand, Prüftemperatur: 23 °C 133

Abb. 5.6: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material B: Anlieferungszustand, Prüftemperatur: 23 °C 134

Abb. 5.7: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Freudenberg-Modell) und realen Messungen; Material A: Anlieferungszustand, Prüftemperatur: -25 °C, +23 °C und +90 °C 135

Abb. 5.8: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material A: Alterungszustände 136

Abb. 5.9: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material B: Alterungszustände 137

Abb. 5.10: Kreisprobe: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material A: Anlieferungszustand 138

Abb. 5.11: Kreisprobe: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material B: Anlieferungszustand 139

Abb. 5.12: Kreisprobe: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material A: Alterungszustände 140

Abb. 5.13: Kreisprobe: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material B: Alterungszustände 141

Abb. A- 1: Flussdiagramm zum Prüfablauf 155

Abb. B- 1: Konstruktionszeichnung des VMM-Gestells 159

Abb. B- 2: Stifte zur formschlüssigen Fixierung der Führungssäulen 160

Abb. B- 3: Darstellung einer Brennstoffzelle (BIP + MEA + BIP) mit Ein- und Ausgangsports für Luft, Kühlmittel und Wasserstoff [15] 164

Abb. B- 4: Konstruktionszeichnung - Einlagerungsbehälter 167

Abb. B- 5: Konstruktionszeichnung - Deckelsystem der Firma Stahlcon 168

Abb. C- 1: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A im Neuzustand 173

Abb. C- 2: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A nach 1000stündiger Warmluftlagerung 174

Abb. C- 3: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A nach 1000stündiger Lagerung in DI-Wasser 174

Abb. C- 4: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A nach 1000stündiger Lagerung in saurer Lösung 175

Abb. C- 5: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A nach 1000stündiger Lagerung in Glysantin 175

Abb. C- 6: Materialmodelle (Kilian) bei unterschiedlichen Alterungszuständen für Material A (auf Grund der geringen Unterschiede zur 90 °C-Simulation sind hier nur die Kurven für 23 °C dargestellt) 176

Abb. C- 7: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B im Neuzustand 177

Abb. C- 8: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B nach 1000stündiger Warmluftlagerung 177

Abb. C- 9: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B nach 1000stündiger Lagerung in DI-Wasser 178

Abb. C- 10: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B nach 1000stündiger Lagerung in saurer Lösung 178

Abb. C- 11: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B nach 1000stündiger Lagerung in Glysantin 179

Abb. C- 12: Materialmodelle (Kilian) bei unterschiedlichen Alterungszuständen für Material B (auf Grund der geringen Unterschiede zur 90 °C-Simulation sind hier nur die Kurven für 23 °C dargestellt) 179

Abb. D- 1: Einfluss der Vernetzungsdichte (durch verschiedene Aushärtezeiten hervorgerufen) auf die NMR-Relaxationszeiten von Naturkautschuk [16] 181

Abb. D- 2: Versuche mit der Aufquellung von FKM mittels Aceton zeigen den Einfluss von Weichmachern auf die NMR-Relaxationszeiten [16] 181

Abb. D- 3: Korrelation von DVR-Messungen (24h @ 150 °C, Luft) und mittels NMR gemessener Kettenbeweglichkeit an einem Acrylatkautschuk [16] 182

Abb. D- 4: Bestimmung des Vernetzungszustandes von Spritzgussteilen mit variierender Vulkanisationszeit per NMR am Beispiel eines EPDMs [17] 182

Abb. D- 5: Leckraten verschiedener Stacks während Stacktests (Skalierung auf 5000 Ncm³/min) 183

Abb. D- 6: Leckraten verschiedener Stacks während Stacktests (Skalierung auf 500 Ncm³/min) 184

Abb. D- 7: Exemplarischer Vergleich der internen Leckageraten von Stackmodul und System (Quelle: NuCellSys) 185

Abb. D- 8: Stack-Leckraten von Fahrzeugdauerläufern (5 Fahrzeuge) 186

Abb. D- 9: Prüfaufbau mit Druckstempeln und Makro-Längenänderungsaufnehmern 187

Abb. D- 10: Druckplatten zur mechanischen Prüfung von Brennstoffzellenbauteilen 187

Abb. D- 11: Ermittlung der Maschinenrelaxation an Zwick Z250 (ohne Prüflinge) - zwei Versuche mit Lageregelung der Traverse 188

Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1: Übersicht: Parameter zur Dichtungsauslegung und ihre Abhängigkeiten 54

Tab. 3.1: NMR Ergebnisse für Material A 72

Tab. 3.2: NMR Ergebnisse für Material B 83

Tab. A- 1: Verkürzung der Prüfzeit für die interne Leckagemessung durch parallele Messung von drei VMM-Gestellen 152

Tab. E- 1: Unterscheidungsmerkmale der Brennstoffzellentypen nach [18] 189

Tab. E- 2: Maße der Schulterstäbe [7] 190

Abkürzungsverzeichnis

AFC	**a**lkaline **f**uel **c**ell (Alkalische Brennstoffzelle)
BIP	**Bip**olarplatte
BOL	**B**eginning **o**f **L**ife (Neuzustand)
BZ	**B**rennstoffzelle
bzgl.	bezüglich
CCM	**c**atalyst **c**oated **m**embrane
DLO	**D**iffusion-**L**imited **O**xidation
DMA	**D**ynamisch-**M**echanische-**A**nalyse
DMFC	**d**irect **m**ethanol **f**uel **c**ell (Direktmethanol-Brennstoffzelle)
DSC	**d**ifferential **s**canning **c**alometry (Dynamische Differenzkalorimetrie)
DVR	**D**ruck**v**erformungs**r**est
EOL	**E**nd **o**f **L**ife (Zustand nach absolvierter Prüfung oder nach Versagen)
EPDM	**E**thylen-**P**ropylen-**D**ien-**K**autschuk
FKM	Fluorkautschuk
GDL	**g**as **d**iffusion **l**ayer bzw. Gasdiffusionslage
HT-PEMFC	**H**och**t**emperatur-Brennstoffzelle
IIR	Butylkautschuk
MCFC	**m**olten **c**arbonate **f**uel **c**ell (Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle)
MEA	**m**embrane **e**lectrode **a**ssembly bzw. Membran-Elektroden-Einheit
mech.	mechanisch
MEFA	**m**embrane **e**lectrode **f**ramed **a**ssembly
MESA	**m**embrane **e**lectrode **s**ealed **a**ssembly
MFC	**m**ass **f**low **c**ontroler (Volumenstromregler)
MSA	**M**ess-**S**ystem-**A**nalyse
NBR	Acrylnitril-Butadien-Kautschuk
NMR	**n**uclear **m**agnetic **r**esonance
NT-PEMFC	**N**ieder**t**emperatur-Brennstoffzelle
OEG	**o**bere **E**xplosions**g**renze
PAFC	**p**hosphoric **a**cid **f**uel **c**ell (Phosphorsaure-Brennstoffzelle)
PEFC/ PEMFC	**p**olymer **e**lectrolyte **m**embrane **f**uel **c**ell (Polymerelektrolytmembran-BZ)
PEN	Polyethylennaphthalat
PTFE	**P**oly**t**etra**f**luor**e**thylen

PVMQ	Silikonkautschuksorte (Terpolymer aus Dimethyl-, Phenylmethyl- und Vinylmethylsiloxan)
RT	**R**aum**t**emperatur
SOFC	**s**olid **o**xide **f**uel **c**ell (Oxidkeramische Brennstoffzelle)
u.a.	**u**nter **a**nderem
UEG	**u**ntere **E**xplosions**g**renze
VMQ	Silikonkautschuksorte (Copolymer von Dimethyl-, und Vinylmethylsiloxan)

Symbolverzeichnis

A	dimensionsloser Faktor für schnell beweglichen Materialanteil
a	Parameter für die Interaktion der Ketten im Netzwerk
a*	Kohäsionsdruck
B	dimensionsloser Faktor für langsam beweglichen Materialanteil
b	phenomenologischer Parameter für die Kettenlänge
b*	Kovolumen
D	Ableitung der Deformationsfunktion nach dem Verstreckverhältnis
D_m	Ableitung der Deformationsfunktion nach dem maximalen Verstreckverhältnis
G	Materialkonstante (Kilian Modell)
h_0	ursprüngliche Höhe des Probekörpers
h_1	Dicke des Probekörpers nach Erholung
h_S	Höhe des Abstandsstücks
h_{eff}	effektive Dichtungshöhe
I	Intensität
I_1,I_2,I_3	Invarianten
J_{el}	Volumenverhältnis (Maß der volumetrischen Dehnung)
k	Boltzmann Konstante
l_i	momentane Länge
l_{i0}	Anfangslänge
M*	komplexer Modul
M‘	Speichermodul
M‘‘	Verlustmodul
M_c	mittleres Ketten-Molekulargewicht
N	Anzahl der Netzwerkketten
R	Gaskonstante
T	absolute Temperatur
T_{2a}	Zeitanteil für schnell bewegliche Materialanteile
T_{2b}	Zeitanteil für langsam bewegliche Materialanteile
T_U	technische Spannung im uniaxialen Fall
t	Zeit
V	Volumen im verformten Zustand
V_0	Volumen im Ausgangszustand
W	Formänderungsenergie
tanδ	Verlustfaktor
ε	Dehnung
λ	Verstreckverhältnis

λ_m	maximales Verstreckverhältnis
μ	Parameter für die Ursprungssteigung der hyperelastischen Kurve
ϱ	Dichte
σ	Spannung
ϕ	Funktionsansatz
ψ	Deformationsfunktion

Abstract

An in-depth insight in the ageing resistance of sealings and its impact on the cell-performance is necessary for the optimization of a fuel cell's durability and reliability. But in the past relative little attention has been paid to this component. Furthermore the existing and commonly used methods for evaluating the sealing-properties are found not to be sufficient.

Within the scope of this thesis recent ex-situ test methods are compared to evaluate material samples as well as full-size sealings in terms of ageing behavior. Due to its importance, a special attention is paid to the relaxation behavior. The specimen were made of two common sealing materials, an EPDM and a silicone, and aged in fuel-cell-relevant media beforehand. FEM-simulation is used to investigate the influence of the specimen-geometry on the aging-behavior and on the simulation-quality.

A seal aging test-bench is developed to fill the gap between material-tests and stack-tests. Since this is an ex-situ test method, there is no need for expensive MEAs. Sealings are investigated under realistic ageing conditions, as stack-like compression, variable temperature- and humidity cycles and the application of an internal pressure. Furthermore the different seal areas are in contact with the same media like in a fuel cell stack.

Results indicate that deviations in the production process can have a significant influence on material properties. Results furthermore point to different ageing behavior of material samples compared to fuel cell sealings. Recommendations are given to prefer particular test methods as against others and to adopt the compression set test method to the fuel cell conditions.

1 Einleitung

> „Die erneuerbaren Primärenergiequellen besitzen ein theoretisches und technisches Potenzial, welches den weltweiten Bedarf an Primärenergie um ein Vielfaches überschreitet. Aber bis heute decken diese Energiequellen nur einen kleinen Anteil des Verbrauchs.“ [19]

Die Gründe für die vergleichsweise geringe Nutzung regenerativer Energien (Sonnen- und Windenergie, Geothermie, Wasserkraft und nachwachsende Rohstoffe) liegen in der geringen Energiedichte, in der schwankenden Verfügbarkeit sowie in den lokalen geografischen Bedingungen. Die Umwandlung der erneuerbaren Primärenergie in den Sekundärenergieträger Wasserstoff bietet die Möglichkeit, Überkapazitäten in der Energieerzeugung sowie Zeiten von geringem Energiebedarf oder -nachfrage auszugleichen [20, 21]. Auf der Insel Hawaii wurde gezeigt, wie die Wasserstofferzeugung und der Betrieb von wasserstoffbetriebenen Brennstoffzellen-Fahrzeugen genutzt werden kann, um eine Region von Ölimporten unabhängiger zu machen [22].

Da die maximale weltweite Ölfördermenge bereits erreicht wurde und mit ca. 5 Millarden Menschen ohne Auto ein wachsendes Mobilitätsbedürfnis auf der Welt herrscht, kann diese Nachfrage mittel- bis langfristig nicht ohne alternative Antriebe befriedigt werden [21]. PEM-Brennstoffzellen gehören zu den Schlüsseltechnologien für zukünftige Kfz-Antriebe, stationäre Energiespeicher und Energieversorgungsanwendungen. Neue Materialien und fortschrittliche Designs wurden in zahlreichen Prototypen erfolgreich demonstriert. Weiterhin konnten Flottenversuche unter alltäglichen Bedingungen viel versprechende Ergebnisse vorweisen. [23] Vorteilhafterweise zeigen Brennstoffzellenantriebe sowohl bei Betrachtung des Antriebsstrangs als auch bei Betrachtung der vorgelagerten Kette zur Erzeugung des Energieträgers höhere Wirkungsgrade als der Verbrennungsmotor mit der Ölquelle [21] .

Die seit Mitte der 90er Jahre steigende Zahl an jährlichen Patenten und wissenschaftlichen Veröffentlichungen im Bereich der PEM-Brennstoffzellen spiegeln die Bemühungen der Industrie wider, das Produkt „Brennstoffzellenantrieb“ zur Großserienreife zu entwickeln. [24]

1.1 Geschichte der Brennstoffzelle

Der deutsch-schweizerische Chemiker Christian Friedrich Schönbein entdeckte im Jahr 1838 den Polarisationseffekt, als er Platindrähte in einer Elektrolytlösung kontinuierlich mit Wasserstoff und Sauerstoff umspülte und beliebig lange elektrische Energie entnehmen konnte.[18] In den Arbeiten seines Freundes Schönbein deutete Sir William Grove, ein walisischer Richter, Erfinder und Physiker, den „Polarisationseffekt als Umkehrung der Elektrolyse und erkannte das Potential zur Erzeugung elektrischer Energie.“[18] Grove entwickelte daraufhin in Jahr 1839 das „Grove’sche Element“ und 1842 eine „galvanische Gasbatterie“, einen in Reihe geschalteten Stack aus 50 Brennstoffzellen (vgl. Abb. 1.1). Er ging damit als „Vater der Brennstoffzelle“ in die Geschichte ein. [18, 25]

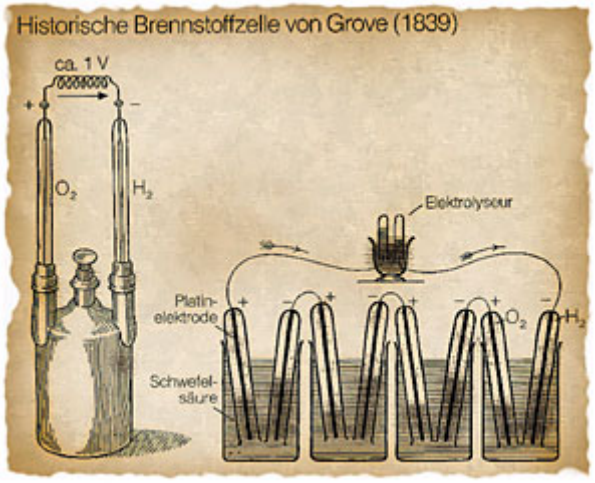

Abb. 1.1: Galvanische Gasbatterie von Grove [1]

Da sich zur damaligen Zeit kein praktischer Nutzen für die Brennstoffzelle anbot und sich Ende des 19. Jahrhundert der Elektrodynamo und der Verbrennungsmotor

durchsetzten, geriet sie für nahezu ein Jahrhundert in Vergessenheit. Nennenswerte Entwicklungsschritte stellen die Arbeiten von Francis T. Bacon in den 1950er Jahren (5 kW-Stack mit alkalischem Elektrolyt, bestehend aus 40 Zellen) und die in Unterkapitel 1.3 beschriebene PEM-Brennstoffzelle, welche in den 1960er Jahren von General Electric für die bemannte Raumfahrt der NASA entwickelt wurde, dar.[3]

1.2 Brennstoffzellentypen

Verschiedene Brennstoffzellentypen wurden entwickelt, mit dem Ziel möglichst hohe Leistungsdichten zu erreichen und teilweise um die benötigte Wasserstoffversorgung zu umgehen. Man kann die Brennstoffzellen nach ihrer Betriebstemperatur und nach dem eingesetzten Elektrolyten unterscheiden. Bis zu einer Temperatur von 600 °C spricht man von Niedertemperaturbrennstoffzellen (NT) und über 600 °C von Hochtemperaturbrennstoffzellen (HT). Bzgl. des Elektrolyten erfolgt die Unterteilung in:[18]

- Alkalische Brennstoffzelle (AFC),
- Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC), wobei die PEMFC nochmals unterteilt wird in:
  - Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC),
  - Niedertemperatur-Brennstoffzelle (NT-PEMFC) und
  - Hochtemperatur-Brennstoffzelle (HT-PEMFC).
- Phosphorsaure-Brennstoffzelle (PAFC),
- Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC),
- Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC).

In Tab. E- 1 sind die Brennstoffzellentypen bzgl. des Elektrolyts, der Betriebstemperatur, der Ionenleitung, des Brennstoffs sowie der Unterscheidung NT/HT gegenübergestellt.

1.3 Aufbau und Funktionsweise der PEMFC

Die PEMFC überzeugt mit ihrem einfachen Aufbau (fester unbeweglicher Elektrolyt) gegenüber den anderen Brennstoffzellentypen. Auf Grund der geringen Betriebstemperatur müssen jedoch hochentwickelte und teure Katalysatoren bzw. Elektroden eingesetzt werden. [3]

Weiterhin kann die PEMFC, wie die anderen NT-Brennstoffzellen auch, relativ schnell an- und abgeschaltet werden. Durch den hohen Wirkungsgrad im Teillastbereich, die hohe Dynamik und den festen Aggregatzustand des Elektrolyten sind sie sehr gut für den Einsatz als Hauptenergiequelle in Kraftfahrzeugen geeignet. [2, 3] In der vorliegenden Arbeit wird daher nur auf die PEM-Brennstoffzelle eingegangen.

Abb. 1.2 zeigt den schematischen Aufbau einer PEMFC mit den Dichtungen, den Bipolarplatten sowie der MEA, welche aus Membran, Katalysatorschicht und GDL besteht.

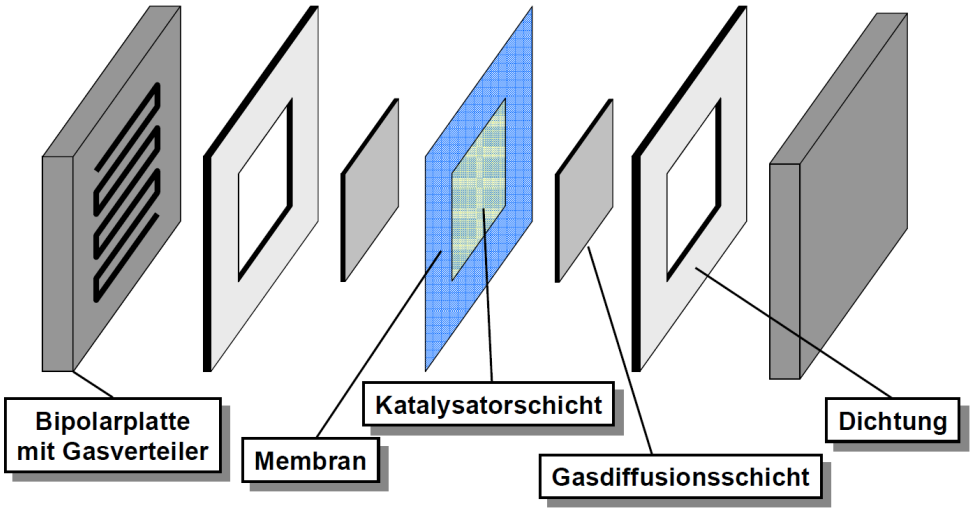

Abb. 1.2: Schematischer Aufbau einer PEMFC [2]

1.3.1 Membran-Elektroden-Einheit

Die Membran-Elektroden-Einheit (MEA) stellt das Kernstück der PEMFC dar. Die protonenleitende aber gasdichte Membran ist von beiden Seiten mit einem Katalysator beschichtet und ermöglicht damit die elektro-chemische Reaktion. An der Anode wird das Brenngas (z. B. Wasserstoff) oxidiert, während an der Kathode Luft reduziert wird.

Die NASA setzte für ihr Raumfahrt-Programm ab 1967 eine Polymer-Membran namens Nafion® der Firma DuPont in PEMFCs ein, bei welchem es sich um ein sulfoniertes PTFE handelt. Dieser Membrantyp entwickelte sich dann zum Standard für aktuelle PEM-Brennstoffzellen. [3]

PTFE ist chemisch sehr beständig und sehr hydrophob, weshalb es in der Brennstoffzelle auch eingesetzt wird, um das Produktwasser aus der Elektrode zu drängen. Bei dem sulfonisierten PTFE wird die angefügte HSO_3-Gruppe durch eine Ionenbindung gehalten, daher wird die resultierende Struktur als Ionomer bezeichnet. Da Sulfonsäure grundsätzlich hydrophil, also wasseranziehend, ist, entstehen hydrophile Regionen in einer hydrophoben Substanz. Im befeuchteten Zustand der Membran haben die Protonen (H^+) und SO_3^- Gruppen eine schwache Anziehung, so dass die Protonen beweglich sind. Bei ausreichender Befeuchtung entstehen also verdünnte Säuren in einer stabilen, stark hydrophoben Struktur durch die sich die Protonen bewegen können (siehe Abb. 1.3). [3] Die Anodenseite muss aktiv befeuchtet werden, während sich auf der Kathodenseite prinzipbedingt Produktwasser bildet.

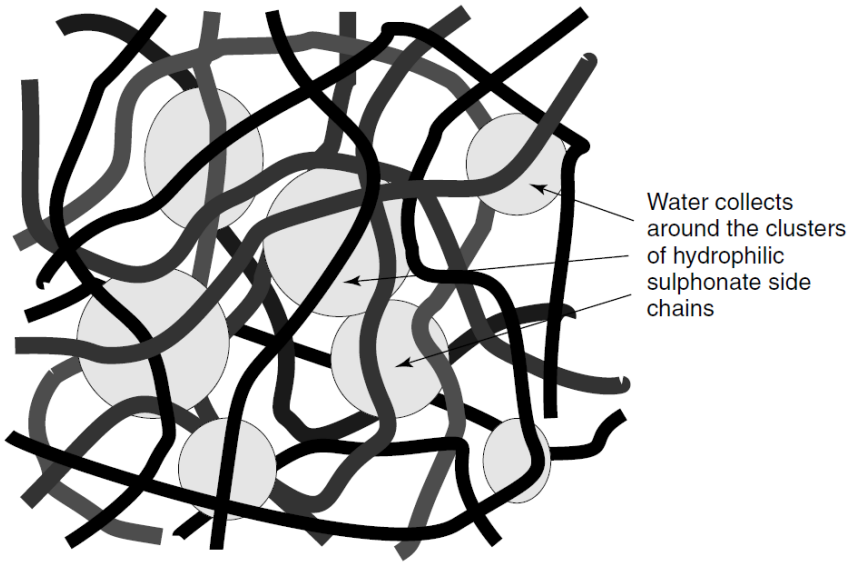

Abb. 1.3: Phasenseparierung von Nafion Membranen: Feuchte Regionen innerhalb der Molekülketten [3]

Die Funktionen, welche die Nafion® Membran erfüllen muss, lauten:

- Trennung der Reaktionsgase,
- Protonenleitung und
- Langzeitstabilität gegen elektro-chemische, mechanische und thermische Einflüsse.

Die Elektroden (Anode und Kathode) können entweder direkt auf die Nafion® Membran oder auf die Gasdiffusionslagen (GDL) aufgebracht werden. Im ersten Fall spricht man von einer „catalyst coated membrane" (CCM) im zweiten von einer Gasdiffusionselektrode oder „gas diffusion electrode" (GDE). Im Folgenden wird nur auf die CCM-Variante eingegangen.

Die Katalysatorschicht besteht aus einem Kohlenstoff-Trägermaterial, auf welchem die Nanopartikel des Edelmetallkatalysators verteilt sind. Je feiner die Verteilung der Edelmetallpartikel auf dem Kohlenstoff und je poröser die Katalysatorschicht, desto größer ist die aktive Oberfläche, die mit den Reaktionsgasen in Kontakt kommen kann. Für den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle wird dem Katalysator in der Regel

PTFE zugefügt. Wichtig für die Leistung der Brennstoffzelle ist eine Imprägnierung des Kohlenstoff-Platin-Puders mit einer Elektrolytlösung. Dies begünstigt den „Drei-Phasen Kontakt“ zwischen den Reaktionsgasen, dem Elektrolyten und dem Katalysator im Betrieb. [3] Abb. 1.4 zeigt ein idealisiertes Schema, wie die Platinpartikel an einem Kohlenstoffteilchen verteilt und vom Nafion® benetzt sind.

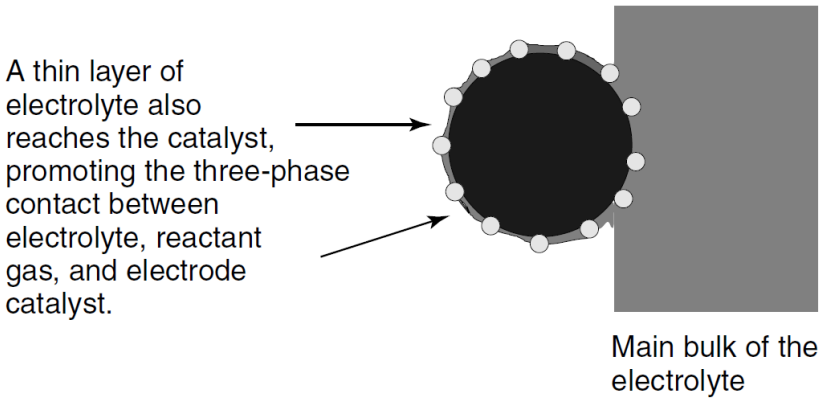

Abb. 1.4: Schema: Elektrolyt benetzt den Katalysator [3]

Die Katalysatorschichten als Bestandteile der CCM, führen zusammenfassend folgende Funktionen aus bzw. müssen folgende Eigenschaften besitzen:

- Homogene Verteilung der Edelmetallpartikel im Kohlenstoff-Trägermaterial,
- Gewährleistung einer größtmöglichen aktiven Oberfläche,
- Wassermanagement,
- Versorgung mit Reaktionsgasen und
- Geringer degradationsbedingter Leistungsabfall im Produktlebenszyklus.

Die GDL ist ein Teil der Elektrode und besteht aus Kohlenstofffasern, die in mehreren Prozessschritten zu einem Papier, einem Gewebe oder einem Vliesstoff hergestellt werden. Auf die GDL wird einseitig eine feinporige Kohlenstoffschicht, die MPL (micro porous layer), aufgetragen. Die Aufgaben des Verbunds GDL-MPL sind:

- homogene Verteilung der Gase (mittels Gasströmung und Gasdiffusion),
- Elektronen- und Wärmeleitung,
- Wassermanagement,
- Homogene Verteilung des mechanischen Drucks,
- Definiertes Kraft-Verformungsverhalten.

Als Membran-Elektroden Einheit (MEA) wird üblicherweise der Verbund aus dem Elektrolyten, den beiden Elektroden und den GDLs bezeichnet. Für ihre Herstellung existieren verschiedenste Verfahren. [3]

1.3.2 Bipolarplatte

Die Hauptaufgaben von Bipolarplatten (BIP) sind die Gasverteilung sowie die Leitung des elektrischen Stroms in der Brennstoffzelle. Jedoch muss dieses Bauteil auch die Abwärme und das Flüssigwasser aus der elektro-chemischen Reaktion abführen, damit die sensible Membran keine Schäden erfährt. Die Funktionen und Anforderungen die die BIP erfüllen muss, sind:

- Medienversorgung und Medientrennung,
- Abtransport von überschüssigem Flüssigwasser,
- Elektrische und thermische Leitfähigkeit,
- Mechanische Stabilität,
- Korrosionsbeständigkeit und

- Geometrische Maßhaltigkeit für eine definierte Verteilung des mechanischen Drucks.

Zur Sicherstellung einer homogenen Gasversorgung über die GDL werden verschiedene Flowfieldtypen eingesetzt, welche diverse Vor- und Nachteile aufweisen. Es besteht hier oftmals der Zielkonflikt zwischen einer homogenen Druckverteilung und dem sicheren Abtransport von Flüssigwasser. [2] Weitere Zielkonflikte bei der Entwicklung von Bipolarplatten sind:

- möglichst große Kontaktfläche zur GDL und möglichst große Gaskanäle (für geringere Gasdrücke und besseren Wassertransport),
- geringe Dicke der BIP (elektr. Widerstand minimieren und Stackabmaße gering halten), hohe mechanische Stabilität und Platz für Kühlkanäle in der Plattenmitte,
- Materialauswahl, Komplexität der BIP sowie Produzierbarkeit und Kosten des Bauteils.

Für die Herstellung von BIPs für automotive PEMFCs werden hauptsächlich Graphit und Edelstahl eingesetzt. Die Vor- und Nachteile der Materialien werden in der einschlägigen Literatur beschrieben [3, 26, 27].

1.3.3 Dichtung

Da automotive PEM-Brennstoffzellen mit drei Medien (Wasserstoff, Luft und Kühlmittel) betrieben werden und ein Stack aus 200 bis 400 Einzelzellen besteht, müssen zahlreiche Dichtungsbereiche für die Dichtigkeit nach außen sowie für die Medientrennung innerhalb der Zellen sorgen. Zur Sicherstellung dieser Dichtigkeit muss die Dichtung weiterhin geometrische Toleranzen der anderen Brennstoffzellenbauteile ausgleichen und im Verbund mit der GDL prägt die Dichtung auch das Kraft-Verformungsverhalten des Stacks beim Verspannen.

In Unterkapitel 2.2 wird detaillierter auf Brennstoffzellendichtungen eingegangen.

1.3.4 Funktionsweise der PEMFC

Bei Kraftfahrzeug-Brennstoffzellen werden über die Bipolarplatten befeuchteter Wasserstoff und befeuchtete Luft möglichst gleichmäßig über die aktive Fläche verteilt. Die Gase werden dazu auf 1 bis 3 bar Überdruck gebracht und mit einer Stöchiometrie größer als eins durch die Brennstoffzelle geführt. Die so genannten „Landings“ haben direkten Kontakt zur GDL und bringen die Kompressionskraft auf die Zelle auf, während in den Kanälen das Gas strömt.

Die Gase strömen durch die äußere hochporöse Schicht der GDL bis sie auf die MPL treffen und durch sie zur Katalysatorschicht diffundieren. An der Drei-Phasen-Grenze zwischen Reaktionsgas, Edelmetallkatalysator und Elektrolyt wird der Wasserstoff an der Anode oxidiert und der Sauerstoff der Luft an der Kathode reduziert. Die Protonen werden durch den Elektrolyten von der Anode zur Kathode geleitet, während die Elektronen die Elektrolytschicht nicht passieren können. Die Elektronen werden auf der Anodenseite über die MPL und GDL zu den Landings der Bipolarplatte geleitet und stehen der Nachbarzelle damit auf der Kathodenseite zur Verfügung. Das Ergebnis ist ein Elektronenfluss und Wasser als Abfallprodukt.

1.4 Motivation und Aufgabenstellung

Brennstoffzellen sind unter anderem für alternative Fahrzeug-Antriebe und stationäre dezentrale Energieversorgungen von besonderem Interesse. Auf Grund von politischen- und Umweltschutz-Aspekten rückt die Kommerzialisierung von Brennstoffzellen immer weiter in den Fokus. Während die Einsatzfähigkeit von Brennstoffzellen schon seit mehreren Jahrzehnten bei Raumfahrtmissionen, U-Boot-Antrieben, Bus-Dauerläufen und PKW-Weltumrundungen unter Beweis gestellt wurde, bleibt die Dauerhaltbarkeit weiterhin ein entscheidendes Thema für die BZ-

Entwicklung und -Produktion. Für einen flächendeckenden Einsatz der Technologie als Konsumprodukt sind eine Erhöhung der Leistung sowie eine drastische Senkung der Kosten ausschlaggebend. Damit gehen neue Materialien und neue Designs einher, wodurch sich die Frage der Dauerhaltbarkeit immer wieder von neuem stellt. Bei Untersuchungen zur Dauerhaltbarkeit der BZ liegt der Fokus oftmals auf dem Leistungsabbau durch die Degradation des Katalysators oder auf dem Entstehen von Löchern in der Membran, während die Komponente Dichtung vernachlässigt wird. Jedoch ist die dauerhafte Abdichtung der verschiedenen Medienräume zueinander und nach außen essentiell. Weiterhin bestimmt die Dichtung zusammen mit der GDL den Anpressdruck und damit indirekt die Performance der Zellen. Neben den eben genannten besitzt die Dichtung noch weitere wichtige und vielschichtige Funktionen, wie z.B. den Ausgleich von geometrischen Toleranzen. Zur Materialauswahl und zur Dichtungsauslegung ist daher ein tiefes Verständnis des Materialverhaltens unter BZ-Bedingungen notwendig. Die Komponente Dichtung und ihre Eigenschaften stehen im Fokus dieser Arbeit.

Dem Relaxationsverhalten kommt eine erhebliche Bedeutung zu, da ein zu starkes Absinken der Dichtungskraft (Reaktionskraft der Dichtung bei einer bestimmten Verformung) zu Leckagen und einer zu starken mechanischen Belastung der MEA führen könnte. Das Relaxationsverhalten wird aufgeteilt in einen reversiblen physikalischen Teil und einen irreversiblen chemischen Teil. Der erstgenannte entsteht durch das Abgleiten und Neuorientieren der Polymerketten. Bei dem zweitgenannten sorgen chemische Veränderungen, wie z.B. Kettenbrüche oder Nachvernetzungen für Änderungen im mechanischen Verhalten des Bauteils. Chemische Veränderungen werden durch Medien, hohe Temperaturen und Strahlung verursacht.

Da die bislang eingesetzten Prüfverfahren und Prüfgeräte vielfach als ungenügend für die Untersuchung der Betriebseigenschaften und des Alterungsverhaltens von

BZ-Dichtungen angesehen werden, stellt diese Arbeit verschiedene Prüfverfahren am Beispiel von zwei aktuellen BZ-Dichtungsmaterialien gegenüber. Hierbei wird vorrangig der Einfluss von Alterungsmedien auf die Materialeigenschaften untersucht. Zum Einsatz kommen sowohl Normproben aus Materialplatten als auch Dichtungen in Originalgröße, welche sich in der Geometrie und den Herstellungsparametern von den Materialplatten unterscheiden. Für die originalgroßen Dichtungsteile wird weiterhin der „Prüfstand zur Dichtungsalterung“ entwickelt, der die bislang einzige Möglichkeit darstellt, die Alterung unter BZ-Bedingungen nachzustellen (ex-situ). Dieser Prüfstand schließt somit die technische Lücke zwischen Materialprüfungen und Stack-Tests. Um den Einfluss der Proben- bzw. Prüflingsgeometrie zu untersuchen, wird die FEM-Simulation mit dem Kilian-Modell eingesetzt. Dabei wird das Materialmodell mit Daten aus den Materialprüfungen kalibriert, um anschließend das Verformungsverhalten von Kreisproben und dem realen Dichtungsdesign zu simulieren. Der Vergleich mit den realen Messungen beurteilt die Simulationsqualität.

2 Stand der Technik

2.1 Elastomer-Werkstoffe

Die einzigartigen Eigenschaften der Elastomer-Werkstoffe, welche sie zum Einsatz als Dichtungswerkstoff auszeichnen, sind stark zeit- und temperaturabhängig. Weiterhin müssen die Werkstoffe auf ihren jeweiligen Einsatzzweck hin optimiert werden, um den physikalischen und chemischen Randbedingungen über die gewünschte Lebensdauer standzuhalten. Dieses Unterkapitel soll ein Grundverständnis für die Eigenschaften und Besonderheiten dieser Werkstoffklasse vermitteln und stellt die beiden in dieser Arbeit verwendeten Elastomersorten vor. Für weiterführende Informationen zu den Werkstoffeigenschaften der Elastomere sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [10, 28–32].

Die Begriffe Kautschuk, Gummi und Elastomer sind voneinander abzugrenzen. So stellt Kautschuk das unvernetzte Ausgangsmaterial dar, welches plastisch verformbar und fließfähig ist und durch Energieeintrag zur Vernetzung gebracht wird. Der Zustand des sich ausbildenden Molekülnetzwerks wird mit dem Vernetzungsgrad in [%] beschrieben. Bei einem Vernetzungsgrad nahe 100% wird das Material als Gummi oder Vulkanisat bezeichnet. Da die Molekülketten chemisch vernetzt sind, ist das Gummi nicht mehr aufschmelzbar. Die Bezeichnung Elastomer wird als Oberbegriff genutzt und deutet auf die größtenteils synthetische Herstellung hin. [33, 34]

2.1.1 Struktur der Elastomere

Die grundlegende Struktur von Elastomeren ist amorph und besteht aus zufällig orientierten, langkettigen Molekülen, deren Atome durch kovalente Bindungen zusammengehalten werden, in einem Netzwerk mit spärlicher Vernetzung zwischen

den langen Molekülen sowie schwachen intermolekularen Wechselwirkungen. Dies können chemische Bindungen sein, wie thermostabile kovalente Bindungen oder Ionenbindungen und Wasserstoffbrückenbindungen, welche reversible Netzwerke bilden. Physikalische Netzstrukturen entstehen durch Verschlaufung der Polymerketten. [10] Die makromolekulare Netzstruktur von Elastomeren ermöglicht es diesen Materialien große Dehnungen bei nicht-linear-elastischen Deformationen zu ertragen. [35] Die Ketten liegen im Gleichgewichtszustand stark verknäult vor, da in dieser völlig ungeordneten Anordnung die Entropie ein Maximum annimmt. Die chemischen Vernetzungen sind nicht lösbar ohne das Elastomer zu zerstören. [36]

2.1.2 Bestandteile von Kautschukmischungen

Elastomere sind Mischungen, die üblicherweise aus 6 bis 20 Bestandteilen in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen bestehen. Die einzelnen Bestandteile dienen entweder der Einstellung der Materialeigenschaften oder der Unterstützung des Produktionsprozesses. Der Basis-Kautschuk gibt die thermischen Eigenschaften sowie die Medienbeständigkeit größtenteils vor. Füllstoffe (Ruße, Kieselsäuren, Silikate und mineralische Füllstoffe) werden hinzugefügt, um ausreichende Festigkeit zu erreichen, während Weichmacher die Viskosität der Mischung reduzieren und die Tieftemperaturelastizität beeinflussen. Das Alterungsverhalten kann durch eine Reihe von Schutzmitteln beeinflusst werden. Verarbeitungswirkstoffe unterstützen die Handhabung der Mischung sowie einen stabilen Verarbeitungsprozess. Vernetzungssysteme müssen eingesetzt werden, um unter Einfluss von Druck und Wärme eine chemische Vernetzung des Materials zu bewirken und somit die elastischen Eigenschaften zu erzeugen. [12] Zur verbilligenden Volumenvergrößerung werden teilweise auch inaktive Füllstoffe, wie Kieselkreide, eingesetzt. Logischerweise lassen sich durch den Einsatz der Füllstoffe

nicht alle Eigenschaften gleichzeitig verbessern. Vielmehr werden einige Eigenschaften hinsichtlich eines gemeinsamen Optimums eingestellt. [6]

Für die Verfahren zur Herstellung von Kauschukmischungen und Halbzeugen sei auf [10],[30] und [29] verwiesen.

2.1.3 Mechanisches Werkstoffverhalten

Elastizität

Wie der Name impliziert, zeichnen sich Elastomere durch eine hohe Elastizität aus, wobei sie Dehnungen von mehreren 100% ertragen können, sich inkompressibel verhalten und nach der Entlastung wieder in ihre Ursprungsform zurückkehren. Dieses Verhalten wird auch als Hyperelastizität bezeichnet und basiert auf der Entropieänderung.

Die Gummielastizität bzw. Entropieelastizität der Polymerketten beruht auf der ständigen Bewegung der Kettenglieder (brownsche Molekularbewegung) auf Grund thermischer Energie sowie dem ungeordneten Zustand maximaler Entropie. Bei einer Streckung oder Stauchung der Ketten verringert sich die Entropie durch den aufgezwungenen Zustand und die Bewegung der Glieder bewirkt eine jeweils entgegengesetzte Kraft. Da die Wärmebewegung der Kettenglieder proportional zur Temperatur ist, ist auch die rücktreibende Kraft proportional zur Temperatur. [6, 34, 37–39]

Viskoelastisches Verhalten

> „Kautschukmischungen und Vulkanisate zählen zu den viskoelastischen Flüssigkeiten bzw. elastoviskosen Festkörpern.“ [10]

Das mechanische Werkstoffverhalten von Elastomeren beinhaltet elastische und viskose Mechanismen. Das elastische Verhalten nach dem Hookeschen Gesetzt sagt

aus, dass jedem Dehnungszustand eine zeitunabhängige Spannung zugeordnet werden kann. Die Verformungsarbeit wird dabei reversibel gespeichert. Das viskose Verhalten nach dem Newtonschen Gesetz drückt die direkte Abhängigkeit der Spannung von dem Produkt aus Materialviskosität und Deformationsgeschwindigkeit aus. Es lässt sich mit Reibungseffekten zwischen den Polymerketten während der Deformation erklären. Durch die aneinander reibenden Ketten wird Energie in Form von Wärme dissipiert, so dass die Eigenschaften eines Elastomers stark abhängig von der Zeit, der Temperatur sowie der Verformungsgeschwindigkeit sind. [6, 10, 40]

Ersatzmodelle

Für die Herleitung der rheologischen Modellkörper „Maxwell-Flüssigkeit“ und „Kelvin-Voigt-Festkörper“ aus den Schubspannungen des Hookeschen Festkörpers (Feder) sowie der Newtonschen Flüssigkeit (Dämpfer) sei auf [10] verwiesen. Der Kelvin-Voigt-Körper (vgl. Abb. 2.1 oben) reagiert auf eine konstante Spannung mit einer zeitverzögerten Dehnung („Retardation“ bzw. „Kriechen“) und zeigt festkörperartiges Verhalten, da die Dehnung nach Wegnahme der Spannung wieder vollständig auf null zurückgeht. Die Maxwell-Flüssigkeit (vgl. Abb. 2.1 mittig) reagiert auf eine konstante Spannung mit einer elastischen Anfangsverformung gefolgt von einem rein viskosen Fließen (lineare Verformung). Wird bei der Maxwell-Flüssigkeit hingegen eine konstante Deformation aufgebracht, so sinkt die Anfangsspannung mit der Zeit ab. Dieses Verhalten wird als „Relaxation“ bezeichnet und ist nichtlinear von der Dehnung abhängig. [6]. Bei Entlastung der Maxwell-Flüssigkeit geht der elastische Verformungsanteil spontan zurück, doch der Verformungsanteil des viskosen Fließens bleibt bestehen. Der Kelvin-Voigt-Körper und die Maxwell-Flüssigkeit bilden jeweils einige Grundzüge der Viskoelastizität ab, jedoch lassen sich mit der Maxwell-Flüssigkeit das Kriechverhalten bei konstanter

Spannung und mit dem Kelvin-Voigt-Körper die Relaxation bei konstanter Dehnung nicht abbilden. [38] Eine Kombination aus beiden Modellen bildet das viskoelastische Verhalten von Elastomeren besser ab. Die Reihenschaltung wird als Vierelement-Flüssigkeit oder Burgers-Modell (vgl. Abb. 2.1 unten) bezeichnet. Es kann z.B. den kontinuierlichen Dehnungsanstieg bei konstanter Last sowie die bleibende Verformung nach längerer Belastung darstellen. [4, 10]

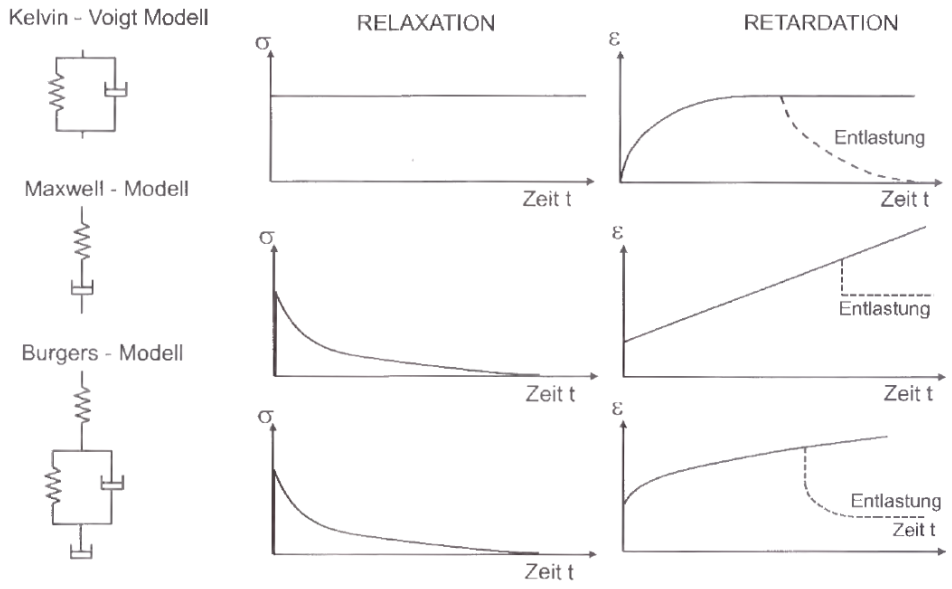

Abb. 2.1: Ersatzmodelle aus Feder- und Dämpferelementen [4]

Härte und Steifigkeit

Während bei Metallen die Begriffe Härte und Steifigkeit getrennt verwendet werden, verhält sich ein im Vergleich härteres Elastomer auch steifer. Mit der Härte eines Elastomers wird dessen, vom Herstellungsprozess geprägte, Vernetzungsdichte sowie der Einfluss der Füllstoffe im Endprodukt beschrieben. Ein Anstieg der Vernetzungsdichte sorgt für eine gesteigerte Härte und Steifigkeit sowie für eine verringerte Bruchdehnung. [41]

Relaxation

> „Wirkt auf Elastomere eine konstante Verformung, so bleibt die Kraft, die erforderlich ist, die Verformung aufrecht zu erhalten, nicht konstant, sondern sinkt mit der Zeit; dieses Verhalten wird als „Spannungsrelaxation“ bezeichnet. Werden Elastomere umgekehrt einer konstanten Spannung unterworfen, nimmt die Verformung mit der Zeit zu; dieses Verhalten wird als „Kriechen“ bezeichnet.“ [42]

Der Grund für die Spannungsrelaxation kann physikalischer und chemischer Natur sein und normalerweise laufen beide Prozesse simultan ab. Die Prozesse sind Teil der komplexen Alterung und beeinflussen die Lebensdauer des Elastomers. Die physikalische Relaxation von Polymeren wird durch das Abgleiten der Ketten zueinander sowie die Bewegung bzw. Neuordnung der Verschlaufungen und freien Kettenenden von vernetzten Ketten hervorgerufen und ist auf relativ kurze Zeiträume beschränkt. In Abwesenheit von chemischen Effekten ist das physikalische Relaxationsphänomen für Elastomere nach Entlastung reversibel. Füllstoffe können die physikalische Relaxationsrate erhöhen, indem die Bindungen zwischen den Füllstoffen selbst oder zwischen den Ketten und Füllstoffpartikeln aufbrechen. Eine erhöhte Vernetzungsdichte führt zu einer verringerten Relaxationsrate. Die chemische Relaxation kann geprägt sein von Neuvernetzungen oder Brüchen von kovalenten Bindungen an Vernetzungen oder den Hauptsträngen des Polymers. Bei hohen Temperaturen und/oder langen Zeiträumen ist diese Art der Relaxation vorherrschend. [43]

Andrews et al. stellen in [44] eine Molekular-Theorie für die konstante Zugdehnung bei erhöhten Temperaturen auf und weisen diese experimentell nach. Demnach laufen im gedehnten Zustand der Probe durch die Anwesenheit von Sauerstoff induzierte Kettenbrüche und Neuvernetzungen parallel ab. Einige Ketten, welche im ungedehnten Zustand der Probe im Gleichgewicht waren, brechen auf Grund des neuen Dehnungszustands, während sich andere Ketten vernetzen und ihr

Gleichgewicht in dem gedehnten Zustand der Probe haben. Die erste Art der Ketten will die Probe in ihre ursprüngliche Form zurückziehen, wobei die zweite Art bestrebt ist, die Probe in dem gedehnten Zustand zu halten. Diese Koexistenz verursacht eine Spannungsrelaxation und einen Verformungsrest, welcher unter anderem von der Prüftemperatur, der Prüfdauer, dem Material und der Probendehnung abhängig ist. Einen Fall, bei dem die oxidative Neuvernetzung das Verhalten dominiert, zeigen MORREL et al. in [45] an O-Ringen aus NBR mit dem Alterungseinfluss auf den DVR.

Dynamische Beanspruchung

> „Die mechanischen Eigenschaften hochpolymerer Stoffe weisen eine wesentlich größere Temperaturabhängigkeit auf als die der Metalle. Dabei durchlaufen die Kunststoffe mehrere Zustände, in denen sie sich glasähnlich hart, kautschukähnlich weichelastisch oder flüssigkeitsähnlich plastisch verhalten. Durch Messung des Moduls und der Schwingungsdämpfung (…) lassen sich die Temperaturbereiche dieser Zustände feststellen, da Modul und Schwingungsdämpfung sich in den Übergangsbereichen auf charakteristische Weise ändern.“ [30]

Wird ein viskoelastisches Material einer sinusförmigen Schwingung ausgesetzt, so stellt der komplexe Modul M* das Verhältnis aus dynamischer Spannung und dynamischer Verformung dar:

$$M^* = M' + iM'' = M' + \sqrt{-1}M'' \tag{2.1}$$

Der Speichermodul M’ stellt den Realteil und der Verlustmodul M’’ den Imaginärteil des komplexen Moduls dar. Der Speichermodul ist proportional zu der während der Belastungsperiode gespeicherten Arbeit - er spiegelt damit die Steifigkeit des Werkstoffs wieder. Der Verlustmodul ist hingegen proportional zur dissipierten Arbeit. Der Zusammenhang zwischen Speichermodul, Verlustmodul und Phasenwinkel wird in Abb. 2.3 deutlich. Üblicherweise werden bei der DMA die Werte für Speichermodul, Verlustmodul und Verlustfaktor über der Temperatur-

bzw. Frequenzänderung aufgetragen. Der Verlustfaktor tanδ ist hierbei das Verhältnis zwischen Verlust- und Speichermodul - man kann ihn als ein Maß der Dämpfung des viskoelastischen Systems ansehen:

$$tan\delta = M''/M' \tag{2.2}$$

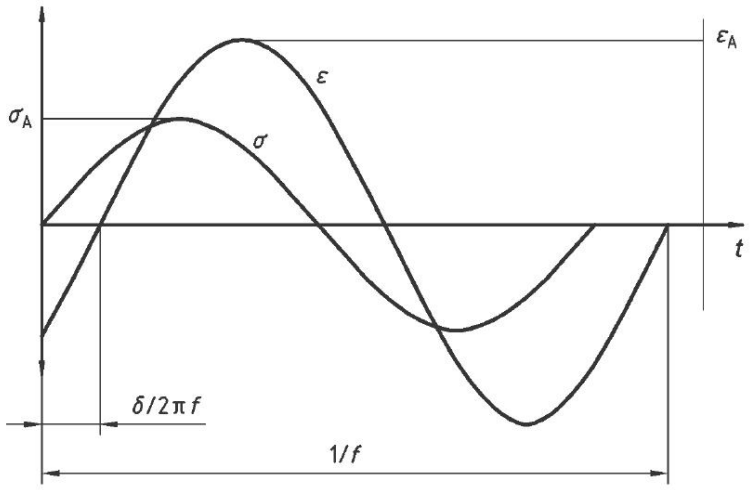

Abb. 2.2: Phasenverschiebung δ/2πf zwischen Spannung σ und Dehnung ε eines viskoelastischen Materials, das einer sinusförmigen Schwingung ausgesetzt ist [5]

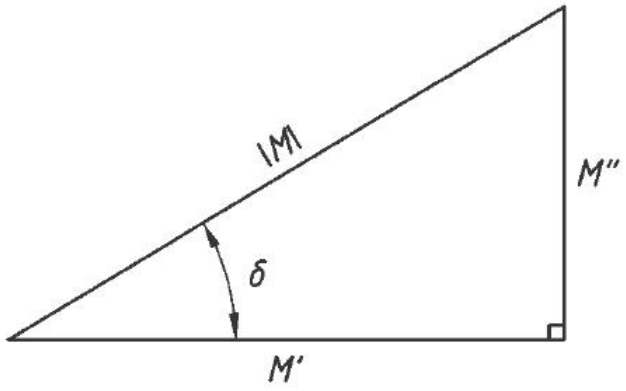

Abb. 2.3: Beziehung zwischen Speichermodul M', Verlustmodul M'', Phasenwinkel δ und dem Betrag |M| des komplexen Moduls M*

Der Speichermodul ist bei ungefüllten Elastomeren nahezu unabhängig von der Belastungsamplitude. Bei gefüllten Elastomeren weißt er jedoch ein charakteristisches nichtlineares Verhalten auf, was als Payne-Effekt bezeichnet wird. [10]

Glasübergang

Wird ein Elastomer bei einer bestimmten Temperatur schneller verformt als die verknäulten Kettenmoleküle einen Gleichgewichtszustand annehmen können, so ist die resultierende Kraft größer als bei langsamerer Verformungsgeschwindigkeit oder höherer Temperatur. Der gleiche Effekt zeigt sich auch bei tiefen Temperaturen und langsamer Verformung. Die Temperatur, bei welcher der Anstieg der Steifigkeit ein Maximum besitzt, wird als Glasübergangstemperatur bezeichnet, ist vom Elastomertyp abhängig und lässt sich mittels DMA ermitteln. [37] Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur befindet sich der Werkstoff im energieelastischen Bereich, in welchem nahezu keine brownschen Molekularbewegungen stattfinden können. Zyklische sinusförmige Deformationen in diesem Bereich sind elastisch. Bei Temperaturen oberhalb des Glasübergangs werden größere brownsche Molekularbewegungen möglich und der Werkstoff zeigt ein entropieelastisches Verhalten. Dieses Gebiet ist mit seiner niedrigen Steifigkeit das bevorzugte Einsatzgebiet des Elastomers und wird am oberen Ende durch die Zersetzungstemperatur begrenzt. [6]

2.1.4 Einfluss von Füllstoffen

Im Vergleich zum ungefüllten Werkstoff lässt sich durch den Einsatz von Füllstoffen das entropieelastische Verhalten verändern, was primär die Erhöhung der Steifigkeit zum Zweck hat. Damit einher geht die Veränderung des gesamten Spannungs-Dehnungs-Verhaltens. Die Hysteresis nimmt zu und selbst kleine Verformungen

führen zu Abweichungen vom Hookschen Gesetz. Menge und Art der Füllstoffe entscheiden z.B. darüber, ob bei quasistatischer Belastung und steigender Temperatur eine Steifigkeitszu- oder –abnahme zu beobachten ist. [6, 10]

Bei wiederholter Verformung zeigen gefüllte Elastomere während der ersten Beanspruchungszyklen starke Unterschiede im Spannungs-Dehnungs-Verlauf auf (vgl. Abb. 2.4). Dieses Verhalten wird als Spannungserweichung oder Mullins-Effekt bezeichnet [6, 33, 34, 46–48] . Es existieren hierzu verschiedene physikalische Erklärungsansätze, welche Brüche der Vernetzungsstellen, Brüche von Füllstoffpartikeln, Abgleiten von Molekülen, Schädigung des Füllstoff-Matrix-Systems, Kettenentflechtung, Kettenrückzug und Neuorientierung des Werkstoffgefüges beinhalten. Nach üblicherweise fünf bis zehn Zyklen nimmt die Restdehnung einen konstanten Wert an und der Werkstoff gilt als „vorkonditioniert“. Wie in Abb. 2.4 ersichtlich, ergibt sich bei einer nochmals gesteigerten Werkstoffbeanspruchung auch eine höhere Restdehnung. Neben gefüllten Elastomeren tritt der Mullins-Effekt auch bei reinen Elastomeren auf, welche zur Kristallisation neigen. [48]

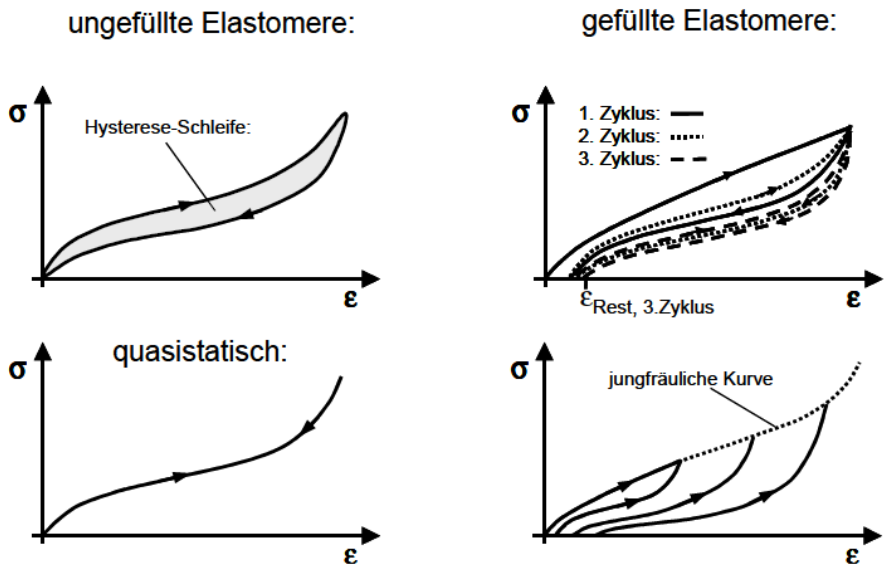

Abb. 2.4: Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Elastomeren [6]

2.1.5 Prüfung von Elastomeren

Für die Ermittlung der mechanischen Eigenschaften werden üblicherweise folgende Standard-Prüfverfahren an Normproben eingesetzt:

- Dichtemessung nach DIN 183-A
- Druckverformungsrest (DVR) nach DIN ISO 815
- Zugverformungsrest nach DIN ISO 2285
- Shore Härte nach DIN EN ISO 868 oder DIN 53505
- IRHD Härte nach DIN ISO 48
- Reißdehnung und Zugfestigkeit im Zugversuch nach DIN 53504
- Spannungsrelaxation nach ISO 3384
- Stoßelastizität nach DIN 53512
- Weiterreißwiderstand nach DIN ISO 34-1

Einlagerung

Die obigen Versuche ermöglichen es, den Werkstoff grundsätzlich zu charakterisieren und mit anderen Werkstoffen zu vergleichen. Zur Ermittlung der Medienbeständigkeit (und damit der Eignung für Dichtungen) werden die Proben zusätzlich lastfrei mit den in der Brennstoffzelle erwarteten Kontaktmedien über eine bestimmte Dauer gealtert und danach den obigen Prüfungen unterzogen, um die Kennwerte im Neuzustand und im gealterten Zustand vergleichen zu können. Üblicherweise werden die BZ-Dichtungsmaterialien für 1000 Stunden und bei 95°C

- in Warmluft,
- in Wasserstoff,
- in Kühlmittel,
- in deionisiertem Wasser sowie
- in saurer Lösung eingelagert.

Härteprüfung

Die Härte eines Elastomers wird ermittelt, indem die Eindringtiefe eines härteren Körpers in das Material unter definierter Kraft gemessen wird. „Während bei Metallen eine Beurteilung des Ergebnisses nach Entfernen der Kraft erfolgt (bleibender Abdruck durch plastische Verformung), wird bei Elastomeren die Eindringtiefe während der Krafteinwirkung gemessen.“ [10] Die Härteprüfung von Elastomeren nach den Standardprüfverfahren IRHD und Shore ist in den Normen ISO 48 und ISO 868 sowie in [10] ausführlich beschrieben.

Der IRHD-Wert kann nach vier Verfahren bestimmt werden, wobei sich diese Verfahren im Kugeldurchmesser und der aufgebrachten Kraft unterscheiden. Die Mikrohärte-Messung (Verfahren M) wird dabei für sehr kleine Probekörper eingesetzt und deckt den Härtebereich von 30 bis 95 IRHD ab. Für geringere Härtegrade muss Verfahren L (10 bis 35 IRHD) eingesetzt werden. Für einen Messwert-Vergleich sollten aber nur Messwerte aus demselben IRHD-Verfahren herangezogen werden. Wenn verschiedene Alterungszustände (Medien- und Temperaturalterung) eines Materials untersucht werden sollen, dessen Härte sich in diesem Übergangsbereich befindet, kann es vorkommen, dass einige Zustände auf Grund von Verhärtungen oder Erweichungen nicht mit dem ausgewählten Verfahren gemessen werden können.

Die Härtemessung nach Shore beinhaltet zwei Verfahren (A und D), wobei Weichgummi nach Shore A gemessen wird. Die Shore A Messung deckt mit einem Bereich von 10 bis 90 Shore-Einheiten den für Dichtungsmaterialien wichtigsten Bereich ab und wird mit einem Kegelstumpf gemessen.

Zugversuch

Obwohl Elastomere selten unter hohen Dehnungen eingesetzt werden, sind Zugversuche ein weitverbreitetes Mittel zur Materialcharakterisierung. Für Dichtungsmaterialien ist eine hohe Zugfestigkeit z.B. eher für ein geringes Risiko beim Entformen nach dem Spritzgussprozess wichtig als für den Bauteileinsatz.

Der Zugversuch nach DIN 53504 lässt verschiedene Probekörper zu (siehe Abb. 2.5 und Tab. E- 2). So wird die Nutzung der S2-Schulterstäbe empfohlen, aber auch der S3A-Schulterstab wird bei einigen Instituten eingesetzt. Beide Schulterstäbe sollen laut dieser Norm mit 200 mm/min gezogen werden, daher prüft die Daimler AG Elastomere als S2-Schulterstab mit 200 mm/min. Ein kanadisches Partnerunternehmen prüft die S3A-Schulterstäbe mit 50 mm/min Vorschubgeschwindigkeit und beruft sich dabei auf DIN 53504 sowie ASTM D412, wenngleich die S3A-Schulterstäbe nicht in der ASTM D412 (aus dem Jahr 1998) aufgelistet werden und DIN 53504 nicht 50 mm/min Vorschub empfiehlt. Es wird in dem Fall keine der beiden Normen vollständig eingehalten. Sowohl die Probengeometrie als auch die Vorschubgeschwindigkeit könnten einen Einfluss auf den Kurvenverlauf des Zugversuchs haben. Ein entsprechender Versuch wird in Abschnitt 2.3.1 beschrieben.

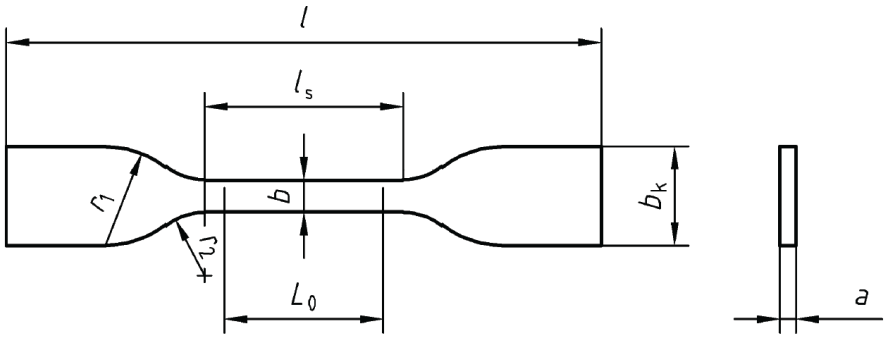

Abb. 2.5: Schulterstab [7]

Die wesentlichen Kennwerte, die mittels Zugversuch ermittelt werden, sind Reißfestigkeit, Zugfestigkeit und Reißdehnung. Da die Spannungs-Dehnungs-Kurven von Elastomeren keinen linearen Verlauf aufweisen, ist die Angabe eines spannungsunabhängigen E-Moduls nicht möglich. Üblicherweise werden Spannungswerte bei bestimmten Dehnungen (wie 50, 100 oder 200%) angegeben. Die Prüftemperatur hat wesentlichen Einfluss auf die Ergebnisse – so sorgt eine erhöhte Temperatur für eine geringere Reißfestigkeit bei erhöhter Reißdehnung. [10]

Streuungen bei den Messwerten gleicher Prüfbedingungen werden oftmals durch den unterschiedlichen Abnutzungsgrad der Stanzeisen hervorgerufen, so dass DIN 53504 ausdrücklich auf eine regelmäßige Kontrolle der Schneidwerkzeuge hinweist (siehe Anmerkung 2 in Tab. E- 2).

Druckversuch

Für den Einsatz als Dichtungswerkstoff ist das Materialverhalten im Druckbereich wichtiger als im Zugbereich, da es direkt in die Produktentwicklung der Dichtung und u.U. die Gestaltung der angrenzenden Flächen eingeht. Einen Prüfstandard stellt DIN ISO 7743 [49] dar, welcher kreisrunde Probekörper mit einem Durchmesser von 29 mm und 12,5 mm Dicke sowie eine Prüfgeschwindigkeit von 10 mm/min vorgibt.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Druckprüfungen wurden abweichend von der Norm DIN ISO 7743 (Verfahren C), an Probekörpern mit 16 mm Durchmesser und 6 mm Dicke durchgeführt. Die Dicke wurde durch Dreifachstapelung von Ausstanzungen aus 2 mm Prüfplatten erzeugt. Um ein Verformungsbehinderung durch Anhaftung an den Prüfstempeln zu verhindern, wurden die Proben mit Vaseline geschmiert.

Druckverformungsrest

Der Druckverformungsrest (DVR), dessen Durchführung in DIN ISO 815-1 beschrieben ist, wird zur Beurteilung von Elastomeren für den Einsatz als Dichtungselement herangezogen. Es lässt sich damit auch der Vulkanisationszustand sowie das Einfrier- und Kristallisationsverhalten beurteilen. [10]

Wie im Abschnitt 2.1.3 beschrieben, finden bei einem Elastomer, welches unter statischer Stauchung gehalten wird, physikalische und chemische Veränderungen statt, die das Elastomer daran hindern, nach Entlastung zu seinen Ursprungsabmaßen zurückzukehren. „Das Ergebnis ist eine Setzung, deren Größe von Dauer und Temperatur der Verformung wie auch von Dauer und Temperatur der Erholung abhängt. Bei erhöhten Temperaturen werden chemische Veränderungen immer wichtiger und führen zu einer bleibenden Verformung.“ [50]

Bei Dichtungen, welche unter erhöhten Temperaturen betrieben werden, wie z.B. Brennstoffzellendichtungen, muss die DVR-Messung bei eben diesen erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Denn zwischen dem bei erhöhter Temperatur gemessenen DVR und dem bei Raumtemperatur besteht kein einfacher Zusammenhang [50].

Die gesuchten Merkmale bzw. Effekte bestimmen die Dauer der Druckverformungsprüfung:

> „Kurzzeitmessungen des Druckverformungsrestes, üblicherweise über 22 h, bei erhöhten Temperaturen, dienen üblicherweise als Maß für den Vulkanisationsgrad, als Mittel der Materialklassifizierung und zur Sicherstellung der Mischungsqualität. Längere Prüfungen, üblicherweise über 1000 h, bei erhöhten Temperaturen, beziehen den Alterungseffekt mit ein und werden häufig zur Vorhersage der Lebensdauer, die von Dichtungsmaterialien eingeschlossen, herangezogen. Kurzzeitmessungen bei Umgebungstemperatur zeigen meist den Effekt von physikalischen Veränderungen (Neuordnung der molekularen Ketten und Füllstoffen).“ [50]

Unterschiedliche Messwerte des DVR resultieren vor allem aus den verschiedenen Verfahren (A, B und C – siehe DIN ISO 815-1), welche zur Auswahl stehen, um die Proben abzukühlen und zu entspannen. Die Probenentspannung bei höheren Temperaturen erfolgt schneller als bei Raumtemperatur und sorgt für einen geringeren DVR [50].

Der DVR ergibt sich dann durch folgende Formel:

$$DVR = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_S} \times 100 \tag{2.3}$$

Wobei h_0 die ursprüngliche Höhe des Probekörpers, h_1 die Dicke des Probekörpers nach der Erholung und h_S die Höhe des Abstandsstücks darstellt.

Der DVR kann sowohl an Normproben als auch an Fertigteilen ermittelt werden. Zu beachten ist, dass die damit ermittelte bleibende Verformung nur für die bei der Messung eingesetzte Verpressung gilt und nicht direkt auf abweichende Verpressungen (z.B. Verbausituation) übertragbar ist. Abb. 2.6 verdeutlicht den Sachverhalt exemplarisch.

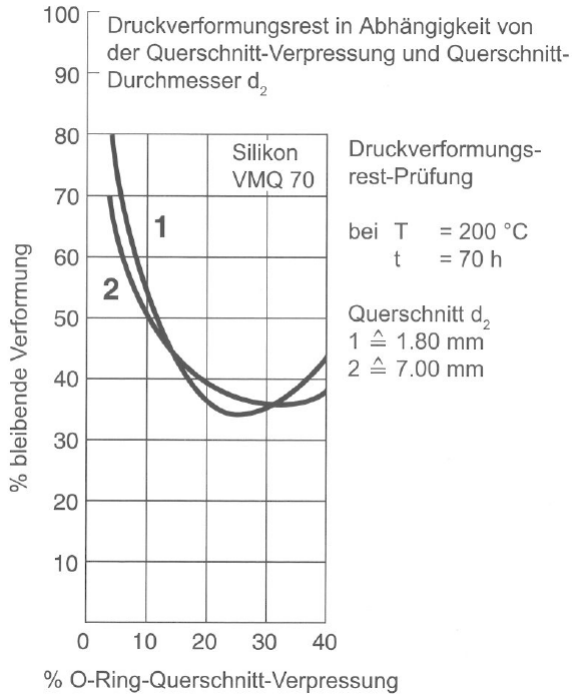

Abb. 2.6: DVR von Silikon-O-Ringen in Abhängigkeit von Querschnitts-Verpressung und Querschnittsdurchmesser [8]

Um die Alterungsbeständigkeit des Dichtungsmaterials (Alterungsmechanismen siehe Abschnitt 2.1.8) zu untersuchen, kann der DVR nach Einwirkung bestimmter Medien ermittelt werden. Je nachdem ob man die Proben im verspannten oder unverspannten Zustand im Medium einlagert, ergeben sich unterschiedliche Werte als DVR. Um sicherzustellen, dass kritische Alterungserscheinungen wie Nachvernetzen, Umlagerung, Kriechen und Kettenspaltung erkannt werden, sollten jedoch die bereits verpressten Proben im Medium über die bestimmte Dauer eingelagert und anschließend der DVR ermittelt werden. Denn bei verformungsfreier Einlagerung bestehen Zweifel, ob sich die obigen Alterungserscheinungen zeigen.

In [51] wird die Sinnhaftigkeit in Frage gestellt, DVR-Messungen verschiedener Materialien zu vergleichen, bei welchen die Zeitspanne zwischen Entnahme aus der Vorrichtung und Messung (Erholungszeit) durch einen Prüfstandard vordefiniert wurde. Der Grund dafür liegt in dem Effekt, dass mit zunehmender Erholungszeit der DVR-Messwert immer kleiner wird. Die Autoren stellen einen Versuch vor, bei

dem der DVR in verschiedenen Zeitabständen bis zu 300 Tage nach der Entnahme ermittelt wurde. Wenn die Erholungszeit auf einer logarithmischen Zeitskala dargestellt wurde, ergab sich ein linearer Abfall des DVR. Durch eine eintägige Ofenlagerung bei 80 °C wurde ein physikalischer Gleichgewichtszustand im Material hergestellt, welcher den DVR-Wert in diesem Fall nochmals um ca. 7% absenkte. Die Messwerte interpolierend, hätte sich dieser Zustand bei Raumtemperatur erst nach ca. 30 Jahren ergeben. Der Ansatz den physikalischen Gleichgewichtszustand mittels einer eintägigen Ofenlagerung herzustellen wurde in [51] auch in einer zweiten Versuchsreihe validiert. Die Autoren argumentieren, dass man mit DVR-Messungen auf die chemischen Degradationseffekte abzielt und die Elastomerketten sich deshalb in einem physikalischen Gleichgewicht befinden müssen. Nach 30 min Erholungszeit kann dies nicht gewährleistet werden.

Spannungsrelaxation

Zur Untersuchung des in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Effekts der physikalischen und chemischen Spannungsrelaxation an Materialproben existieren verschiedene Vorrichtungen und Prüfnormen. Die gebräuchlichsten Normen sind DIN 53537, ISO 3384 und ASTM D 6147.

TOBOLSKY entwickelte in seinen Arbeiten [31, 52, 53] zwei experimentelle Verfahren für die Ermittlung der chemischen Spannungsrelaxation. Bei der kontinuierlichen Spannungsrelaxation wird die Elastomerprobe einer bestimmten Dehnung unterzogen und in diesem Zustand über die Dauer des Experiments gehalten. Die abfallende Spannung wird gemessen und gibt lediglich Aufschluss über den Kettenabbau, da Neuvernetzungen hierbei nicht zu neuen Spannungen führen [54]. Bei der intermittierenden Spannungsmessung wird die Probe im ungedehnten Zustand bei konstanter Temperatur eingelagert und in größeren Zeitintervallen wird die Probe „jedesmal schnell auf ein bestimmtes Dehnungsverhältnis (z.B. 50%)

gedehnt, die Gleichgewichtsspannung rasch gemessen und die Probe sofort wieder entlastet.“ [31] Da hierbei die Belastungszeit gegenüber den Belastungspausen sehr klein ist, erfolgen alle Spaltungs- und Vernetzungsreaktionen im ungedehnten Zustand. Somit erfasst diese Art der Messung die Effekte der Spaltung und der Vernetzung gleichzeitig. Mit der Differenz aus kontinuierlicher und intermittierender Spannungsrelaxation können Aussagen zum Kettenaufbau getroffen werden. TOBOLSKY fand auch heraus, dass die Relaxationsrate abhängig von der Temperatur aber unabhängig von der Dehnung (bis mindestens 200% Dehnung) ist.

Um eine gute Wiederhol- und Vergleichpräzision bei den Messungen zu erreichen, ist es wichtig, die Temperatur und die mechanische Vorgeschichte der Probekörper bei allen Messungen gleich zu halten. [37, 42]

> „Die Werte der Spannungsrelaxation haben hinsichtlich der Beurteilung des Leistungsvermögens eine noch höhere Aussagekraft als der Druckverformungsrest, da bei der Spannungsrelaxation die verbleibende Dichtkraft gemessen wird und nicht die bleibende Verformung. Eine fundierte Aussage über die Dichtfunktion in der Praxis ist auch mit den Ergebnissen einer Spannungsrelaxationsmessung nur unter Berücksichtigung der Anwendungsbedingungen möglich.“ [8]

Für die Durchführung von Relaxationsversuchen sind in der Literatur verschiedenste Vorrichtungen bzw. Messverfahren beschrieben. Die Prüfvorrichtung von TOBOLSKY et al. [53] basiert auf einer Balkenwaage, welche die Zugkraft der gedehnten Probe misst. Hierbei muss jedoch das Gegengewicht nachjustiert werden, wenn ein Arm der Balkenwaage auf Grund der Spannungsrelaxation der Probe abfällt. MOONEY et al. [55] stellen einen Relaxationstest dar, welcher auf Frequenzmessungen der stabförmigen Proben basiert. In der einfachen Halterung kann die Probe bei konstanter Dehnung frei schwingen. Durch die Messung der Resonanzfrequenz wird auf die Zugkraft geschlossen, weshalb hier keine Kraftmessung nötig ist. HORST et al.

stellen in [56] eine Kompressionsvorrichtung für Alterungsversuche von Weichgummi und Schäumen vor, mit welcher die Kraft der Probe gemessen werden kann, ohne die Vorrichtung zu öffnen. TUCKNER gibt in [57] einen Überblick über mehrere Vorrichtungen, die für die dauerhafte Kompression der Proben geeignet sind. Dank der simplen Aufbauten können mehrere dieser Vorrichtungen gleichzeitig einem Alterungsmedium ausgesetzt sein, jedoch müssen die Vorrichtungen zur zeitdiskreten Messung in einen separaten Messaufbau eingespannt werden.

NMR

Die NMR-Spektroskopie oder auch Kernspinresonanzspektroskopie basiert auf dem magnetischen Moment von Atomkernen, also dem Kernspin, und ermöglicht neben der chemischen Strukturanalyse die zerstörungsfreie Untersuchung der Dynamik von Molekülen. Für die Grundlagen der Kernspin-Resonanz sei auf [58] und [59] hingewiesen.

Nach der magnetischen Anregung der Probe ist durch Relaxationsprozesse ein kontinuierlicher Abfall der Magnetisierung zu beobachten. Die zugehörige Relaxationszeit T2 wird transversale Relaxationszeit genannt. T2 wird stark durch die Spin-Spin-Wechselwirkungen innerhalb der Probe beeinflusst. Je stärker die Wechselwirkungen desto kürzer die Relaxationszeit. [59]

Wie in [59] und [16] beschrieben, korrelieren die transversalen Relaxationszeiten im Falle von Polymeren mit der Kettenbeweglichkeit des betrachteten Werkstoffs. Die Alterung von Polymeren bewirkt den Aufbruch oder die Neubildung von Vernetzungen, was sich in einer Änderung der Kettenbeweglichkeit äußert. Daher lässt sich NMR beispielsweise zur Bestimmung der Vernetzungsdichte, zur Optimierung der Prozessparameter und zur Charakterisierung des

Alterungszustands polymerer Werkstoffe einsetzen. Die kurze Messzeit, die völlig unproblematische Probenpräparation, sowie die geringen Probenmengen machen NMR zu einer attraktiven Prüfmethode.

Das Spektrum der möglichen NMR-Anwendungen für Polymere wird durch die Parameter aufgespannt, welche die Kettenbeweglichkeit von Polymeren [16] beeinflussen:

- Eigenschaften der Polymerketten selbst (z.B. Polarität),
- Temperatur (steigende Temperatur sorgt für steigende Kettenbeweglichkeit und steigende Relaxationszeit)[60],
- Vernetzungsdichte (ansteigende Vernetzungsdichte sorgt für verringerte Kettenbeweglichkeit und diese beschleunigt den Relaxationsprozess),
- Füllstoffe (Reduktion der Relaxationszeiten mit steigendem Füllstoffanteil),
- Weichmacher (steigender Anteil an Weichmachern sorgt für höhere Kettenbeweglichkeit, was zu längeren Relaxationszeiten führt) und
- Kristallinität.

[16] stellt in Abb. D- 1 den Einfluss der Vernetzungsdichte auf die NMR-Relaxationszeiten von Naturkautschuk dar. Die unterschiedlichen Zustände der Vernetzungsdichte wurden durch verschiedene Aushärtezeiten hervorgerufen. In Abb. D- 2 wird der Effekt von Weichmachern anhand eines Quellprozesses einer FKM-Mischung verdeutlicht. [16] zeigt auch am Beispiel von Drehschwingungsdämpfern wie mittels NMR ein unvollständiger Nachvernetzungs-prozess nachgewiesen werden kann. Es wird weiterhin die gute Korrelation von NMR und DVR am Beispiel einer Polyacrylat-Mischung (ACM) (vgl. Abb. D- 3) vorgestellt. Die Autoren präsentieren somit die NMR-Methode als zeiteinsparende Alternative zum DVR. [17] stellt dar, wie die Spritzguss Parameter einer EPDM-Mischung mittels NMR optimiert wurden. Die durch die Vulkanisationszeit variierte

Vernetzung verändert die Kurvenkrümmung des NMR-Signals auf charakteristische Weise (vgl. Abb. D- 4). In [60] und [61] werden mittels NMR-Messungen für Naturkautschuk die proportionalen Abhängigkeiten der Vernetzungsdichte von dem Schwefel- und Beschleunigergehalt dargestellt. Die Methode wird damit zur optimierten Regelung der Vulkanisation empfohlen.

Aus den experimentellen Daten der NMR-Messung (normierte NMR-Intensität bzw. relative Magnetisierung über Relaxationszeit) kann ein bi-exponentieller Fit für die Intensität erstellt werden, welcher der folgenden Form entspricht:

$$I(t) = A \cdot e^{-\left(\frac{t}{T_{2a}}\right)} + B \cdot e^{-\left(\frac{t}{T_{2b}}\right)} \tag{2.4}$$

T_{2a} ist die kürzere Zeit - sie beschreibt die Anteile, welche sich schnell bewegen können - also die Anteile, bei welchen die Wechselwirkungen der Spins schneller erfolgen. Hierbei handelt es sich um die vernetzten Anteile des Elastomers. T_{2b} hingegen ist die größere Zeit und beschreibt die langsameren Anteile im Material. Dies können lose Kettenenden, Weichmacheranteile und/oder andere Medien sein, mit denen das Elastomer in Kontakt war (Öle z.B.) [62].

Aus den Faktoren A [-] und B [-] lässt sich jeweils der prozentuale Anteil von der Summe A+B [-] bilden. Damit repräsentiert A [%] die schnellen und somit vernetzten Anteile im Elastomer, während B [%] die langsameren Anteile (wie lose Kettenenden, Weichmacher und andere Medien) darstellt. Erhöht sich der Faktor A, deutet dies auf quantitativ mehr schnelle Anteile (Vernetzungen) hin. Erhöht sich hingegen Faktor B, so ist die Menge an losen Kettenenden, Weichmacher oder anderen Medien gegenüber dem Referenzzustand gestiegen [62].

DMA

DIN EN ISO 6721 beschreibt die verschiedenen Varianten der Dynamisch-Mechanischen-Analyse sowie deren Durchführung. Demnach wird ein Probekörper

bestimmter Geometrie einer mechanischen Spannung unterworfen, um die phasenverschobene Verformung zu messen (vgl. Abb. 2.2). Die Schwingung kann nicht resonant, resonant oder resonanznah sein. Es ist möglich, während der Messung die Probekörpertemperatur oder die Schwingfrequenz zu verändern. Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, lassen sich durch Aufzeichnung von Speicher- und/oder Verlustmoduln Rückschlüsse auf die viskoelastischen Eigenschaften ziehen. Die Norm lässt verschiedene Deformationsarten (Zug, Biegung, Schub, Torsion, Kompression, einachsige Stauchung sowie Longitudinalwellen) zu. Die Messergebnisse aus unterschiedlichen Deformationsarten sind jedoch nicht immer miteinander vergleichbar. [5]

Da für Dichtsysteme vor allem das Temperaturverhalten von Interesse ist, wird im Kontext dieser Arbeit die Temperatur mit einer konstanten Rate (z.B. 2 °C/min) verändert, während die Frequenz der Schwingung konstant gehalten wird.

Abb. 2.7 verdeutlicht das Prinzip der DMA-Messung bei Zugbeanspruchung. Die Probe wird in eine Vorrichtung eingespannt, bei welcher auf der einen Seite die Schwingung eingeleitet und auf der anderen Seite die phasenverschobene Schwingung aufgezeichnet wird.

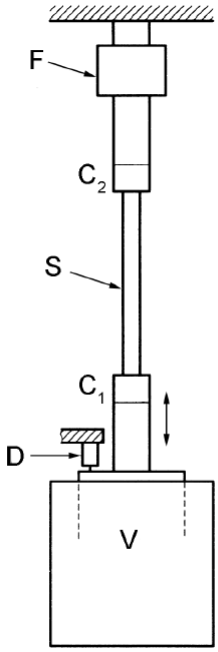

Abb. 2.7: Schema einer möglichen Prüfanordnung für DMA-Messungen bei Zugverformung (F: Kraftaufnehmer; C1 und C2: Klemmen; S: Prüfling; D: Wegaufnehmer; V: Schwingungserzeuger) [9]

Wie in [63] beschrieben, wird zur Beurteilung des Kälteverhaltens der so genannte Kälterichtwert als Kriterium herangezogen. Der Kälterichtwert ist definiert als die Temperatur, bei der der Verlustmodul das Hauptmaximum erreicht. Er entspricht damit der Glasübergangstemperatur des Werkstoffs [64].

> „Der Kälterichtwert soll das Verhalten des Elastomers bei niedrigen Temperaturen beschreiben und damit die Funktionalität des Werkstoffes bis zu einer definierten Temperatur garantieren. Bilden sich jedoch kristalline Strukturen aus, so steigt der Modul des Werkstoffes auch oberhalb seiner Glasübergangstemperatur an, was seine Funktionalität erheblich beeinflussen kann.“ [64]

Wie in [64] beschrieben, war in älteren Ausgaben der DBL 5555 die Bestimmung des Kälterichtwerts mittels Druckdeformationsmodul (statisch) aufgeführt. Der Kälterichtwert war hier definiert als die Temperatur, bei der der mechanische Kennwert den 2,5fachen Wert gegenüber der Raumtemperatur erreicht. Im Falle des Kristallisationsverhaltens der Silikone bietet es sich an, diese Grenzforderung für die

DMA zu übernehmen. So könnte der Kälterichtwert hier als die Temperatur gelten, bei welcher der Speichermodul den 2,5fachen Wert gegenüber der Raumtemperatur annimmt.

Ein Kälterichtwert kann auch mit einer DSC-Messung ermittelt werden, doch handelt es sich dabei um ein statisches Verfahren und der ermittelte Kälterichtwert stimmt nicht mit dem aus der DMA-Messung überein. Die DSC-Messung macht auch keine Aussage über den Anstieg des Moduls bzw. über das wirkliche Kälteverhalten. Für die Beurteilung von Dichtungsmaterialien hinsichtlich des Kälteverhaltens ist daher die DMA-Messung zu bevorzugen.

2.1.6 EPDM

Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) ist ein Terpolymer aus Ethylen, Propylen und Dien. Von dem Dien ist nur eine Doppelbindung an der Polymerkettenbildung beteiligt, während die zweite Doppelbindung mit in die Struktur eingebaut wird, weshalb das Material neben Peroxid auch mit Schwefel vernetzbar ist. Wie die Strukturformel (Abb. 2.8) zeigt, befindet sich diese Doppelbindung jedoch nicht in der Hauptkette, was dieses Material alterungsbeständiger und somit Alterungsschutzmittel überflüssig macht [10, 11, 29] . Man spricht hierbei von einem gesättigten Polymergerüst. Der Anteil von Ethylen bestimmt das viskoelastische Verhalten des Materials. So ergibt sich bei einem Ethylengehalt von 45 bis 55 Gew.% ein amorpher, bei 55 bis 65 Gew.% ein teilkristalliner und bei 65 bis 75 Gew.% ein kristalliner Werkstoff. Die amorphen Sorten haben damit die beste Kälteflexibilität. Durch Steigerung des Dien-Gehalts lassen sich die Vernetzungsdichte und die Festigkeit erhöhen sowie die bleibende Verformung verringern – nachteilig ist jedoch, dass damit auch die Alterungs-, Witterungs- und Ozonbeständigkeit abnimmt. [10, 29] EPDM neigt zur Dehnungskristallisation – dieser Effekt verbessert die Reißfestigkeit und ist bei dynamisch beanspruchten Elastomeren von Interesse.

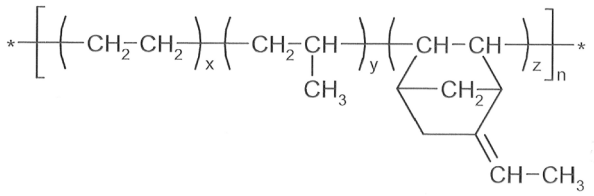

Abb. 2.8: Strukturformel von EPDM mit 5-Ethylidennorbonen als Dienkomponente [10]

Bedingt durch die gesättigte Hauptkette, ergeben sich folgende für die BZ vorteilhafte Eigenschaften von EPDM [10, 29] :

- gute Witterungs-, UV- und Ozonbeständigkeit,
- gute Hitze- und Dampfbeständigkeit,
- hoher elektrischer Widerstand,
- beständig gegen Wasser, Laugen, verdünnte Säuren, Alkohole, Ketone, Glykole.

2.1.7 Silikonkautschuk

> „Silikonkautschuke unterscheiden sich von den organischen Kautschuken dadurch, dass die Hauptkette nicht aus Kohlenstoffverbindungen aufgebaut ist, sondern aus alternierenden Silizium- und Sauerstoffatomen besteht.“ [10]

Abb. 2.9 zeigt den Aufbau von Silikonkautschuk mit der Silizium-Sauerstoff-Hauptkette.

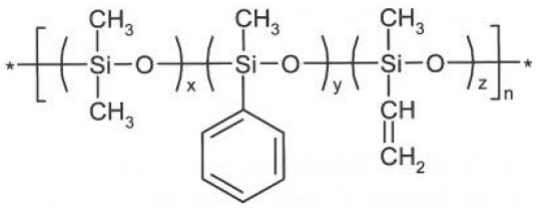

Abb. 2.9: Allgemeine Strukturformel von Silikonkautschuk [10]

Durch die anorganische Struktur der Hauptkette ergeben sich folgende für den BZ-Einsatz relevanten Eigenschaften der Silikonkautschuke:

- „ozon-, witterungs-, UV-, strahlenbeständig
- temperaturbeständig in Luft bis 250°C, kurzfristig bis 300°C
- kälteflexibel bis -60°C bzw. PVQM bis -100°C“ [10]
- elektrische Leitfähigkeit gut einstellbar zwischen Isolierfähigkeit und Leitfähigkeit
- „niedriger Druckverformungsrest über einen großen Temperaturbereich (…)
- beständig gegen heißes Wasser, Pflanzen- und Tierfette, paraffinische Mineralöle, Glykol, Alkohol
- unbeständig gegen naphthenische und aromatische Öle, Benzin, Ketone, Silikonöl, Säuren, Laugen
- unbeständig gegen Dampf (>130°C) und anaerobe Alterung (Depolymerisation)
- geringe Haftung zu anderen Substraten (niedrige Oberflächenenergie)
- hohe Wasserdampf- und Gasdurchlässigkeit“ [10]

Für den BZ-Einsatz ist hervorzuheben, dass „die mechanischen Eigenschaften von Silikonkautschukvulkanisaten nur geringfügig von der Temperatur abhängen, sodass sie bei hohen Temperaturen bessere mechanische Eigenschaften als konventionelle Elastomere haben.“ Außerdem liegt der DVR „im Temperaturbereich zwischen -50 °C und 200 °C unterhalb von 25%.“ [10]

Silikonkautschuke werden eingeteilt in [10]:

- Heißvulkanisierende feste Silikonkautschuke (HTV)
- Heißvulkanisierende Flüssig-Silikonkautschuke (LSR)
- Kaltvulkanisierende Silikonkautschuke (RTV)

Der für Brennstoffzellen relevante LSR kann durch Kondensations- oder Additionsreaktionen vernetzt werden, wobei für Degradationseffekte zu beachten

ist, dass bei der Additionsreaktion Platinverbindungen als Katalysator eingesetzt werden.

Während die allgemeinen Eigenschaften von Silikonkautschuk es prädestiniert für den BZ-Einsatz erscheinen lassen, finden sich in der Literatur zahlreiche Hinweise auf die mangelhafte Dauerhaltbarkeit des Materials unter BZ-Bedingungen. Erfahrungsberichte von Elastomerzulieferern und Stackherstellern wiesen auf die Degradation von Silikondichtungen hin, bei welchen Platinverbindungen als Katalysator für die Silikonherstellung eingesetzt wurden. Der Kontakt zu Sauerstoff und Wasserstoff führte hier zu ungewollten Zerfallsreaktionen.

In [65] wurde von Verfärbungen der Silikondichtung und Veränderungen der Membran im Kontaktbereich zur Dichtung sowie von Partikeln auf der Kathoden-GDL und der Anoden-Katalysatorschicht berichtet, welche aus Platinoxid und Silikonoxid bestanden. Das Vorhandensein von Platin in den Partikeln wurde mit einem bekannten Effekt in PEMFCs begründet, bei welchem das Platin von der Anode zur Kathode wandert [66]. Die Silikonzerfallsprodukte von der Anoden- und Kathodendichtung sind sehr mobil und bewegen sich ähnlich wie die Platinpartikel von der Anode in Richtung Kathode, wobei die Membran eine weitere Diffusion verhindert. Daher wurden Silikonzerfallsprodukte auf Anoden-Katalysatorschicht und der Kathoden-GDL gefunden, nicht jedoch auf der Anoden-GDL. Dieser Effekt birgt die Gefahr in sich, dass die Anoden-Katalysatorschicht durch den Silikonzerfall vergiftet und in ihrem Wasserhaushalt negativ beeinflusst wird. Die Kathoden-Katalysatorschicht ist davon weniger betroffen, da die Silikon Fragmente durch die treibende Kraft von der Kathoden-Katalysatorschicht wegbewegt werden.

In [67] wurde ein PEM Einzeller über 3 Jahre in einem statischen Betriebspunkt gefahren. Abgedichtet wurde die Zelle über eine inkompressible, mit Silikon beschichtete Fiberglas-Dichtung. Eine weitere dünne, inkompressible Dichtungslage

("sub-gasket") wurde zwischen CCM und GDL eingesetzt, um die active area einzugrenzen. Nach mehr als 26000 h wurde eine post mortem Untersuchung an der Zelle durchgeführt. Die Silikon-Glas-Dichtung war so massiv degradiert, dass sich die Dichtungsdicke durchschnittlich um 25 μm verringert hatte und am Rand der active area von der Dichtung nur noch die Glasfaserverstärkung übrig blieb. Wie auch in [65] wurden hier Silikon Partikel auf der GDL beobachtet. Die Autoren von [67] fassten drei mögliche Effekte der Silikondegradation auf die Zell-Performance zusammen: 1) Vergrößerung der mechanischen Belastung der GDL (was mit einer verringerten Porosität und vergrößertem Strömungswiderstand einher geht), 2) Vergrößerung der Hydrophilizität der GDL und 3) die Vergiftung des Katalysators.

Ahn et al. lasten den Leistungsabbau eines 40-Zellen-Stacks in [68] der Membran Kontamination durch Abbau-Produkte der Silikondichtung an.

[12] beschreibt, dass auf Grund der BZ-Anforderungen (PEMFC) hinsichtlich Temperaturverhalten und Medienbeständigkeit für den Einsatz als BZ-Dichtung nur wenige Elastomer Klassen übrig bleiben. Dazu gehören IIR (Butylkautschuk) und EPDM (Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk) oder etwas allgemeiner ausgedrückt Kautschuke auf Kohlenwasserstoff-Basis mit einem hochgradig gesättigten Polymer-Hauptstrang für ausreichende Temperaturstabilität und chemische Inertheit sowie FKM (Fluorkautschuke), welches speziell für Hochtemperaturanwendungen geeignet ist. Es wird außerdem beschrieben, dass der bei PEM-Brennstoffzellen häufig eingesetzte VMQ Silikonkautschuk eher für weniger anspruchsvolle Kurzzeit-Anwendungen eingesetzt werden sollte, da die Silikondichtungen in der feuchten, warmen und sauren BZ-Umgebung zum Materialzerfall neigen. Es wird hier auf die Überlegenheit von Kohlenwasserstoff-basierten Kautschuken sowie FKM bei Langzeit-Anwendungen hingewiesen.

2.1.8 Alterungsmechanismen

Die Alterung eines Elastomers äußert sich in der Änderung von Materialeigenschaften im Laufe der Zeit. Dies wird durch Veränderungen der Molekularstruktur hervorgerufen. Die physikalischen Effekte (siehe Abschnitt 2.1.3), welche durch das Abgleiten der Ketten zueinander sowie durch die Neuordnung der Verschlaufungen und freien Kettenenden den Kurzzeitbereich beeinflussen, sind reversibel [69]. Die chemischen Reaktionen, welche die Molekülketten und/oder die Vernetzungen und intermolekularen Wechselwirkungen irreversibel beeinflussen können, sind nach [8, 40, 54] :

1. Spaltung bzw. Bruch – Molekülverbindungen und/oder Molekülketten werden getrennt. Ozon, Sauerstoff, UV-Licht und radioaktive Strahlung verursachen die Spaltung, aber auch eine erhöhte Temperatur kann durch die verstärkte Kettenbewegung zu Kettenbrüchen führen.
2. Querverbindungen bzw. Neuvernetzungen – ein Oxidationsprozess, wobei zusätzliche intermolekulare Verbindungen entstehen. Hitzeentwicklung und Sauerstoff begünstigen diese Veränderung.
3. Modifikation der Molekül-Nebengruppen – eine Veränderung in der Randzone einer Molekularstruktur durch chemische Reaktion. Kontaktmedien greifen das Elastomer an und regen die Veränderung an.

Die Ausprägung dieser Alterungseffekte hängt von den Umgebungsbedingungen sowie von der Elastomersorte ab. So sind z.B. doppelbindungsfreie Elastomere alterungsbeständiger gegen thermo-oxidativen Angriff [11, 40] . Bei der Beschreibung der geänderten Materialeigenschaften ist zu unterscheiden, ob das Material bzw. Bauteil im unverformten oder verformten Zustand gealtert wurde. Abb. 2.10 stellt die Auswirkungen bei der Alterung im unverformten Zustand dar. So führen der Kettenabbau sowie die Spaltung von Vernetzungsstellen bei einer

anschließenden Härtemessung zu einem geringeren Härtegrad, was einer Erweichung oder einem Spannungsverlust entspricht. Zusätzliche Vernetzungen führen zu einer größeren Härte, was einer Spannungserhöhung im Kurzzeitbereich entspricht.

Ein entscheidender Alterungsparameter einer Elastomer-Dichtung ist ihr Kraftabfall im gestauchten Zustand über der Zeit. Der Kraftabfall resultiert aus einer Kombination aus physikalischen und chemischen Prozessen (siehe oben). Die physikalischen sind reversibel und beinhalten die Kettenbewegung zur Einstellung eines Gleichgewichtszustands in der gedehnten Verbausituation durch Verknäulung und Entspannung der losen Kettenenden. Die chemischen Prozesse sind irreversibel und beinhalten primär Kettenbruch und Vernetzung, welche aus dem Bruch und der Entstehung von kovalenten Bindungen resultieren. [69] Neuvernetzungen machen sich bei einer verformten Probe nach Entlastung durch einen Verformungsrest bemerkbar, da die im verformten Zustand gebildeten Vernetzungen die Probe an der Erholung hindern.

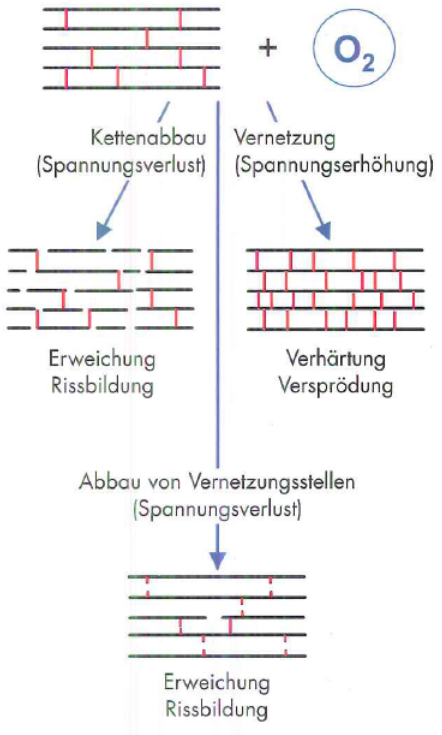

Abb. 2.10: Schädigungsmechanismen bei der Alterung von Elastomeren [11]

Vernetzungen können in Elastomeren, abhängig von dem Vernetzungssystem und dem Vernetzungszustand, weiterhin entstehen, da es sehr oft Rückstände des Vernetzungsmittels im Material gibt und diese bei erhöhten Temperaturen reagieren. Da Brüche und Neuvernetzungsreaktionen während der chemischen Alterung konkurrieren bzw. simultan ablaufen, besteht weiterhin die Möglichkeit, dass die Vernetzungsdichte insgesamt ansteigt. [39, 54, 70]

Die Oxidative Alterung ist diffusionsabhängig und die Diffusivität wird von den oxidativen Neuvernetzungen abgeschwächt. Wenn der Sauerstoff schneller verbraucht wird als er durch Diffusion zur Verfügung gestellt werden kann, kann die Oxidation zum Erliegen kommen. Dieser als Diffusion-Limited Oxidation (DLO) bekannte Effekt führt zu einer heterogenen Oxidation des Materials. In diesem Fall bleibt die Oxidation ein Oberflächen-Phänomen. [71, 72]

2.2 BZ-Dichtungstechnik

Die Abdichtung der Brennstoffzelle nach außen sowie die Trennung der Medien im Inneren der BZ sind essentiell für den Betrieb eines BZ-Stacks. Durch die speziellen Bedingungen in der Brennstoffzelle werden zahlreiche Anforderungen sowohl an den Werkstoff als auch an das Design der Dichtung gestellt. Der folgende Abschnitt stellt die Wichtigkeit dieser Komponente für die BZ dar.

2.2.1 Funktionen der Dichtung in der BZ

Um die für automobile Anwendungen geforderten elektrischen Spannungen zu erreichen, werden in einem BZ-Stack Reihenschaltungen von 200 bis 400 Zellen gebildet. Die Dichtungen müssen dabei die Reaktionsgase sowie das Kühlmittel voneinander separieren. Können die Dichtungen diese Funktion auf Grund von Fehlkonstruktionen, Produktionsproblemen oder Degradation nicht mehr vollständig erfüllen, so können sich die Medien mischen und zu Fehlfunktionen, Leistungseinbrüchen, chemischen Kurzschlüssen und Kontaminationen führen. Theoretisch kann durch die Vermischung der Reaktionsgase ein explosionsfähiges Gemisch entstehen, doch durch die Anwesenheit des Edelmetalls Platin kommt es zu einer katalytischen Verbrennung, welche durch die entstehende Hitze Hot Spots und Löcher in der Membran erzeugen kann. [65, 73]

Die Kompressionskraft zwischen Bipolarplatte und GDL ist einer der Schlüsselfaktoren zur Beeinflussung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit, der Porosität und der Permeabilität der GDL sowie der Kontaktwiderstände von der GDL zur Katalysatorschicht und der BIP. [74–77] Da sich die Verspannkraft für den Stack auf die Dichtung, die GDL sowie auf den entgegen gerichteten Gas-Innendruck verteilt, haben die mechanischen und geometrischen Eigenschaften der Dichtung indirekt Einfluss auf die Performance des Stacks. [78] In [79],[80],[77] und [81] wurde

die Abhängigkeit der Zell-Performance von der GDL-Kompression mit einer speziellen Vorrichtung an verschiedenen GDL-Materialien nachgewiesen. Ein FEM-Modell zur Untersuchung der Zell-Performance in Abhängigkeit der GDL-Kompression wurde in [82] entwickelt.

Die Dichtung dient weiterhin der elektrischen Isolation von Anoden- und Kathodenseite zweier benachbarter Bipolarplatten. Auch die geometrischen Toleranzen der BIPs und MEAs sollte die Dichtung ausgleichen, ohne dass die Reaktionskraft drastisch ansteigt oder abfällt.

Die wesentlichen Funktionen und Eigenschaften des Bauteils Dichtung lauten zusammenfassend:

- Medientrennung,
- Lebensdauer bzw. Medienbeständigkeit,
- Elektrische Isolation,
- Ausgleich geometrischer Toleranzen,
- Definiertes Kraft-Verformungsverhalten und
- Möglichst geringe Relaxation in der Verbausituation.

2.2.2 Anforderungen an den Werkstoff und das Bauteil

Die gesuchten Dichtungsmaterialien müssen ein optimales Relaxationsverhalten, eine gute Verarbeitbarkeit für die kostengünstige Massenproduktion sowie die generelle Eignung für den Einsatz in Brennstoffzellen aufweisen. Sie dürfen daher keine Katalysator-Gifte oder leistungsreduzierenden Substanzen enthalten und es dürfen keine Auswaschungen auftreten, die die Poren der GDL oder der Katalysatorschicht blockieren können. [12] Weiterhin müssen sie in einer feuchten und sauren Umgebung mit Temperaturen von mehr als 50 °C beständig sein. Wegen der elektrischen Isolierung kommen mit Ruß gefüllte Werkstoffe nicht in Frage.

Für den Produktionsprozess des Bauteils Dichtung mit seinen filigranen Konturen sind eine niedrige Viskosität für den Einspritzvorgang und günstige mechanische Eigenschaften für die Entformbarkeit wichtig. Bei einem Prozess, der in der Nähe der thermisch sensiblen MEA stattfindet, ist außerdem eine niedrige Vulkanisationstemperatur vorteilhaft.

Wenngleich die Brennstoffzellendichtungen ein im Vergleich zu den Komponenten BIP und MEA geringen Kostenanteil bei der Produktion ausmachen [83], so ist deren Dauerhaltbarkeit essentiell für die Funktion des Brennstoffzellenstacks. Für die Großserienproduktion von Brennstoffzellenstacks ist es nötig, die Dichtungen in hoher Stückzahl bei geringen Taktzeiten zu produzieren. Ginge man von einer Produktion von 500000 Brennstoffzellenfahrzeugen pro Jahr aus, müssten ca. 1 BZ-Stack pro Minute produziert werden [15]. Der Produktionsprozess muss auf diese Taktzeiten hin optimiert werden ohne Abstriche an der Qualität der Dichtung (Vernetzungsgrad, Homogenität, Geometrie etc.) zu machen. Die optimale Einstellung der Prozessparameter ist nur mit einer messtechnischen Bewertung der Dichtungseigenschaften möglich. In-line Prüfverfahren können hierbei nur sehr bedingt eingesetzt werden und wie in [15] berichtet, wurden bislang noch keine Korrelationen zwischen Qualitätssicherungs-Parametern und der Beständigkeit der BZ-Dichtung ermittelt. Die Reihenschaltung von 200 bis 400 Einzelzellen in einem Stack unterstreicht die Notwendigkeit eines stabilen Produktionsprozesses. Darauf hat auch die Handhabung der produzierten Dichtungen einen starken Einfluss. Die Integration der Dichtung auf mechanisch stabile Bauteile oder die mechanische Stabilisierung der Dichtung durch zusätzliche Stützstrukturen verbessert die Präzision bei der Positionierung und Handhabung im Prozess.

2.2.3 Dichtungskonzepte

Im Bereich der Brennstoffzelle existieren zahlreiche Designs und Konzepte zur Abdichtung der Zellen, von denen im Folgenden nur eine Auswahl vorgestellt wird. Die Anforderungen, welche die Konzeptentwicklung hinsichtlich der Dichtung beeinflussen, sind:

- die interne (Trennung der Reaktionsmedien) und externe Abdichtung,
- der Ausgleich von geometrischen Toleranzen,
- die Vermeidung von mechanischer Über- oder Unterlast und
- die dauerhafte Elastizität, um dem „Atmen“ des Stacks (durch thermische und gasdruckbedingte Ausdehnung) standzuhalten.

Steife Dichtungskonzepte wie beschichtete Metallsicken oder duroplastische Klebstoffe sind allgemein nicht geeignet, um den geometrischen Toleranzen und der Stack-Atmung gerecht zu werden. Elastische Flachdichtungen sowie Dichtungen, welche die gesamte Dichtungsnut ausfüllen (formed-in-place Dichtung), weisen jedoch auch kein optimales Verformungsverhalten auf. Profildichtungen, denen seitlich ausreichend Platz zur Verformung gelassen wird, sind den anderen Konzepten deutlich überlegen (vgl. Abb. 2.11). [12]

Abb. 2.12 zeigt exemplarisch das Kraft-Verformungsverhalten einer Flachdichtung im Vergleich zu einer Profildichtung. Die Profildichtung hat den Vorteil, dass sie schon bei geringen Verformungen sicher abdichten kann und bei starker Verformung trotzdem nicht die angrenzenden Bauteile beschädigt.

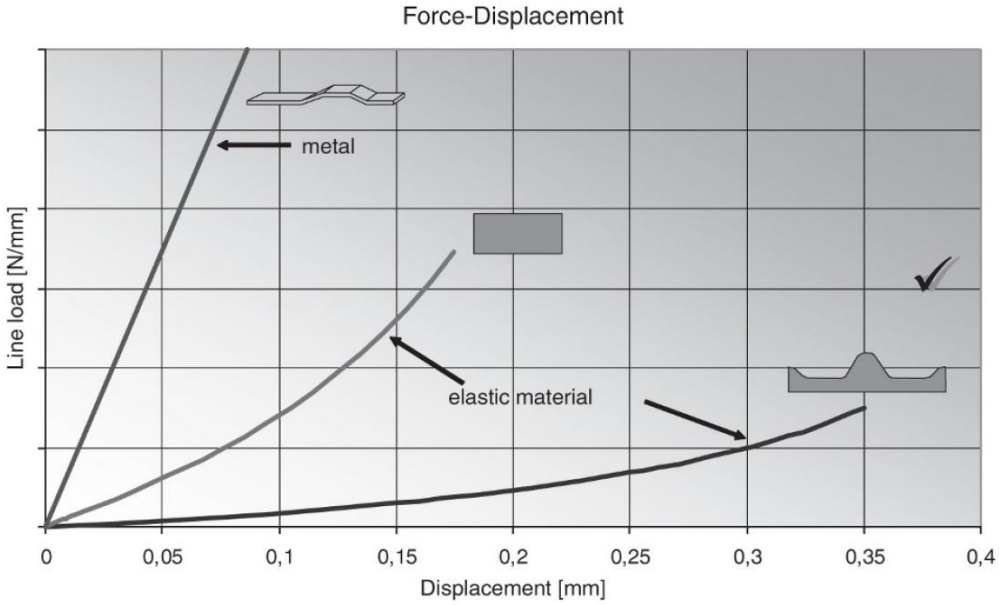

Abb. 2.11: Vergleich verschiedener Dichtungskonzepte als Funktion der Linienlast [12]

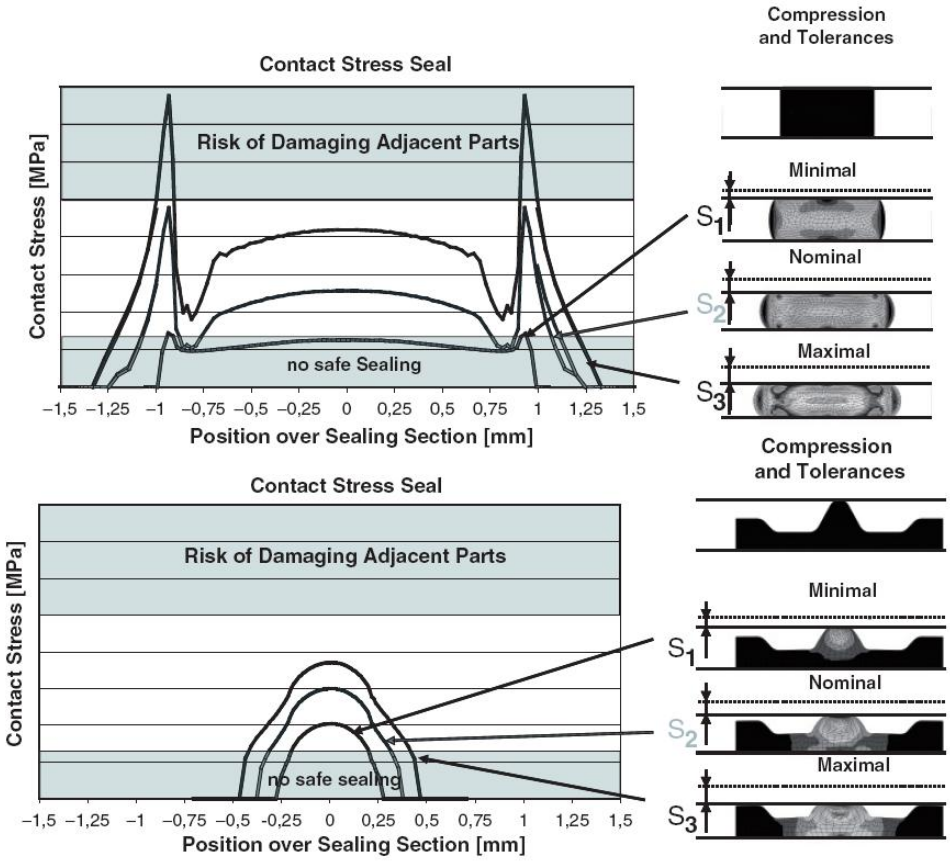

Abb. 2.12: Vergleich von Flach- und Profildichtungen (Verformungsbereich zwischen sicherer Abdichtung und Beschädigung der angrenzenden Teile) [12]

Die Profildichtung kann auf verschiedene Arten in der Brennstoffzelle verbaut werden. Eine Integration auf beiden Seiten der Bipolarplatte (seal-on-plate) hat den Vorteil der bestmöglichen mechanischen Stützwirkung. Jedoch kann die Bipolarplatte im Spritzgusswerkzeug beschädigt werden und die Dichtungsherstellung kann nicht unabhängig von anderen Komponenten erfolgen. Von beiden Seiten der BIP wird entweder gegen die Membran oder gegen einen zusätzlichen Kunststoffrahmen abgedichtet (membrane-electrode-framed-assembly).

Lose Dichtungen bzw. Einlegedichtungen (loose gasket) haben den Vorteil, dass sie produziert werden können, ohne mit dem Prozessschritt die Qualität der anderen BZ-Bauteile zu gefährden. Jedoch muss hier mit Stützkonstruktionen für die Handhabung gearbeitet werden, da die Dichtungen durch die geringe Dichtungshöhe, die großen x-y-Abmaße und den elastomeren Werkstoff nicht formstabil sind.

Das Konzept der MEA mit angespritzter Dichtung (vgl. Abb. 2.13) (membrane-electrode-sealed-assembly) vereint eine interne und externe Abdichtung mit einer großen Dichtungshöhe, welche geometrische Toleranzschwankungen gut ausgleichen kann. Nach [83] soll dieses Dichtungskonzept neben der Abdichtung auch der Versteifung der MEA dienen und somit die Handhabung im Montageprozess begünstigen. Die Erfahrungen aus der Daimler Verfahrensentwicklung zeigten jedoch, dass MEAs mit angespritzter Silikondichtung die Entwicklung von automatisieren Montageverfahren vor große Herausforderungen stellen, da die hohe Elastizität und das verhältnismäßig hohe Gewicht des Silikons bei dem Transport mit Vakuumgreifern zu herabhängenden Ecken und damit zu Positionierungsschwierigkeiten führen kann. Ebenso ist die mangelhafte Formstabilität der Dichtung in x-/y-Richtung ein Problem für die automatisierte Fertigung. Die geringe Temperaturstabilität der Membran erfordert aufwändige Spritzgusswerkzeuge mit gekühlten und beheizten Bereichen. Die

beheizten Bereiche sind dabei je nach Taktzeit auf 130 °C bzw. 150 °C begrenzt, was wiederum die Auswahl des Dichtungsmaterials einschränkt [83]. Bzgl. der technischen Machbarkeit dieses Produktionsschritts ist es für Großserienprozesse als kritisch anzusehen, die billige Komponente Dichtung im folgenden Prozessschritt auf die thermisch empfindliche und sehr teure MEA zu integrieren. Denn Abweichungen im Prozess könnten im schlimmsten Fall die Wertschöpfung der vorherigen MEA-Herstellung zunichtemachen.

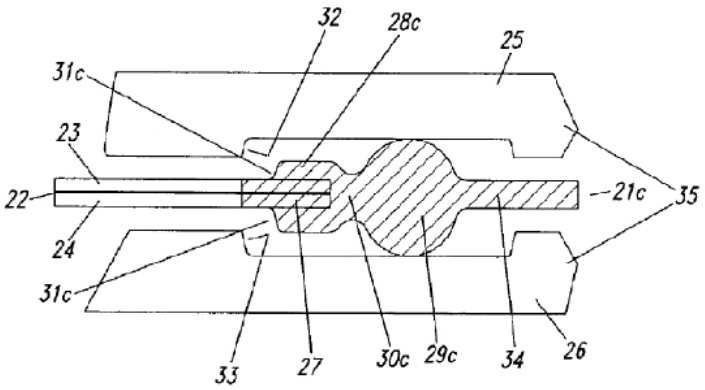

Abb. 2.13: MEA mit angespritzter Dichtung [13]

2.2.4 Dichtungsauslegung

Für die Auslegung der Brennstoffzellen-Dichtung müssen mindestens die in Tab. 2.1 aufgelisteten Parameter inklusive der entsprechenden Abhängigkeiten berücksichtigt werden.

Bei der Berechnung der Volumenfüllung wird der denkbar schlechteste Fall angenommen, d.h. dass die geometrischen Abweichungen vom Normzustand der Bauteile (Dichtlippe, Dichtnut, Dicke der BIP, Dicke der MEA) betrachtet werden, die zu einer Behinderung der Dichtungsausdehnung führen könnten (vgl. Abb. 2.14). Würde im „worst case“ die Ausdehnung der Dichtung behindert, so müssen Änderungen in der Konstruktion der Dichtung oder der angrenzenden Komponenten vorgenommen werden.

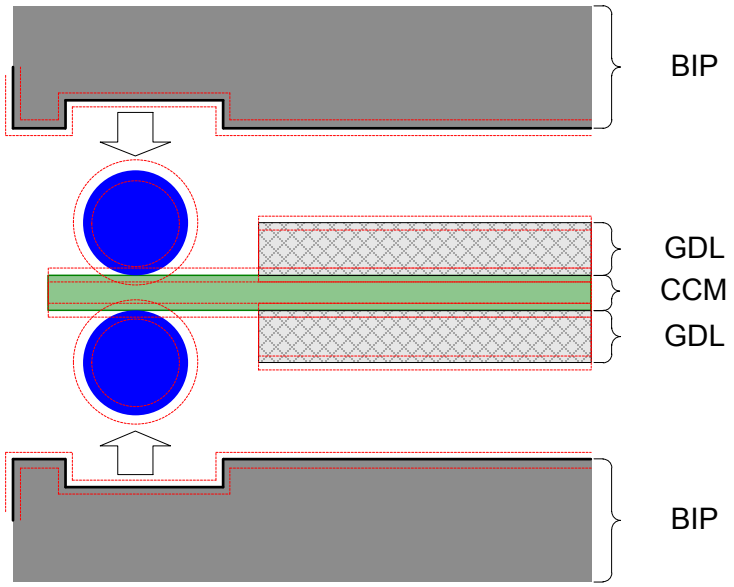

Abb. 2.14: Bauteiltoleranzen im Zusammenhang mit der BZ-Dichtung schematisch

Die effektive Dichtungshöhe (vgl. Abb. 2.15) stellt die Dichtungshöhe abzüglich der bleibenden Verformung durch physikalische Effekte dar und geht später in die Berechnung der Dichtkraft ein. In der Vergangenheit wurde diese effektive Dichtungshöhe berechnet, indem der aus Materialprüfungen stammende DVR auf die Geometrie der Dichtung und die Stauchung in der Verbausituation bezogen wurde (vgl. Gleichungen (2.5) und (2.6)).

$$DVR = \frac{h_0 - h_1}{h_0 - h_S} \cdot 100\% = \frac{h_0 - h_{eff}}{h_0 - h_S} \cdot 100\% \tag{2.5}$$

$$h_{eff} = h_0 - \frac{DVR}{100\%}(h_0 - h_S) \tag{2.6}$$

Zu beachten ist jedoch, dass in diesem Fall weder die Form der DVR-Probe mit dem Dichtungsprofil noch die prozentuale Verpressung bei der DVR-Messung mit der Verbausituation übereinstimmen. Abb. 2.6 stellt exemplarisch den Einfluss der prozentualen Verpressung auf den DVR-Messwert für Silikon-O-Ringe dar. Die direkte Übertragung des DVRs auf die verbaute Dichtung ist demnach ein grober Ansatz. Weiterhin wird bei dieser Variante nur der „chemische“ Neuzustand

berücksichtigt - chemische Alterungserscheinungen, welche im Betrieb der Dichtung auftreten, werden vernachlässigt.

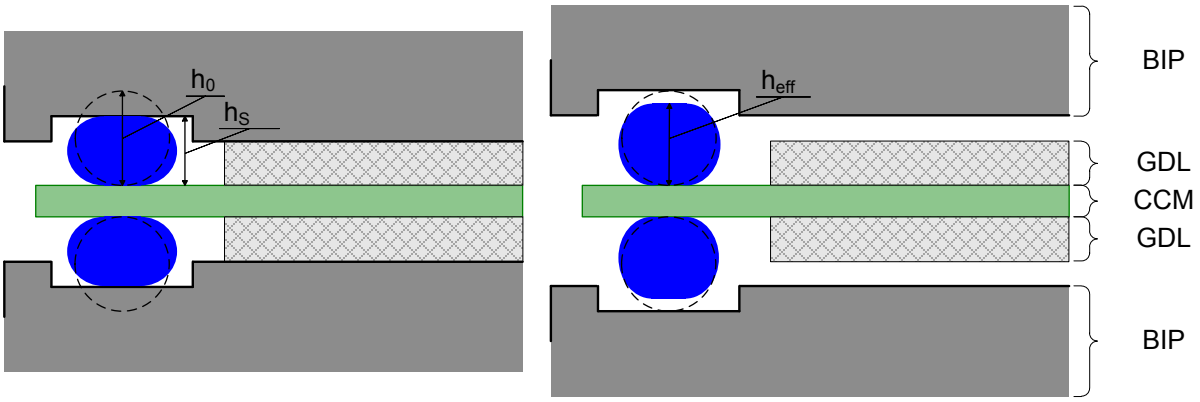

Abb. 2.15: Geometrische Größen der Dichtung in der Verbausituation schematisch

Die Dichtkraft wird aus der prozentualen Stauchung (ausgehend von der effektiven Dichtungshöhe) und aus experimentellen Kraft-Verformungskurven ermittelt. Es handelt sich hierbei um die Abschätzung eines Kraftbereichs, der durch die geometrischen Toleranzen der Bauteile bestimmt wird. Auch dieser Ansatz ist relativ grob, da zum einen die fehlerbehaftete effektive Dichtungshöhe eingeht und zum anderen die sich langfristig einstellenden physikalischen und chemischen Alterungseffekte massive Auswirkungen auf die Dichtkraft haben werden.

Da der Bauteilentwicklung in den frühen Stadium der Dichtungsauslegung noch keine realen Bauteile zur Verfügung stehen, müsste das gewünschte Dichtungsprofil für eine realistischere Auslegung nachgebildet werden. Diese Prinzipbauteile müsste man dann der modifizierten DVR-Messung (vgl. Unterkapitel 6.1) mit verschiedenen Stufen der Stauchung unterziehen, während sie den BZ-Medien ausgesetzt sind. Dieses Vorgehen würde dann iterativ zum geeigneten Dichtungsprofil führen. Jedoch benötigen die Alterungsversuche auch einen größeren zeitlichen Aufwand.

Parameter	Abhängigkeiten
Toleranzen	geometrische Bauteiltoleranzen von Dichtung, MEA und BIP
Volumenfüllung	Spalt bzw. Cell-Pitch (2D-Geometrie), Dichtungsnut (2D-Geometrie), Bauteiltoleranzen
effektive Dichtungshöhe	Dichtlippe (2D-Geometrie), Materialeigenschaften inkl. Alterungszustand
Dichtkraft	Dichtlippe (3D-Geometrie), Spalt bzw. Cell-Pitch (3D-Geometrie), Materialeigenschaften inkl. Alterungszustand, Dauer der mechanischen Beanspruchung

Tab. 2.1: Übersicht: Parameter zur Dichtungsauslegung und ihre Abhängigkeiten

2.2.5 Gleichgewichtskraft bei Dichtungen

Im Folgenden wird mit experimentellen Daten einer O-Ring-Studie der Autoren BERNSTEIN und GILLEN erläutert, wie ein Elastomer-Bauteil bei Raumtemperatur und bei erhöhten Temperaturen einen Zustand des physikalischen Gleichgewichts erreicht.

Gleichgewichtskraft bei Raumtemperatur

Die Komponenten Dichtung und GDL funktionieren beim Verpressen des Stacks wie zwei parallel geschaltete Federelemente. Die Kraft, welche die Dichtung der Verformung entgegen bringt, hat also auch Einfluss auf die GDL-Funktionen Leitfähigkeit, Wasserhaushalt und Gastransport. Da Elastomere jedoch unter mechanischer Spannung ein relaxierendes Verhalten zeigen, wird die Dichtkraft über eine längere Zeitspanne abfallen und dann einen Gleichgewichtszustand erreichen. In [14] wird die Möglichkeit des Überkomprimierens von Fluorsilikon-O-Ringen untersucht, um die Zeitspanne bis zum Gleichgewichtszustand zu verkürzen.

Bemerkenswert ist, dass die Dichtkraft der O-Ringe (bei 25% Stauchung) noch nach 2 Jahren weiter abfiel. Um schneller auf den Gleichgewichtszustand schließen zu können, wurde der Ansatz verfolgt, die physikalische Komponente der Elastomer-Relaxation schnellstmöglich zu entfernen. Dazu wurden die O-Ringe für wenige Tage um 25% gestaucht und anschließend für zwei Tage auf 30% überkomprimiert. Bei der folgenden Rückstellung auf 25% Stauchung wurde die Gleichgewichtskraft erreicht, die ohne Überkomprimierung erst nach einer deutlich längeren Zeitspanne erreich worden wäre (vgl. Abb. 2.16).

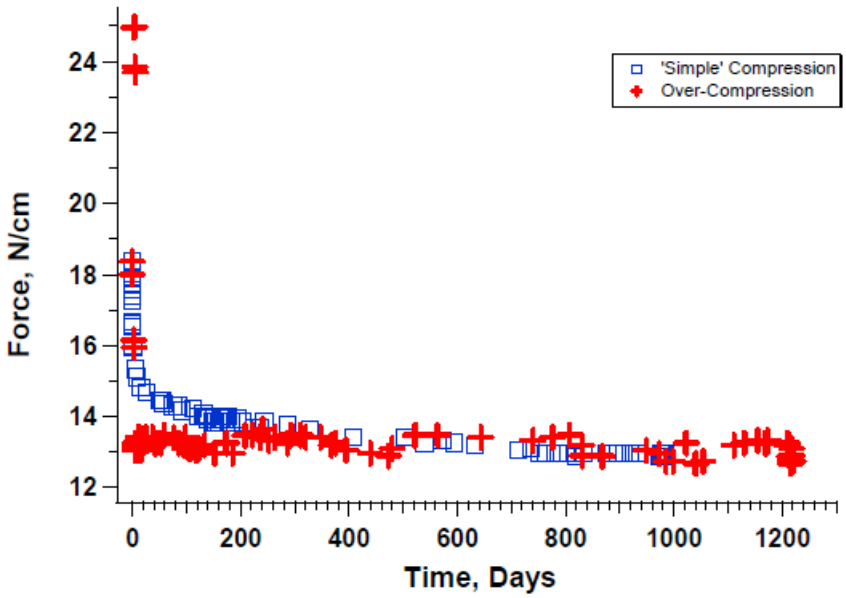

Abb. 2.16: Vergleich von normaler gegenüber übermäßiger Stauchung [14]

In [51] wurde dieser Ansatz bereits an O-Ringen aus Butyl-Materialien erfolgreich nachgewiesen.

Für die BZ-Serienproduktion wäre ein ähnlicher Ansatz denkbar. So könnte der Transport zwischen dem Prozessschritt der Dichtungsherstellung und der Endmontage im verpressten Zustand erfolgen.

Gleichgewichtskraft bei höheren Temperaturen

In [14] wurden die Fluorsilikon-O-Ringe auch zur beschleunigten Alterung bei erhöhten Temperaturen herangezogen. Auf Grund von thermischer Ausdehnung und temperaturabhängiger Materialeigenschaften steigt die Kraft eines bereits gestauchten O-Rings bei Temperaturerhöhung drastisch an. Abb. 2.17 zeigt, dass höhere Temperaturen zu deutlich schnelleren Kraftabfällen führen.

Es wurde in [14] weiterhin der Ansatz untersucht, mittels einer Zeit-Temperatur-Superposition die Lebensdauer bzw. die Zeitspanne bis zum Erreichen des 50% Kraftwerts für O-Ringe vorherzusagen, die bei 23 °C verspannt sind. Die Essenz aus den Untersuchungen ist, dass unrealistisch lange Lebensdauern prognostiziert werden, wenn nur Ergebnisse aus Hochtemperaturversuchen zu Verfügung stehen. Es wird damit auf die Gefährlichkeit von Studien zur beschleunigten Alterung hingewiesen, wenn diese zeitdruckbedingt auf unvollständigen Daten basieren, d.h. wenn Messreihen bei entsprechend niedrigen Temperaturen fehlen.

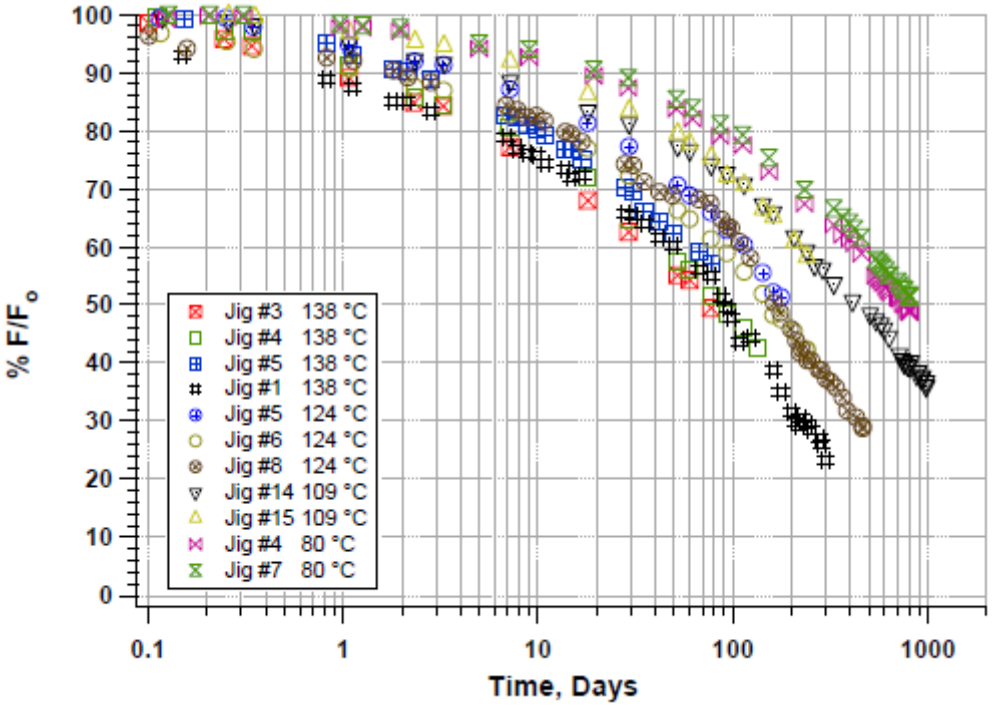

Abb. 2.17: Temperaturabhängiger Kraftabfall von Fluorsilikon-O-Ringen bezogen auf die Ausgangskraft bei der jeweiligen Temperatur [14]

Für die Entwicklung eines Dichtungs-Prüfzyklus ist es daher wichtig, entsprechende Versuchsreihen durchzuführen, um mit erhöhter Temp. die Prüfzeit zu verkürzen, ohne an Realitätsnähe zu verlieren.

2.3 Erfahrungen mit Material- und Dichtungsprüfungen

Dieses Unterkapitel soll einige Erfahrungen mit der Prüfung von Dichtungsmaterialien und BZ-Stack-Dichtungen widerspiegeln. Im ersten Abschnitt wird dazu exemplarisch gezeigt, dass unterschiedliche Prüfbedingungen einen erheblichen Einfluss beim Zugversuch haben können. Im zweiten Abschnitt wird die Wichtigkeit der Probenvorbereitung (Stanzeisen) und der Einlagerungsgefäße dargestellt. Und im dritten Abschnitt ergibt sich der Bedarf nach geeigneter Prüfhardware zur isolierten Betrachtung der Dichtung, da die Alterung der Dichtung selten im Fokus der Stack-Untersuchungen steht.

2.3.1 Ringversuch Materialprüfung

Bei der Bemusterung eines neuen Dichtungsmaterials (Material A) ermittelte ein kanadisches Partnerunternehmen außergewöhnliche Kennwerte, welche zur kompletten Überprüfung der Materialdaten durch drei parallel arbeitende Prüfinstitute (Ringversuch) führte. Im Folgenden wird gezeigt, dass zwar der Grund für die Abweichungen nicht geklärt werden konnte, sich jedoch nennenswerte Unterschiede auf Grund der eingesetzten Prüfstandards nachwiesen ließen.

Vor allem die im Zugversuch ermittelten starken Abweichungen von der Material-Spezifikation waren Auslöser für den Ringversuch:

- 1,5 MPa Zugfestigkeit anstatt 2,5 MPa → Unterschied von 40%
- 387% Reißdehnung anstatt 234%

Eine Untervernetzung des gelieferten Materials sowie Beschädigung der Proben während der Probenpräparation konnten als Ursache ausgeschlossen werden. (Bei beschädigten Proben wären Zugfestigkeit UND Reißdehnung kleiner gewesen und man hätte unfreiwillig den Weiterreißwiderstand gemessen.) Daher wurden die eingesetzten Prüfstandards als mögliche Ursache untersucht. Die Prüfstandards unterscheiden sich wie folgt:

- Prüfbedingungen Kanada: Zugversuch mit DIN S3A Schulterstäben und 50 mm/min Zuggeschwindigkeit
- Prüfbedingungen Deutschland: Zugversuch mit DIN S2 Schulterstäben bei 200 mm/min Zuggeschwindigkeit

Um den Einfluss der Materialcharge zu eliminieren, wurden extra für den Ringversuch entsprechende Prüfplatten hergestellt.

Abb. 2.18 zeigt die Ergebnisse des Ringversuchs. Die von Daimler erzeugten Ergebnisse werden im Diagramm als „GER2“ bezeichnet. Hier wiesen die S2 Proben bei 23 °C eine Zugfestigkeit von 2,7 MPa auf, während die S3A Proben um 18,5% reduziert bei 2,2 MPa lagen. Der Unterschied bei 120 °C war dagegen deutlich geringer (0,8 MPa bei S2 und 0,85 MPa bei S3A).
Der Hersteller des Dichtungsmaterials („GER1“) führte die gleichen Prüfungen durch und ermittelte für 23 °C: 2,3 MPa (0,9 MPa bei 120 °C) Zugfestigkeit bei den S2 Proben und 2 MPa (0,8 MPa bei 120 °C) bei den S3A Proben, was einem Minus von 13% entspricht.
Ein kanadisches Institut („CAN1“) ermittelte für 23 °C: 2,23 MPa (0,86 MPa bei 120 °C) Zugfestigkeit bei den S2 Proben und 26,5% weniger, also 1,64 MPa (0,8 MPa bei 120 °C), bei den S3 Proben.

Wie in Abb. 2.18 ersichtlich, bewirken die unterschiedlichen Prüfstandards bei Raumtemperatur relativ große Abweichungen (von S2 zu S3A verringern sich die Werte um 13% bis 26,5%) und auch im Institutsvergleich weichen die Werte recht stark ab. Doch die um 40% verringerte Zugfestigkeit, die den Ringversuch ausgelöst hatte, konnte nicht auf die unterschiedlichen Prüfbedingungen zurückgeführt werden.

Bei 120 °C Prüftemperatur sinkt sowohl der Einfluss des Prüfstandards (Probengeometrie und Zuggeschwindigkeit) als auch die Abweichung der Prüfinstitute zueinander.

Auch die ermittelten Reißdehnungen (vgl. Abb. 2.19) konnten die ursprünglichen 387% nicht bestätigen. Außerdem zeigen die Reißdehnungen keinen nennenswerten Unterschied, der mit den unterschiedlichen Prüfbedingungen begründet werden könnte.

Fazit: Obwohl die unterschiedlichen Prüfbedingungen einen nennenswerten Einfluss auf die Zugfestigkeiten haben, können sie als Ursache für die oben genannten Abweichungen ausgeschlossen werden. Da eine Untervernetzung sowie eine Beschädigungen der Proben ebenso ausgeschlossen wurden, bleibt die wahre Ursache unbekannt.

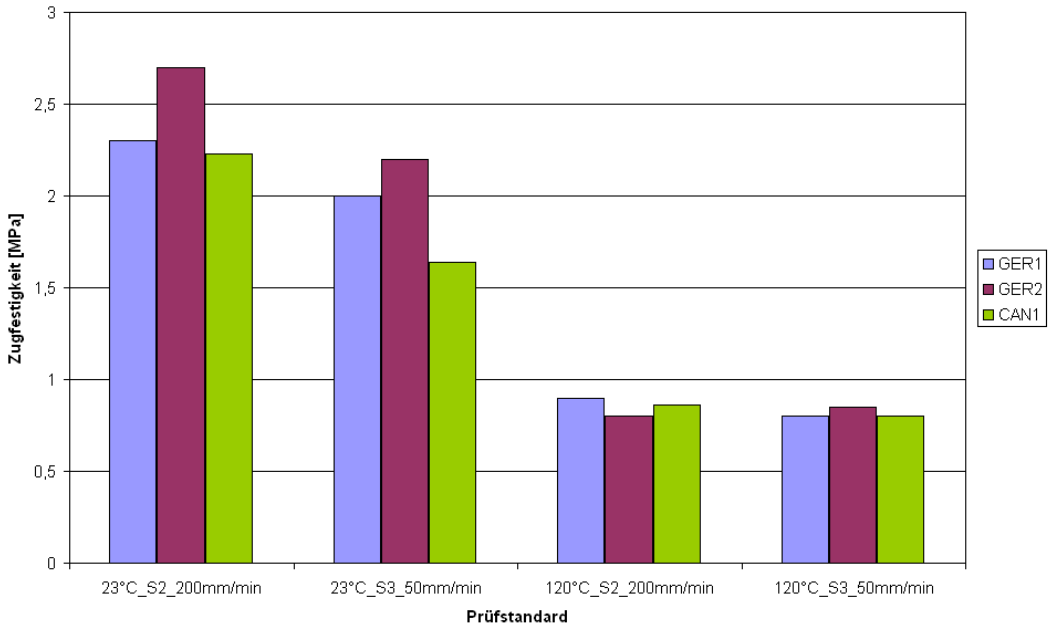

Abb. 2.18: Zugfestigkeit beim Ringversuch: drei Prüfinstitute, zwei Probenarten, Material A

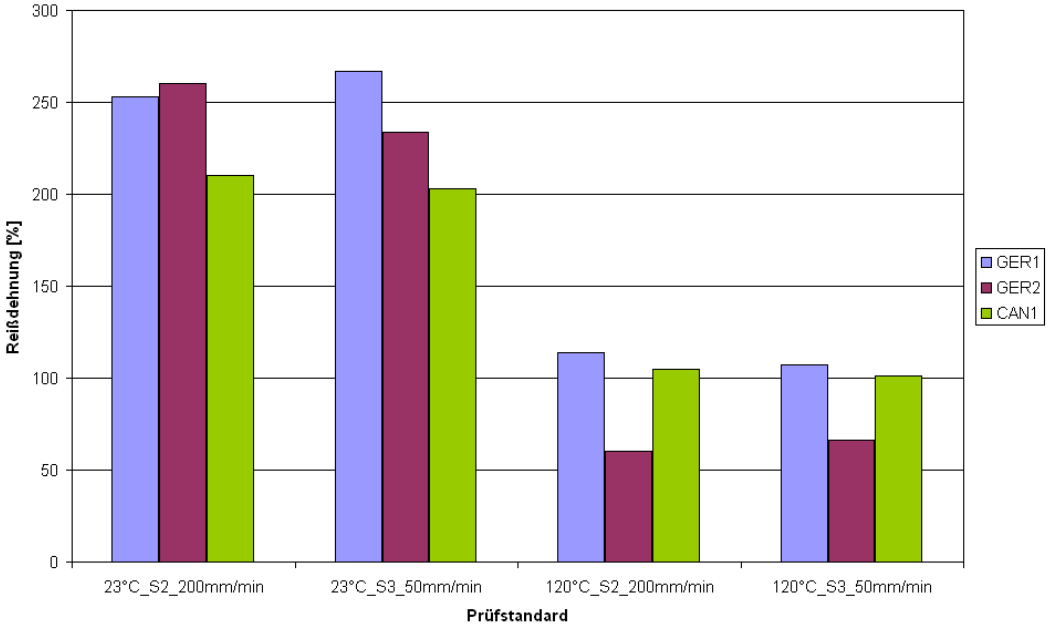

Abb. 2.19: Reißdehnung beim Ringversuch: drei Prüfinstitute, zwei Probenarten, Material A

2.3.2 Probenvorbereitung und Einlagerung

In [84] wird von einem Ringversuch mit mehreren Prüfinstituten berichten, bei welchem jeweils der gleiche Kunststoff (aus einer Charge) in dem gleichen Alterungsmedium (in diesem Fall Getriebeöl) eingelagert und anschließend auf seine mechanischen Kennwerte hin überprüft wurde. Um für den Versuch möglichst identische Ausgangsbedingungen zu schaffen, war es nötig das Ausstanzen der Proben von nur einem der teilnehmenden Labore durchführen zu lassen. Dies spiegelt die Wichtigkeit der Probenpräparation wider. Unterschiedliche Stanzeisen/Stanzmesser hätten einen zu großen Einfluss auf die Messergebnisse haben können.

Für die Einlagerung setzen die Institute unterschiedliche Testapparaturen ein. Abhängig von der Qualität des Gefäßverschlusses (Alufolie, Glasplatte, Schraubverschluss oder evakuierter Autoklav), also dem Ausschluss von

Luftsauerstoff, sowie dem Füllvolumen zeigten sich massive Änderungen in den mechanischen Kennwerten.

Fazit: Bei dem Vergleich von Messwerten aus verschiedenen Prüfinstituten dürfen die Stanzwerkzeuge sowie die Einlagerungsbehälter als Einflussfaktoren nicht vernachlässigt werden.

2.3.3 Leckageprüfung an Stacks

BOL

Abb. 2.20 zeigt die Messwerte von zahlreichen Brennstoffzellenstacks der gleichen Generation im Neuzustand (BOL - beginning of life), wobei die Stacks teilweise unterschiedlich viele Zellen aufweisen. Zu erkennen ist, dass die Leckagerate unterproportional zur Zellenanzahl steigt (d.h. eine Verdoppelung der Zellenanzahl führt nicht automatisch zur Verdoppelung der Leckrate). Dies hat zur Folge, dass man von den Leckraten eines Short-Stacks nicht auf die Leckraten eines Full-Stacks und umgekehrt schließen kann. Demnach ist es nicht sinnvoll Leckraten als Qualitätsvorgaben bzw. Spezifikationen für neue Brennstoffzellengenerationen mit einer Zellenanzahl x vorzugeben, die auf Basis älterer Generationen mit einer Zellenanzahl y basieren.

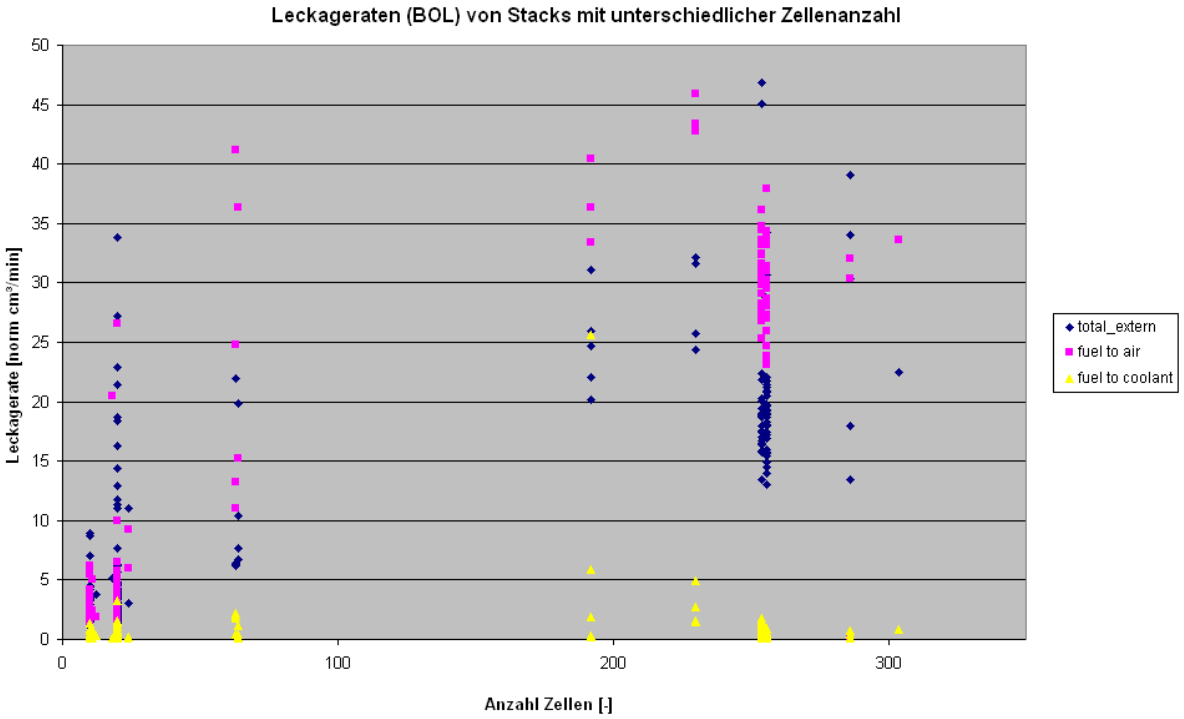

Abb. 2.20: Leckageraten im Neuzustand (BOL) steigen nicht proportional mit der Anzahl der Zellen

EOL

Bei der Produktion der BZ-Stacks wird an jedem Stack eine Leckagemessung im Neuzustand durchgeführt (vgl. Abb. 2.20) - Messwerte für gealterte bzw. benutzte Stacks sind hingegen deutlich seltener.

Um Messwerte zwischen BOL und EOL (Leckage-Raten am Ende der Prüfdauer) aufnehmen zu können, müssen die Stacktests unterbrochen werden, da der Stack jeweils vom Stackteststand getrennt und an die Leckageprüfeinrichtung angeschlossen werden muss. Dieser Vorgang wird hauptsächlich dann durchgeführt, wenn fehlerhafte Zellen ausgetauscht werden müssen und der in diesem Zusammenhang durchgeführte Lecktest die Remontage absichern soll. Außerdem schreiben die Spezifikationen für das Produkt BZ-Stack nur Leckagegrenzwerte für BOL und EOL vor, so dass die Ermittlung der Leckagerate zwischen BOL und EOL sehr selten im Fokus der Prüfung steht.

Erschwerend kommt hinzu, dass die Dichtungen in der Trennstelle zwischen dem zu prüfenden Stack und der Leckageprüfhardware einer mechanischen Abnutzung unterliegen und damit gelegentlich selbst Verfälschungen in den Messwerten verursachen. In diesen Fällen müssen die Messungen wiederholt und die Dichtungen getauscht werden.

Fazit: Es wird ersichtlich, dass sich Untersuchungen zum Langzeitverhalten der Dichtung im BZ-Stack mit den bisherigen Möglichkeiten sehr aufwendig gestalten. Das verfügbare Datenvolumen zeigt außerdem, dass dieses Thema bislang wenig Beachtung fand. Die Gründe dafür sind die hohen Kosten der Entwicklungsstacks, der hohe technische Aufwand sowie die mangelnden Prüfkapazitäten. In Konsequenz daraus existiert keine Datenbasis, bei der mehrere identische Stacks unter identischen Prüfbedingungen in Hinblick auf die Dichtung untersucht wurden. Hiermit ergibt sich der Bedarf nach einem Prüfverfahren, welches die Alterung der Stackdichtung untersucht, ohne auf Stacktests bzw. die mit Edelmetallen beschichteten CCMs angewiesen zu sein.

3 Experimentelles

3.1 Materialprüfungen

Um die Alterungsbeständigkeit von Dichtungsmaterialien zu ermitteln, werden die wichtigsten Eigenschaften des Elastomers nach der Alterung in verschiedenen Umgebungen überprüft. Die Umgebungen werden so eingestellt, dass sie die Brennstoffzellenbedingungen nachstellen. Für das umfassende Prüfprogramm wurden die Materialien in verschiedene Degradationszustände versetzt. Abgesehen vom Neuzustand wurden diese durch folgende Einlagerungen erzielt:

- 22 h bei 95 °C in Warmluft (nach ISO 188),
- 1000 h bei 95 °C in Warmluft (nach ISO 188),
- 22 h bei 125 °C in Warmluft (nach ISO 188),
- 1000 h bei 125 °C in Warmluft (nach ISO 188),
- 1000 h bei 95 °C in BASF Glysantin FC G 20-00/50 (nach DIN ISO 1817),
- 1000 h bei 95 °C in deionisiertes Wasser (nach DIN ISO 1817),
- 1000 h bei 95 °C in 0,5mM H2SO4 (nach DIN ISO 1817),
- 1000 h im USCAR III-Klimazyklus (entspricht ca. 93 Durchläufen des Zyklus),
- 1000 h bei 95 °C in Wasserstoff mit 95% relativer Feuchte.

Im Folgenden werden, mit Ausnahme der DVR- und Härtemessungen, die eingesetzten Materialprüfungen für beide Materialien separat vorgestellt. Die DVR- und Härtemessungen werden zur besseren Übersicht im direkten Materialvergleich in Unterkapitel 5.1 ausgewertet.

3.1.1 Material A

Bei Material A handelt es sich um ein peroxidisch vernetztes EPDM (vgl. Unterkapitel 2.1.6).

Zugversuch

Abb. 3.1 zeigt das Verhalten von Material A im Zugbereich. Die durch die Einspannung bedingte Vorkraft, wurde aus allen Werteverläufen eliminiert. Wie im Diagramm ersichtlich, treten bei den Zugversuchen sehr geringe Kräfte bzw. Spannungen auf. Daher wirken sich Toleranzen und Streuungen des Prüfaufbaus, Bedienereinflüsse sowie Schwankungen der Probenqualität relativ stark auf den Kurvenverlauf aus. Dies berücksichtigend, sind die Kurven bei den Prüftemperaturen 23 °C, 90 °C und 120 °C als nahezu gleich anzusehen. Lediglich bei -25 °C zeigt das Material ein anderes Verhalten. Bereits im niedrigen Dehnungsbereich wird hier eine deutliche Verhärtung sichtbar. Das Tieftemperaturverhalten des Werkstoffs lässt sich gut mit den Messwerten der DMA (siehe unten) veranschaulichen. Diese zeigen, dass sich der Speichermodul (und damit die Steifigkeit) von 23 °C auf -25 °C mehr als verdreifacht hat (vgl. Abb. 3.4).

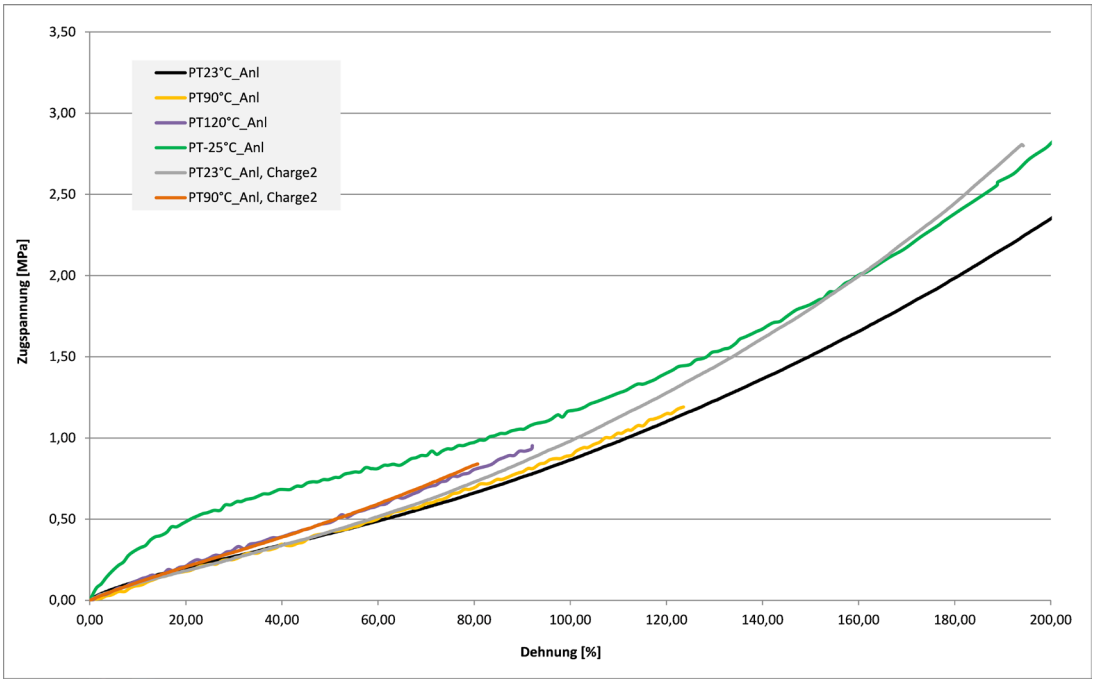

Abb. 3.1: Zugversuch im Neuzustand bei unterschiedlicher Prüftemperatur (Material A)

Weiterhin ist in Abb. 3.1 eine zweite Materialcharge eingezeichnet, welche ab ca. 60% Dehnung eine reproduzierbare Abweichung der Spannung von der ersten Charge aufweist. Dieser Unterschied lässt sich nicht auf den Vernetzungsgrad zurückführen, weil sich dies schon zwischen 0 und 60% Dehnung hätte zeigen müssen. Es könnte auf eine Richtungsabhängigkeit innerhalb der Prüfplatten hinweisen, jedoch ist ein leicht unterschiedliches Füllstoffsystem wahrscheinlicher. Die Füllstoffe im Elastomer sorgen für die Festigkeit und im Allgemeinen sorgen die kleinen Füllstoffanteile für die meiste Festigkeit. Außerdem lassen sich die bei diesem Werkstoff eingesetzten hellen Füllstoffe schlechter verteilen als Ruße. Charge zwei scheint daher prozessbedingt über ein feineres Füllstoffsystem zu verfügen, dessen Auswirkung sich erst bei höheren Dehnungen zeigt.

In Abb. 3.2 sind die Zugversuche der verschiedenen Alterungszustände im Vergleich zum Neuzustand dargestellt - auch hier wurde der in der Einspannung begründete Offset herausgerechnet. Die Einlagerung in DI-Wasser und saurer Lösung verursachen hierbei die größten Änderungen der Materialeigenschaften gefolgt von

der Warmluftalterung. Der Temperatur- und Feuchtezyklus USCAR-III bewirkt mit seinen ausgeprägten Tieftemperaturphasen die geringsten Verhärtungen. Da in allen Fällen durch die Einlagerung eine Verhärtung des Materials bewirkt wird und die Alterung mit trockener Luft im mittleren Bereich liegt, ist diese Verhärtung vor allem auf hohe Temperaturen zurückzuführen. Die Härtemessungen (IRHD und Shore A) bestätigen die Beobachtungen im Zugversuch (vgl. Abb. 5.3).

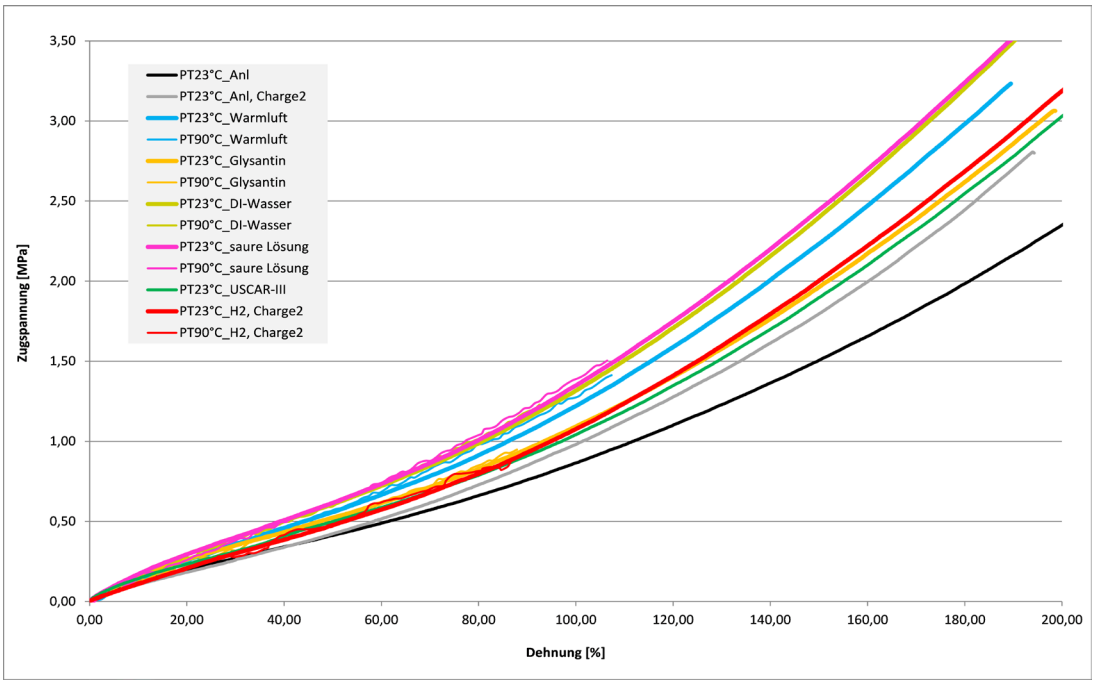

Abb. 3.2: Zugversuch mit verschiedenen Alterungszuständen (Material A)

Druckversuch

Abb. 3.3 stellt das Verhalten von Material A im Druckbereich dar. Auch hier liegen die Kurven der Alterungszustände sehr nah beieinander und sämtliche Alterungen zeigen eine leichte Verhärtung gegenüber dem Ausgangszustand. Die Warmluftalterung und die DI-Wasser-Alterung zeigen in diesem engen Band die höchsten Versteifungen. Der USCAR-III-Cycle zeigt auch hier geringere Versteifung auf Grund eines geringeren Wärmeeintrags während der Einlagerung.

Die Kurven von Charge zwei weichen in diesen Druckversuchen weniger stark von Charge eins ab, weil die feinere Füllstoffmatrix im Druckbereich eine untergeordnete Rolle spielt.

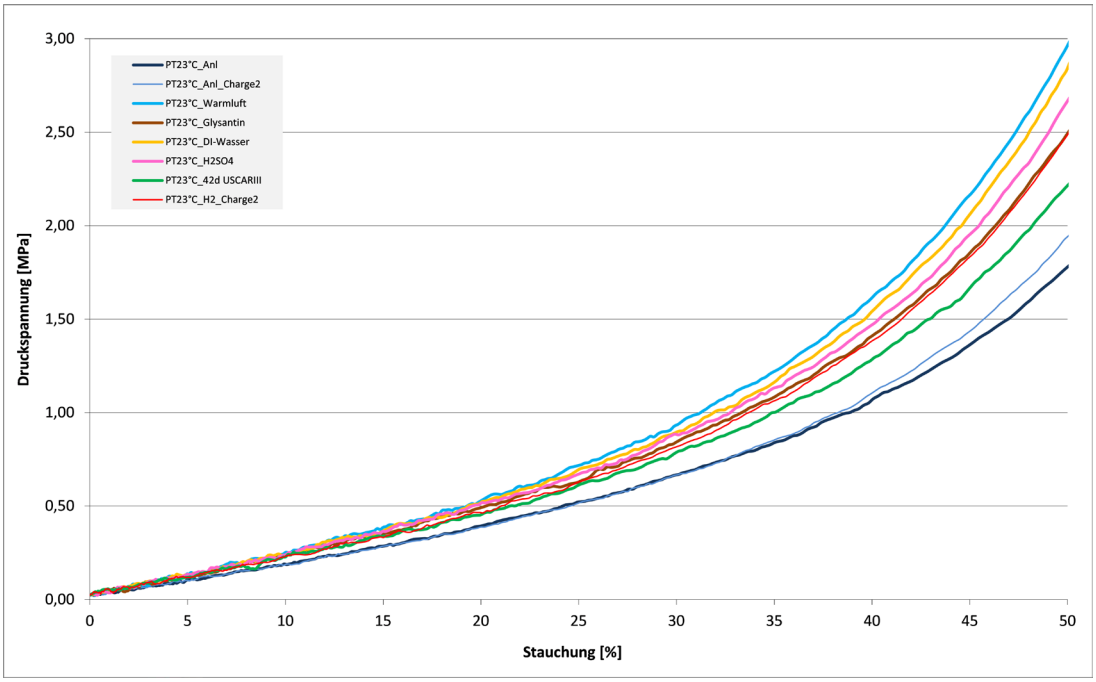

Abb. 3.3: Druckversuch mit verschiedenen Alterungszuständen (Material A)

DMA

Die dynamisch-mechanische-Analyse wurde unter Zugbeanspruchung mit einer Prüfmaschine der Firma TA Instruments, Modell Q800, durchgeführt. Die Probe wurde mit 0,25 N vorgespannt und anschließend mit einer Frequenz von 1 Hz sowie einer Amplitude von 20 µm angeregt.

Die Prüfung sollte mit einer konstanten Rate von 2 °C/min bei 200 °C starten und bis -150 °C abkühlen. Wegen der Kerbempfindlichkeit von Material A riss die Probe in der Klemme bei 200 °C, so dass die Starttemperatur in diesem Fall auf 100 °C herabgesetzt wurde. Der Probekörper wies die Abmaße 6,6011 x 4 x 1,8400 mm auf.

Wie am Verlauf des Speichermoduls in Abb. 3.4 ersichtlich, erhöht sich die Steifigkeit des Materials im Vergleich zur Raumtemperatur um das 2,5fache, wenn die Temperatur auf ca. -20 °C absinkt. Da diese -20 °C noch im für automobile Anwendungen üblichen Betriebsbereich liegen, ist dieses Materialverhalten als kritisch anzusehen. Durch diese rasche Verhärtung steigt der Verlustmodul von hohen zu niedrigen Temperaturen hin relativ schnell an und verursacht ein Hauptmaximum bei ca. -76 °C, was dem Kälterichtwert und damit dem Übergang in den glasartigen Zustand entspricht.

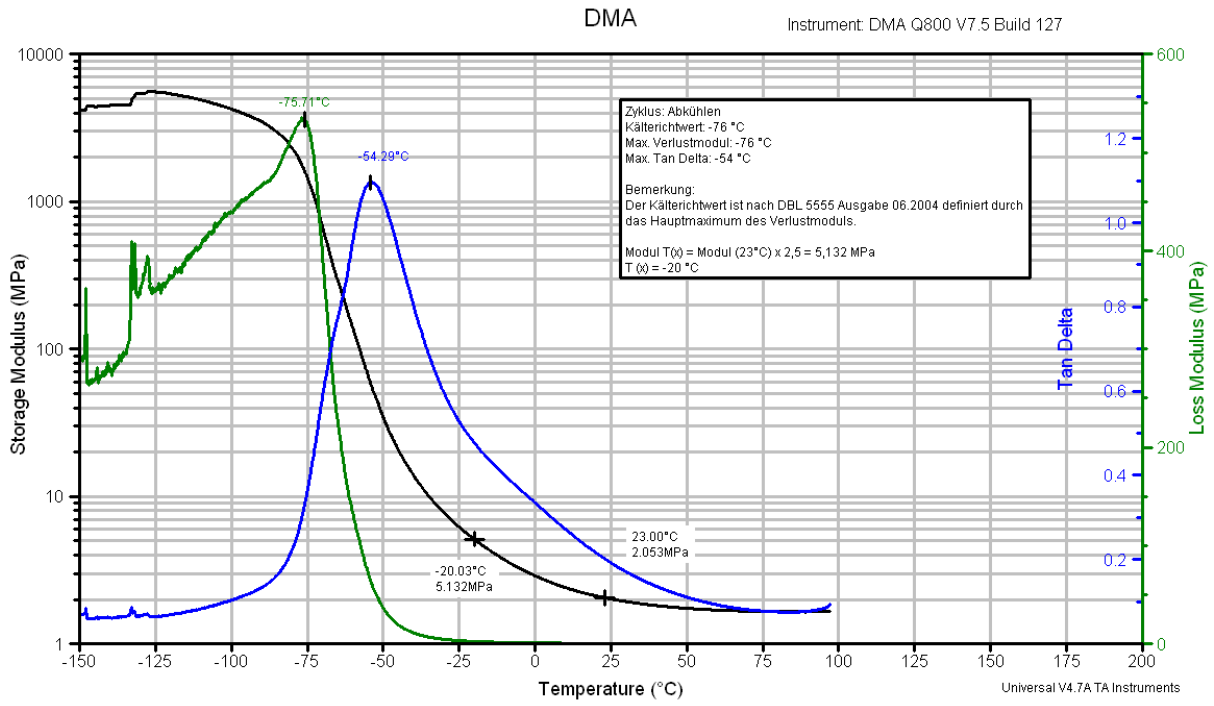

Abb. 3.4: Dynamisch-Mechanische-Analyse im Neuzustand (Material A)

NMR

Die in Abschnitt 2.1.5 beschriebene NMR-Methode wurde von den Freudenberger Forschungsdiensten an Material A durchgeführt, um den Einfluss der verschiedenen Alterungsmedien auf die Kettenbeweglichkeit des Elastomers festzustellen. Abb. 3.5 zeigt die aus den experimentellen Daten erstellten Kurvenfits, der verschiedenen Alterungszustände.

Aus den Gleichungen der Kurvenfits ergeben sich die Relaxationszeiten T_{2a} und T_{2b} (vgl. Gleichung (2.4)) sowie das Verhältnis der schnell-beweglichen Anteile (Anteil RT2a) zu den langsameren Anteilen (Anteil RT2b). Die Ergebnisse sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

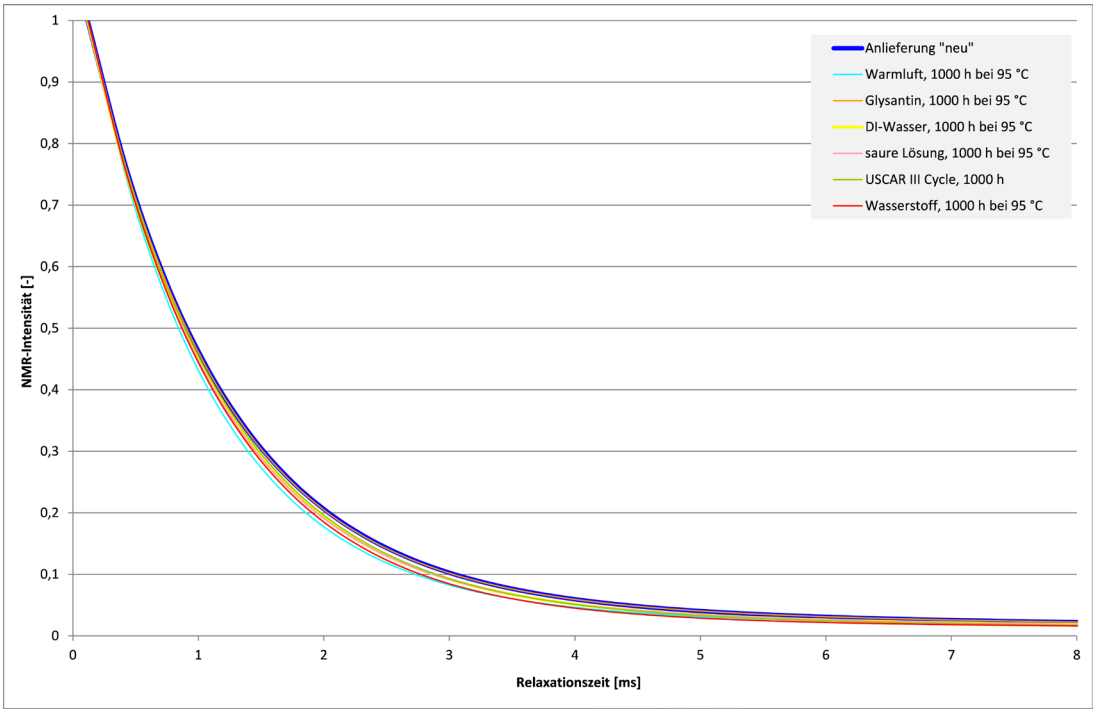

Abb. 3.5: Kurvenfit der experimentellen NMR-Daten (Material A)

Gegenüber dem Anlieferungszustand erhöht sich der Anteil von RT2a (also der schneller bewegliche Anteil des Materials) bei den Alterungszuständen „saure Lösung“, „Wasserstoff“, „DI-Wasser“, „USCAR-III Cycle“ sowie „Warmluft“ geringfügig um ein bis drei Prozentpunkte. Weiterhin sinkt die Relaxationszeit T_{2a} der meisten Alterungszustände im Vergleich zum Anlieferungszustand, was für schnellere Spin-Spin-Wechselwirkungen spricht. All dies deutet auf eine Nachvernetzung und damit Versteifung infolge der Einlagerungen hin.

Materialzustand	Relaxations-zeit T_{2a} [ms]	Relaxations-zeit T_{2b} [ms]	Anteil RT_{2a} [%]	Anteil RT_{2b} [%]	Flächen-integral
Anlieferung	1,06	5,32	95	5	1,47
saure Lösung	1,03	6,50	96	4	1,37
Glysantin	1,06	6,37	95	5	1,47
Wasserstoff	1,04	7,54	98	2	1,34
DI-Wasser	1,04	6,47	96	4	1,38
USCAR-III Cycle	1,06	5,87	96	4	1,38
Warmluft	0,99	9,22	96	4	1,32

Tab. 3.1: NMR Ergebnisse für Material A

Die Relaxationszeit T_{2b} wird den losen Kettenenden, Weichmachern oder anderen Medien zugeordnet. In diesem Fall können jedoch Weichmacher und andere Medien ausgeschlossen werden, da die Alterung mit Warmluft den größten Wert hervorrief. Die Änderung der Anteile RT2a und RT2b zeigt demnach bei allen Einlagerungen einen quantitativen Anstieg der Vernetzungen und eine Reduktion der losen Kettenenden.

Wurde schon beim DVR die höchste Nachvernetzung bei der Warmluft-Alterung erkannt, bestätigt sich dies auch bei der NMR-Messung mit der niedrigsten T_{2a}-Zeit, der höchsten T_{2b}-Zeit und einem gestiegenen Anteil RT_{2a}.

Druck-Relaxationsmessung

Um das Relaxationsverhalten des Materials zu untersuchen, wurden aus 2 mm dicken Materialplatten Kreisproben mit 16 mm Durchmesser ausgestanzt und für 1000 h in Warmluft, saurer Lösung, Glysantin, Wasserstoff oder DI-Wasser eingelagert. Die Proben wurden im gealterten Zustand gestapelt (2fach oder 3fach) und für den Druckversuch mit einem Gleitmittel beschichtet, um die Verformung in

transversaler Richtung nicht zu behindern. Die Verformung wurde auf 37% der Ausgangshöhe eingestellt. Die Verformung der Proben wurde über ein Messsystem nahe der Probe dehnungsgeregelt. Zu diesem Zweck wurden Probenaufnahmen aus Stahl mit einem Durchmesser von 30 mm angefertigt, damit ein Makro-Längenänderungsaufnehmer die Messfühler an diesen Probenaufnahmen ansetzen kann (vgl. Abb. D- 9).

Das Kurzzeitverhalten der Kreisproben bei konstanter Dehnung ist für die Alterungszustände von Material A in Abb. 3.6 dargestellt. Alle Einlagerungsmedien verursachen eine höhere Reaktionskraft, was zeigt, dass bei der chemischen Alterung die Nachvernetzung dominiert. Sämtliche Proben nähern sich innerhalb kurzer Zeit einem stabilen Kraft-Wert an. Wie bereits im Zug- und Druckversuch sowie den Messungen von Härte, DVR und NMR gezeigt, bewirken die DI-Wasser- und Warmluft-Alterung die größten Änderungen bezogen auf den Ausgangszustand.

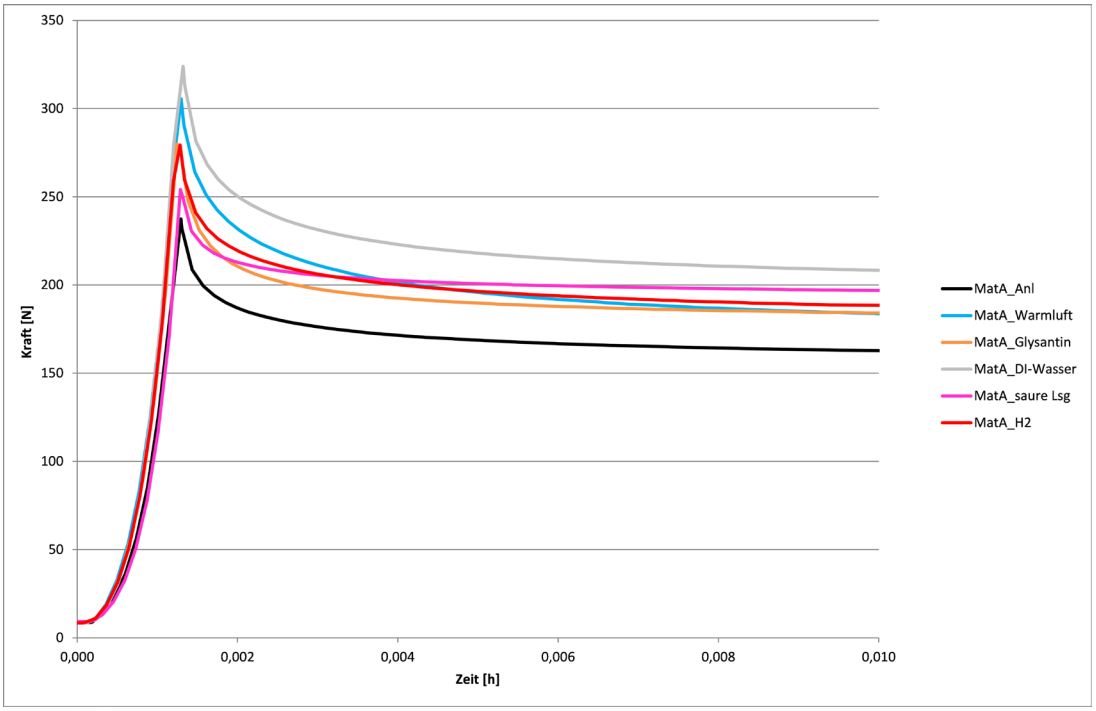

Abb. 3.6: Relaxationsprüfung an Kreisproben (Material A), Kurzzeitverhalten

Stellt man den relativen Kraftabfall der Proben über einer logarithmischen Zeitachse dar (vgl. Abb. 3.7), so wird deutlich, dass der physikalische Teil der Spannungsrelaxation in diesem Fall größtenteils nach ca. 0,1 h vollzogen ist. Bei der vorhergehenden chemischen Alterung liefen Nachvernetzungen sowie Ketten- und Vernetzungsbrüche simultan in unterschiedlich starker Ausprägung ab (je nach Alterungsmedium). Eine Dominanz der Nachvernetzung führt im Allgemeinen zu einer geringeren Relaxationsrate, so wie im Falle der Alterung mit saurer Lösung. Die anderen Alterungsarten weisen eine ähnliche oder höhere Relaxationsrate gegenüber dem Anlieferungszustand auf – dies kann mit Brüchen von physikalischen Bindungen zwischen den Füllstoffpartikeln oder zwischen den Ketten und Füllstoffpartikeln erklärt werden. Die in DI-Wasser und Warmluft gealterten Proben erfahren hierbei die größten Kraftabfälle.

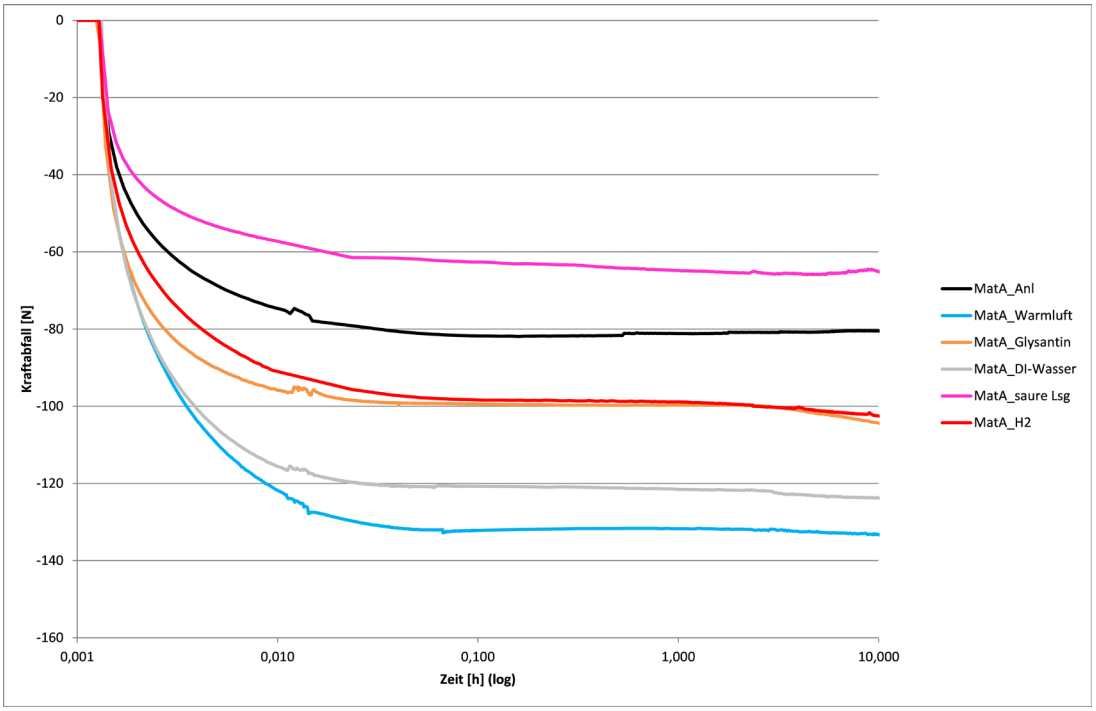

Abb. 3.7: Relaxationsprüfung an Kreisproben (Material A), relativer Kraftabfall über logarithmischer Zeitachse

DMA-Zug-Relaxation

Auf der Suche nach einer Alternative zum Relaxationsversuch mit Zug-/Druckprüfmaschinen wurde die bei der DMA genutzte Prüfmaschine vom Typ TA Instruments Q800 zweckentfremdet eingesetzt. Dazu wurden streifenförmige Proben für 30 min einer konstanten Zugdehnung von 20% ausgesetzt, um den Abfall der Kraft zu messen. Es kamen zwei Arten von Proben zum Einsatz: zum ersten „unbelastete“ Proben, welche lastfrei eingelagert (1000 h) und im direkten Anschluss der DMA-Relaxation unterzogen wurden und zum zweiten „belastete“ Proben, welche lastfrei eingelagert wurden (1000 h), dann für die Druck-Relaxationsprüfung genutzt und anschließend in der DMA-Relaxation geprüft wurden.

In einer absoluten Darstellung der Spannungen zeigen die erhöhten Steifigkeiten gegenüber dem Anlieferungszustand sowohl bei den „unbelasteten“ als auch bei den „belasteten“ Proben, dass während der chemischen Alterung die Nachvernetzungen gegenüber den Ketten- und Vernetzungsbrüchen dominieren. Eine erhöhte Vernetzungsdichte sorgt dafür, dass zur Verformung eine höhere Kraft benötigt wird. Abb. 3.8 und Abb. 3.9 zeigen die relativen Spannungsabfälle der unbelasteten und belasteten Proben mit einer logarithmischen Zeitachse. Verglichen mit dem Anlieferungszustand zeigen alle Alterungsarten größere Spannungsabfälle, wobei die feuchten Einlagerungsarten (Glysantin, DI-Wasser und saure Lösung) die stärksten Abfälle aufweisen. Die erhöhte Vernetzungsdichte müsste auch eine verringerte Relaxationsrate hervorrufen (vgl. 2.1.3), da die Ketten durch die höhere Vernetzung schlechter abgleiten und sich neuorientieren können. Da die Kurven der unbelasteten Proben jedoch stärkere Kraftabfälle als der Anlieferungszustand aufweisen, müssen Schädigungen des Füllstoffsystems (Aufbruch von Bindungen zwischen den Füllstoffpartikeln und/oder zwischen Füllstoffen und den Polymerketten) verantwortlich sein. Der Versuch mit den belasteten Proben

unterstreicht diesen Ansatz, da nach vorheriger Druckbelastung dieser Proben bereits der Effekt durch die Schädigung des Füllstoffsystems erfolgt ist und sich der Abstand der Kurven (Neuzustand und Alterungszustände) verringert hat.

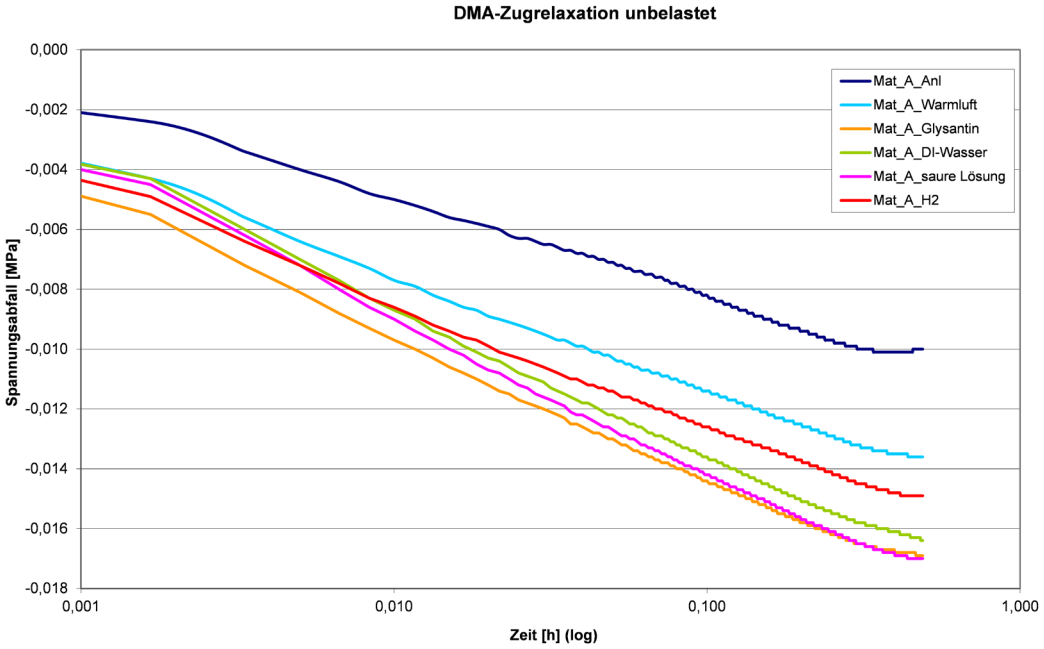

Abb. 3.8: Spannungsabfall bei DMA-Relaxationsmessung – „unbelastete“ Proben (Material A)

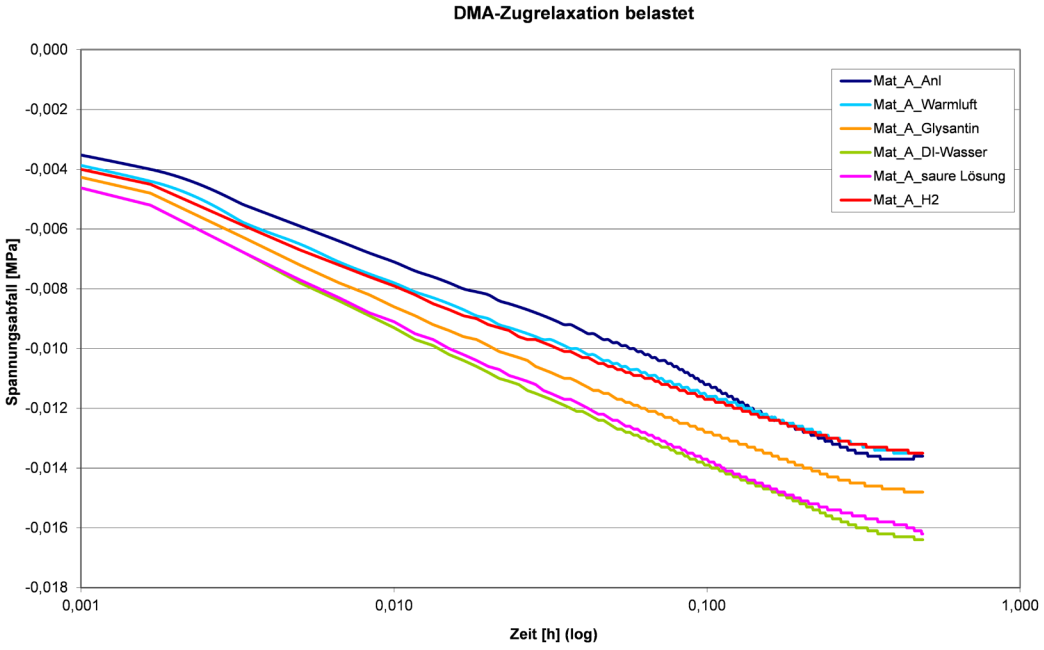

Abb. 3.9: Spannungsabfall bei DMA-Relaxationsmessung – „belastete“ Proben (Material A)

Wenn man die Druck-Spannungsrelaxationen (vgl. Abb. 3.7) mit der obigen DMA-Zug-Relaxation vergleicht, fällt auf, dass die Kraftabfälle der Druck-Relaxation die Form von Exponentialfunktionen aufweisen, während die DMA-Relaxation bei logarithmischer Darstellung der Zeitachse einen linearen Abfall zeigt. Auch die Alterungsarten, welche die stärksten Abfälle hervorrufen, sind bei den beiden Verfahren nicht identisch. Da die Dichtung auf Druck belastet wird, sollte diese Belastungsrichtung auch bei der Prüfung bevorzugt werden.

3.1.2 Material B

Zugversuch

In Abb. 3.10 sind die Zugversuche bei unterschiedlichen Prüftemperaturen für Material B dargestellt. Der Offset, also die Vorkraft beim Einspannen der Proben, wurde bei den Kurven jeweils eliminiert. Das Material zeigt sowohl bei 90 °C als auch bei 120 °C keine Unterschiede gegenüber der Raumtemperatur, welche nicht mit Streuungen durch das Prüfverfahren begründet werden könnten. Bei -25 °C hingegen ergeben sich ab ca. 50% Dehnung geringere Zugspannungen im Vergleich zu den anderen Kurven. Dieses Verhalten ist mit den Messwerten der DMA (vgl. Abb. 3.13) nicht zu erklären, da der Speichermodul bei -25 °C nahezu jenem bei 25 °C entspricht. Das Problem entsteht eher dadurch, dass die Vorlast auf die Probe, welche die Anfangslänge beeinflusst, auf Grund der geringen notwendigen Kräfte und der niedrigen Temperatur (-25 °C) nicht fein genug eingestellt werden kann. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, dass die Probe beim Start der Prüfung leicht gekrümmt war und damit die Messkurve verfälscht hat.

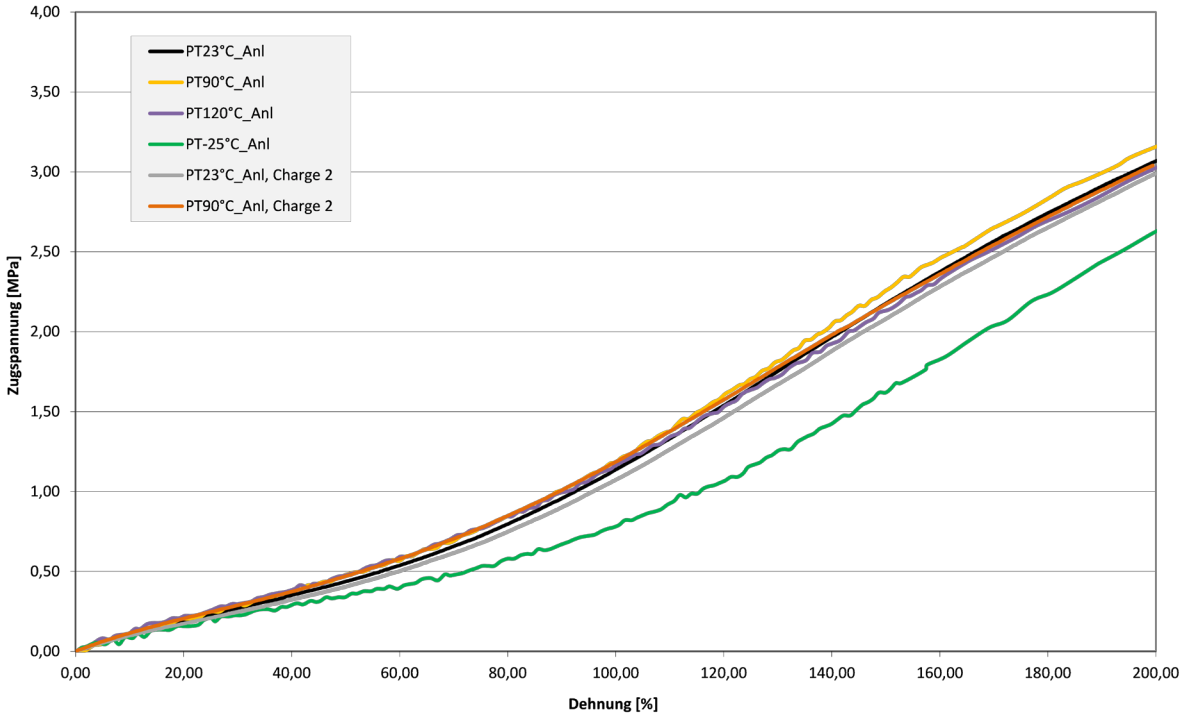

Abb. 3.10: Zugversuch im Neuzustand bei unterschiedlicher Prüftemperatur (Material B)

In Abb. 3.11 sind die Zugversuche nach verschiedenen Alterungen dargestellt. Auch hier wurden die Offsets eliminiert. Die Kurven liegen extrem dicht beieinander. Und es zeigt sich, dass keine der Alterungsarten einen gravierenden Einfluss auf das Materialverhalten hat, jedoch alle eine geringe Verhärtung gegenüber dem Anlieferungszustand verursachen. Die Zugprüfungen bei 90 °C liegen sehr dicht an den Verläufen bei Raumtemperatur, so dass die erhöhte Prüftemperatur bei diesem Material nahezu keinen Einfluss im Zugbereich hat.

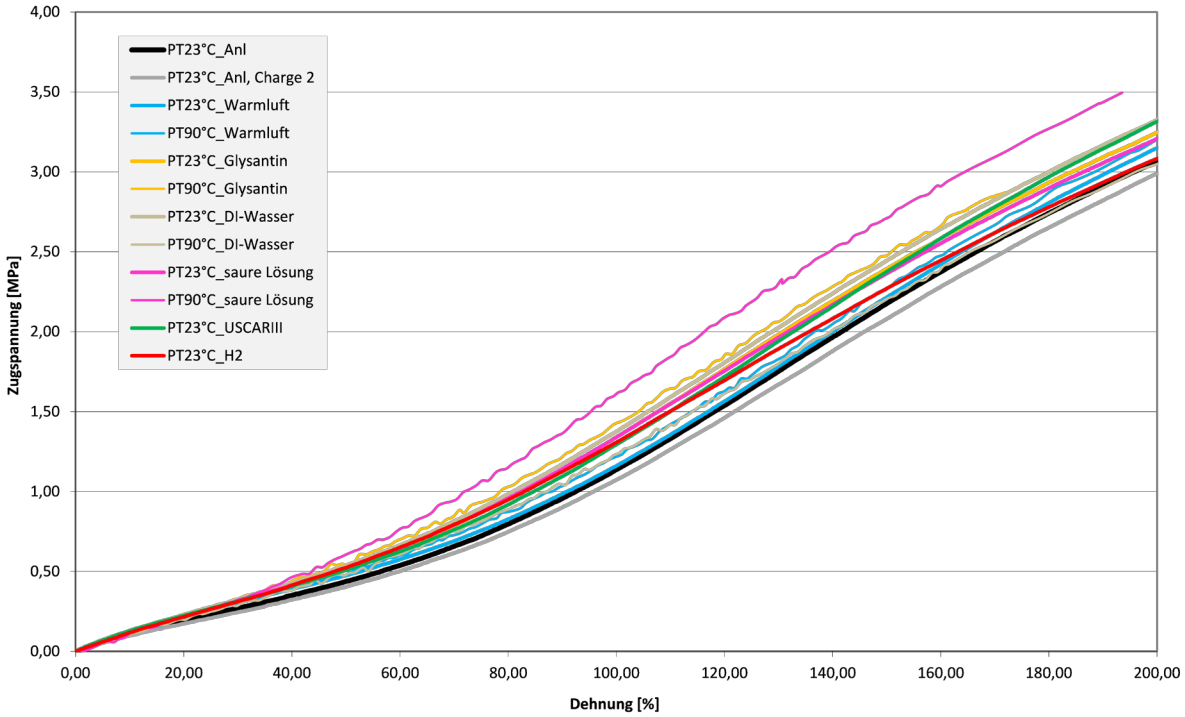

Abb. 3.11: Zugversuch mit verschiedenen Alterungszuständen (Material B)

Druckversuch

Im Druckversuch (vgl. Abb. 3.12) zeigen die Alterungszustände bis ca. 25% Stauchung nahezu keinen Unterschied. Die Warmluftalterung weißt auch zwischen 25% und 50% keinen Unterschied zum Anlieferungszustand auf. Die anderen Alterungsarten hingegen versteifen sich. Glysantin und DI-Wasser zeigen hierbei die größten Veränderungen. Die Proben der Wasserstoffalterung entsprangen Charge zwei, weshalb sie auch mit der Charge-zwei-Anlieferungskurve verglichen werden muss. Demnach zeigt sich eine nur geringe Versteifung auf Grund des Wasserstoffs.

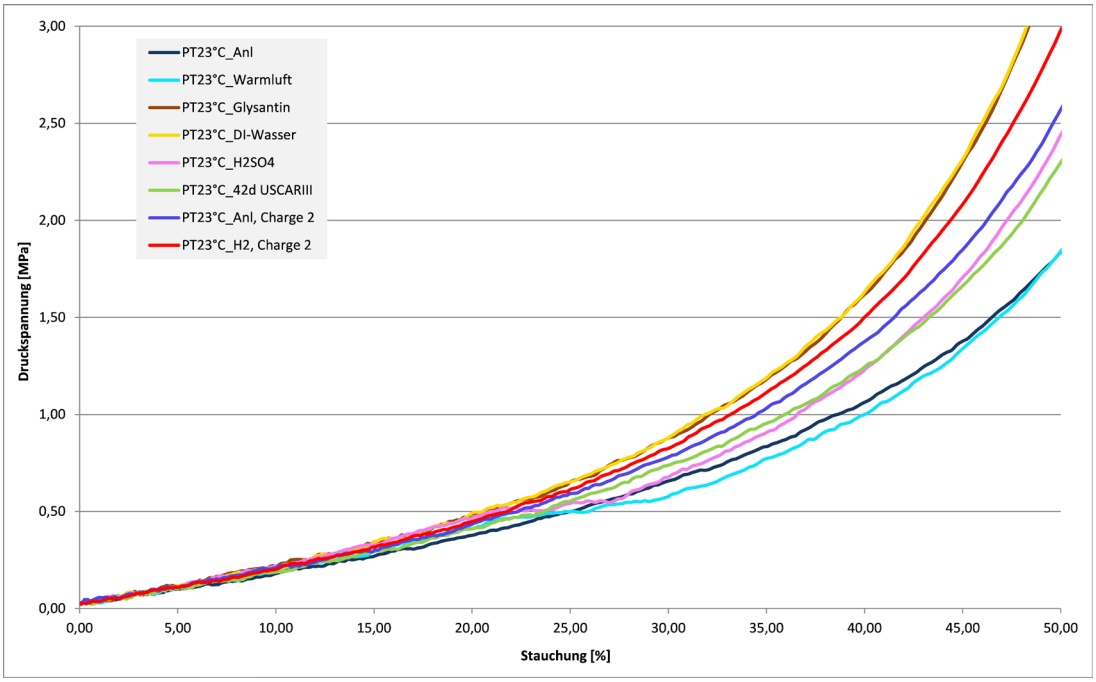

Abb. 3.12: Druckversuch mit verschiedenen Alterungszuständen (Material B)

DMA

Abb. 3.13 zeigt die Verläufe von Speichermodul, Verlustmodul sowie tanδ von Material B. Die Randbedingungen der Messung sind in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, wobei die DMA mit Material B von +200 °C bis -150 °C durchgeführt wurde.

Der Verlustmodul zeigt ein Hauptmaximum bei ca. -126 °C, was dem Kälterichtwert bzw. dem Glasübergang entspricht. Der Wert sagt in diesem Fall aber relativ wenig über das mechanische Verhalten aus, da Silikone weit vor dem Glasübergang kristallisieren und sich dabei drastisch versteifen. Die Kristallisation wird im Diagramm durch einen Anstieg des Speichermoduls sichtbar, welcher von dem ersten Maximum von tanδ gefolgt wird. Von +200 °C bis ca. -70 °C bleibt der Speichermodul im Bereich von ca. 2 MPa und steigt zu niedrigeren Temperaturen drastisch an. Gegenüber Raumtemperatur wird der 2,5fache Wert bei ca. -75 °C erreicht. In dem für Brennstoffzellen relevanten Temperaturbereich (-40 bis ca.

100 °C) zeigt Material B eine nahezu gleichbleibende Steifigkeit und damit hervorragende Eigenschaften für den Einsatz als Dichtungsmaterial.

Von Raumtemperatur zu 200 °C steigt der Speichermodul minimal an. Dies ist ein Effekt der Entropie-Elastizität, welcher bei Gummisorten hoher Reinheit (wenig Füllstoffe) auftritt. Die Rückstellung der Kettenmoleküle erfolgt umso schneller und effizienter, je mehr Energie dafür vorhanden ist - also mit zunehmender Temperatur.

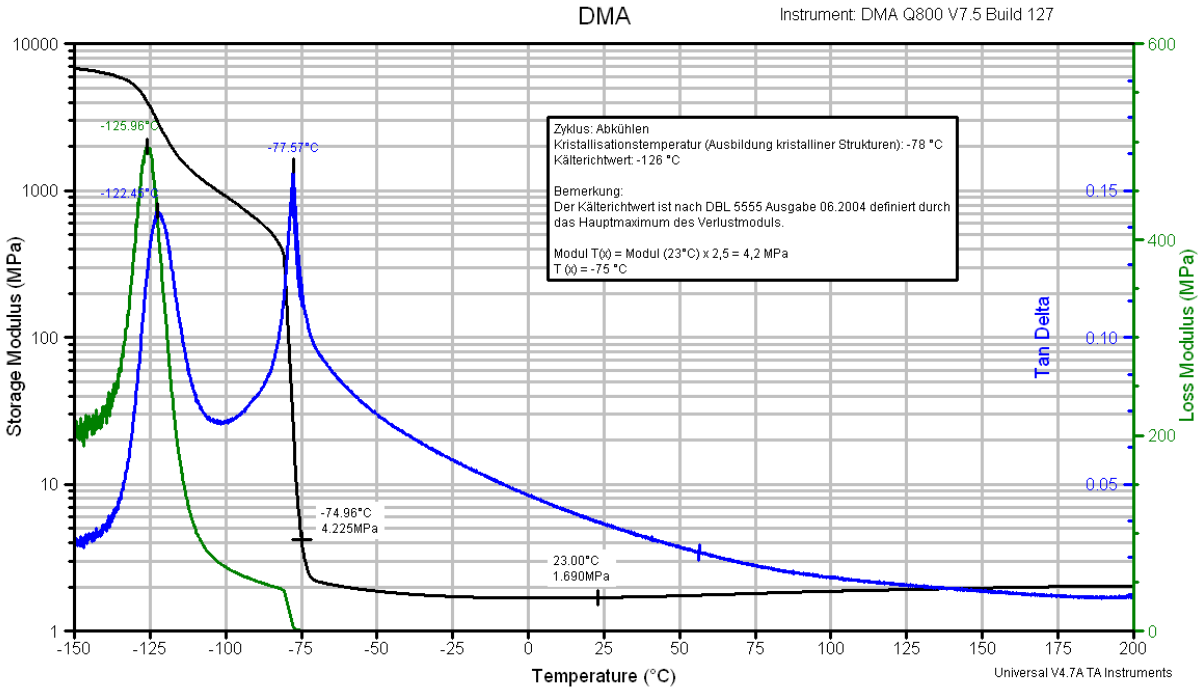

Abb. 3.13: Dynamisch-Mechanische-Analyse im Neuzustand (Material B)

NMR

Wie bereits für Material A wurde auch für Material B die NMR-Methode genutzt, um die Änderung der Kettenbeweglichkeit auf Grund der über 1000h eingewirkten Alterungsmedien zu untersuchen. Abb. 3.14 zeigt die aus den experimentellen Daten erstellten Kurvenfits, der verschiedenen Alterungszustände.

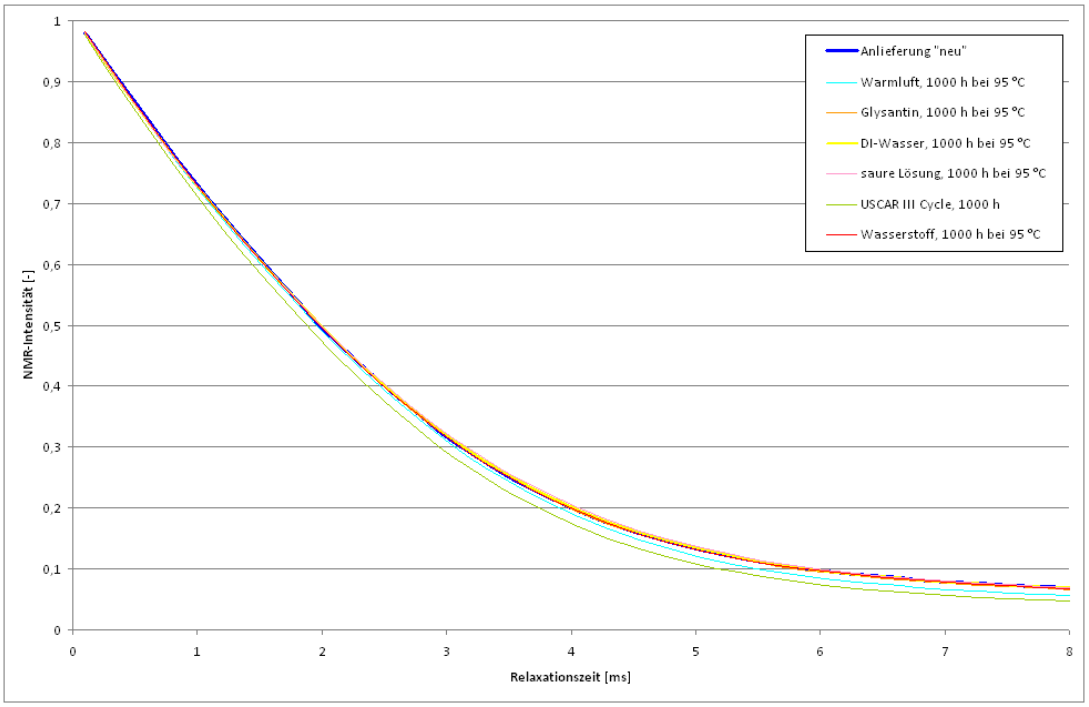

Abb. 3.14: Kurvenfit der experimentellen NMR-Daten (Material B)

Mit den experimentellen Daten wurde ein Kurvenfit nach Gleichung (2.4) in Unterkapitel 2.1.5 erstellt. Die sich daraus ergebenden Relaxationszeiten (T_{2a} und T_{2b}) und das Verhältnis der schnell-beweglichen Anteile zu den langsameren Anteilen (Anteil RT2a und Anteil RT2b) sind in Tab. 3.2 zusammengefasst.

Der Anteil der schneller beweglichen Ketten (Anteil RT2a) zeigt hier nur bei der Alterung mit saurer Lösung und der Warmluftalterung eine Anhebung bzw. Absenkung um einen Prozentpunkt. Die Relaxationszeit T_{2a} sowie die Flächenintegrale sinken für nahezu alle Alterungszustände gegenüber dem Anlieferungszustand, wobei die geringsten Veränderungen bei den Alterungen mit saurer Lösung, DI-Wasser und Wasserstoff auftreten. Grundsätzlich lässt sich hier eine verringerte Kettenbeweglichkeit und damit Nachvernetzung infolge der Alterung erkennen, welche am stärksten bei den Alterungen in Warmluft, Glysantin und dem USCAR-III-Cycle auftritt.

Materialzustand	Relaxations-zeit T_{2a} [ms]	Relaxations-zeit T_{2b} [ms]	Anteil RT_{2a} [%]	Anteil RT_{2b} [%]	Flächen-integral
Anlieferung	2,17	2,88	70	30	2,96
saure Lösung	2,16	2,98	71	29	2,97
Glysantin	2,13	2,93	70	30	2,93
Wasserstoff	2,15	2,91	70	30	2,95
DI-Wasser	2,15	2,95	70	30	2,96
USCAR-III Cycle	2,04	2,92	70	30	2,64
Warmluft	2,13	2,95	69	31	2,80

Tab. 3.2: NMR Ergebnisse für Material B

Die Relaxationszeiten T_{2b}, welche den losen Kettenenden, Weichmachern oder anderen Medien zugeordnet werden, erhöhen sich bei Material B auf Grund der Medienalterung nur geringfügig gegenüber dem Anlieferungszustand. Während sich bei Material A die Relaxationszeiten T_{2b} um teilweise mehr als 3 ms erhöhten, zeigten die Alterungszustände von Material B mit den Änderungen von maximal 0,1 ms quasi keine zusätzlichen Kettenbrüche oder Überreste von Medien.

Druck-Relaxationsmessung

Die Probenvorbereitung und Versuchsdurchführung der Relaxationsmessungen mit Material B erfolgte analog zu Material A (siehe Abschnitt „Druck-Relaxationsmessung“ in Unterkapitel 3.1.1). Das Kurzzeitverhalten der Proben ist in Abb. 3.15 dargestellt. Während die Alterungsarten DI-Wasser und Glysantin hohe Versteifungen und damit verbunden hohe Kraftabfälle verursachen, zeigen die Alterungsarten Wasserstoff und saure Lösung nur geringe Unterschiede zum Anlieferungszustand.

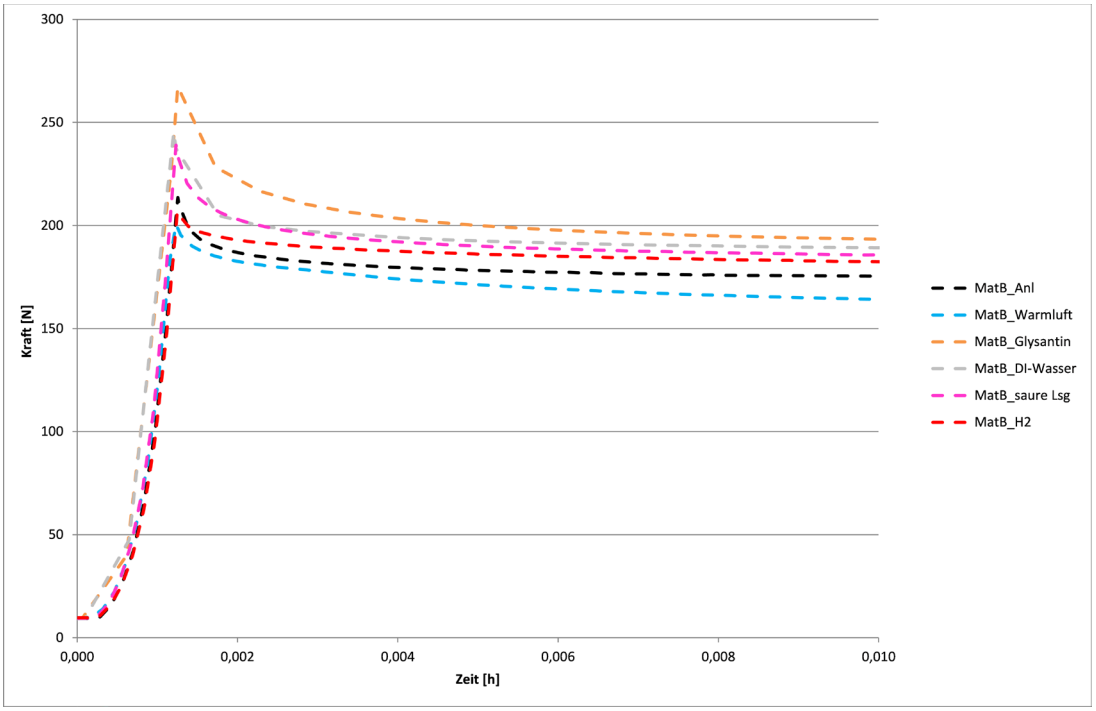

Abb. 3.15: Relaxationsprüfung an Kreisproben (Material B), Kurzzeitverhalten

Die geringfügigen Nachvernetzungen, die in den vorangegangenen Prüfungen bereits nachgewiesen wurden, sorgen für erhöhte Steifigkeiten bei der Verformung und im Allgemeinen für verringerte Spannungsabfälle bei konstanter Dehnung. Abb. 3.16 zeigt die Relaxationskurven mit einer logarithmischen Zeitachse. Die Wasserstoffalterung ausgenommen, zeigen die Alterungsarten bezogen auf den Anlieferungszustand ähnliche oder größere Relaxationsraten, was sich auf Brüche im Füllstoffsystem zurückführen lässt. Die Kurven der DI-Wasser- und Glysantin-Alterung weisen die größten Kraftabfälle auf.

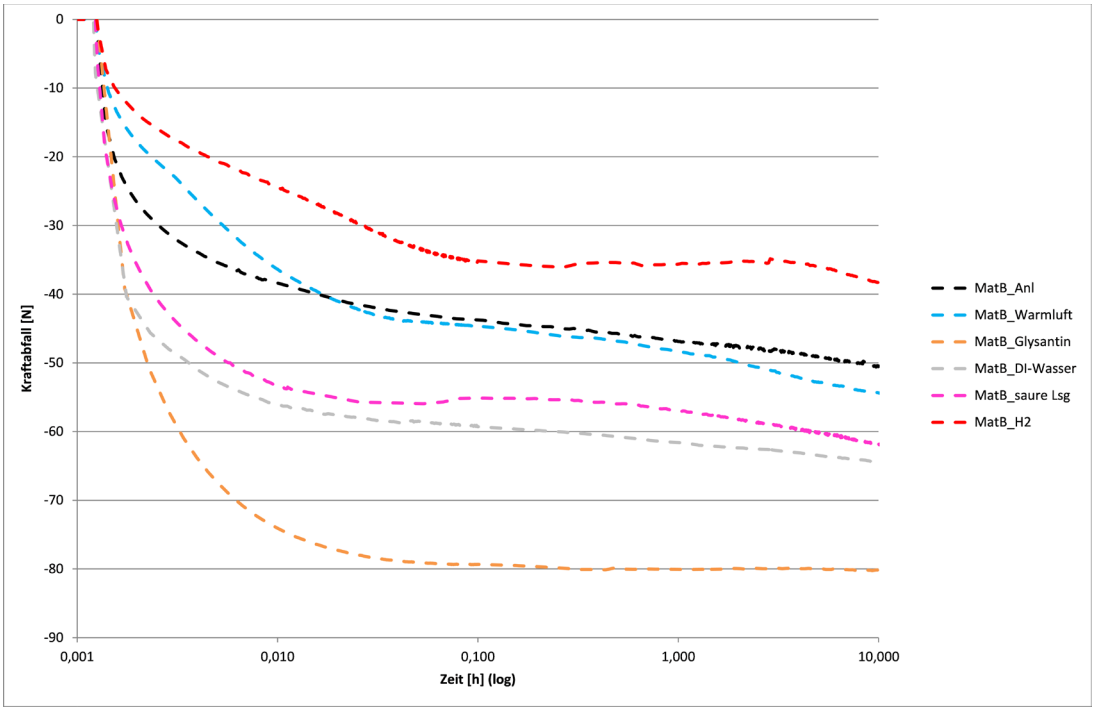

Abb. 3.16: Relaxationsprüfung an Kreisproben (Material B), relativer Kraftabfall über logarithmischer Zeitachse

DMA-Zug-Relaxation

Die DMA-Zug-Relaxation zeigt auch bei Material B die bekannten Verhärtungen in den Alterungszuständen, wenn die Spannungsabfälle absolut dargestellt werden. Zum besseren Vergleich der Messungen sind die relativen Spannungsabfälle über eine logarithmische Zeitskala in Abb. 3.17 aufgetragen. Anders als bei Material A werden die größten Spannungsabfälle bei dem Anlieferungszustand erzeugt und es ergeben sich durch die Nachvernetzungen während der chemischen Alterung verringerte Relaxationsraten der Alterungszustände. Offensichtlich treten bei diesem Material die oben beschriebenen Brüche im Füllstoffsystem im Zugbereich nicht stark in Erscheinung. Die Unterschiede der einzelnen Alterungszustände zueinander sind gering, die Wasserstoffalterung ergibt den niedrigsten Spannungsabfall und die Warmluftalterung verhält sich wie der Anlieferungszustand. Abb. 3.18 zeigt Relaxationskurven von Proben, welche vorher bereits mechanisch belastet wurden. Die Abstände der Kurven haben sich noch etwas verringert, was darauf hindeutet,

dass vorausgehende irreversible Brüche im Füllstoffsystem bei diesen geringen Zugdehnungen (20% Dehnung) nur geringe Auswirkungen zeigen.

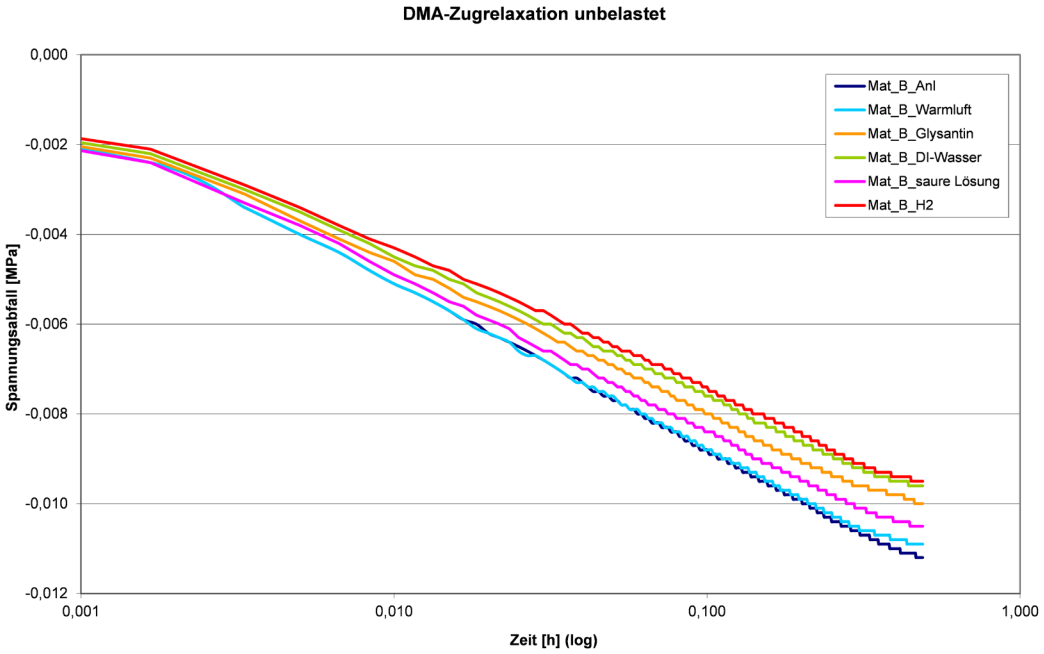

Abb. 3.17: Spannungsabfall bei DMA-Relaxationsmessung – „unbelastete“ Proben (Material B)

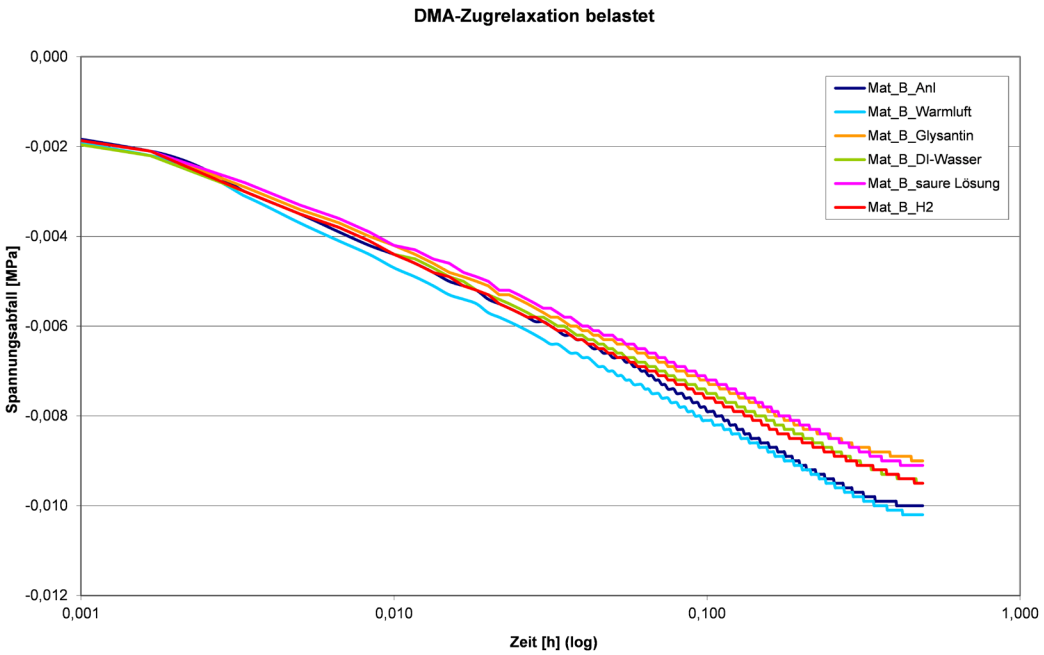

Abb. 3.18: Spannungsabfall bei DMA-Relaxationsmessung – „belastete“ Proben (Material B)

3.2 Ex-Situ Bauteilprüfungen

Im Folgenden wird der Ansatz verfolgt, die Brennstoffzellendichtungen durch lastfreie Einlagerung in den typischen Brennstoffzellenmedien in einen Alterungszustand zu versetzen, welcher sich durch mechanische Druckprüfungen nachweisen lässt. Dazu wird zuerst der gewählte Prüfaufbau erläutert und anschließend das Verhalten bei konstanter Verformung dargestellt.

3.2.1 Prüfaufbau

Für die mechanische Prüfung der Brennstoffzellenbauteile, wurde eine Universalprüfmaschine der Firma Zwick, Modell Z250, genutzt. Zur Aufnahme der Bauteile wurden massive Edelstahl-Druckplatten mit mechanischen Anschlägen (3 Edelstahlstifte) als Positionierhilfe angefertigt (vgl. Abb. D- 10). Über ein fixierbares Kugelgelenk kann dabei die Parallelität der Druckplatten zueinander justiert werden.

Zum Fixieren des Verformungsweges während des mechanischen Versuchs erwies sich die Traversenregelung der Prüfmaschine als ungeeignet. Der Einfluss der Maschine auf die Messergebnisse zeigte sich in einem Versuch ohne elastische Prüflinge. Dazu wurden die Druckplatten „auf Block“ gefahren, die Kraft auf 8 kN geregelt, um anschließend den sogenannten Werkzeugabstand der Maschine traversengeregelt über einige Stunden konstant zu halten. Obwohl der komplette Prüfaufbau zwischen Traverse (oben) und Spannplatte (unten) aus Stahl bestand, zeigten die Ergebnisse (siehe Abb. D- 11) ein Verhalten, wie es eher Elastomere aufweisen. Eine plastische Verformung des Stahls ist auf Grund der geringen Kraftwerte auszuschließen und die elastische Verformung der Stahlteile verursacht keine derartige Spannungsrelaxation.

Ursache für dieses Verhalten ist der Antrieb der Prüfmaschine. Der Traversenweg wird durch einen Drehwinkelgeber repräsentiert, welcher direkt am Elektromotor der Prüfmaschine verbaut ist. Die Kraftübertragung vom E-Motor zu den beiden vertikalen Antriebsspindeln erfolgt über Zahnriemen und die Spindeln wiederum ändern die Kraft und den Verfahrweg der Traverse. Die vielen Elemente zwischen dem Wegsensor und der Probe sowie der minimal elastische Zahnriemen sorgen dafür, dass die Wegregelung für Langzeitversuche nicht stabil bzw. präzise genug ist. Für Spannungsrelaxationsversuche muss die Wegmessung daher direkt an den Prüflingen erfolgen (mit mechanischen oder optischen Messsystemen). Im Folgenden wurden, analog zu den Relaxationsmessungen in Unterkapitel 3.1, Makro-Längenänderungsaufnehmer als Messsystem (vgl. Abb. D- 9) eingesetzt.

3.2.2 Spannungsrelaxationsmessung

Bei den hier geprüften Bauteilen handelt es sich um Formdichtungen aus Material A oder Material B welche auf den beiden Seiten der Bipolarplatten appliziert sind. Diese wurden in den Einlagerungsbehältern des Prüfstands zur Dichtungsalterung (vgl. Unterkapitel 3.3) ohne mechanische Belastung über 1000 h mit Kühlmittel, mit feuchter Luft sowie mit feuchtem Wasserstoff gealtert. Die Luft- und Wasserstoff-gealterten Bauteile wurden zusätzlich in diskreten Zeitabständen mit saurer Lösung gespült, um den niedrigen pH-Wert der PEM nachzustellen. Für die Spannungsrelaxationsmessungen wurden mehrere Bauteile des gleichen Alterungszustands in dem oben beschriebenen Prüfaufbau aufgestapelt. Die Dichtungen wurden dabei durch PEN-Folien voneinander getrennt.

Alle Prüflinge wurden um den gleichen prozentualen Weg gestaucht. Die Absolutkräfte bei der gewählten Verpressung (vgl. Abb. 3.19) zeigen bei beiden Materialien eine erhöhte Steifigkeit der Alterungsarten (H2, O2 und Glysantin) gegenüber dem Anlieferungszustand, was auf eine Nachvernetzung während der

chemischen Alterung schließen läßt. Die Alterungen in Wasserstoff und Sauerstoff (jeweils in Kombination mit saurer Lösung) erzeugen bei beiden Materialien höhere Steifigkeiten als die Glysantinalterung.

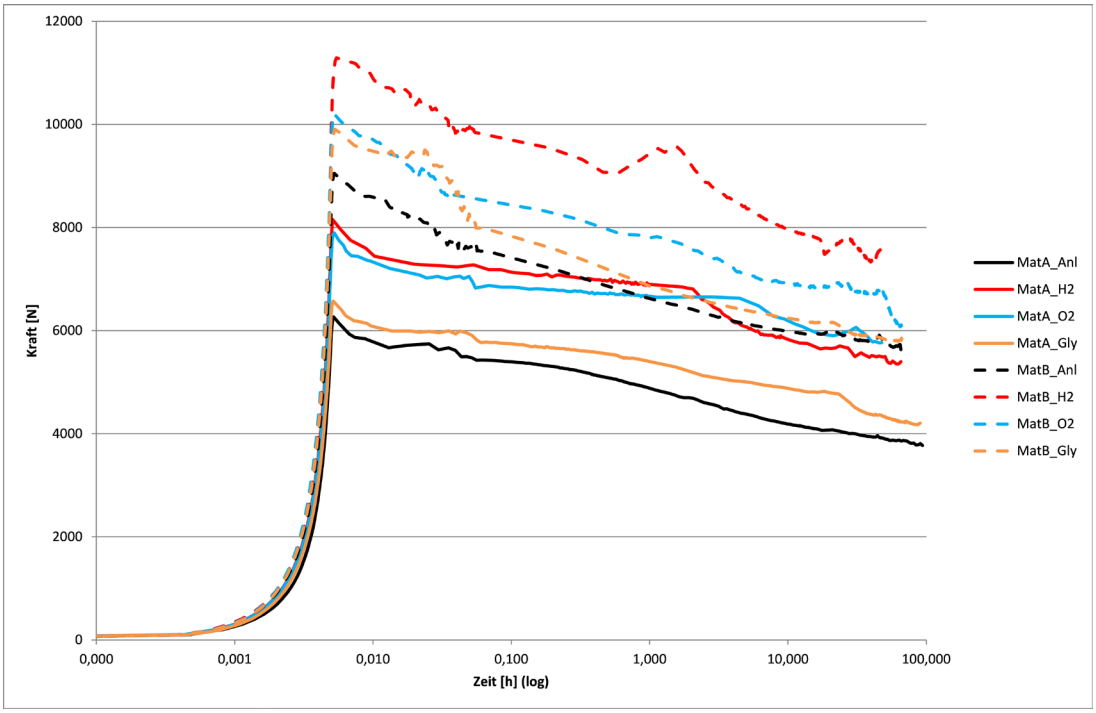

Abb. 3.19: Kraftabfall bei Relaxationsmessung an BZ-Dichtungen in verschiedenen Alterungszuständen

Die prozentualen Kraftabfälle während der Relaxationsmessungen sind in Abb. 3.20 und Abb. 3.21 für Material A und Material B dargestellt. Bei logarithmischer Zeitachse ergibt sich ein tendenziell linearer Abfall der Kraft. Dem Trend widersprechende Kraftanstiege im Diagramm resultieren aus den Änderungen der Labortemperatur, welche sich nicht stabil regeln ließ. Die massiven Druckplatten zwischen den Makro-Längenaufnehmern werden auf Grund ihrer Dicken durch Temperaturänderungen beeinflusst. Zur Verbesserung der Prüfung, müsste sie in einem vollklimatisierten Labor durchgeführt werden. Die Alterungszustände und der jeweilige Neuzustand beider Materialien zeigen einander sehr ähnliche Verläufe des prozentualen Kraftabfalls, während in Abb. 3.19 unterschiedliche Steifigkeiten ersichtlich sind. Eine erhöhte Nachvernetzung zieht üblicherweise eine verringerte

Relaxationsrate nach sich, doch wie schon bei den Materialprüfungen in Unterkapitel 3.1 erwähnt, können Brüche im Füllstoffsystem die Relaxationsrate beeinflussen.

Wie in [85] beschrieben, lässt sich der Verlauf der halblogarithmischen Relaxationskurve in zwei Abschnitte einteilen. Der erste Prozess stellt die physikalische Relaxation dar und folgt einem geradlinigen Abfall. Der zweite Prozess stellt einen durch chemische Alterung verursachten beschleunigten Abfall dar, welcher erst nach größeren Zeiten auftritt. Abb. 3.20 und Abb. 3.21 können auf Grund der relativ kurzen Messzeiten (unter 100 h) nur den ersten Prozess, also die physikalische Relaxation, darstellen. Es empfiehlt sich, die Messzeit zu verlängern, um z.B. zu untersuchen, ob die Alterungszustände ab einem bestimmten Zeitpunkt einen Gleichgewichtszustand erreichen oder direkt in eine beschleunigte Relaxation auf Grund chemischer Effekte übergehen. Messreihen mit deutlich höherer Messzeit als hier gewählt, sind mit der hier genutzten Prüfvorrichtung nicht praktikabel, da pro Messung eine Universalprüfmaschine belegt ist. Eine parallele Prüfung mehrerer Prüflingsstapel bei geregelter Temperatur würde die Messzeit effizienter nutzen und den Kurvenverlauf stabilisieren. Die dazu nötige Hardware stellt der Prüfstand zur Dichtungsalterung (Unterkapitel 3.3) bereit.

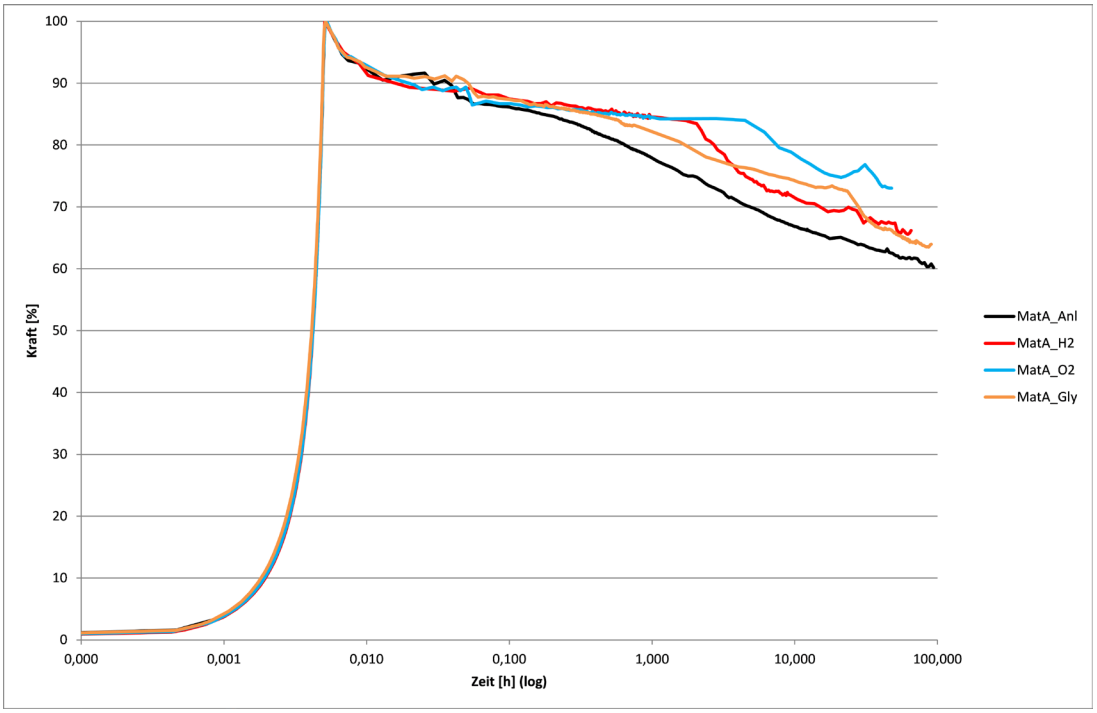

Abb. 3.20: Prozentualer Kraftabfall bei Relaxationsmessung an BZ-Dichtungen in verschiedenen Alterungszuständen (Material A)

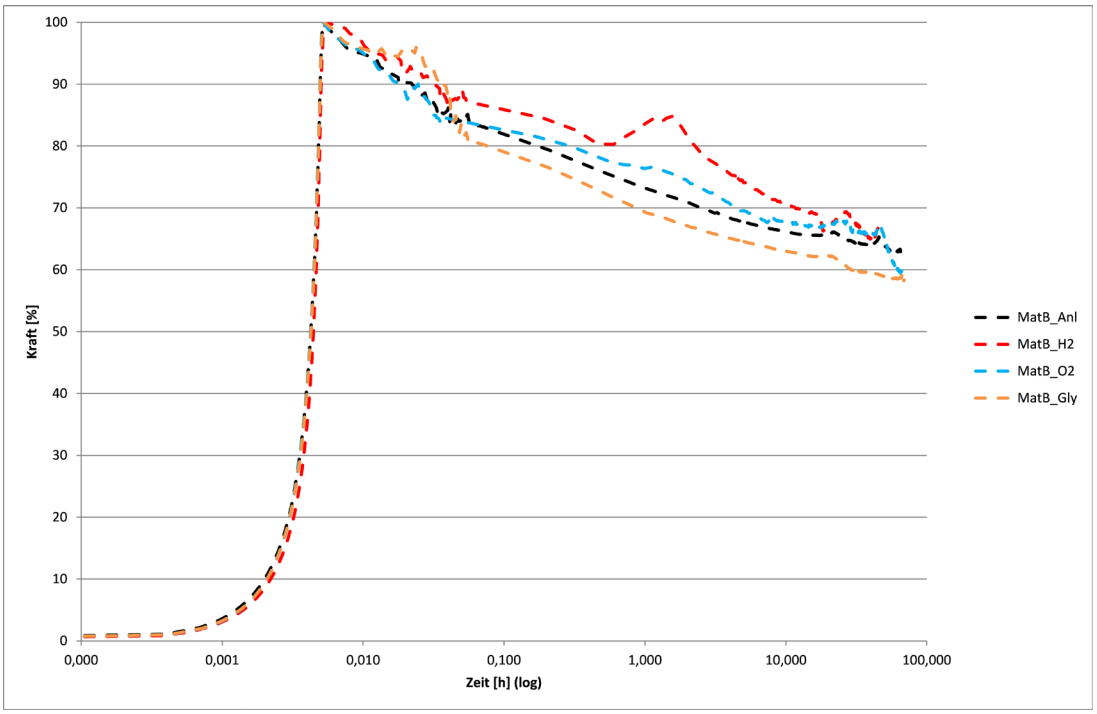

Abb. 3.21: Prozentualer Kraftabfall bei Relaxationsmessung an BZ-Dichtungen in verschiedenen Alterungszuständen (Material B)

3.3 Prüfstand zur Dichtungsalterung

3.3.1 Bedarf für den Prüfstand

> Dauerhaltbare Dichtungen sind die Grundvoraussetzung für hohe Lebensdauern und einen hohen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle. Die Grundanforderungen einer Dichtung sind ein gutes Setzungsverhalten, gute Verarbeitbarkeit und eine kostengünstige Massenproduktion. Das Material muss aber generell für den Einsatz in der Brennstoffzelle geeignet sein, d. h. es darf die Funktion der anderen Komponenten nicht beeinträchtigen. Weiterhin muss es beständig gegen die Betriebstemperaturen und die eingesetzten Medien sein. Für diesen umfangreichen Anforderungskatalog ist ein tiefes Verständnis des Materialverhaltens in der Zelle nötig und dies setzt grundlegende Untersuchungen zu den Alterungsmechanismen (z. B. Oxidation, thermische Prozesse, Hydrolyse, Einfluss der in Kontakt befindlichen Stoffe) der Brennstoffzellendichtung voraus. Vielfach werden die üblichen Prüfmethoden zur Dichtungscharakterisierung als ungenügend empfunden. Daher müssten entweder bestehende Verfahren angepasst oder neue entwickelt werden. Mit den Erkenntnissen aus diesen zukünftigen Prüfmethoden können dann neue Dichtungslösungen (Dichtungsmaterialien und Dichtungsdesigns) entwickelt werden. [12]

Bei der Entwicklung von Brennstoffzellendichtungen wird die Alterungsbeständigkeit aktuell an Normprobekörpern und an Brennstoffzellenstacks analysiert (vgl. Abb. 3.22). Die Normprobekörper werden dabei in verschiedenen Alterungsmedien über eine bestimmte Zeit eingelagert und anschließend auf ihre mechanischen Materialkennwerte hin überprüft (vgl. Unterkapitel 3.1). Dieses Vorgehen ist kostengünstig und gibt einen Hinweis auf die Eignung des Werkstoffs für den Brennstoffzelleneinsatz. Jedoch werden hier die Dichtungsgeometrie und der Vernetzungsvorgang des realen Bauteils außer Acht gelassen. Beim In-Situ Stack Test hingegen werden Serienbauteile unter realistischen Bedingungen von allen in der Brennstoffzelle vorkommenden Medien gleichzeitig gealtert. Der Stack wird hier im Laufe des Prüfzyklus auf Leckage geprüft sowie nach Beendigung zerlegt und begutachtet. Für die Analyse der Dichtung ergeben sich hier also nur Leckraten (vgl.

Abschnitt 2.3.3) und eine verbale Einschätzung (abgesehen von weitergehenden post mortem Untersuchungen) des Dichtungszustands. In beiden Fällen werden keine Online-Messungen durchgeführt, die die chemischen Änderungen des Elastomers während der Alterung dokumentieren.

Wie in [12] beschrieben, sinkt während des Brennstoffzellenbetriebs die elektrochemische Leistung und das Verhalten der BZ ändert sich. Diese Effekte werden durch die Degradation von BZ-Komponenten verursacht, weshalb eine Untersuchung der strukturellen und chemischen Änderungen der Einzelkomponenten auf Grund von elektrochemischer Belastung notwendig ist. Aktuell existieren jedoch keine Ex-Situ Labor-Prüfverfahren, welche die Untersuchung dieser offenen Fragen an der Brennstoffzellendichtung ermöglichen.

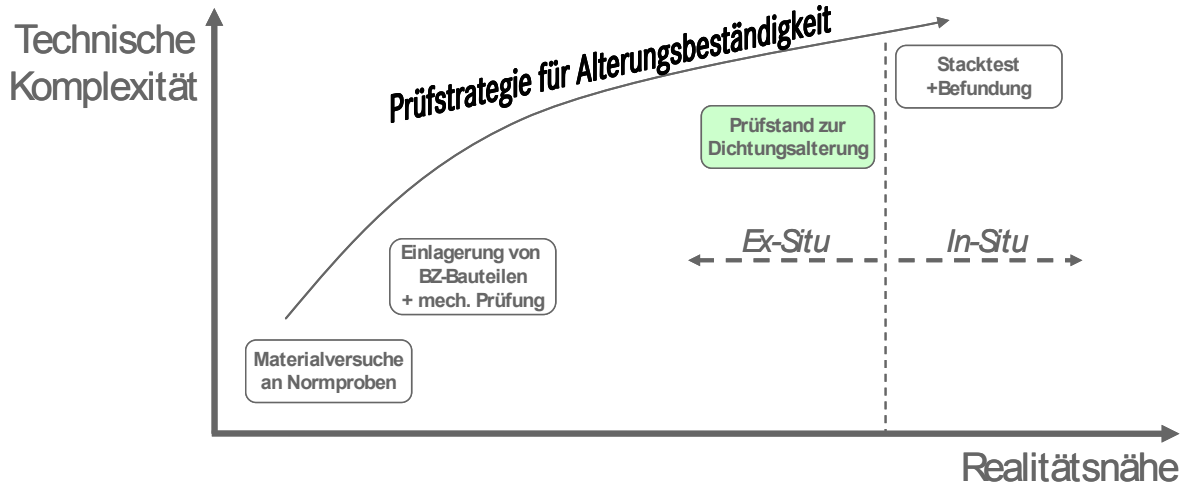

Abb. 3.22: Einordnung des Prüfstands in die Möglichkeiten der Alterungsprüfungen

Der im Folgenden beschriebene Prüfstand zur Dichtungsalterung bedient den oben beschriebenen Bedarf, denn er wurde entwickelt, um Brennstoffzellendichtungen unter Brennstoffzellenbedingungen zu altern und die daraus resultierende Änderung von Dichtungseigenschaften online zu messen. Er ermöglicht einen parallelen Medienangriff der Dichtung durch mehrere Gase und Flüssigkeiten, während die Dichtung dieselbe Stauchung wie im Brennstoffzellenstack erlebt. Ohne

den Einsatz von MEAs können die BZ-Bedingungen nachgebildet werden. Die Spannungsrelaxation wird online gemessen und die Leckage wird in wählbaren Zeitabständen erfasst.

3.3.2 Konzept

Das folgende Konzept des Prüfstands ist bei dem Deutschen Patent und Markenamt als defensives Patent angemeldet und ist ab dem Jahr 2013 unter der Veröffentlichungsnummer bzw. dem amtliches Aktenzeichen DE102011104739 einsehbar. Das Neuartige und damit Patentwürdige an diesem Prüfstand ist die Nachstellung der Brennstoffzellenbedingungen ohne elektro-chemische Komponenten (MEA) sowie die Degradation der Dichtungen mit gleichzeitiger Messwertaufnahme.

Prüfgestell

Zur Prüfung der Dichtungen unter brennstoffzellenähnlichen Bedingungen müssen diese zunächst auf ein definiertes Maß verpresst werden, um eine Kraft auf die abzudichtenden Flächen aufzubringen. Dazu kann ein passives Gestell (z.B.: Viersäulengestell mit mechanischer Fixierung) oder eine aktiv gesteuerte Vorrichtung (z.B.: über einen elektromechanischen Servozylinder) genutzt werden. An diesem Gestell werden die Ein- und Auslässe der Medien angeschlossen, um die Medienleitung durch die zu prüfenden Bauteile zu gewährleisten.

Medienversorgung

Die Brennstoffzellentypischen Medien müssen in einer separaten Einheit aufbereitet und gefördert werden. D.h. die Temperatur, die relative Feuchte (bei den Gasen) sowie die Durchflüsse und Drücke müssen geregelt werden. Zum Fördern müssen

entsprechende Pumpen (z.B.: Membranpumpen für Gase und Kreiselpumpe für Flüssigkeiten) eingesetzt werden.

Temperierkammer

Im Brennstoffzellenbetrieb entsteht durch die elektro-chemische Reaktion Wärme, welche üblicherweise durch ein Kühlmedium abgeführt wird. Da die elektro-chemischen Komponenten im Prüfstand zur Dichtungsalterung absichtlich weggelassen werden, muss die Temperaturregelung der Medien mit einer Temperierkammer unterstützt werden.

Messsysteme

In Abhängigkeit davon, ob in dem Prüfgestell ein konstanter Weg oder eine konstante Kraft realisiert wird, bieten sich Kraft- und/oder Wegsensoren an, um die Reaktion der Dichtung online zu detektieren.

Zur Leckagemessung sind die Druckabfallmethode und die Volumenstrommethode gebräuchlich. Bei der Druckabfallmethode hat die Größe des zu prüfenden Volumens enormen Einfluss. Denn je größer das Prüfvolumen, desto kleiner ist das Messsignal, welches üblicherweise in [bar/h] angegeben wird. Deshalb lassen sich auch die Messwerte der Druckabfallmethode nicht vergleichen, wenn trotz gleicher Prüfparameter an unterschiedlich großen Prüfvolumen gemessen wurde. Zur Umrechnung der Messwerte in Volumen pro Zeiteinheit muss die Größe des Prüfvolumens exakt bekannt sein.

Die Volumenstrommethode liefert hingegen ein vom Prüfvolumen unabhängiges Messsignal. Das Messsignal entspricht hier Leckrate in [Norm cm^3/min] oder [Norm ml/min]. Unterschiedlich lange Rohrleitungen zum Prüfling sind damit vertretbar.

Beide hier erwähnten Leckageprüfverfahren sind abhängig von der Höhe des Prüfdrucks.

3.3.3 Leistungsspektrum des Prüfstands

Aus der technischen Umsetzung (Abschnitt B im Anhang) ergeben sich folgende Funktionen und Eigenschaften des Prüfstands:

- Folgende Bauteile können in diesem Prüfstand untersucht werden: BIPs mit aufgespritzer Dichtung, BIPs mit Einlegedichtungen, BIPs mit Seal-on-frame Konzepten sowie BIPs mit MESAs (MEA-Komponenten mit angespritzter Dichtung).
- Geprüft werden die je drei Dichtungen der Ein- und Auslassports sowie die externe Abdichtung der active area. Bei einer BIP mit aufgespritzter Dichtung ergeben sich damit sieben Dichtbereiche pro Seite.
- Für einen Stapel mehrerer Prüflinge wird für die Dauer der Prüfung ein gewünschter Verpressungsweg eingestellt und mechanisch fixiert.
- Ein Betrieb sowohl mit GDLs als auch ohne ist möglich. Die Kraftaufnehmer sind mit einem Messbereich von 50 kN ausreichend dimensioniert, um die erhöhte Kraft bei der Parallelschaltung der Federelemente GDL und Dichtung abzudecken.
- Wie im Brennstoffzellen-Stack durchströmen drei Medien parallel die aufgestapelten Prüflinge. Es erfolgt also ein Medienangriff von drei Medien auf die Innenseiten der jeweiligen Dichtungsbereiche.
- Mit dem Parallelbetrieb mehrerer VMM-Gestelle gleichzeitig, können mehr Prüfdaten pro Durchlauf erzeugt werden.
- Für Vergleichsmessungen können die Bauteile im lastfreien Zustand in Einlagerungsgehäusen mit je einem Medium gealtert werden.

- Für den Prüfzyklus sind Temperaturen zwischen -25 °C und 95 °C einstellbar.
- Um den sauren Charakter der Nafion-Membran nachzustellen, kann in beliebigen Abständen eine saure Lösung an die Dichtungen gespült werden.
- Die Leckageprüfung erfolgt vollautomatisch nach frei wählbaren Zeitabständen (Volumenstrom- und Druckabfallmethode möglich).
- Die in den VMM-Gestellen integrierten Kraftaufnehmer erfassen kontinuierlich die Dichtungskraft während der Alterung.
- Wegsensoren an den VMM-Gestellen messen die temperaturbedingte Ausdehnung der Gestelle, um anschließend Schwankungen im Kraftverlauf besser interpretieren zu können.

3.3.4 Messergebnisse

Im Folgenden wird der Funktionsnachweis für den Prüfstand zur Dichtungsalterung geführt. Dazu werden Messergebnisse aus einer Alterungsprüfung mit zwei Prüfgestellen (jeweils mit Material B) dargestellt.

Nach dem Verpressen der VMM-Gestelle und der darin enthaltenen Dichtungen (mittels einer separaten Universal-Prüfmaschine) werden die Gestelle im Prüfstand positioniert und an die Messwerterfassung angeschlossen. Die rote Linie in Abb. 3.23 kennzeichnet die Temperatur in der Klimakammer. Im vorderen Bereich mit ca. 25 °C erfolgt noch keine Medienalterung, aber die physikalische Relaxation ist bei beiden Prüfgestellen zu erkennen. Der Temperaturanstieg auf 95 °C leitet die Medienalterung ein, d.h. die Klimakammer- und die Glysantin-Temperatur werden auf 95 °C geregelt, die Gase werden befeuchtet sowie beheizt und die Medien (Wasserstoff, Luft und Glysantin) werden mit einem Überdruck von je ca. 1 bar durch die Prüfgestelle gepumpt. Die von der Kraftmessdose aufgenommenen Werte beinhalten während der Medienalterung die Kraft der Dichtung, den Einfluss der

thermisch bedingten Materialausdehnung sowie den durch die Medien erzeugten Innendruck. Die Belastung auf die Dichtung verändert sich, weshalb erneut eine physikalische Relaxation abläuft. Der starke Abfall der Werte bei ca. 120 h wird von einem Spülzyklus durch die Gaskreise mit saurer Lösung hervorgerufen.

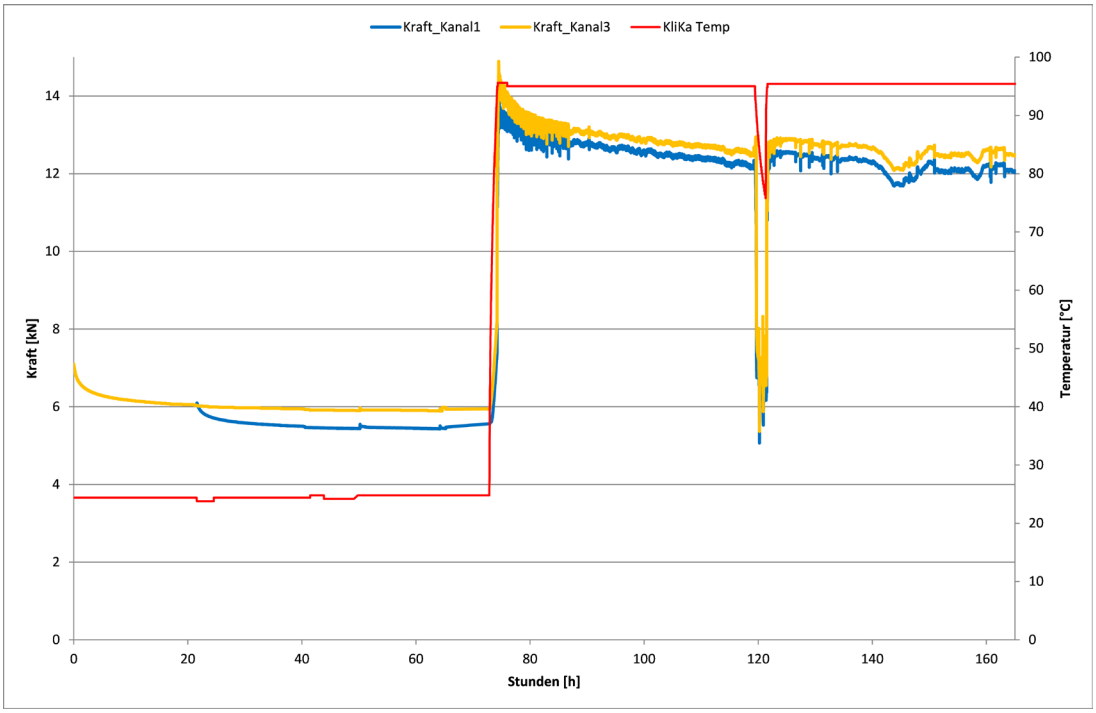

Abb. 3.23: drastischer Anstieg der gemessenen Kräfte bei Temperaturerhöhung um ca. 70 K und Erhöhung des Gasdrucks auf ca. 2 bara

Durch die hohe Temperatur während der Medienalterung wird die physikalische Relaxation beschleunigt, weshalb sich bereits nach den ersten 100 h der Medienalterung ein physikalisches Gleichgewicht im Elastomer einstellt (vgl. Abb. 3.24). Dieser Gleichgewichtszustand äußert sich in einem stabilen Kraftwert bei Raumtemperatur.

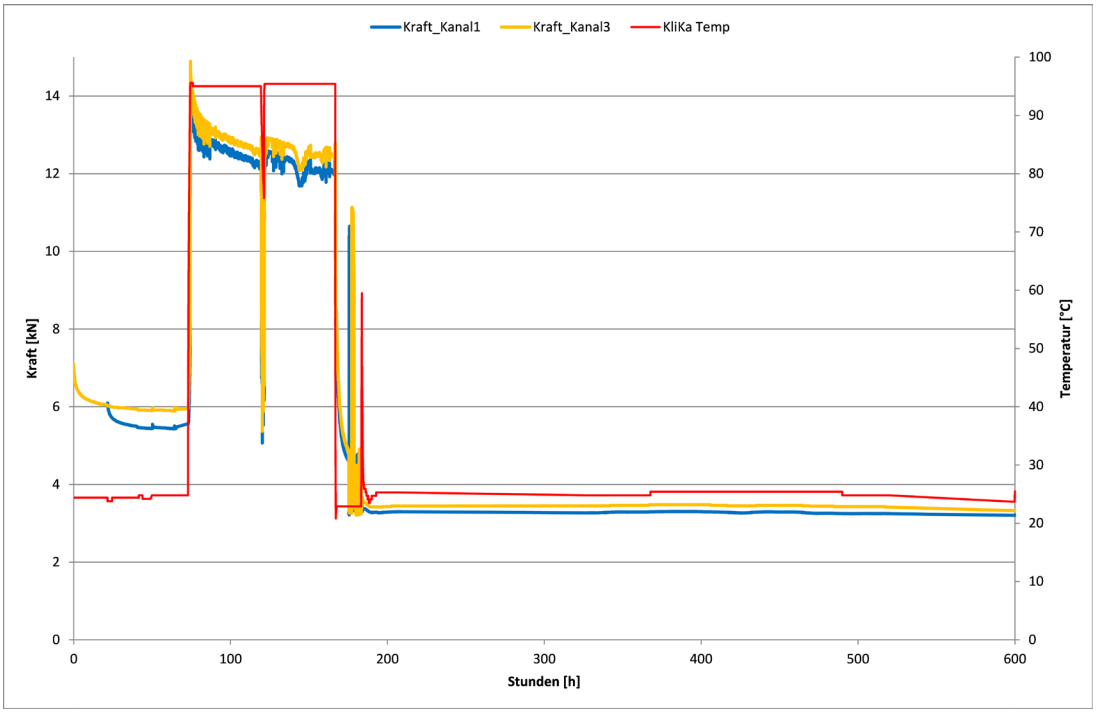

Abb. 3.24: Einwirkung der erhöhten Temperatur beschleunigt die physikalische Relaxation, so dass sich bei Raumtemperatur ein Gleichgewichtszustand einstellt

Die Alterungszyklen in diesem Prüfstand laufen nach einem sich wiederholenden Schema ab (vgl. Abschnitt „Medienalterung“ in Anhang A). Um den Einfluss der Medien und der hohen Temperatur auf die Kraft der Dichtung zu untersuchen, müssen die gemessenen Kraftwerte bei Raumtemperatur verglichen werden. In Abb. 3.25 sind verschiedene Abschnitte dargestellt, welche eine Dichtung sowohl in diesen Prüfgestellen als auch in einem Brennstoffzellenstack erfährt. Auf Höhe der Ordinate sind die Kraftwerte eingetragen, welche die Dichtungen der Eingangsverformung entgegenbringt. Dies ist der jeweilige Maximalwert bei Raumtemperatur. Der Bereich linksseitig der horizontalen Markierungslinie in Abb. 3.25 ist von physikalischer Relaxation bei konstanter Verformung und konstanter Temperatur geprägt. Nach der Endmontage eines BZ-Stacks laufen die gleichen Relaxationsprozesse bis zum ersten Heißbetrieb ab. In dem Bereich rechtsseitig der horizontalen Markierungslinie ist die physikalische Umorientierung der Polymerketten bereits abgeschlossen und zu höheren Prüfzeiten hin beeinflussen die chemisch verursachten Kettenbrüche und

Nachvernetzungen die Kraft der Dichtung. Bei halblogarithmischer Darstellung ergibt sich dabei ein verstärkt abfallender Verlauf.

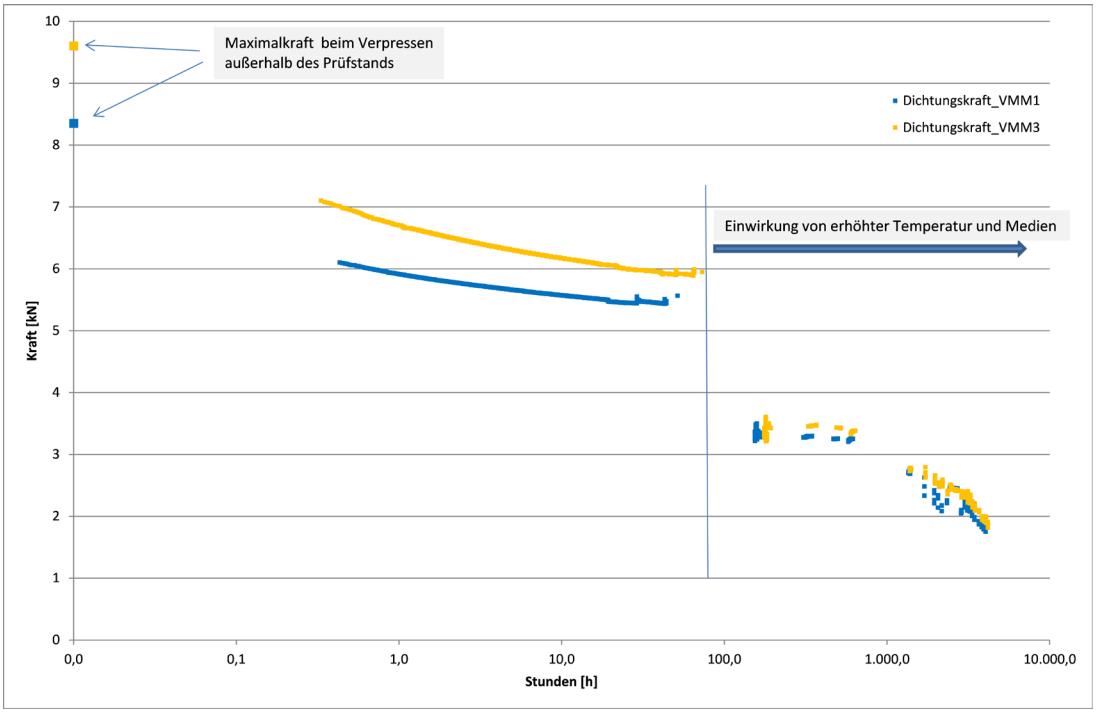

Abb. 3.25: Die physikalische Relaxation ist nach 100stündiger Temperaturerhöhung abgeschlossen. Zu höheren Prüfzeiten hin zeigt sich die chemische Alterung bei halblogarithmischer Darstellung durch eine beschleunigte Relaxation.

4 Simulation

Die Nutzung der Finite-Elemente-Methode (FEM) ist heutzutage fest in den Auslegungsprozess von Elastomerdichtungen eingebunden. Sie ermöglicht eine schnelle Abschätzung der Reaktionskräfte von beliebig komplexen Bauteilen in der entsprechenden Einbau- und Lastsituation. Es wird hier der Gleichgewichtszustand zwischen den äußeren Lasten und den inneren Spannungen berechnet.

Das Bauteil wird dabei in eine endliche Anzahl von Elementen aufgeteilt, welche an ihren Eckpunkten miteinander verbunden sind, um Kräfte zu übertragen. Die Gleichgewichtsbedingungen werden daher nicht für jeden beliebigen Punkt des Bauteils, sondern nur für die ausgewählten Knoten formuliert und berechnet.[33] Um die in einem Element auftretenden Deformationen in Spannungen umzurechnen, muss das mechanische Werkstoffverhalten, für welches üblicherweise vereinfachende Annahmen getroffen werden, mit einer mathematischen Formulierung hinterlegt sein. Diese Formulierung wird als Materialmodell bezeichnet. Für die mechanischen Grundbegriffe im Zusammenhang mit der FEM-Simulation sei auf [33] und [4] verwiesen.

In dieser Arbeit wird die FEM-Simulation eingesetzt, um den Einfluss der Probengeometrie (2 mm dicke Normprobe gegenüber der filigranen BZ-Dichtung) auf das Alterungsverhalten und die Simulationsqualität zu untersuchen.

4.1 Materialmodell

4.1.1 Überblick der Materialmodelle

Im Folgenden werden die bekanntesten hyperelastischen Materialmodelle vorgestellt. Diese Modelle bilden nichtlinear-elastisches (Spannung hängt nichtlinear von der Deformation ab) und inkompressibles Werkstoffverhalten ab und sind für

die Berechnung quasistatischer Bauteileigenschaften geeignet. Für einen Überblick zur historischen Entwicklung der Elastomer-Modelle sei auf [34] verwiesen.

Da Elastomere bei großen Deformationen geometrische Nichtlinearitäten aufweisen, kann das Spannungs-/Dehnungs-Verhalten nicht über den E-Modul beschrieben werden, sondern wird bei hyperelastischen Materialmodellen aus der Formänderungsenergiedichte W abgeleitet [4]. Die Modelle unterscheiden sich lediglich in der Herleitung und Formulierung der Formänderungsenergiedichte W [34] und lassen sich laut [86] unterteilen in:

- physikalisch begründete Modelle, welche die Materialantwort aus Sicht der Mikrostruktur betrachten und bei denen der Kautschuk durch lange Ketten mit vernetzten Polymer-Molekülen idealisiert wird sowie
- phenomenologische Modelle, die das Problem aus Sicht der Kontinuums-Mechanik behandeln. Es wird hierbei ein mathematisches Grundgerüst erstellt, um das Spannungs-Dehnungs-Verhalten ohne Bezug zur Mikrostruktur zu beschreiben.

Zu den physikalisch begründeten Modellen zählen z.B.:

- das Arruda-Boyce Modell und
- das Van-der-Waals Modell (oder Kilian-Modell)

Bei den phenomenologischen Modellen ordnen sich u.a. folgende ein:

- das Mooney-Rivlin Modell,
- das Neo-Hooke Modell sowie
- das Ogden Modell.

Historisch gesehen, zählen die phenomenologischen Modelle zu den älteren. Die physikalisch begründeten gelten als moderner und einfacher, wenn es darum geht,

sie mit begrenzten Prüfdaten zu kalibrieren [86]. Für die den Modellen zu Grunde liegenden Ansätze sei auf [4], [87], [35], [88], [89], [90] und [91] verwiesen. Auf das Kilian-Modell wird in Abschnitt 4.1.3 detaillierter eingegangen.

4.1.2 Formänderungsenergiedichte

Wie oben beschrieben, wird das Spannungs-/Dehnungs-Verhalten bei hyperelastischen Materialmodellen aus der Formänderungsenergiedichte W abgeleitet, welche ideal-elastisches Verhalten und damit keine viskoelastischen Effekte, wie Hysterese oder Spannungsrelaxation, beschreibt. Auch bei großen Verformungen ist W nur vom augenblicklichen Spannungszustand abhängig. [34]

> „Es ist allgemein üblich, die Formulierung entweder in den Hauptverstreckverhältnissen λ_1, λ_2, λ_3 oder in den Invarianten I_1, I_2, I_3 des rechten CAUCHY-GREENschen Verzerrungstensors C anzugeben. Das Verstreckverhältnis λ_i ist definiert als Quotient der momentanen Länge l_i zur Anfangslänge l_{0i}:

$$\lambda_i = \frac{l_i}{l_{0i}} \tag{4.1}$$

> Der Zusammenhang mit dem sonst üblichen Dehnungsmaß ε ist (…) somit:

$$\lambda = \varepsilon + 1 \tag{4.2}$$

> Die Formulierung der Werkstoffgesetze in den Invarianten soll die Unabhängigkeit von dem gewählten Koordinatensystem sicherstellen. Die Invarianten sind mit den Verstreckverhältnissen folgendermaßen verknüpft:

$$I_1 = spC = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \tag{4.3}$$

$$I_2 = \frac{1}{2}[(spC)^2 - spC^2] = \lambda_1^2\lambda_2^2 + \lambda_2^2\lambda_3^2 + \lambda_3^2\lambda_1^2 \tag{4.4}$$

$$I_3 = detC = \lambda_1^2\lambda_2^2\lambda_3^2 \tag{4.5}$$

> Die Formänderungsenergie ist im Allgemeinen eine Funktion aller drei Invarianten:

$$W = W(I_1, I_2, I_3) \tag{4.6}$$

Für inkompressible Werkstoffe bleibt das Volumen stets erhalten, daher gilt:

$$l_1 \cdot l_2 \cdot l_3 = l_{01} \cdot l_{02} \cdot l_{03} \tag{4.7}$$

Dies führt auf vereinfachte Beziehungen für die Invarianten:

$$I_3 = 1 \tag{4.8}$$

$$I_2 = \frac{1}{\lambda_1^2} + \frac{1}{\lambda_2^2} + \frac{1}{\lambda_3^2} \tag{4.9}$$

$$I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 \tag{4.10}$$

Die Formänderungsenergiedichte kann somit für inkompressible Materialien allein als Funktion der ersten und zweiten Invarianten angegeben werden (…):

$$W = W(I_1, I_2) \tag{4.11}$$

Aus den partiellen Ableitungen der Formänderungsenergie W nach den Verstreckverhältnissen ergeben sich die Nennspannungen (hier im Unterschied zur wahren Spannung mit t bezeichnet):

$$t_i = \frac{\partial W}{\partial \lambda_i} = \frac{\partial W}{\partial I_1}\frac{\partial I_1}{\partial \lambda_i} + \frac{\partial W}{\partial I_2}\frac{\partial I_2}{\partial \lambda_i} \tag{4.12}$$

(…)“ [34]

4.1.3 Das Kilian-Modell

Als eines der neueren FEM-Modelle wurde das Kilian-Modell für die im nächsten Unterkapitel folgenden Untersuchungen ausgewählt. KILIANS Relation wurde für den uniaxialen Zugversuch entwickelt, daher muss für die Beschreibung allgemeiner, mehraxialer Beanspruchungen ein Ausdruck für die Formänderungsenergiedichte W gefunden werden.[34]

TRELOARS Theorie zur Elastizität eines Molekularnetzwerks [32] stützt sich unter anderem auf den Annahmen, dass sich das Volumen bei der Deformation nicht ändert, dass die Ketten gaußverteilt sind und dass sich die Längenkomponenten jeder Kette im gleichen Verhältnis wie die entsprechenden Abmaße des Probekörpers verändern.

Aus der Änderung der Entropie durch die Deformation leitet TRELOAR die Deformationsarbeit bzw. Formänderungsenergie W her:

$$W = \frac{1}{2}NkT(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \tag{4.13}$$

wobei N die Anzahl der Netzwerkketten, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und λ die Hauptdehnungsverhältnisse (oder Hauptverstreck-verhältnisse) darstellen. Gleichung (4.13) kann auch mit dem physikalischen Parameter G, welcher äquivalent zum Schermodul ist, geschrieben werden:

$$W = \frac{1}{2}G(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3) \tag{4.14}$$

Der Parameter G kann aber auch in Form des mittleren Ketten-Molekulargewichts M_c ausgedrückt werden:

$$G = NkT = \rho RT/M_c \tag{4.15}$$

wobei ϱ die Dichte und R die Gaskonstante ist.

In [88] greift KILIAN die Theorie von TRELOAR auf und bildet aus der Gleichung der Formänderungsenergie eine Deformationsfunktion ($\Psi(\lambda)$) für einachsige Dehnungen. Mit:

$$\lambda_x = \lambda = \frac{L}{L_0} \tag{4.16}$$

und

$$\lambda_y = \lambda_z = \frac{V}{V_0}\frac{1}{\sqrt{\lambda}} \tag{4.17}$$

folgt

$$\psi(\lambda) = (\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2 - 3)/2 = (I_1 - 3)/2 = (\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} - 3)/2 \tag{4.18}$$

Die Invariante I_1 nimmt daher für einachsige Dehnungen folgende Form an:

$$I_1 = \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \tag{4.19}$$

KILIAN gibt die relative Kraft wie folgt an:

$$f(\lambda) = (NkT/L_0)D \tag{4.20}$$

Wobei D die Ableitung der Deformationsfunktion nach dem Verstreckverhältnis ist und auch als charakteristische Dehnung bezeichnet wird [34, 88, 97] :

$$D = \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} = \lambda - \lambda^{-2} = \frac{1}{2}\frac{\partial I_1}{\partial \lambda} \tag{4.21}$$

Die Zustandsgleichung idealer Gase wird von KILIAN vergleichend herangezogen:

$$p = \frac{NkT}{V} \tag{4.22}$$

um die Äquivalenz zu der Zustandsgleichung für ein ideales Elastomer-Netzwerk nachzuweisen. Mit der van-der-Waals Zustandsgleichung für reale Gase:

$$p = \frac{NkT}{V - b^*} - \frac{a^*}{V^2} \tag{4.23}$$

bei welcher a* den Kohäsionsdruck und b* das Kovolumen darstellen, entwickelt Kilian per Analogie eine Zustandsgleichung für reale Netzwerke:

$$f = \frac{NkT}{L_0\left(\frac{1}{D} - b\right)} - a_0 D^2 \tag{4.24}$$

- a: Parameter für die Interaktionen der Ketten im Netzwerk
- b: phenomenologischer Parameter für die Kettenlängen

Wenn die Ketten ihre maximale Länge erreichen, geht die Kraft gegen Unendlich. Mit $b = \frac{1}{D(\lambda_m)} \equiv \frac{1}{D_m}$ stellt KILIAN daher die endgültige Zustandsgleichung wie folgt dar:

$$f = \frac{NkT}{L_0\left(\frac{1}{D} - \frac{1}{D_m}\right)} - a_0 D^2 = \frac{NkT}{L_0} D\left\{\frac{D_m}{D_m - D} - aD\right\} \tag{4.25}$$

mit

$$a = \frac{a_0 \cdot L_0}{NkT} \tag{4.26}$$

In [34] wird die Zustandsgleichung in Form der Nennspannung t dargestellt:

$$t = NkT \cdot D\left\{\frac{D_m}{D_m - D} - aD\right\} = GD\left[\left(1 - \frac{D}{D_m}\right)^{-1} - aD\right] \tag{4.27}$$

Die drei zu bestimmenden Parameter sind bei dieser Darstellung NkT (bzw. G), D_m und a. Da KILIAN diese Zustandsgleichung für uniaxiale Dehnungen entwickelt hat, muss daraus eine Darstellung der Formänderungsenergiedichte W entwickelt werden, um für mehraxiale Beanspruchungen einsetzbar zu sein. Wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, ergeben sich die Nennspannungen bei mehraxialer Beanspruchung durch Differentiation der Formänderungsenergiedichte nach ihren Verstreckverhältnissen. KILIANS Zustandsgleichung muss somit integriert werden. Wie in [34] ersichtlich, lässt sich eine partielle Differentialgleichung mit den Invarianten I_1 und I_2 bilden, für die es keine allgemeine Lösung gibt. Unter der Annahme, dass die Formänderungsenergiedichte nicht von der Invarianten I_2 abhängig ist, kann mit:

$$D = \frac{1}{2}\frac{\partial I_1}{\partial \lambda} = \sqrt{\frac{I_1 - 3}{2}} = \sqrt{\phi_1} \tag{4.28}$$

eine integrierbare gewöhnliche Differentialgleichung gebildet werden, für welche sich folgende Stammfunktion ergibt:

$$W = G\left[2\phi_m\left(ln\frac{1}{1 - \sqrt{\frac{\phi_1}{\phi_m}}} - \sqrt{\frac{\phi_1}{\phi_m}}\right) - \frac{2}{3}a \cdot \phi_1^{3/2}\right] \tag{4.29}$$

wobei $\phi_1 = D^2 = \frac{I_1 - 3}{2}$ und $\phi_m = D_m^2 = \frac{I_m - 3}{2}$.

Die obige Gleichung basiert auf der Annahme der Inkompressibilität des Elastomers und stellt ein drei-Parameter-Modell dar. Das in der FE-Simulations-Software „Abaqus“ hinterlegte Kilian- oder van-der-Waals-Modell ist ein vier-Parameter-Modell und enthält einen zusätzlichen Term für die Kompressibilität des Materials [86]:

$$U = \mu\left\{-(\lambda_m^2 - 3)[ln(1-\eta) + \eta] - \frac{2}{3}a\left(\frac{\tilde{I} - 3}{2}\right)^{3/2}\right\} + \frac{1}{D}\left(\frac{J_{el}^2 - 1}{2} - ln(J_{el})\right) \quad (4.30)$$

mit

$$\eta = \sqrt{\frac{\tilde{I} - 3}{\lambda_m^2 - 3}} \quad (4.31)$$

und

$$\tilde{I} = (1-\beta)\bar{I}_1 + \beta\bar{I}_2 \quad (4.32)$$

Die Formänderungsenergiedichte wird hier mit U dargestellt und μ entspricht dem Scher- oder Schubmodul G. Um zu zeigen, dass Gleichung (4.29) und Gleichung (4.30) dieselbe Formänderungsenergiedichte beschreiben, werden diese umgestellt. Aus (4.29) ergibt sich:

$$W = G\left\{(I_m - 3)\left[ln\left(1 - \sqrt{\frac{I_1 - 3}{I_m - 3}}\right)^{-1} - \sqrt{\frac{I_1 - 3}{I_m - 3}}\right] - \frac{2}{3}a\left(\frac{I_1 - 3}{2}\right)^{3/2}\right\} \quad (4.33)$$

Gleichung (4.30) lässt sich folgendermaßen darstellen:

$$U = \mu\left\{(\lambda_m^2 - 3)\left[ln\left(1 - \sqrt{\frac{\tilde{I} - 3}{\lambda_m^2 - 3}}\right)^{-1} - \sqrt{\frac{\tilde{I} - 3}{\lambda_m^2 - 3}}\right] - \frac{2}{3}a\left(\frac{\tilde{I} - 3}{2}\right)^{3/2}\right\} + \frac{1}{D}\left(\frac{J_{el}^2 - 1}{2} - ln(J_{el})\right) \quad (4.34)$$

Abgesehen vom Kompressibilitäts-Term unterscheidet sich Gleichung (4.33) von Gleichung (4.34) dadurch, dass λ_m^2 den Platz von I_m einnimmt. Dies ergibt sich aus $I_1 = \lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2$.

Für den uniaxialen Fall (Index = „U “) ergibt sich, wie in [98] beschrieben, die technische Spannung T_U als Funktion des Verstreckgrades durch partielle Differentiation der Formänderungsenergiedichte nach λ_U:

$$T_U = \frac{\partial U}{\partial \lambda_U} = \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_1}\frac{\partial \bar{I}_1}{\partial \lambda_U} + \frac{\partial U}{\partial \bar{I}_2}\frac{\partial \bar{I}_2}{\partial \lambda_U} \quad (4.35)$$

$$T_U = \mu(1 - \lambda_U^{-3})\left(\frac{1}{1 - \eta} - a\sqrt{\frac{\tilde{I} - 3}{2}}\right)[\lambda_U(1 - \beta) + \beta] \quad (4.36)$$

4.2 Simulationsergebnisse

4.2.1 BZ-Dichtung

Für die FE-Simulation wurde ein charakteristisches Detailsegment der Brennstoffzellendichtung in Abaqus modelliert. Das zugehörige Materialmodell (Kilian-Modell) wurde mit experimentellen Daten aus den Standard-Prüfverfahren (siehe Unterkapitel 3.1) an Material A und Material B kalibriert, wobei die Proben folgende Alterungszustände aufwiesen:

- Neuware,
- 1000 stündige Einlagerung in Warmluft bei 95 °C,

- 1000 stündige Einlagerung in DI-Wasser bei 95 °C,
- 1000 stündige Einlagerung in 0,5 mM H_2SO_4 bei 95 °C und
- 1000 stündige Einlagerung in Glysantin bei 95 °C.

Die Daten wurden in uniaxialen Zugversuchen bei 23 °C und bei 90 °C sowie in uniaxialen Druckversuchen bei 23 °C ermittelt.

Die Zugversuche zeigten bei beiden Temperaturen bis 50% Dehnung keine signifikanten Unterschiede (siehe Abb. 4.1), daher wurde ein ähnliches Verhalten bei dem Druckversuch angenommen, um die Messwerte der 23 °C Druckprüfung bei der Kalibrierung des Druckverhaltens bei 90 °C zu nutzen.

Die Anpassung der hyperelastischen Modellparameter mittels Zug- und Druckprüfungen ist für die oben genannten Alterungszustände in Abschnitt C des Anhangs dargestellt.

Für die FE-Berechnung wurde angenommen, dass die Flächen, gegen welche die Dichtung ihre Reaktionskraft aufbringt, ideal steif sind. Weiterhin liegt zugrunde, dass die Dichtung zur unteren Fläche eine stoffschlüssige Verbindung (verklebt) und zur oberen Fläche eine kraftschlüssige Verbindung mit einem Reibbeiwert von 0,2 aufweist.

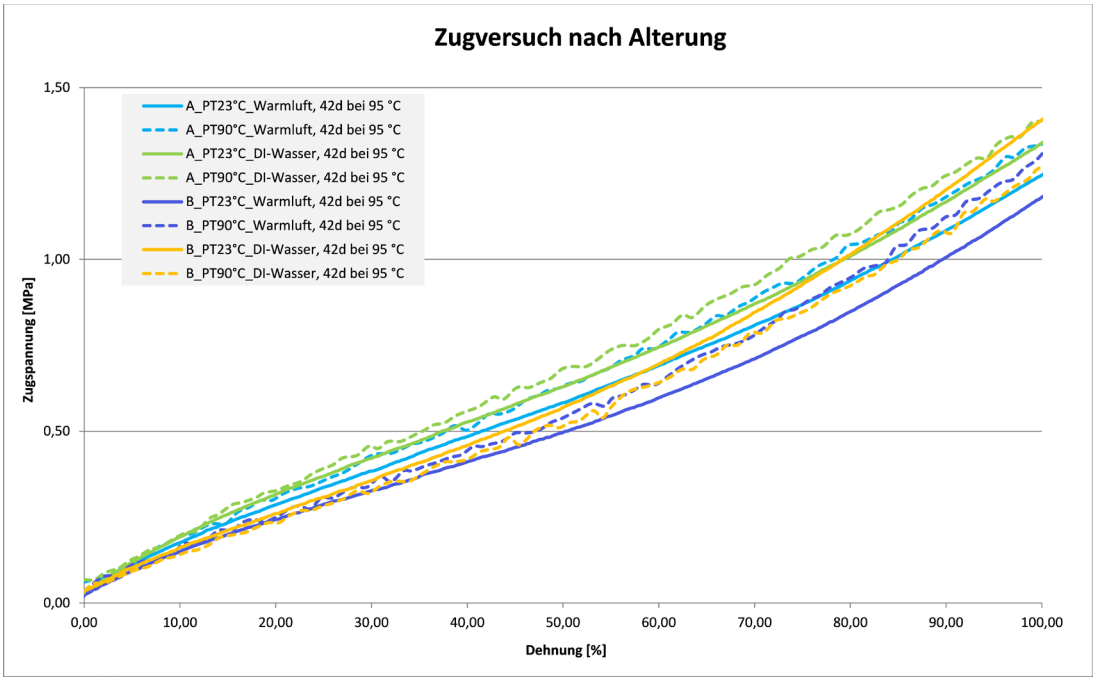

Abb. 4.1: Zugversuche an Material A und Material B zeigen bis 50% Dehnung nur geringe Unterschiede bei den Prüftemperaturen 23 °C und 90 °C

Um in der Simulation ein Verspannen des Elastomers in transversaler Richtung auf die ideal-steifen Druckplatten (den ideal steifen Modellbestandteilen konnten keine Stoffeigenschaften zugewiesen werden) zu verhindern, wurden thermomechanische Spannungen infolge einer Temperaturänderung nicht berücksichtigt. Infolge der Erwärmung gehen demnach nur die geringfügig veränderten Werkstoffkennwerte in die Berechnung ein. Material A (vgl. Abb. 4.2, Abb. 4.3) und B (vgl. Abb. 4.4, Abb. 4.5) zeigen durch die Vernachlässigung der Wärmeausdehnung daher nur geringste Unterschiede zwischen 23 °C und 90 °C.

Bei Material A zeigen alle Alterungsarten eine nennenswerte Versteifung gegenüber dem Neuzustand. Die Alterungen in deionisiertem Wasser sowie in saurer Lösung führen dabei zu der größten Versteifung des Materials.

Material B wird laut Simulation von der Warmluftalterung sowie der Einlagerung in Glysantin nahezu nicht beeinflusst. Die größte Versteifung wird durch die Alterung in deionisiertem Wasser bewirkt.

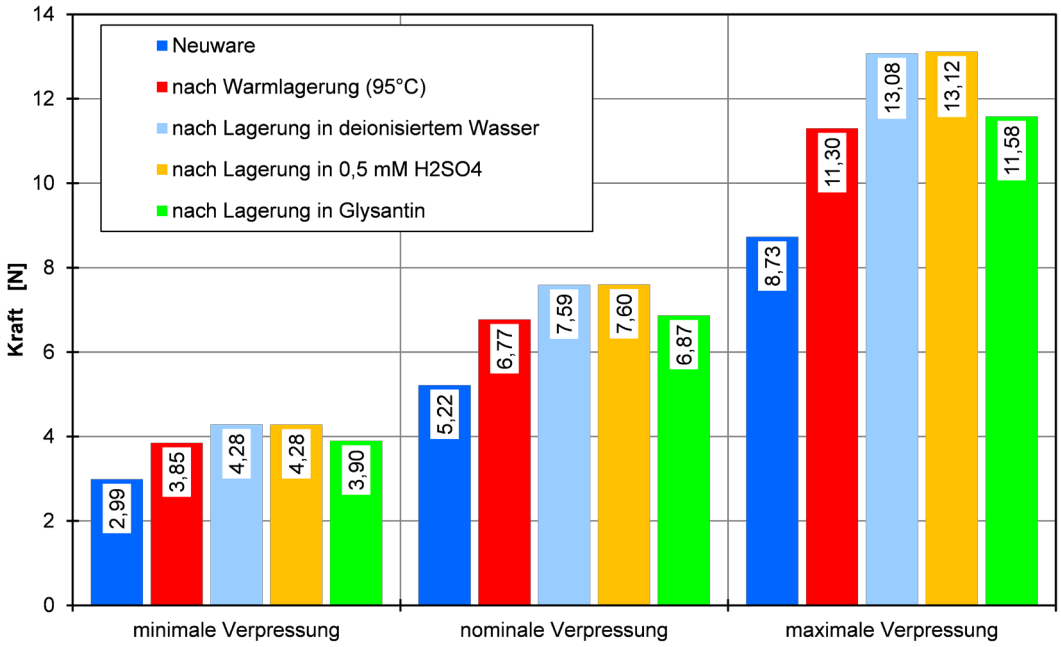

Abb. 4.2: **Material A bei 23 °C: Mit Kilian-Modell berechnete Dichtungskraft bei verschiedenen Alterungszuständen (charakteristisches Dichtungssegment)**

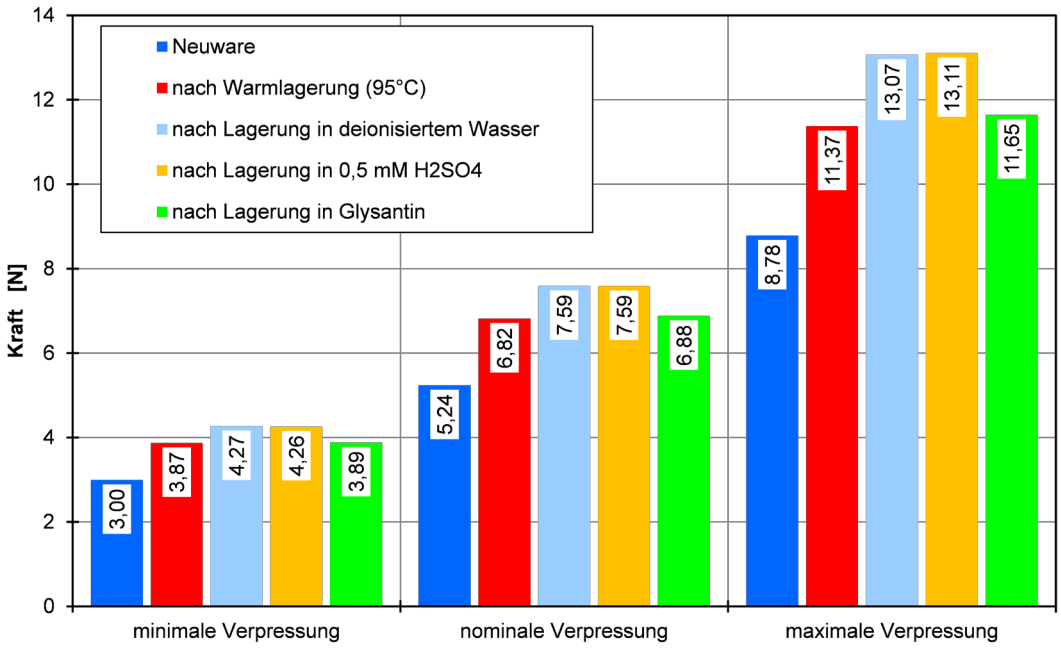

Abb. 4.3: **Material A bei 90 °C: Mit Kilian-Modell berechnete Dichtungskraft bei verschiedenen Alterungszuständen (charakteristisches Dichtungssegment)**

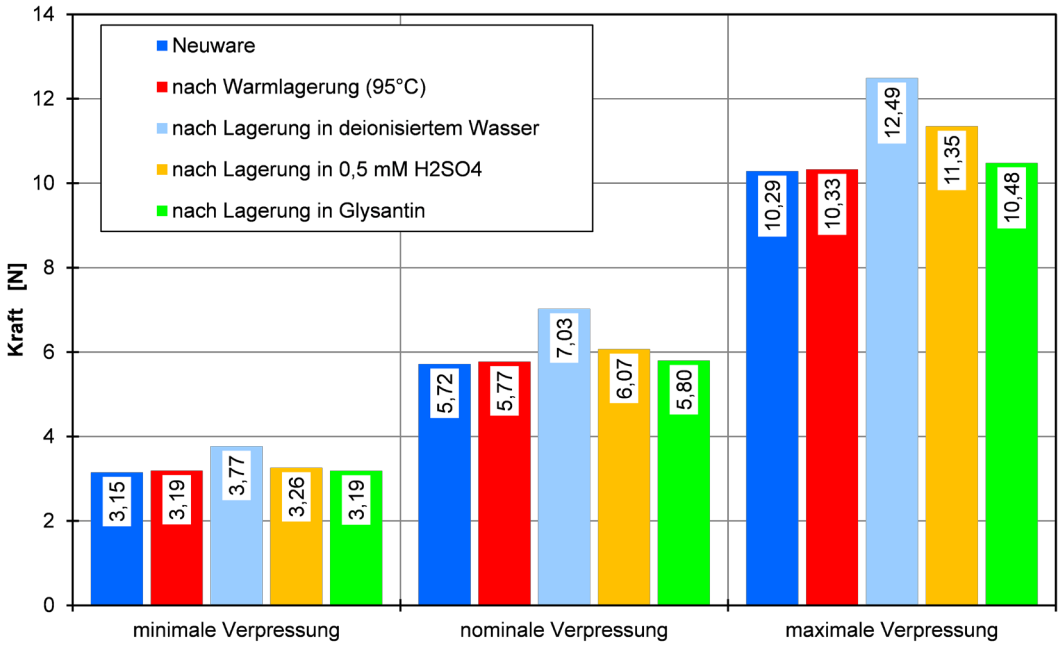

Abb. 4.4: **Material B bei 23 °C: Mit Kilian-Modell berechnete Dichtungskraft bei verschiedenen Alterungszuständen (charakteristisches Dichtungssegment)**

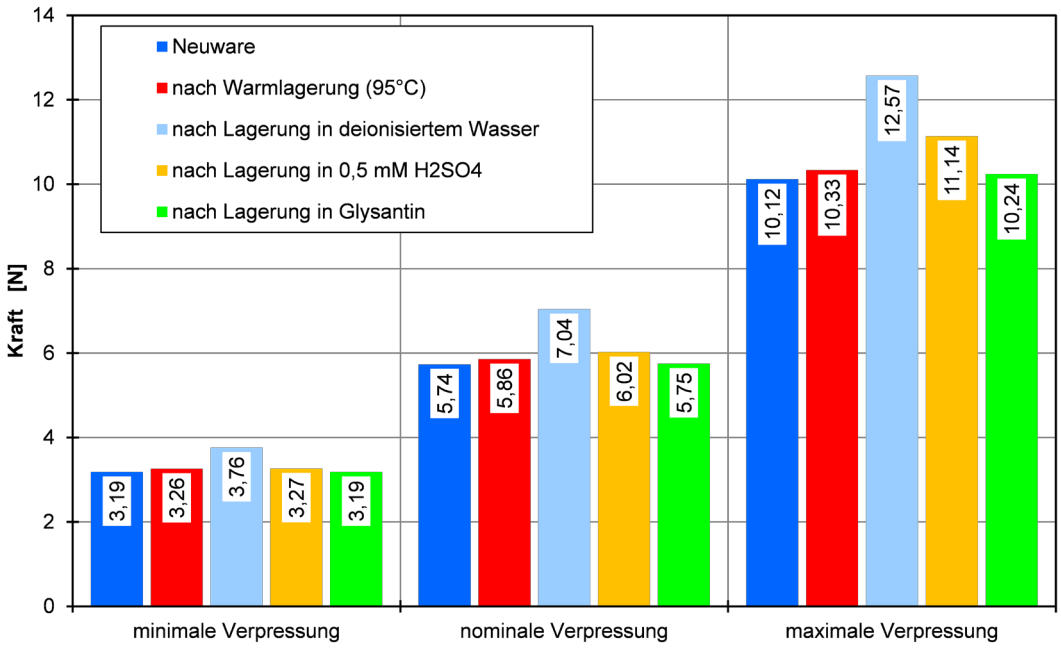

Abb. 4.5: **Material B bei 90 °C: Mit Kilian-Modell berechnete Dichtungskraft bei verschiedenen Alterungszuständen (charakteristisches Dichtungssegment)**

Um den Unterschied durch thermomechanische Spannungen infolge einer Erwärmung zu veranschaulichen, wurde folgende exemplarische Abschätzung mit einem Wärmeausdehnungskoeffizienten von $150e^{-6}$ K^{-1} berechnet (vgl. Abb. 4.6). Die Wärmedehnung des Elastomers (Material A) führt hier zu einer um ca. 15 bis 20% höheren Reaktionskraft als ohne Wärmedehnung.

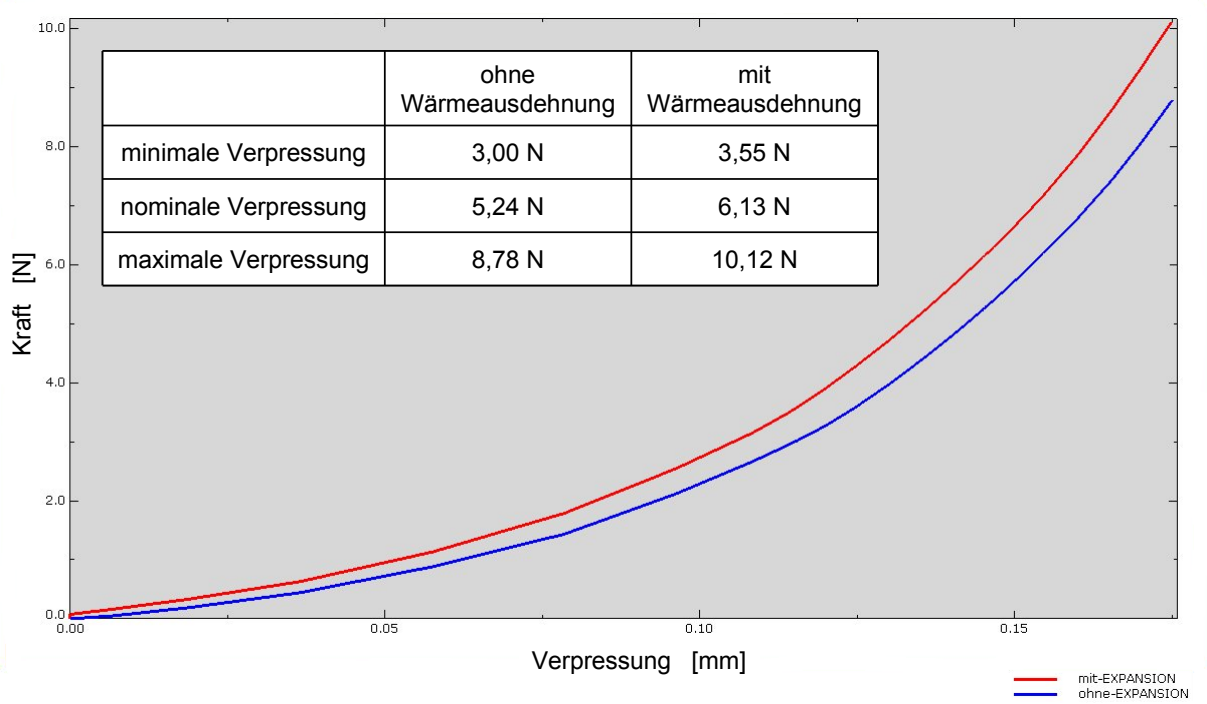

Abb. 4.6: Material A: Betrachtung der Wärmeausdehnung in der FEM-Simulation mit dem Kilian-Modell (charakteristisches Dichtungssegment)

Das oben beschriebene Dichtungssegment wurde für den Neuzustand von Material A zusätzlich bei der Firma Freudenberg simuliert. Da viele frei zugängliche Materialmodelle ein etwas zu steifes Verformungsverhalten prognostizieren und den Wiederanstieg der Steifigkeit im Zugversuch nicht beschreiben können, hat die Firma Freudenberg ein diesbezüglich verbessertes Modell für den internen Gebrauch entwickelt [99]. Dieses „Freudenberg-Modell“ wurde hier eingesetzt.

Abb. 4.7 zeigt, dass mit dem „Freudenberg-Modell“ die Reaktionskräfte bei höheren Temperaturen deutlich ansteigen. Hierbei ist zu beachten, dass im Freudenberg-

Modell sowohl die veränderten Materialkennwerte infolge der Erwärmung als auch die Wärmeausdehnung mitberücksichtigt werden.

Zum Vergleich sind in Abb. 4.7 auch die mit dem Kilian-Modell berechneten Kurven des Neuzustands bei 23 °C und 90 °C dargestellt. Die Kraft-Weg-Verläufe des Freudenberg-Modells weisen eine deutlich stärkere Kurvenkrümmung auf, d.h. dass es im Vergleich zum Kilian-Modell mit zunehmender Stauchung deutlich steifer rechnet. Der Anstieg der Reaktionskraft von 23 °C auf 90 °C fällt bei dem Kilian-Modell (mit Wärmedehnung) geringer als bei dem Freudenberg-Modell aus.

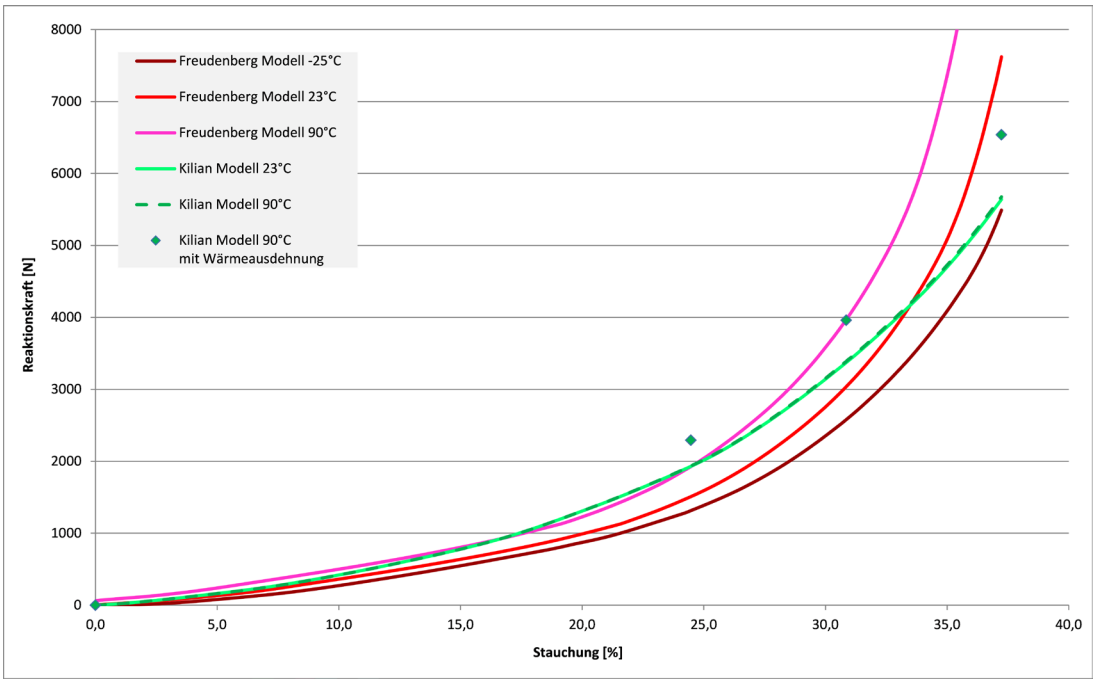

Abb. 4.7: Material A im Neuzustand: FEM-Simulation mit Freudenberg- und Kilian-Modell (auf reale Bauteilgröße skaliert)

4.2.2 Kreisprobe

Mit dem in Abschnitt 4.1.3 beschriebenen Kilian Modell wurde eine simple Kreisprobe (vgl. Abb. 4.8) simuliert, um den Einfluss der Bauteil- bzw. Probengeometrie auf die Qualität der FEM-Simulation zu untersuchen. In Abschnitt 5.5.2 werden die folgenden Simulationsergebnisse mit realen Messungen verglichen.

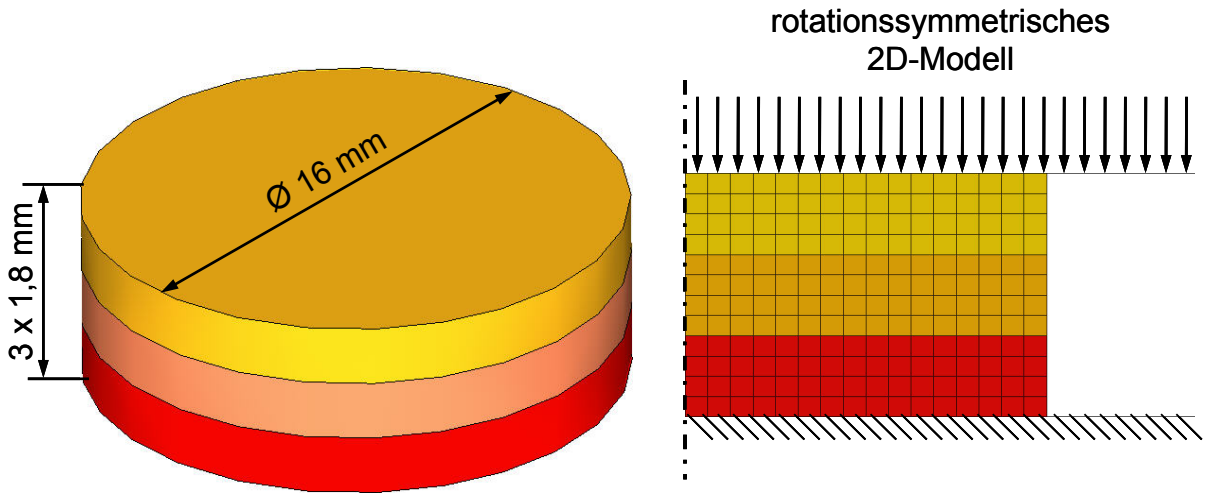

Abb. 4.8: dreifach geschichteter Prüfkörper wird in FEM als Prüfkörper mit homogener Dicke von 5,4mm modelliert

In Abb. 4.9 und Abb. 4.10 sind die Simulationsergebnisse bis zu einer Stauchung von 50% dargestellt. Für Material A zeigen die simulierten Alterungszustände nur geringe Unterschiede zueinander, wobei jeweils eine Versteifung gegenüber der Neuware zu erkennen ist. Bei Material B ist das simulierte Kraft-Verformungsverhalten der Alterungszustände „Warmluft“, „saure Lösung“ und „Glysantin“ mit der Neuware nahezu identisch. Lediglich für die Alterung in DI-Wasser wird eine nennenswerte Versteifung prognostiziert. Die Simulation lässt daher die Schlussfolgerung zu, dass Material B beständiger gegen die meisten Alterungsmedien ist.

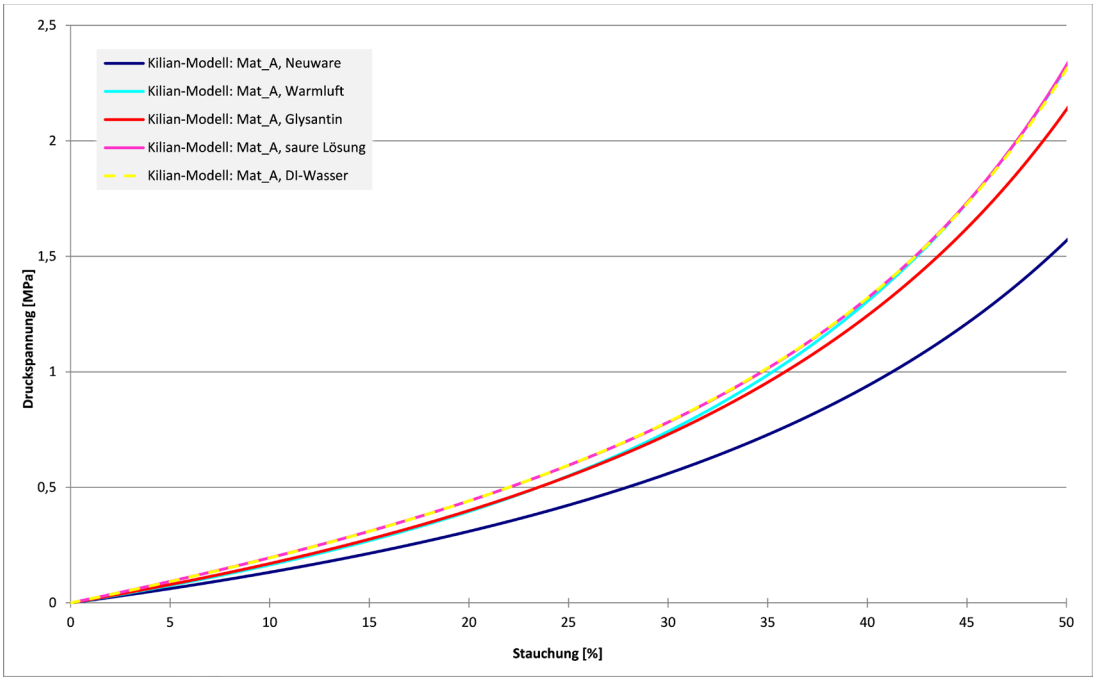

Abb. 4.9: FEM-Ergebnisse für Kreisproben in verschiedenen Alterungszuständen (Material A)

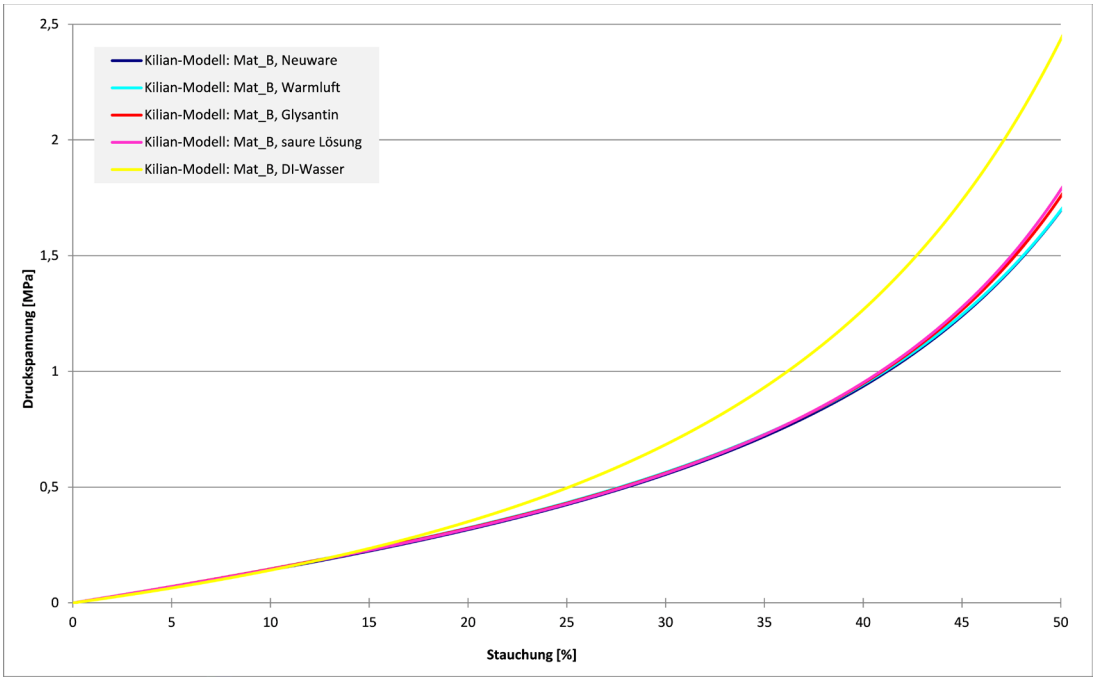

Abb. 4.10: FEM-Ergebnisse für Kreisproben in verschiedenen Alterungszuständen (Material B)

4.2.3 Einschränkungen der FEM

Bei der Interpretation der Simulationsergebnisse und den Vergleich mit realen Messungen (vgl. die Abschnitte 5.5.1 und 5.5.2) sind die für die Erstellung des

Werkstoffmodells und des geometrischen Modells getroffenen Annahmen zu beachten:

- die FEM ist ein Näherungsverfahren,
- die Bauteilgeometrie wird nur angenähert,
- die Materialmodelle können das Materialverhalten nur näherungsweise beschreiben,
- die Werkstoffkennwerte weisen Streubreiten auf, welche in der FEM nicht erfasst werden,
- die spezifischen Anwendungsbedingungen des Bauteils (Medien, Temperaturen) können zu deutlichen Abweichungen der Simulation führen
- und die Annahmen in der Modellierung können zu Abweichungen führen.

5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Materialprüfungen

In diesem Abschnitt werden die geprüften Eigenschaften der Materialien A und B für den Einsatz als BZ-Dichtung gegenübergestellt. Das Alterungsverhalten der beiden Materialien wird zusammengefasst und die eingesetzten Methoden werden hinsichtlich ihrer Eignung für die Auswahl von Dichtungsmaterialien bewertet.

5.1.1 Temperaturverhalten

Die Zugversuche (vgl. Abb. 3.1 und Abb. 3.10) sowie die DMA-Untersuchungen (vgl. Abb. 3.4 und Abb. 3.13) der Neuwaren zeigten für Material A einen kritischen Anstieg der Steifigkeit zu tiefen Temperaturen (T<0 °C) hin, während die Steifigkeit bei Material B über einen weiten Bereich, von -40 °C bis ca. 100 °C, nahezu konstant bleibt. Bei Temperaturerhöhung, von z.B. 23 °C auf 90 °C, zeigt Material A einen stärkeren relativen Abfall von Reißdehnung (vgl. Abb. 5.1) und Zugfestigkeit (vgl. Abb. 5.2) gegenüber Material B. Die zweite Charge von Material A mit ihrem feineren Füllstoffsystem zeigt nochmals verringerte Reißdehnungen. Allgemein schwingen die Molekülketten durch die erhöhte Temperatur stärker, weshalb sie weniger stark gedehnt werden können. Durch die verringerte Dehnung sind auch weniger Ketten an der Erzeugung der Gegenkraft beteiligt, weshalb die Zugfestigkeit geringer ausfällt. Unter Berücksichtigung der Einsatzbedingungen eines Fahrzeugs ist das Temperaturverhalten von Material B daher überlegen.

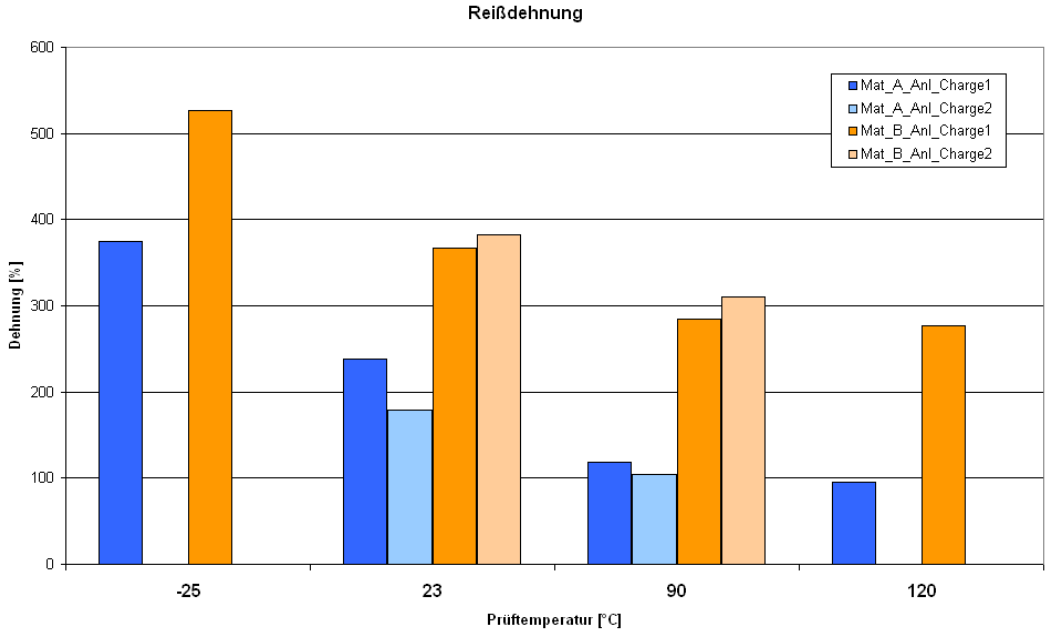

Abb. 5.1: Reißdehnung: Vergleich Material A und B

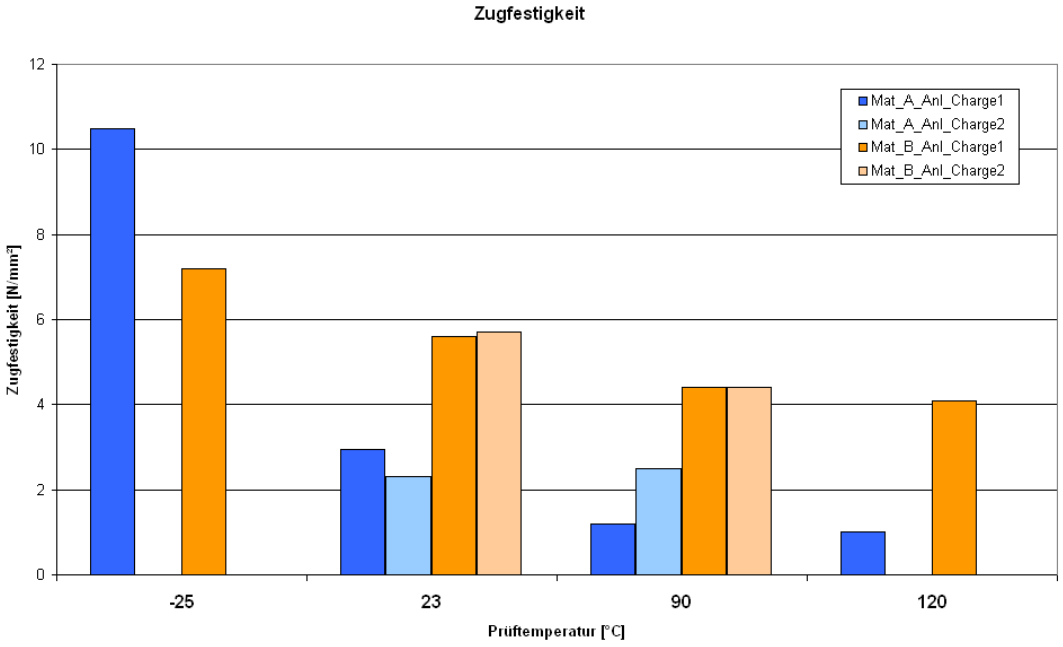

Abb. 5.2: Zugfestigkeit: Vergleich Material A und B

5.1.2 Härteänderung

Für die hier beschriebenen Materialien wurde die Mikrohärte IRHD nach Verfahren M sowie die Shore A-Härte ermittelt. Die Anlieferungswerte der

Prüfplatten lagen für Material A bei 30 bis 31 IRHD bzw. 36 bis 39 Shore-Einheiten und für Material B bei 33 bis 35 IRHD bzw. 38 bis 42 Shore-Einheiten. Material A liegt somit am unteren Ende der Mess-Skala von Verfahren M der Mikrohärte-Messung (IRHD). Durch diesen begrenzten Messbereich konnte für die USCAR-III-Einlagerung die Änderung der Mikrohärte nicht gemessen werden. Verfahren L, welches den Bereich von 10 bis 35 IRHD abdeckt, wurde nicht eingesetzt, weil damit die Härtesteigerung bei einigen Alterungsarten, wie z.B. DI-Wasser und saure Lösung, nicht messbar gewesen wäre.

Abb. 5.3 zeigt die Änderungen der Härtewerte auf Grund der verschiedenen Einlagerungen. Bei beiden Materialien dominieren die Nachvernetzungen gegenüber den Kettenbrüchen, was sich in den mehr oder weniger starken Verhärtungen äußert. Bei Material A haben die Einlagerung in DI-Wasser, saurer Lösung sowie Warmluft die größten Änderungen hervorgerufen. Bei Material B hingegen haben die Warmluft-, Glysantin- und DI-Wasseralterung nur sehr geringe Härteänderungen hervorgerufen und die Wasserstoffalterung sowie die saure Lösung zeigen einen Anstieg der Härte um 3 bis 4 IRHD bzw. 5 Shore-Einheiten.

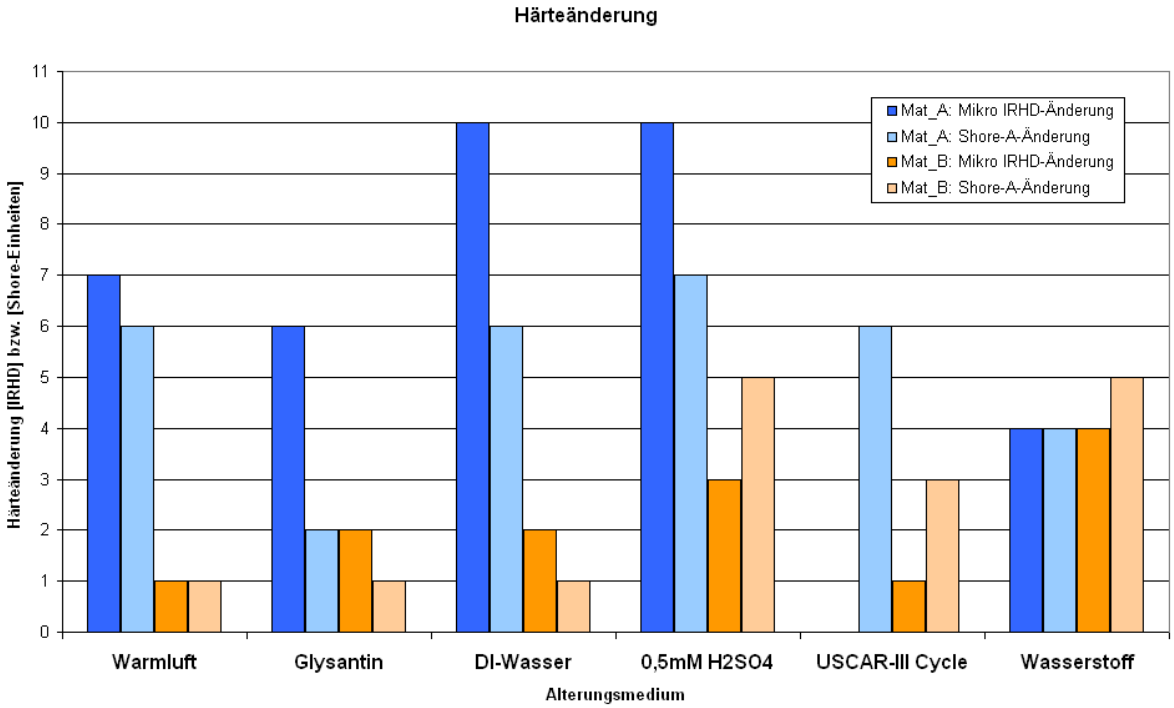

Abb. 5.3: Härteänderung durch 1000stündige Medienalterung bei 95 °C gegenüber dem Neuzustand: Vergleich Material A und B (IRHD konnte bei Mat_A für die USCAR-III Probe auf Grund des Messbereichs nicht ermittelt werden)

5.1.3 DVR

Die in Abb. 5.4 ersichtlichen Messwerte wurden, mit Ausnahme der Wasserstoff-Alterung, mit Verfahren B der DVR-Messung ermittelt (vgl. Abschnitt 2.1.5). D.h. dass die Proben nach der Einlagerung im komprimierten Zustand 120 min lang auf Labortemperatur abgekühlt und erst danach aus der Prüfvorrichtung entnommen wurden. Die Messung selbst erfolgte jeweils 30 min nach der Entnahme.

Die Wasserstoff-Alterung übernahm das ZSW in Ulm, so dass die Proben zur mechanischen Prüfung versandt werden mussten. Daher konnten die Proben erst ca. 24 h nach der Einlagerung entspannt werden. Der restliche Ablauf erfolgt analog zu Verfahren B.

Die Messung bei 22stündiger Einlagerung in Warmluft (95 °C) kann für beide Materialien als Ausgangszustand angesehen werden. Die Einlagerung in Wasserstoff über 1000 h zeigt für Material A den nächst höheren Wert. Die Warmluftalterung bei 125 °C macht deutlich, dass der DVR massiv auf höhere Einlagerungstemperaturen (Material A: DVR bei 125 °C um 10 Einheiten höher gegenüber 95 °C; bei Material B hat sich der Wert mehr als verdoppelt) reagiert. Für Material A ergeben sich die höchsten und damit schlechtesten DVR-Werte bei der Warmluftalterung. Die Alterungszustände Glysantin, DI-Wasser, saure Lösung sowie USCAR-III-Cycle erreichen hier einander ähnliche DVR-Werte zwischen ca. 25 und 30%. Die Einlagerung in Glysantin hat bei Material B den geringsten Einfluss auf den DVR (5,7%), während Wasserstoff den größten DVR von 28,2% hat. Die Werte für DI-Wasser, saure Lösung und den Klimazyklus USCAR-III liegen bei Material B auf einem ähnlichen Level zwischen 18 und 23.

Mit Ausnahme der Wasserstoffalterung weist Material A in allen Zuständen schlechtere DVR-Werte als Material B auf. Der gravierendste Unterschied wird bei der Warmluftalterung deutlich - hier zeigt das Silikon (Material B) entscheidend kleinere Werte.

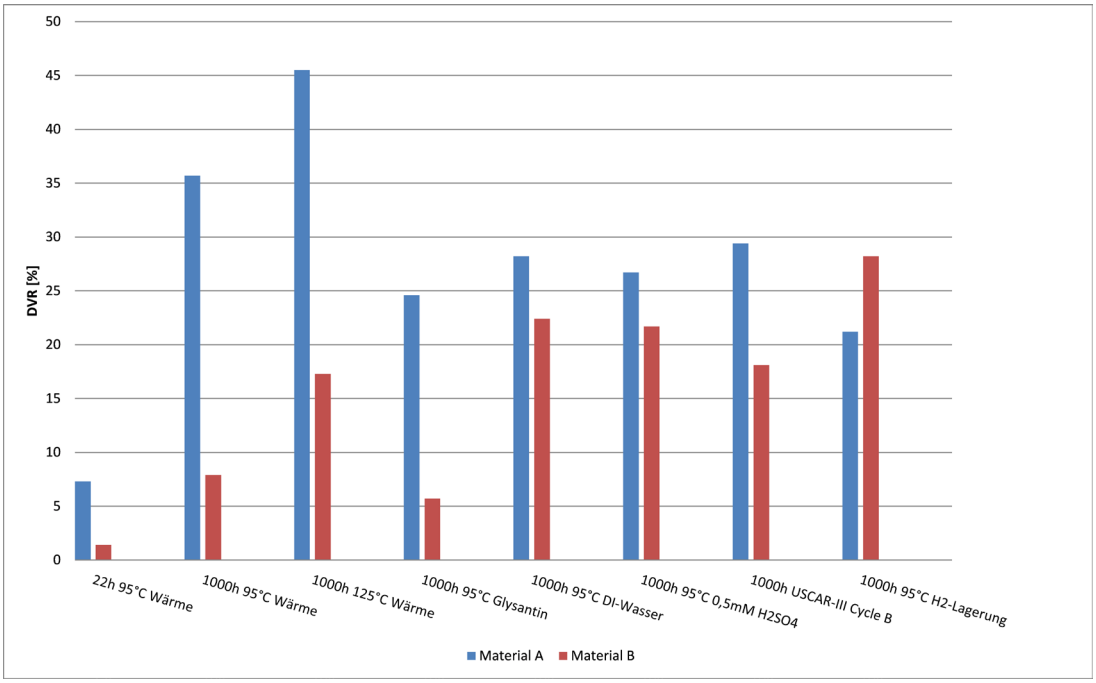

Abb. 5.4: DVR-Messung: Vergleich Material A und B

5.1.4 Alterungsverhalten Material A

Wie in Abschnitt 3.1.1 gezeigt, wird Material A bei der chemischen Alterung von Nachvernetzungen dominiert. Dies führt im Zug- und Druckversuch, der Härtemessung sowie den Relaxationsprüfungen zu einem unterschiedlich starken Anstieg der Steifigkeit bei den verschiedenen Alterungszuständen. Die größten Änderungen werden durch das DI-Wasser, die saure Lösung und die Warmluft verursacht. Auch in der DVR-Messung (siehe Abschnitt 5.1.3) zeigt sich diese Tendenz. Die NMR-Messungen weisen mit schnelleren Spin-Spin-Wechselwirkungen und Anstiegen des schneller beweglichen Anteils nach, dass eine Erhöhung der Vernetzungsdichte stattfindet, welche bei der Warmluftalterung am ausgeprägtesten ist.

Die Relaxationsprüfungen mit kreisrunden Druckproben zeigten das physikalische Relaxationsverhalten nach vorheriger chemischer Alterung. Durch eine dominierende Nachvernetzung bei der chemischen Alterung kommt es

üblicherweise zu einer verringerten Relaxationsrate. Dieses Verhalten war jedoch nur bei der sauren Lösung erkennbar. Die anderen Alterungsarten zeigten höhere Relaxationsraten als der Neuzustand, was auf Brüche von physikalischen Bindungen zwischen den Füllstoffpartikeln oder zwischen den Ketten und Füllstoffpartikeln zurückzuführen ist. Die Zustände DI-Wasser und Warmluft zeigen dabei die größten Kraftabfälle. Die DMA-Zug-Relaxationsprüfung konnte mit dem Vergleich von mechanisch unbelasteten und belasteten Proben unterstreichen, dass irreversible Brüche im Füllstoffsystem zu größeren Relaxationsraten gegenüber dem Neuzustand führen.

Für das hier eingesetzte EPDM hat sich die Warmluft und damit die thermo-oxidative Alterung als größter Einflussfaktor herausgestellt, obwohl das EPDM keine Doppelbindung in der Hauptkette besitzt und somit bereits gut gegen Alterungsmedien geschützt ist.

5.1.5 Alterungsverhalten Material B

Material B zeigt im Zugversuch bei allen Alterungszuständen ein nahezu identisches Verhalten mit geringfügigen Verhärtungen gegenüber dem Anlieferungszustand. Im Druckversuch zeigen sich hingegen größere Unterschiede. Während sich die Warmluftalterung wie der Anlieferungszustand verhält, reagieren die Glysantin- und DI-Wasser-Alterung deutlich steifer. Bei den Härtemessungen weisen die saure Lösung und die Wasserstoffalterung die höheren Werte auf, wenngleich diese gegenüber Material A noch sehr gering ausfallen. Die Druckverformungsreste fallen bei DI-Wasser, saurer Lösung und Wasserstoff am größten aus und per NMR-Messung wurde bei allen Alterungszuständen eine geringe Nachvernetzung festgestellt.

Die physikalische Relaxation im Druckbereich ist für die Glysantin- und DI-Wasser-Alterung am stärksten. Durch die Nachvernetzung während der Alterung verringert sich üblicherweise die Relaxationsrate, so wie im Falle der H2-Alterung, doch Brüche im Füllstoffsystem sorgen wiederum für eine vergrößerte Relaxationsrate. Das Material zeigt bei der DMA-Relaxation im Zugbereich für alle Alterungsarten eine verringerte Relaxationsrate gegenüber dem Anlieferungszustand, wobei der Verlauf der Warmluft-Kurve nahezu identisch zur Anlieferung ist. Die Alterung hat bei diesem Material demnach im Zug- und Druckbereich einen unterschiedlichen Einfluss auf das Füllstoffsystem und damit auf das Relaxationsverhalten.

Es zeigt sich im Überblick über die eingesetzten Prüfverfahren, dass die Warmluftalterung die geringste Auswirkung auf das Silikon hat. Von den anderen Alterungsmedien konnte keines als der gravierendste Einflussfaktor identifiziert werden.

5.1.6 Fazit

Vergleich der Materialien

Das hier geprüfte Silikon (Material B) zeigt sich dem EPDM (Material A) überlegen, da es ein besseres Verhalten bei den automobilen Einsatztemperaturen aufweist und sich die Materialeigenschaften auf Grund der Medieneinlagerungen (1000 h) weniger stark ändern. Nicht im Fokus der Untersuchungen standen die Degradationseffekte im Kontakt mit Platin, welche in Abschnitt 2.1.7 aufgeführt sind. Grundsätzlich ist jedoch festzustellen, dass beide Materialien eine sehr gute Beständigkeit gegenüber den BZ-typischen Medien aufweisen, da sie genau für diesen Einsatz entwickelt wurden.

Fazit zu den Prüfverfahren

Zur Beurteilung des Alterungsverhaltens wurden verschiedene Prüfverfahren eingesetzt. Der Zugversuch ist Teil der allgemein üblichen Materialauswahlprüfungen, kann jedoch bei Dichtungsmaterialien nur zur Entformbarkeit aus dem Spritzgusswerkzeug Aussagen liefern. Der Druckversuch ist für die Dichtungsauslegung notwendig, um die Verformungskräfte abschätzen zu können und liefert zusätzlich die durch Medieneinlagerungen hervorgerufenen Steifigkeitserhöhungen. Das Verformungsverhalten im Zug- und Druckbereich wurde weiterhin für die Kalibrierung des Materialmodells (FEM-Simulation siehe Kapitel 4) genutzt. Zur Härtemessung wurden die Verfahren Shore A und Mikrohärte IRHD eingesetzt und gewisse Abweichungen dieser Verfahren zueinander waren erkennbar. Zur Überprüfung der Steifigkeitsveränderung auf Grund der chemischen Alterung ist daher der Druckversuch aussagekräftiger.

Die DVR-Messung wird eingesetzt, um die bleibende Verformung auf Grund von Alterungseffekten zu untersuchen. Nachteilig dabei ist, dass die Stauchung der DVR-Messung oftmals nicht mit der Stauchung der realen Dichtung übereinstimmt und die Proben nach 30 min Erholung nicht im physikalischen Gleichgewicht sind. Die Ergebnisse lassen sich daher nicht auf die reale Dichtung beziehen und bei dem Vergleich zweier verschiedener Materialien ist zu beachten, dass auf Grund des unterschiedlichen Erholungsverhaltens der Materialien nicht der identische physikalische Erholungszustand gegeben ist. Ein Modifikationsvorschlag für die Messung eines realistischeren Verformungsrests wird in Unterkapitel 6.1 vorgestellt.

Mittels dynamisch-mechanischer-Analyse (DMA) lässt sich hervorragend das Materialverhalten in einem sehr großen Temperaturbereich analysieren. Und die NMR-Methode bietet die Möglichkeit, die Auswirkungen der chemischen Alterung auf die Kettenbeweglichkeit zu untersuchen. Die Relaxationsversuche wurden im

Druckbereich auf einer Universal-Prüfmaschine und im Zugbereich mit einer DMA-Prüfmaschine durchgeführt. Die DMA-Prüfmaschine hat dabei den Vorteil, dass die Temperatur sehr präzise geregelt werden kann und der Kraftaufnehmer für die sehr geringen Kräfte optimiert ist. Jedoch liefern die beiden Verfahren nicht die gleichen Aussagen bzgl. des Alterungsverhaltens der Materialien und die Dichtung wird nicht auf Zug belastet. Daher ist die Druck-Relaxationsprüfung zu bevorzugen.

Bei allen Materialprüfungen entstammten die Proben aus 2 mm dicken Prüfplatten, welche nicht den Produktionsprozess einer BZ-Dichtung repräsentieren. Auf Grund der veränderten geometrischen Abmaße und der unterschiedlichen Prozessparameter kann das Material der Dichtung von den Prüfplatten abweichende Materialeigenschaften sowie ein abweichendes Alterungsverhalten aufweisen. Eine Materialauswahl für BZ-Dichtungen sollte daher nur auf Basis der Standard-Prüfplatten erfolgen, wenn die Eigenschaften der zur Auswahl stehenden Materialien gravierende Unterschiede aufweisen. Wenn möglich sollten jedoch Untersuchungen am realen Bauteil bevorzugt werden.

5.2 Bauteilprüfung

Während bei den Materialprüfungen in Unterkapitel 3.1 Normproben aus 2 mm dicken Prüfplatten ausgestanzt, gealtert und geprüft wurden, standen bei den Bauteilprüfungen aus Unterkapitel 3.2 Bipolarplatten mit integrierter Dichtung im Fokus der Untersuchungen. Da die Prüflinge den realen Bauteilen entsprechen, wurden die Produktionsbedingungen und das Design der Dichtung realistisch abgebildet. Die Alterungszustände wurden, wie bei den Normproben auch, durch lastfreie Einlagerungen in jeweils einem Medium erzeugt. Dies entspricht nicht den BZ-Bedingungen, bei welchen die Dichtung im gestauchten Zustand an ihren Innenseiten von mehreren Medien angegriffen wird.

Wie auch bei den Normproben, haben die Medienalterungen Nachvernetzungen im Material verursacht, welche sich in erhöhten Steifigkeiten bei der Verformung offenbaren. Eine mit den Nachvernetzungen einher gehende verringerte Relaxationsrate zeigte sich nicht, was vermutlich aus Brüchen im Füllstoffsystem resultiert.

5.3 Einsatz des Prüfstands

In den Abschnitten „Materialprüfungen“ und „Ex-Situ Bauteilprüfungen“ wurden bei den Normproben und Dichtungsbauteilen mittels lastfreier Einlagerungen in je einem Medium die verschiedenen Alterungszustände im Material erzeugt. Die anschließenden Relaxationsmessungen bildeten den physikalischen Teil der Relaxation, also das Abgleiten der Ketten zueinander sowie die Neuordnung der Verschlaufungen und freien Kettenenden, ab. Im Prüfstand zur Dichtungsalterung hingegen werden die Dichtungen im Neuzustand auf den gleichen Wert wie im BZ-Stack gestaucht, um anschließend die chemische Alterung auf Grund der einwirkenden Medien zu erfahren. Die Medien haben hier wie im BZ-Stack nur Kontakt zu der jeweiligen Innenseite der Dichtung. Der physikalische Teil der Relaxation läuft im Prüfstand auf Grund der erhöhten Temperatur während der Medienalterung beschleunigt ab. Da während der Medienalterung Effekte wie der Gasdruck und die thermische Ausdehnung auf das Messergebnis der Kraftmessdose wirken, können nur die Kraft-Messwerte bei Raumtemperatur und ohne Gasdruck ausgewertet werden. Nach der ersten 100 h Phase der Medienalterung ist die physikalische Relaxation bereits abgeschlossen und jedes weitere Absinken der Dichtungskraft wird durch die chemischen Veränderungen innerhalb des Polymers verursacht.

Der Prüfstand eignet sich demnach hervorragend, um das Relaxationsverhalten während der chemischen Alterung zu untersuchen. Die Alterung in der BZ-

typischen Verbausituation ist dabei deutlich realistischer als die lastfreie Einlagerung in einem Alterungsmedium.

5.4 Prüfstrategie

Auf Basis der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wird in diesem Unterkapitel eine Einsatzempfehlung für die verschiedenen Prüfverfahren im Zusammenhang mit Brennstoffzellendichtungen gegeben.

Wie bereits in Abschnitt 5.1.6 erläutert, lässt sich mit einigen Verfahren eine Werkstoffauswahl durchführen. Mittels DMA an Proben im Neuzustand wird das mechanische Materialverhalten im gesamten Temperatur-Einsatzbereich überprüft. Der Druckversuch mit Normproben bietet für verschiedene Materialien die Möglichkeit, die Verformungskräfte sowie die Steifigkeitsänderungen auf Grund von vorheriger Medienalterung zu vergleichen. Die modifizierte DVR-Prüfung, wie sie in Unterkapitel 6.1 vorgestellt wird, eignet sich, um den Einfluss der Alterungsmedien auf die Nachvernetzung eines charakteristischen Dichtungssegments zu untersuchen. Mit der Druck-Relaxationsprüfung an Kreisproben können die physikalischen Relaxationsraten der verschiedenen Alterungszustände ermittelt werden, wobei eine vollständig temperierte Prüfumgebung sinnvoll ist. Die NMR-Methode ist in der Lage, Änderungen der Kettenbeweglichkeit und damit Änderungen des Vernetzungsgrads auf Grund von Alterungseinflüssen oder Schwankungen der Produktionsparameter zu bestimmen. Da für NMR keine bestimmte Probenform benötigt wird und die Messzeit unter 30 min beträgt, eignet sich die Methode zur Werkstoffauswahl und zur Produktionsüberwachung.

Weniger aussagekräftig für BZ-Dichtungsmaterialien sind folgende Methoden:

- Härtemessung (Steifigkeitsänderung im Druckversuch ist aussagekräftiger),

- Standard-DVR (Materialvergleich nach 30 min Erholung steht im Konflikt mit dem unterschiedlichen Erholungsverhalten der Materialien und nach 30 min herrscht ein physikalisches Ungleichgewicht, obwohl die chemischen Änderungen Ziel der Untersuchung sind) sowie
- Zugversuch und Zugrelaxation (die BZ-Dichtung wird nur bei dem Entformen aus dem Spritzgusswerkzeug auf Zug belastet).

Die lastfreie Alterung des finalen Bauteils „Dichtung“ in jeweils einem Medium und die anschließende Relaxationsmessung (vgl. Unterkapitel 3.2) liefern folgende Aussagen. Zum einen ergibt sich je nach Alterungsmedium eine veränderte Steifigkeit der Dichtung während der Verformung und zum anderen lässt sich ermitteln, ob der jeweilige Alterungszustand eine veränderte physikalische Relaxationsrate auf Grund von Nachvernetzungen oder Kettenbrüchen aufweist. Eine Messdauer von unter 100 h bei Raumtemperatur (bei erhöhten Temperaturen noch geringer) kann als ausreichend angesehen werden, da hier lediglich die physikalische Relaxation, also das Abgleiten und Neuorientieren der Ketten und Verschlaufungen, betrachtet wird. Der Übergang von Normproben auf das endgültige Dichtungsbauteil erhöht die Realitätsnähe, da hierbei das Dichtungsdesign und der Produktionsprozess korrekt abgebildet werden. Doch die Alterung erfolgt hier noch stark vereinfacht, da die Dichtung im unverformten Zustand von allen Seiten mit nur einem Medium gealtert wird.

Für die BZ-typische Alterung, d.h. die Alterung im gestauchten Zustand mit unterschiedlichen Medien an den Innenseiten der verschiedenen Dichtungsbereiche, kommt der Prüfstand zur Dichtungsalterung (vgl. Unterkapitel 3.3) zum Einsatz. Hier liegt der Fokus auf dem chemischen Teil der Relaxation. Der physikalische Teil der Relaxation läuft innerhalb des ersten Zykluses der Medienalterung wegen der erhöhten Temperatur beschleunigt ab. Erreicht die Dichtungskraft bei sehr hohen Messzeiten kritische Werte, so liefern die Leckagemessungen unterstützende

Informationen. Dieser Prüfstand ist damit die einzige Möglichkeit mehrere Dichtungsstapel parallel unter BZ-Bedingungen zu altern und gleichzeitig die Auswirkungen der Alterung auf die Dichtungskraft und die Leckage zu erfassen.

5.5 Vergleich mit der Simulation

Im Folgenden wird am Beispiel von Material A überprüft, wie genau das Freudenberg- und das Kilian-Modell den Neuzustand bei verschiedenen Temperaturen darstellen können. Weiterhin soll die Frage geklärt werden, ob das eingesetzte Kilian-Modell (vgl. 4.1.3) bei einer einfachen Probenform, wie der Kreisprobe, die Realität besser abbilden kann als bei der komplexen BZ-Dichtung.

5.5.1 BZ-Dichtung

Um die FEM-Simulationen von Detailsegmenten der BZ-Dichtung (vgl. Abschnitt 4.2.1) mit realen Messungen (vgl. Unterkapitel 3.2) vergleichen zu können, müssen die berechneten Kräfte auf die Gesamtgeometrie des Bauteils hochskaliert werden. D.h. die berechnete Dichtkraft [N] wird in eine Dichtkraft pro Längeneinheit [N/mm] umgerechnet und mit der Länge der verbauten BZ-Dichtung multipliziert. Geringfügige Ungenauigkeiten können durch die vorhandenen Radien entstehen, da jeweils der mittlere Radius in die Berechnung der Länge eingeht. Die Anzahl der gestapelten Dichtungen im realen Versuch ist für den Vergleich irrelevant, da es sich um einen Reihenschaltung von Federelementen handelt und die gleiche prozentuale Stauchung angefahren wird.

Abb. 5.5 vergleicht die Kraft-Verformungskurven aus den FEM-Simulationen (Kilian-Modell und Freudenberg-Modell) mit realen Verformungsmessungen von Dichtungen aus Material A im Anlieferungszustand. Bis ca. 33% Stauchung zeigen das Freudenberg-Modell eine gute und das Kilian-Modell eine nochmals bessere

Übereinstimmung. Oberhalb von 33% Stauchung rechnen das Freudenberg-Modell zu steif und das Kilian-Modell zu weich.

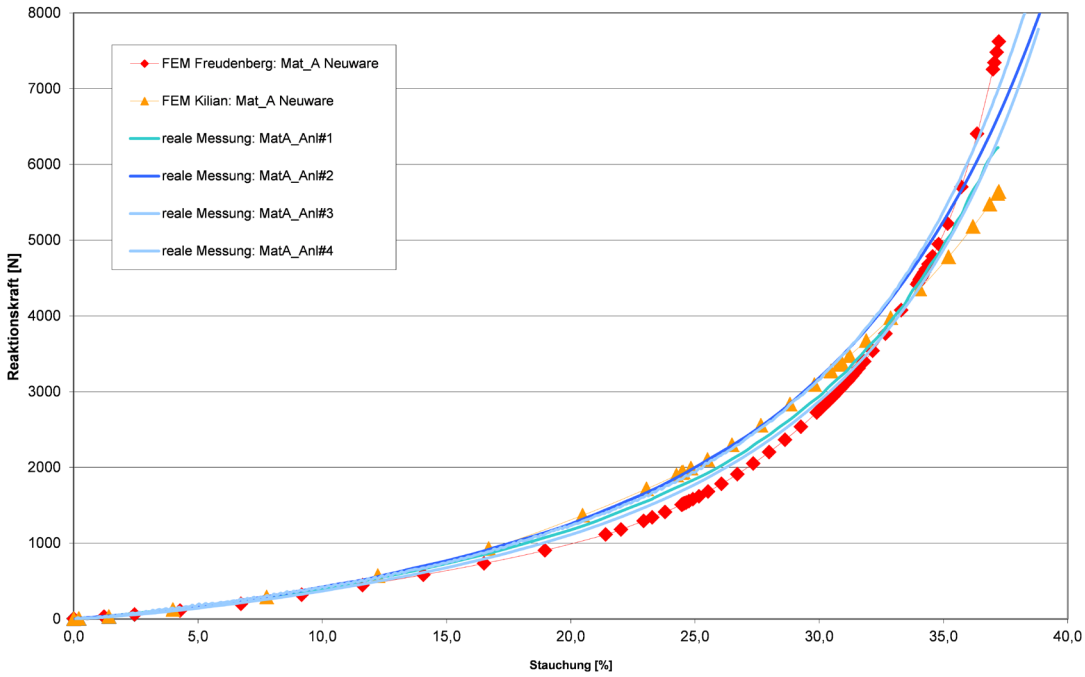

Abb. 5.5: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell und Freudenberg-Modell) und realen Messungen; Material A: Anlieferungszustand, Prüftemperatur: 23 °C

Abb. 5.6 zeigt den Vergleich der Simulation mit dem Kilian-Modell und den realen Messungen an Material B. Dieses Material wurde nicht mit dem Freudenberg-Modell simuliert. Wie bereits bei Material A ist die Übereinstimmung von Simulation und realer Messung bis ca. 33% Stauchung sehr gut. Oberhalb dieser Stauchung rechnet das Kilian-Modell geringfügig zu weich.

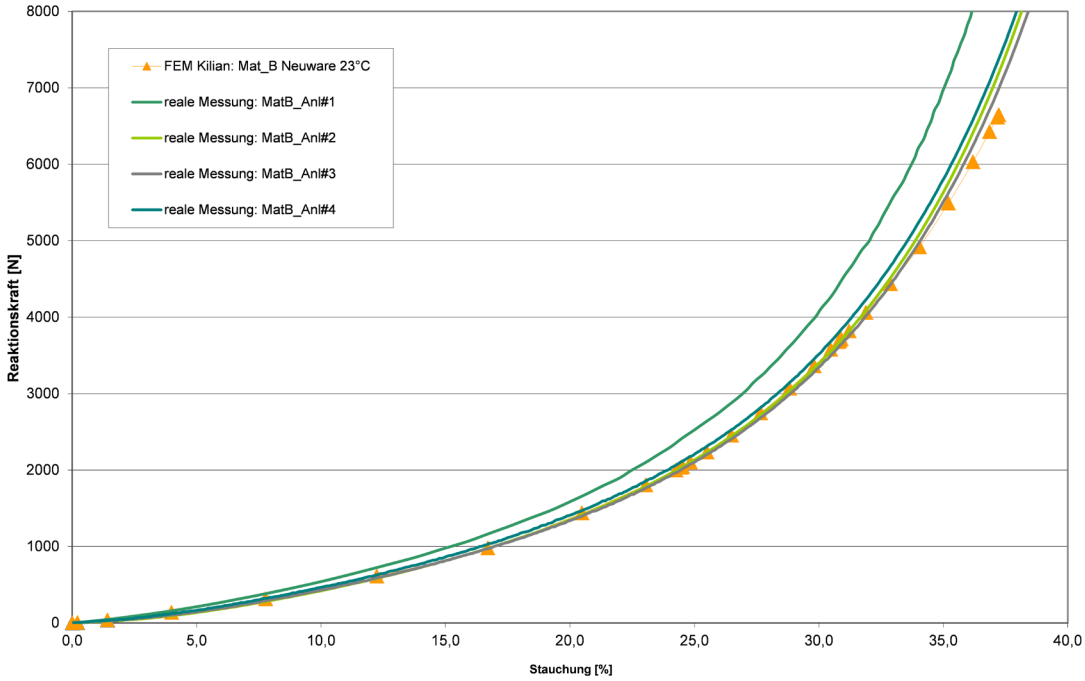

Abb. 5.6: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material B: Anlieferungszustand, Prüftemperatur: 23 °C

Für den Abgleich des Temperatureinflusses auf die FEM-Simulation wurden die BZ-Dichtungen mit Material A zusätzlich zu den 23 °C-Messungen auch bei -25 °C und +90 °C verformt. Abb. 5.7 zeigt nochmals die relativ gute Übereinstimmung des Freudenberg-Modells mit den Messungen bei 23 °C. Die Simulation sagt für die -25 °C-Messung ein weicheres und für die +90 °C-Messung ein steiferes Verhalten voraus. Im realen Versuch jedoch verhält sich Material A bei -25 °C schon bei geringen Stauchungen deutlich steifer, was auch die DMA-Untersuchung in Unterkapitel 3.1.1 bestätigt. Und bei +90 °C zeigt sich das Material oberhalb von 25% Stauchung weicher als bei der Prüftemperatur +23 °C. In Abb. 4.6 wurde bereits gezeigt, dass das FEM-Modell (Kilian) unter Berücksichtigung einer Wärmeausdehnung ebenso wie das Freudenberg-Modell eine erhöhte Reaktionskraft bei +90 °C voraussagt – zugunsten der Übersicht wurde der vom Kilian-Modell errechnete Verlauf nicht in Abb. 5.7 dargestellt. Beide Modelle sind demnach nicht in der Lage das Hoch- und Tieftemperaturverhalten von Material A korrekt abzubilden.

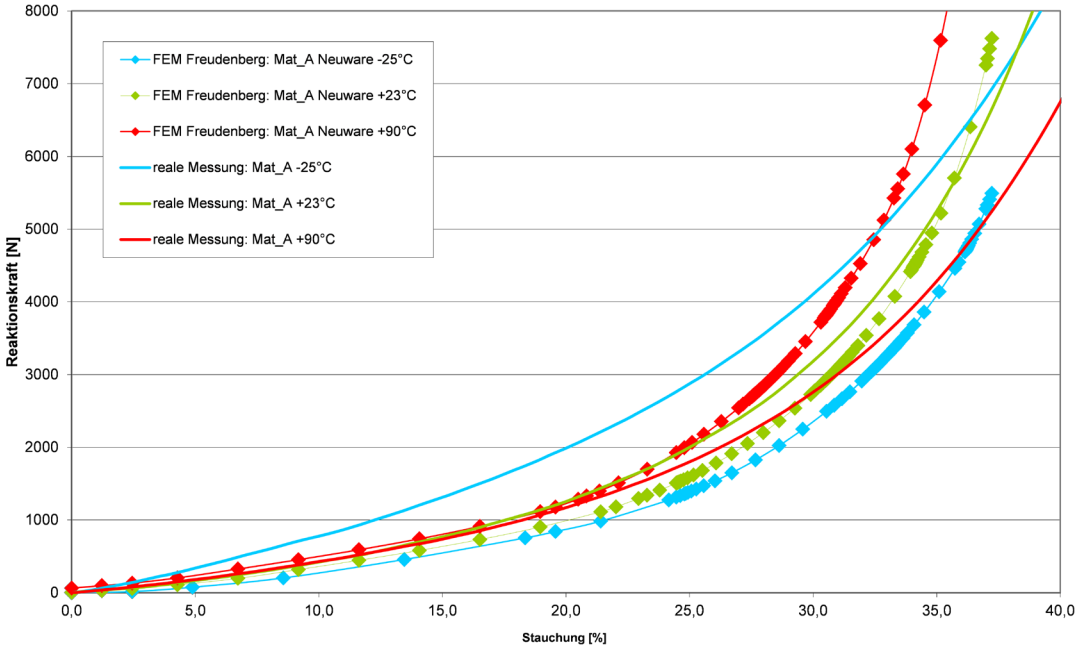

Abb. 5.7: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Freudenberg-Modell) und realen Messungen; Material A: Anlieferungszustand, Prüftemperatur: -25 °C, +23 °C und +90 °C

Abb. 5.8 stellt die simulierten Alterungszustände für Material A dar. Zur Kalibrierung des Materialmodells wurden die Standard-Zug-/Druck-Prüfungen an gealterten Normproben (vgl. Abschnitt 2.1.5) eingesetzt. Die BZ-Komponenten der dargestellen realen Messungen (MatA_O2#1 und MatA_Gly#1) wurden vor der mechanischen Verformungsmessung lastfrei im Prüfstand zur Dichtungsalterung (vgl. Unterkapitel 3.3) über 1000 h bei 95 °C eingelagert. Die Prüflinge „MatA_Gly#1“ waren dabei nur mit Glysantin in Kontakt, während die Prüflinge „MatA_O2#1“ von befeuchteter Luft umströmt und im 100 h-Rhythmus mit saurer Lösung getränkt wurden. „MatA_O2#1“ stellt somit eine Überlagerung von Warmluftlagerung, DI-Wasser-Lagerung und Lagerung in saurer Lösung dar und muss mit den entsprechenden Simulationskurven verglichen werden. Die real gemessenen Kurven zeigen nennenswert geringere Reaktionskräfte gegenüber den Simulationen an. Vor dem Hintergrund, dass für den Anlieferungzustand in Abb. 5.6 eine so gute

Übereinstimmung existiert, deutet Abb. 5.8 auf eine veränderte Materialalterung der BZ-Dichtung gegenüber den Normproben hin.

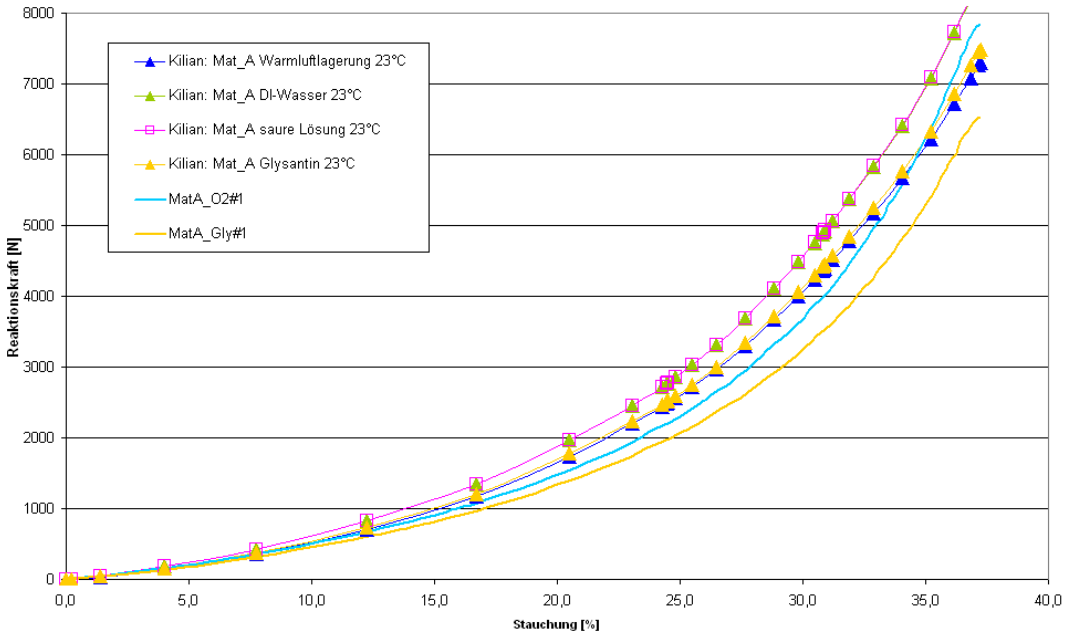

Abb. 5.8: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material A: Alterungszustände

Der analoge Zusammenhang wird für Material B in Abb. 5.9 dargestellt. Auch für Material B zeigte die Simulation und die reale Messung im Anlieferungszustand eine sehr gute Übereinstimmung. Die simulierten Alterungszustände, welche auf Normproben basieren, zeigen jedoch auch hier eine nennenswerte Abweichung zu den Kraft-Verformungskurven der gealterten BZ-Komponenten. Dies lässt sich erneut mit einem veränderten Alterungsverhalten der filigranen BZ-Dichtung gegenüber den Normproben erklären.

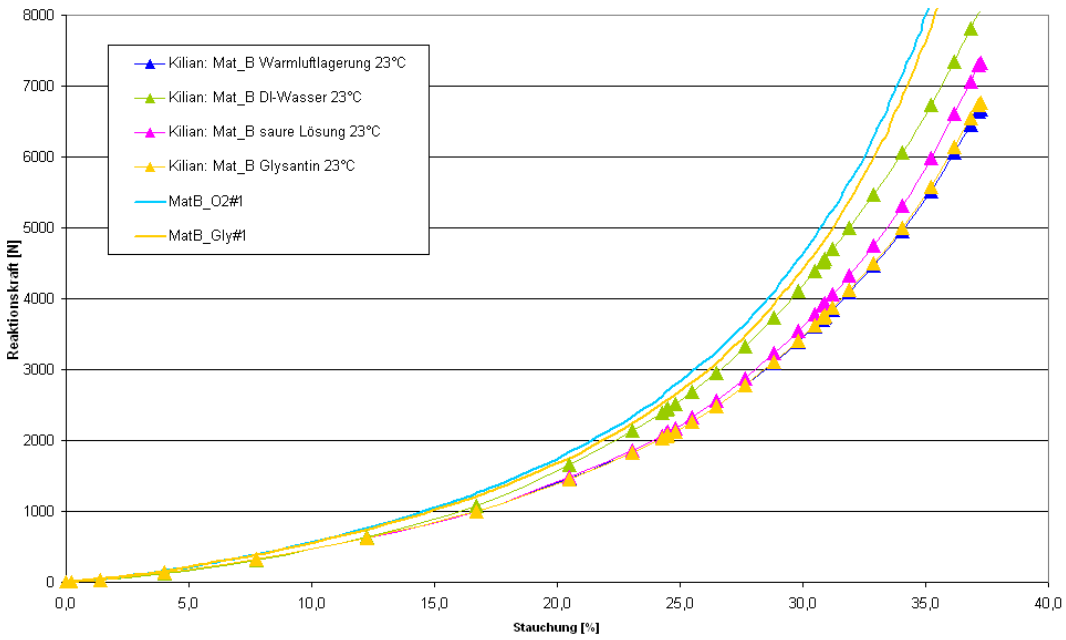

Abb. 5.9: BZ-Dichtung: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material B: Alterungszustände

5.5.2 Kreisprobe

Um den Einfluss der Bauteil- bzw. der Probengeometrie zu überprüfen, wurde mit dem Kilian-Modell zusätzlich zu den oben beschriebenen BZ-Dichtungen ein kreisförmiger Probekörper simuliert (vgl. 4.2.2).

Abb. 5.10 zeigt die FEM-Simulation mit dem Kilian-Modell für Material A im Vergleich mit drei realen Messungen jeweils im Anlieferungszustand (Neuware). Die Simulation bildet die Kurvenform der realen Messungen über den gesamten dargestellten Verformungsbereich sehr gut ab, berechnet jedoch im Bereich von 25 bis 35% Stauchung um ca. 0,07 MPa geringere Drücke.

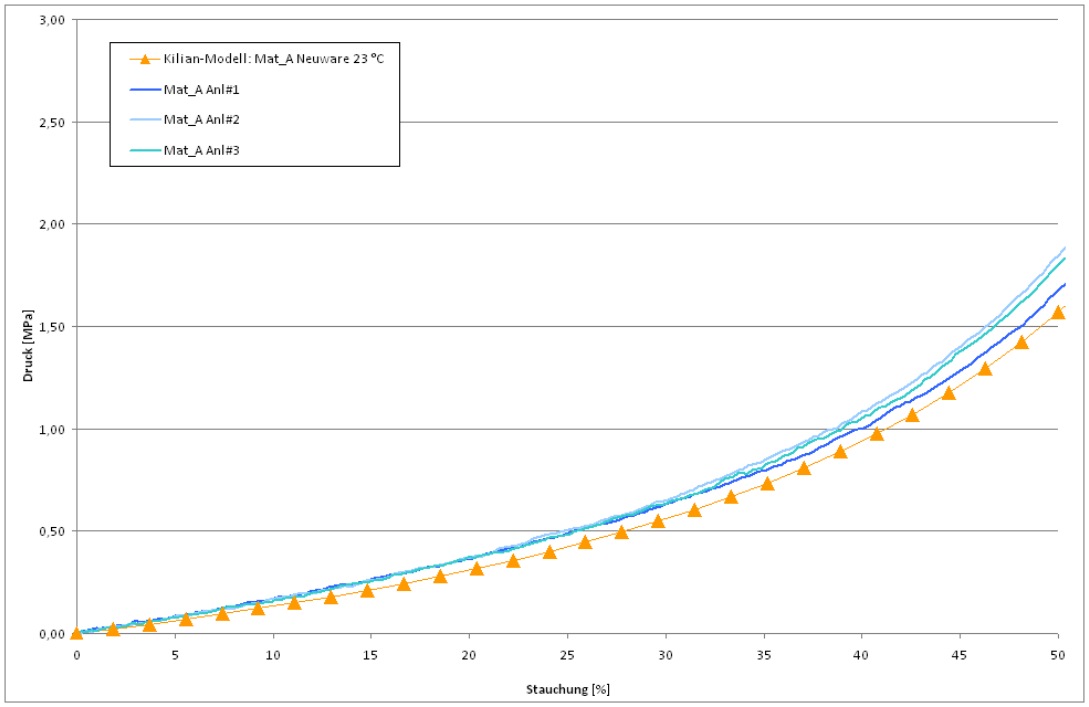

Abb. 5.10: Kreisprobe: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material A: Anlieferungszustand

Für Material B ist der Vergleich von FEM-Simulation und realen Messungen im Anlieferungszustand in Abb. 5.11 dargestellt. In diesem Fall stimmen sowohl die Kurvenform als auch die absoluten Werte im dargestellten Verformungsbereich sehr gut überein. Oberhalb von 40% Stauchung beginnt das Modell, ein zunehmend steiferes Verhalten zu berechnen, was jedoch erst ab ca. 65% Stauchung zu größeren Abweichungen von der Realität führen würde.

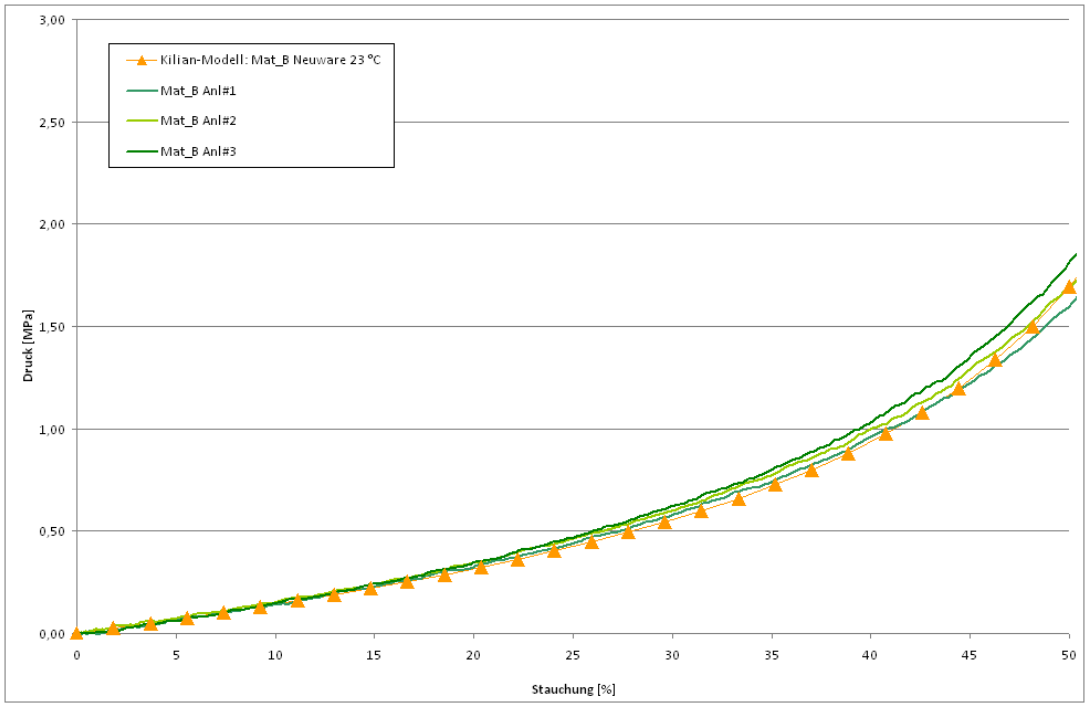

Abb. 5.11: Kreisprobe: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material B: Anlieferungszustand

Die Alterungszustände Warmluft, DI-Wasser, saure Lösung sowie Glysantin (jeweils für 1000 h bei 95 °C eingelagert) liegen für Material A sowohl in der FEM-Simulation als auch in den realen Messungen (zur Übersichtlichkeit je nur eine repräsentative Messung dargestellt) sehr dicht beieinander (vgl. Abb. 5.12). Die Simulation zeigt somit eine sehr gute Übereinstimmung was sowohl die Kurvenform als auch die Absolutwerte betrifft.

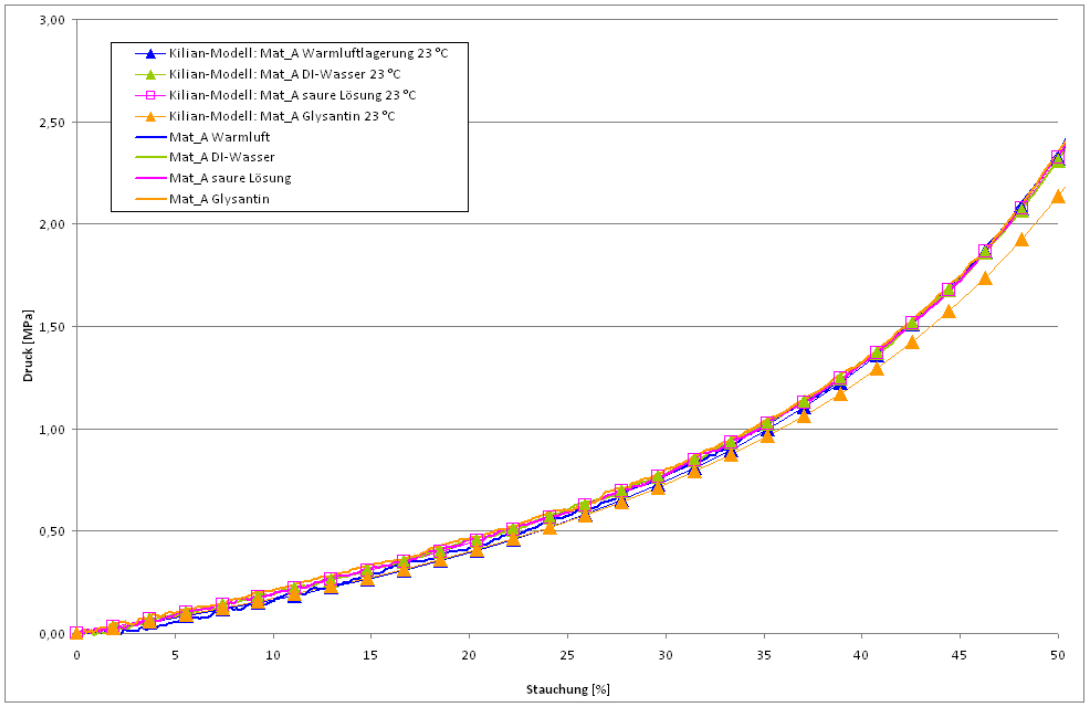

Abb. 5.12: Kreisprobe: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material A: Alterungszustände

Im Fall von Material B (vgl. Abb. 5.13) liegen die Alterungszustände der realen Messungen (zur Übersichtlichkeit je nur eine repräsentative Messung dargestellt) relativ weit auseinander. Die Zustände Warmluft und DI-Wasser zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation wobei die Alterungen in saurer Lösung und Glysantin z.B. bei 30% Stauchung Abweichung von ca. 0,1 MPa bzw 0,2 MPa aufweisen.

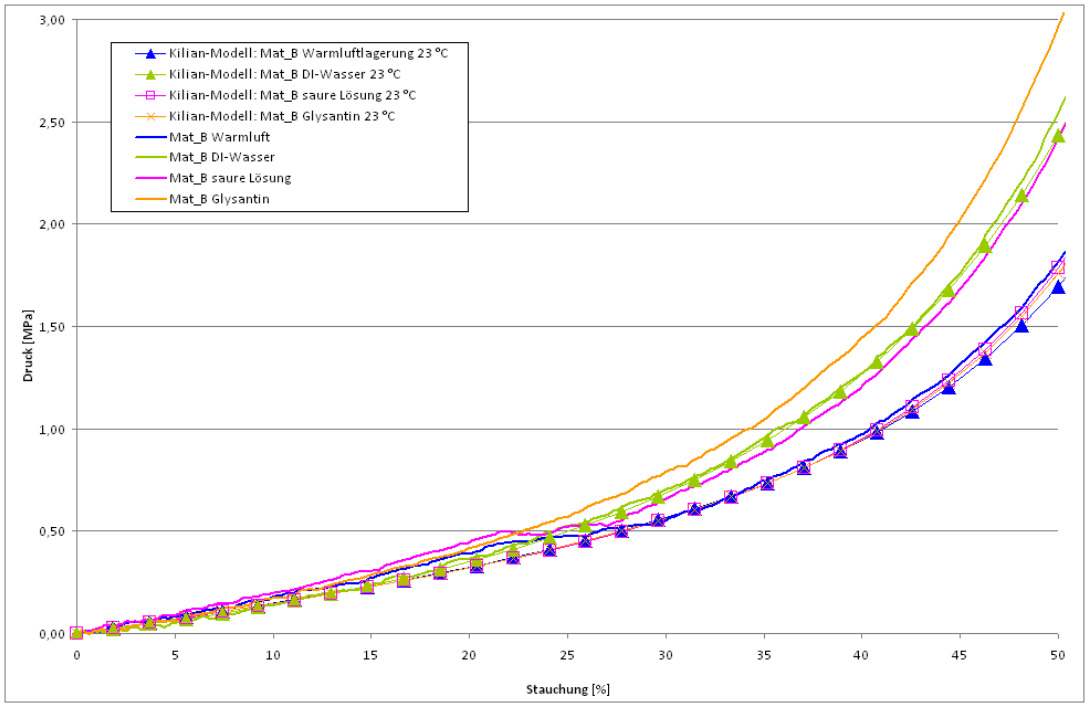

Abb. 5.13: Kreisprobe: Vergleich der Kraft-Verformungs-Kurven aus FEM-Simulation (Kilian-Modell) und realen Messungen; Material B: Alterungszustände

5.5.3 Fazit

Die BZ-Dichtung im Neuzustand und bei Raumtemperatur lässt sich mit dem Freudenberg-Modell sowie dem Kilian-Modell bis ca. 33% Stauchung gut simulieren, wobei das Kilian-Modell hierbei bzgl. der Genauigkeit minimal überlegen ist. Über 33% Stauchung wird die BZ-Dichtung von dem Freudenberg-Modell zunehmend steifer und von dem Kilian-Modell zunehmend weicher berechnet. Beide Modelle können jedoch das Hoch- und Tieftemperaturverhalten nicht korrekt abbilden.

Um den Einfluss der Proben- bzw. Bauteilgeometrie auf die Simulationsqualität zu untersuchen, wurde das Kilian-Modell herangezogen. Der Vergleich mit den Kreisproben beweist, dass das Kilian-Modell bei einer einfacheren Geometrie über einen größeren Stauchungsbereich (bis mindestens 50% Stauchung) eine gute Übereinstimmung von Simulation und realen Messungen liefert.

Der Vergleich der Alterungszustände (mit dem Kilian-Modell) erfolgte für die BZ-Dichtung mit Bauteilen, die für 1000 h in Kühlmittel bzw. in befeuchteter Luft (inkl. regelmäßiger Benetzung durch saure Lösung) eingelagert waren sowie mit Simulationsrechnungen, deren Materialmodelle über gealterte Normproben kalibriert wurden. Es stellen sich für Material A und Material B nennenswerte Abweichungen zwischen Simulation und realer Messung ein, was unter Berücksichtigung der guten Übereinstimmung im Neuzustand auf eine unterschiedliche Alterung der BZ-Dichtungen zu den Kreisproben hindeutet.

Bei der Alterung der Kreisproben ist im Fall von Material A zum einen der geringe Unterschied der Alterungszustände zueinander sowie die gute Übereinstimmung von Simulation und realer Messung zu erkennen. Material B zeigt hingegen größere quantitative Unterschiede zwischen den Zuständen und die Übereinstimmung zwischen FEM und Realität ist nur in zwei von vier Fällen erfüllt.

Die Alterungszustände lassen sich demnach für die BZ-Dichtungen nicht zufriedenstellend mit dem Kilian-Modell simulieren während dies bei den Kreisproben für die meisten Zustände möglich ist.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Die Eigenschaft ‚Alterungsbeständigkeit' der BZ-Dichtungen ist essentiell für die Funktion und Zuverlässigkeit der BZ. In der Vergangenheit wurden BZ-Dichtungsmaterialien auf Basis standardisierter Materialprüfungen ausgewählt. Die tatsächliche Tauglichkeit des gewählten Materials und Dichtungsdesigns wurde erst in lang andauernden Stacktests validiert. Daher werden die bisherigen Prüfverfahren zur Untersuchung der Alterungsbeständigkeit teilweise als ungenügend empfunden. Diese Arbeit stellt verschiedene Verfahren gegenüber und empfiehlt einige davon zur Werkstoffauswahl und Dichtungsauslegung. Die Verfahren werden dabei an zwei typischen Dichtungsmaterialien, einem EPDM und einem Silikon, vorgestellt, wobei aus den Messergebnissen heraus eine Empfehlung für das Silikon ausgesprochen wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Prüfstand zur Dichtungsalterung entwickelt, um die prüftechnische Lücke zwischen standardisierten Materialprüfungen und BZ-Stack-Tests zu schließen. Weiterhin wurde mittels FEM-Simulation der Einfluss der Geometrie (2 mm dicke Normprobe gegenüber der filigranen BZ-Dichtung) auf das Alterungsverhalten und die Simulationsqualität untersucht.

Die zur Werkstoffauswahl eingesetzten Prüfungen erfolgen zumeist an standardisierten Proben, welche aus 2 mm dicken Prüfplatten gestanzt werden. Der Unterschied zweier Materialchargen in den dargestellten Materialprüfungen mit Material A und Material B (vgl. Abb. 3.1, Abb. 3.2, Abb. 3.3, Abb. 3.12, Abb. 5.1 und Abb. 5.2) macht deutlich, dass Abweichungen im Produktionsprozess die Materialkennwerte beeinflussen. Die Prozessparameter und damit der Vernetzungsprozess zur Herstellung von BZ-Dichtungen sind mit jenen zur Herstellung der Prüfplatten nicht identisch, weil die BZ-Dichtungen ca. eine um den Faktor vier geringere Dicke aufweisen. Untersuchungen zur Alterungsbeständigkeit

an den realen BZ-Dichtungen mit ihren filigranen Strukturen sind daher notwendig und werden mit speziellen Prüfvorrichtungen durchgeführt.

Um den Einfluss der in der BZ herrschenden Medien auf die Eigenschaften des Materials und der Dichtung zu untersuchen, kamen bei den 1000stündigen Einlagerungen der Normproben und der Dichtungsbauteile bei erhöhter Temperatur folgende Medien zum Einsatz: feuchte Luft, feuchter Wasserstoff, DI-Wasser, saure Lösung sowie Kühlmittel. Der ebenfalls eingesetzte Klimazyklus „USCAR-III“ erwies sich als wenig einflussreich gegenüber den Einlagerungen bei konstant hoher Temperatur und kann daher bei zukünftigen Untersuchungen ausgeschlossen werden. Mit Ausnahme der DVR-Prüfung (25% Stauchung) und des Prüfstands zur Dichtungsalterung (realistische Stauchung) wurden die Prüflinge lastfrei in jeweils einem Medium eingelagert, so dass das Material von dem Medium allseitig angegriffen werden konnte. Nur der Prüfstand zur Dichtungsalterung bildet die Alterungsbedingungen realistisch ab, indem die neuwertigen Dichtungen gestaucht werden und anschließend verschiedene Dichtungsbereiche mit verschiedenen Medien bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Innendruck in Kontakt kommen.

Bei der Untersuchung der Alterungsbeständigkeit geht es um die Frage, inwiefern von Temperatur und Medien verursachte chemische Änderungen im Polymer (Nachvernetzungen sowie Brüche von Molekülverbindungen und Molekülketten) die Eigenschaften des Materials und des Bauteils beeinflussen. Die Alterungszustände wurden, wie oben beschrieben, zum einen durch lastfreie Einlagerungen in jeweils einem Medium und zum anderen durch die realitätsnahe Alterung im Prüfstand nachgestellt. Die Steifigkeitsänderungen der lastfrei gealterten Proben in Zug- und Druckversuchen oder der Härtemessung lassen Tendenzen zum Kettenauf- und –abbau erkennen. Mittels NMR lassen sich auch die durch die Alterung veränderten Kettenbeweglichkeiten und damit die veränderte Netzstruktur ermitteln. Bei der Relaxationsmessung von lastfrei eingelagerten

Materialproben und Dichtungen wird lediglich der physikalische (oder viskoelastische) Teil der Relaxation, also das Abgleiten und Neuorientieren der Polymerketten, betrachtet, weshalb Messzeiten unter 100 h als ausreichend erscheinen. Ein Anstieg der Vernetzungsdichte geht üblicherweise mit einer verringerten Relaxationsrate einher (und umgekehrt), da die Neuorientierung der Ketten von zusätzlichen Vernetzungen behindert wird. Die physikalische Relaxation wird aber auch von anderen Effekten, wie Brüchen im Füllstoffsystem, beeinflusst, weshalb bei den hier eingesetzten Materialien eine gesteigerte Steifigkeit nicht zwingend in Kombination mit einer verringerten Relaxationsrate auftrat. Um den chemischen Teil der Relaxation oder des Verformungsrests zu untersuchen, muss die Probe oder das Bauteil im physikalischen Gleichgewicht sein. Da dies bei dem Standard-DVR nicht der Fall ist, wird eine Modifikation des DVR vorgeschlagen, welche für BZ-Dichtungen optimiert ist. Im Prüfstand zur Dichtungsalterung werden die gestauchten Bauteile durch die erhöhte Temperatur beschleunigt in ein physikalisches Gleichgewicht versetzt, so dass jegliche Spannungsreduzierung nach den ersten 100 h auf chemische Veränderungen im Polymer zurückzuführen sind. Die Datenerfassung erfolgt dabei mit integrierten Kraftsensoren, so dass keine zyklische Entlastung der Proben erforderlich ist. Ein großer Unterschied des Prüfstands zu den lastfreien Einlagerungen mit anschließender mechanischer Prüfung besteht darin, dass die chemische Alterung und die Messwerterfassung gleichzeitig ablaufen.

Die FEM-Simulation als Werkzeug zur Dichtungsauslegung wurde mit der Fragestellung untersucht, ob sich das mechanische Verhalten von simplen Normproben und den komplexen BZ-Dichtungen gleich gut berechnen lässt. Beide Prüflinge wurden im Neuzustand und in verschiedenen Alterungszuständen mit dem Kilian-Modell simuliert, wobei im Falle der BZ-Dichtung zusätzlich ein Vergleich mit dem Freudenberg-Modell stattfand. Das Materialmodell wurde mit

Daten aus den Materialprüfungen, wie den Zug- und Druckversuchen, kalibriert. Der Vergleich mit realen Messungen im Neuzustand zeigt, dass das Modell die Stauchung der einfachen Kreisproben über einen größeren Verformungsbereich korrekt abbildet als es bei dem BZ-Dichtungsprofil der Fall ist. Die FEM-Simulation erbrachte auch den Nachweis, dass die 2 mm dicken Normproben bei der Einlagerung in einem Medium anders altern als die filigraneren BZ-Dichtungen. Denn das mit Normproben kalibrierte Modell zeigte bei der Verformungssimulation der Alterungszustände der BZ-Dichtung deutliche Unterschiede zu den realen Messungen, während der Vergleich Simulation gegen reale Messung für die Kreisproben bei den meisten Alterungszuständen eine gute Übereinstimmung lieferte.

6.1 Modifizierte DVR-Prüfung

Wie in Unterkapitel 5.1 gezeigt, haben die Alterungsmedien unterschiedliche Einflüsse auf die DVR-Werte der beiden Materialien. Eine erhöhte Einlagerungstemperatur begünstigt jedoch in beiden Fällen die Bildung von Vernetzungen, welche die Erholung der Probe nach der Entlastung behindern.

Während die standardisierte DVR-Messung bei 25% Stauchung durchgeführt wird und der DVR-Wert eine starke Abhängigkeit von der prozentualen Stauchung aufweist (vgl. Abschnitt 2.1.5), können die Erkenntnisse nicht direkt auf BZ-Dichtungen übertragen werden, welche üblicherweise im Bereich von 30 bis 45% verformt werden. Weiterhin ist die physikalische Erholung nach der vorgeschriebenen Zeitspanne (30 min laut DIN ISO 815-1), noch nicht abgeschlossen. Da die Erholungsrate materialabhängig ist, müssten die Proben in den Zustand des physikalischen Gleichgewichts versetzt werden, um bei zwei verschiedenen Materialien den chemischen Einfluss der Alterungsmedien vergleichen zu können.

Ein modifiziertes DVR-Messverfahren für BZ-Dichtungen wäre sinnvoll und sollte folgende Schlüsselmerkmale enthalten:

- Probenform: Die Probekörper sollten ein charakteristisches Segment der BZ-Dichtung repräsentieren.
- Stauchung: Die Probekörper sollten in der Stauchung der Verbausituation (nominale Verpressung) sowie in den minimalen und maximalen Stauchungen, welche durch die geometrischen Bauteiltoleranzen auftreten können, eingelagert werden.
- Physikalische Erholung: Die Proben sollten nach Entlastung für mind. einen Tag bei erhöhter Temperatur (z.B. 80 °C) entspannen (bis zur vollständigen physikalischen Erholung), damit nur noch chemische Effekte für einen Verformungsrest verantwortlich gemacht werden können.

6.2 Ausblick

Wie in Abschnitt 2.2.4 verdeutlicht, bietet die Dichtungsauslegung für Brennstoffzellen noch Optimierungspotential, da hierbei mit dem Standard-DVR eine effektive Dichtungshöhe berechnet wird, welche dann wiederum die zu erwartende Dichtungskraft ergibt. Da die Ergebnisse des Standard-DVRs nicht auf die abweichende Stauchung und die abweichende Geometrie einer Profildichtung übertragbar ist, sollte die effektive Dichtungshöhe mit der oben beschriebenen modifizierten DVR-Prüfung in den BZ-typischen Medien ermittelt werden. Anschließende Kraft-Verformungsmessungen dieser im physikalischen Gleichgewicht befindlichen Proben geben dann Aufschluss über die zu erwartenden Dichtungskräfte nach einer z.B. 1000stündigen Alterung.

Die abweichenden Vernetzungsprozesse der BZ-Dichtungen und der Prüfplatten, die gezeigten Chargenunterschiede bei den Materialprüfungen sowie der Einfluss der

Probenvorbereitung und –einlagerung (vgl. Abschnitt 2.3.2) machen deutlich, dass der Werkstoffauswahlprozess nicht ausschließlich auf Basis von Materialprüfungen mit Normproben erfolgen sollte. Die Überprüfung der physikalischen Relaxationsrate an den echten Bauteilen stellt eine gute Ergänzung dazu dar. Jedoch müssen diese Versuche in einer vollklimatisierten Umgebung stattfinden und möglichst parallelisiert werden, um Messzeit zu sparen.

Da das in dieser Arbeit eingesetzte FEM-Modell (Kilian-Modell) die Hoch- und Tieftemperatur-Verformung nicht korrekt abbilden konnte, bietet sich hier noch Optimierungspotential am Modell oder an der Modellkalibrierung. Weiterhin könnte die Simulation eines Gesamtbauteils angestrebt werden, welches zum einen sämtliche Radien korrekt abbildet und zum anderen in den verschiedenen Dichtungsbereichen mit den verschiedenen Alterungszuständen kalibriert wird.

In weiterführenden Arbeiten könnte die zeitabhängige Änderung der Materialeigenschaften im Laufe der Alterung mittels viskoelastischer Modelle untersucht werden. Während das Kilian-Modell sowie die anderen in Abschnitt 4.1.1 erwähnten Materialmodelle ideal-elastisches Verhalten voraussetzen (d.h. dass die Verläufe von Belastung und Entlastung identisch sind), bieten viskoelastische (bzw. viskoplastische) Modelle die Möglichkeit, mit Hilfe der Deformationsgeschichte Effekte wie Kriechen, Relaxation und den Mullins Effekt abzubilden. Hierfür sei auf die Ausarbeitungen von Pirscher [36], Kilian [92], Achenbach [37, 94-96] und der Firma Freudenberg [93] hingewiesen.

A Betriebsstrategie Prüfstand zur Dichtungsalterung

Der Prüfstand mit all seinen Komponenten wird im automatischen Betrieb komplett über Visual Basic basierte Skripte gesteuert. In dem Hauptskript kann der Benutzer diverse Parameter des Prüflaufs ändern, wie z.B. Alterungstemperaturen, Drücke, Messzeiten, Anzahl der angeschlossenen VMM-Gestelle etc. Das Hauptskript ruft im Betrieb verschiedene Module oder Unterprogramme auf und übergibt die Parameter an die Module. So wird der notwendige Programmieraufwand bei Änderungen am Prüflauf reduziert. Abb. A- 1 stellt den Ablauf den Hauptskripts bzw. die Ausführungsreihenfolge der Module schematisch dar.

Ausgangszustand

Am Anfang jedes Prüflaufs (vgl. Abb. A- 1) wird der Prüfstand in einen Ausgangszustand versetzt, um sicherzustellen, dass vorherige manuelle Eingaben oder vorherige Prüfungen keine negativen Auswirkungen auf die Skriptmodule haben. Dazu werden die Gasversorgungen, die Klimakammer, sämtliche Pumpen sowie Heiz-, Befeuchtungs- und Druckregelkreise abgeschaltet. Außerdem werden nahezu alle Ventile geschlossen, mit der Ausnahme, dass die Ventile zur Abluft geöffnet werden, um einen eventuellen Vordruck abzulassen.

Eingangsventil-Check

Da im Betrieb des Prüfstands mehrfach undichte Magnetventile aufgefallen sind und diese Undichtigkeiten Leckagemessungen verfälschten, wurde softwareseitig eine automatische Überprüfung der Eingangsventile implementiert.

Für die Messung werden 12 Drucksensoren genutzt, welche die Drücke in den vier VMM-Gestellen messen, während die Eingangs- und Ausgangsventile geschlossen sind. Dabei werden zuerst die 12 Drücke im Ausgangszustand gespeichert.

Anschließend wird im Vorlauf der Stickstoffversorgung ein Druck von mindestens 3 bar auf die geschlossenen Eingangsventile aufgebracht. Nach einer gewissen Messzeit werden die 12 Drücke erneut gespeichert und mit den Anfangswerten verglichen. Wenn die Ventile dicht und voll funktionsfähig sind, ist der resultierende Druckanstieg nahe 0 bar/min. Wird durch Undichtigkeiten eine frei wählbare Grenze von z.B. 0,1 bar/min überschritten, informiert das Programm den Benutzer darüber, welches Ventile undicht ist und gereinigt oder repariert werden müsste.

Dieses Modul wird beim Start des Hauptskripts und vor jeder Leckagemessung aufgerufen (vgl. Abb. A- 1). Die Verrohrung und der Prüfraum müssen dafür Raumtemperatur aufweisen.

Leckagemessung an den Einlagerungsbehältern

Die Einlagerungsbehälter werden mit einem Stahlcon-Deckelsystem abgedichtet (vgl. Abb. B- 5), welches sehr stark verspannt werden muss, um sicher abzudichten. Eine Undichtigkeit und damit eine Ansammlung von Wasserstoff in der Klimakammer muss verhindert werden. Zur Leckagemessung an den Einlagerungsbehältern wird mit der Stickstoffversorgung ein Druck von 3 bar(a) aufgebaut. Anschließend wird über eine gewisse Messzeit der Druckabfall gemessen. Anders als an den VMM-Gestellen sind in den Einlagerungsbehältern keine separaten Drucksensoren installiert. Es werden daher die Drucksensoren genutzt, welche zu den Druckregelkreisen der MFCs gehören. Wird bei der Druckabfallmessung der eingestellte Grenzwert überschritten, gibt das Programm einen Fehler aus und bricht das Skript ab. Das Deckelsystem muss dann erneut mit einer neuen Einlegedichtung verspannt werden.

Nullkalibrierung

Zur Interpretation der Messdaten aus den Leckageprüfungen muss zuerst die Grundleckage des Systems bestimmt werden (vgl. Abb. A- 1). Das bedeutet, dass die Leckage der Prüfstandskomponenten zwischen der Gasversorgung und den Prüfgestellen gemessen wird. Dazu werden alle Eingangsventile zu den VMM-Gestellen und Einlagerungsbehältern geschlossen.

Die Messverfahren „Volumenstrom“ und „Druckabfall“ werden hier kombiniert eingesetzt. Zuerst wird mit den MFCs der Prüfdruck in allen drei Einlagerungsbehältern aufgebaut. Wenn der Druck erreicht ist und die MFCs sich auf einen Stellwert eingeregelt haben, stehen die Messwerte für die Volumenstrommethode fest. Anschließend wird die Stickstoffversorgung über die MFCs abgeschaltet und über eine gewisse Messzeit wird der Druckabfall ab dem Prüfdruck gemessen.

Leckagemessung Neuzustand

Bei der Leckageprüfung an den Brennstoffzellenkomponenten wird zwischen der externen und internen Leckage unterschieden. Mit der externen Leckage ist der Medienverlust zur Außenwelt zu verstehen, während die interne Leckage den Medienübergang von einem Volumen des Bauteils in ein anderes Volumen beschreibt (z.B. vom Kühlmittelkreis in den H2-Kreis).

Bei der Messung „extern“ werden die Bauteilstapel in den VMM-Gestellen nacheinander geprüft, d.h. es ist während der Prüfung immer nur ein Gestell über die Eingangsventile mit der Gasversorgung verbunden. In allen drei Volumen des VMM-Gestells werden die Prüfdrücke gleichzeitig über die MFCs aufgebaut und die Verlust-Volumenströme ermittelt. Nach Abschluss der Volumenstrommessung wird die Gasversorgung über die MFCs abgeschaltet und der Druckabfall gemessen. Um

die Druckabfallmessungen der Gestelle untereinander vergleichen zu können, müssen die Prüfvolumina identisch sein. Da die Anschlussleitungen zu den Gestellen unterschiedlich lang sind und somit unterschiedliche Volumina besitzen, müssen vor der Druckabfallmessung die Eingangsventile der VMM-Gestelle geschlossen werden.

Für die interne Leckagemessung wird jeweils nur ein Volumen des Bauteilstapels auf den Prüfdruck gefüllt. Für dieses Volumen werden der Volumenstrom und der Druckabfall gemessen. Bei einer internen Leckage vergrößert sich der Druck in mindestens einem der anderen beiden Volumen, daher werden diese Drücke auch zur Messung herangezogen. Würde man die internen Leckagen bei vier angeschlossenen VMM-Gestellen strikt nacheinander durchführen, ergebe dies mit den jeweils drei zu prüfenden Volumen (H2, Kühlmittel und O2) insgesamt zwölf zeitaufwendige Prüfungen. Um den Zeitaufwand zu verkürzen, misst das Skript mit den drei vorhandenen Stickstoffversorgungen drei VMM-Gestelle parallel (vgl. Tab. A- 1).

	1. Messung	**2. Messung**	**3. Messung**	**4. Messung**
H2 - Kreis	VMM01	VMM02	VMM03	VMM04
Kühlmittel - Kreis	VMM02	VMM03	VMM04	VMM01
O2 - Kreis	VMM03	VMM04	VMM01	VMM02

Tab. A- 1: Verkürzung der Prüfzeit für die interne Leckagemessung durch parallele Messung von drei VMM-Gestellen

Medienalterung

Die Medienalterung ist ein sich wiederholendes Modul, welches durch die Module „Spülen mit saurer Lösung“ sowie „Leckagemessung“ abgewechselt (vgl. Abb. A- 1) und so lange durchlaufen wird, bis die gewünschte Prüfzeit (z.B. 3000 h) erreicht ist. Wobei ein Zyklus deutlich kürzer ist (z.B.: 100 h).

Während der Medienalterung strömen die Gase durch die beheizten Bubbler, nehmen Feuchtigkeit auf und werden dann in den anschließenden Heizschläuchen auf die gewünschte Temperatur und relative Feuchte geregelt. In der Klimakammer, welche auf die Prüftemperatur geregelt wird, verteilen sich die Gasströme parallel auf die angeschlossenen VMM-Gestelle und Einlagerungsbehälter. Um ein Auskondensieren der befeuchteten Gase zu verhindern, wird die Gasregeltemperatur per Skript auf 5 °C weniger als die gewünschte Klimakammertemperatur geregelt (Bsp.: Gas strömt von der Medienversorgungseinheit mit 90 °C und 95% RH in den 95 °C warmen Prüfraum). Die im Rücklauf befindlichen Membranpumpen fördern die Gase wieder zu den Bubblern und erzeugen im Vorlauf einen Druck, welcher den Gasversorgungsdruck geringfügig erhöht. Um den Gasdruck für die Prüflinge über die Druckminderer einzustellen, müssen daher Betriebsbedingungen herrschen (Prüfraum auf gewünschter Temperatur und Membranpumpen eingeschaltet).

Das Kühlmittel wird von einer Kreiselpumpe gefördert, deren Leistung per Skript eingestellt wird. Der Druck im Kühlmittelvorlauf wird maßgeblich von der Pumpenleistung beeinflusst und von einem Druckregelkreis im Vorratsbehälter unterstützt. Um den Kühlmitteldruck in den Prüflingen zu erhöhen, kann man demnach die Pumpenleistung und/oder den Druck im Vorratsbehälter erhöhen.

Nach einer frei wählbaren Zeitspanne (z.B.: 50 h) wird die oben beschriebene Zirkulierung mit befeuchteten Gasen und Kühlmittel („Medienalterung“) unterbrochen. Mit Stickstoff werden die Leitungen der Gaskreise durchspült, um vor allem den verbliebenen Wasserstoff in die Abluft zu entsorgen. Anschließend fördert eine zweite Kreiselpumpe saure Lösung nacheinander durch den H2- und O2-Kreis. Um die Prüflinge bei dieser Prozedur mechanisch nicht zu stark zu belasten, wird die saure Lösung mit möglichst wenig Druck durch die VMM-Gestelle gefördert. Der Kühlmittelkreis und der jeweils zweite Gaskreis sind dabei drucklos (1 bar(a)).

Nach dem Zurückpumpen der sauren Lösung werden die Gasräume nochmals mit Stickstoff durchspült. Anschließend startet erneut die oben beschriebene Zirkulierung der befeuchteten Gase und des Kühlmittels („Medienalterung“).

Nachdem die Medienalterung für die gewählte Zeitspanne durchgeführt wurde (obiges Bsp.: 50 h), wird über eine ausreichend lange Dauer (z.B.: 8 h) die Temperatur im Prüfraum und in der Verrohrung auf Raumtemperatur geregelt. Anschließend wird mit der Stickstoffspülung die Verrohrung gereinigt und mit dem Eingangsventil-Check überprüft, ob Partikel o.ä. die Dichtigkeit der Ventile beeinträchtigt haben. Ist dies nicht der Fall, startet die Leckagemessung an den angeschlossenen VMM-Gestellen analog wie im Abschnitt „Leckagemessung Neuzustand“ beschrieben.

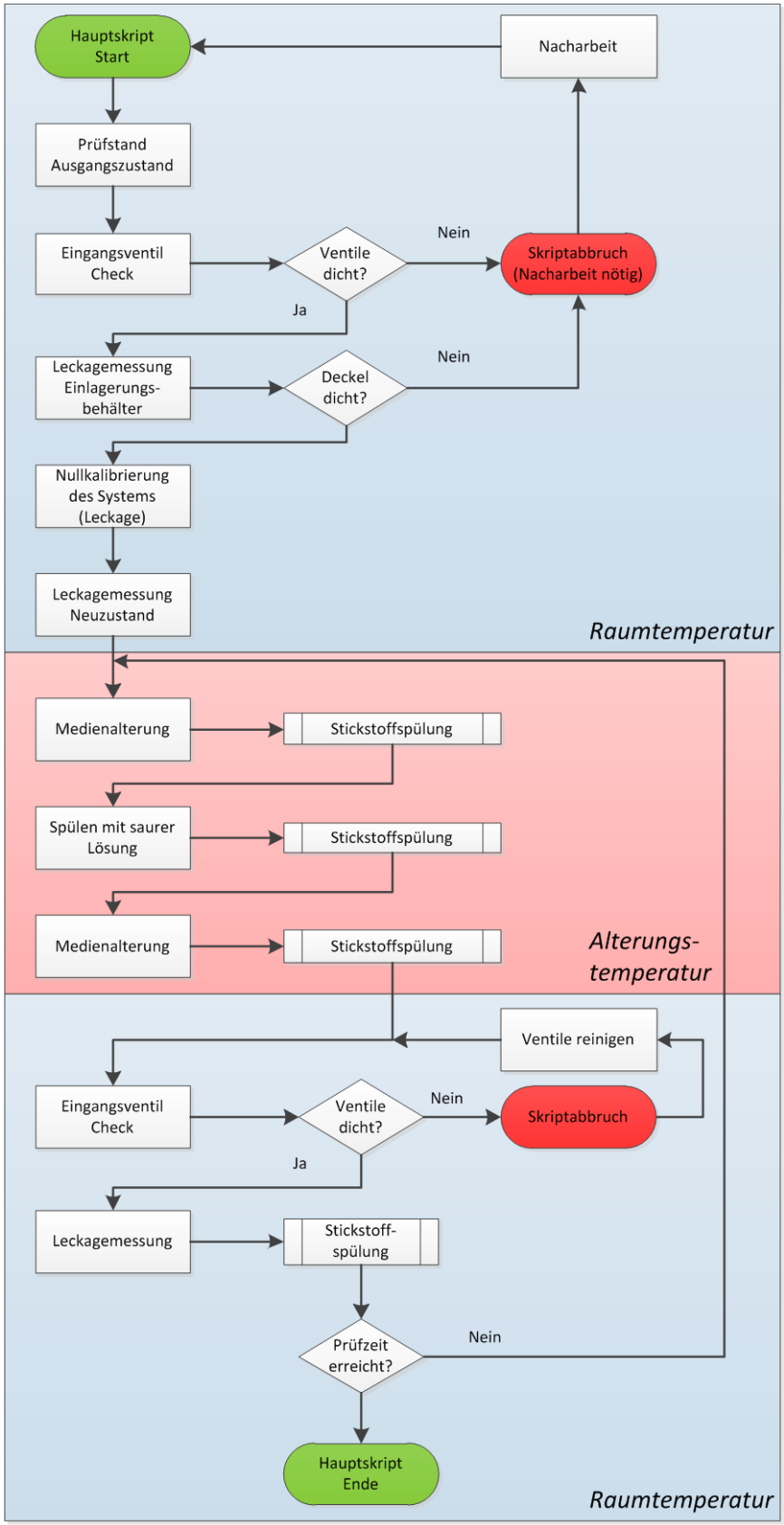

Abb. A- 1: Flussdiagramm zum Prüfablauf

B Technische Umsetzung des Prüfstands

Um das Degradationsverhalten der Brennstoffzellendichtung zu untersuchen, erfüllt der „Prüfstand zur Dichtungsalterung“ folgende wesentliche Funktionen:

- Darstellung der Verbausituation wie im BZ-Stack, d. h. Verpressung der Dichtung auf ein gewünschtes Maß,
- Nachbildung des Temperaturbereichs wie im Lastenheft BZ-Stack vorgeschrieben (-25 °C bis +95 °C),
- Medienangriff auf die Dichtung mit den BZ-typischen Medien (feuchter Wasserstoff, feuchte Luft, Glysantin, saure Lösung),
- Messung der Reaktionskraft der Dichtung während der Alterung sowie
- vollautomatische Leckagemessung in wählbaren Zeitabständen.

B-1 VMM-Gestelle

Im BZ-Stack erfolgt bauartbedingt eine Überlagerung aus Retardation und Relaxation, d. h. mit der Degradation der Dichtung lässt die Reaktionskraft nach und der Abstand der Zellen (Cell Pitch) verringert sich. In diesem Prüfstand jedoch wird die Überlagerung der beiden Effekte vermieden.

Für die Aufnahme der dichtungstragenden Bauteile werden Gestelle genutzt, die das Verpressen, das Medienleiten und das Messen übernehmen. Auf Grund ihrer Funktionen werden sie als VMM-Gestelle bezeichnet. Die Gestelle werden eingesetzt, um die Verpressung [mm] mittels einer mechanischen Klemmvorrichtung konstant zu halten. Es ist bei Bedarf aber auch möglich, die Druckkraft im VMM-Gestell mit einer entsprechenden Zusatzapparatur auf einen konstanten Wert zu regeln.

Die Gestelle (vgl. Abb. B- 1) basieren auf Standard-Viersäulengestellen mit Grundplatte, Zwischenplatte und Kopfplatte, da diese beim Verpressen der Bauteile

eine größtmögliche Parallelität gewährleisten. In die Grund- und Zwischenplatte sind Edelstahl-Druckplatten eingelassen, welche an die Außenkontur der Bipolarplatten und die Position derer Ports angepasst werden können. In der unteren Druckplatte befinden sich mehrere Bohrungen, welche die Verschlauchung der Gasversorgung mit den Volumen der Bauteile verbinden. Die Zwischenplatte und die Kopfplatte sind durch einen Kraftaufnehmer miteinander verbunden, so dass die Zwischenplatte mit der Kopfplatte angehoben werden kann. Weiterhin ist an der Zwischenplatte eine Halterung für einen Wegsensor angebracht, welcher die Höhenänderung des Säulengestells auf Grund von Wärmedehnungen dokumentiert. Um den eingestellten Verpressungsweg konstant zu halten, wurden vier Klemmblöcke an der Kopfplatte montiert. Werden diese vier Klemmblöcke, und damit die Kopfplatte, manuell fixiert, ist die Zwischenplatte noch bedingt beweglich (da der Kraftaufnehmer sie mit der Kopfplatte verbindet).

Während Grund-, Zwischen- und Kopfplatte mit ihren Verstrebungen aus Gewichtsgründen aus Aluminium bestehen, sind die Druckplatten aus Edelstahl 1.4404 gefertigt. 1.4404 oder auch X2CrNiMo 17-12-2 ist ein nichtrostender austenitischer Chrom-Nickel-Molybdän-Stahl mit niedrigem Kohlenstoffgehalt. Die Korrosionsbeständigkeit des 1.4404 ist durch den Zusatz von 2 - 3 % Molybdän deutlich besser gegenüber den nichtrostenden Stählen 1.4301 und 1.4307.

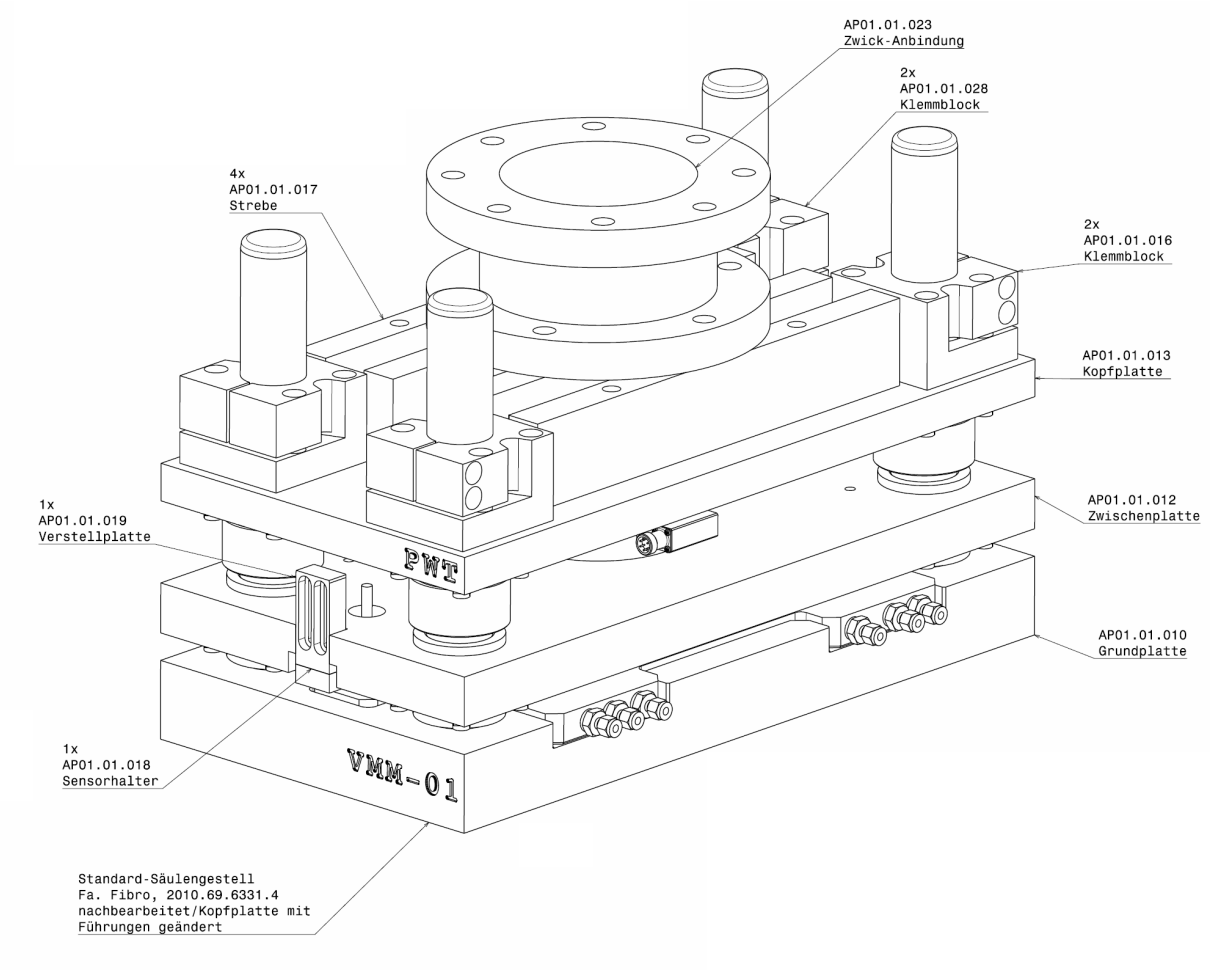

Abb. B- 1: Konstruktionszeichnung des VMM-Gestells

Bei der Fixierung der Führungssäulen in der Grundplatte des Gestells ist eine Pressverbindung erfahrungsgemäß ungeeignet. Auf Grund der Temperaturwechsel, des Kontakts mit Schmiermitteln sowie der permanenten Zugbelastung im Betrieb lösen sich die Führungssäulen aus dieser kraftschlüssigen Verbindung. Eine formschlüssige Verbindung ist daher zu bevorzugen. In diesem Fall wurde je eine umlaufende Nut in die gehärteten Führungssäulen gefräst und von der Stirnseite der Grundplatte mit je zwei Stahlstiften fixiert (vgl. Abb. B- 2).

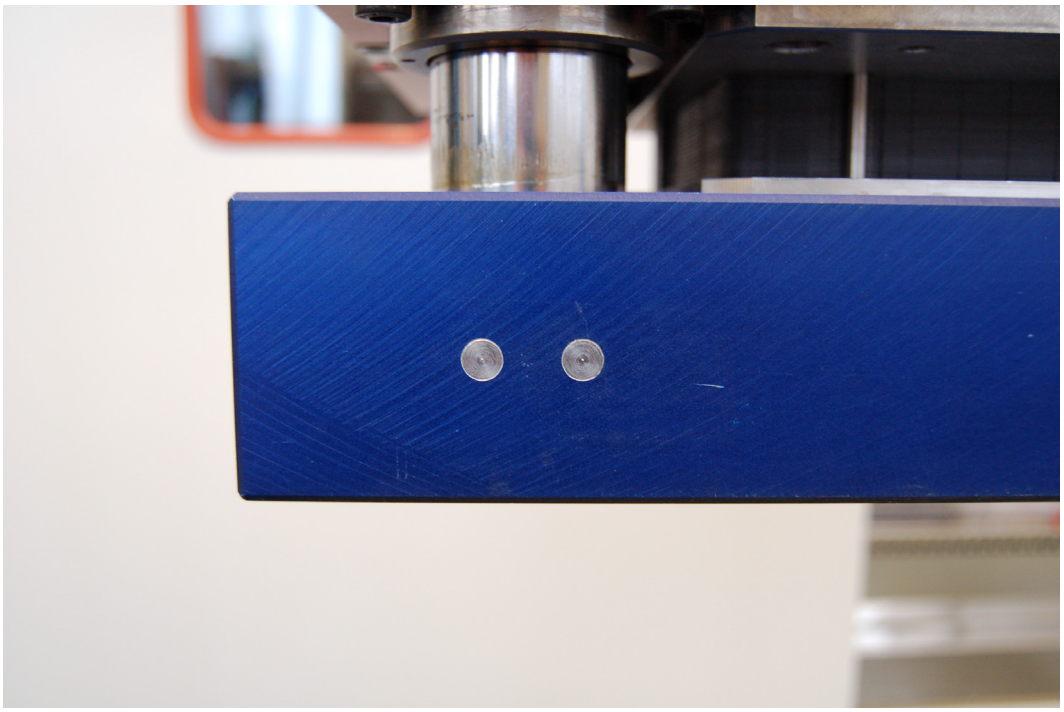

Abb. B- 2: Stifte zur formschlüssigen Fixierung der Führungssäulen

Da die VMM-Gestelle in einer Temperierkammer betrieben werden, ist auf einen ausreichenden Korrosionsschutz der Metallteile zu achten. Wenige Tage Prüfstandseinsatz bewiesen, dass das Brünieren von Stahloberflächen nicht ausreichend für diesen Einsatz ist. Eine chemische Vernickelung der Klemmblöcke sorgte für einen deutlich besseren Korrosionsschutz.

B-2 Wegregelung

> Das Langzeitverhalten der mechanischen Eigenschaften, besonders die Langzeit-Spannungsrelaxation von untersuchten Dichtungsmaterialien muss unter realitätsnahen Bedingungen ermittelt werden. Nicht nur die Temperatur hat einen großen Einfluss, auch die einwirkenden Medien müssen berücksichtigt werden. [12]

Für die Messung der Spannungsrelaxation gilt es, die Dichtungen auf ein gewünschtes Maß zu verpressen und diesen Abstand über die Dauer der Messung konstant zu halten. Die Kraft, die nötig ist, um die Verformung aufrecht zu erhalten, sinkt mit der Zeit ab und beschreibt die Degradation der Dichtung. Lastrahmen und

elektromechanische Prüfzylinder sind dafür prädestiniert, da sie den Einfluss der Wärmeausdehnung von Komponenten eliminieren können. Da diese aktiven Wegregler jedoch verhältnismäßig teuer sind und viel Bauraum benötigen, wird hier ein anderer Weg verfolgt. Eine Standard-Zug-Druck-Prüfmaschine wird genutzt, um die Kopf- und Zwischenplatte der VMM-Gestelle zu bewegen und somit die Bestückung mit Bauteilen sowie deren Verformung zu ermöglichen. An der Kopfplatte befinden sich vier Klemmblöcke, die manuell verschraubt werden und so den Verformungsweg fixieren.

Die Wärmeausdehnung der metallischen Komponenten der VMM-Gestelle im Temperaturintervall von -25 °C bis +95 °C kann den Verpressungsweg verändern. Bauartbedingt wirken die Ausdehnungen der Säulen und der Führungsplatten jedoch in gegensätzliche Richtungen, so dass sie sich teilweise wieder aufheben. Wenn die Gestelle mit 20 Bauteilen bestückt werden, verursacht die Erhöhung der Temperatur von Raumtemperatur auf +95 °C (70 K) die größte Längenänderung. Bei maximaler Verpressung der 20 Bauteile (also bei Verpressung von Bauteilen, deren Abmaße am oberen Ende des Toleranzbereichs liegen) ergibt sich eine zusätzliche Verpressung des Probenstapels um ca. 78 µm. Die Berechnung mit nur einem Bauteil ergab bei maximaler Verpressung eine zusätzliche Verpressung um ca. 102 µm. Die Temperaturausdehnung der Prüflinge ist hierbei nicht berücksichtigt.

B-3 Medienversorgung

Eine chemische Degradation der Dichtung erfolgt durch folgende brennstoffzellentypische Medien:

- befeuchtete Luft,
- befeuchteter Wasserstoff,
- Kühlmittel (Bsp.: BASF Glysantin) sowie

- Saure Lösung.

Für die Befeuchtung von Luft und Wasserstoff werden so genannte Bubbler eingesetzt. Dies sind mit DI-Wasser gefüllte und beheizte Behälter, durch welche die Gase von unten nach oben strömen und mit denen die Taupunkttemperatur der Gase geregelt wird. Durch eine nachfolgende Erwärmung mittels Heizschläuchen wird die relative Feuchte eingestellt.

Die Medienversorgungseinheit nutzt demnach Luft, Wasserstoff, DI-Wasser, Glysantin und saure Lösung, um die Prüflinge zu altern (Abb. B- 3 zeigt eine Brennstoffzelle mit Ein- und Ausgangsports für die drei Medien). Die „Coolant-Ports“ und Kühlkanäle in den Bipolarplatten werden hierbei lediglich mit Glysantin gefüllt. Auf der Anoden- und Kathodenseite der Bipolarplatten hingegen wird abwechselnd mit dem charakteristischen Gas und mit saurer Lösung gespült. Im Normalbetrieb werden die Medien, abgesehen von Leckagen, nicht verbraucht, so dass die Gase mit Membranpumpen und die Flüssigkeiten mit Kreiselpumpen zirkuliert werden. Im System kann ein beliebiger Überdruck eingestellt werden, um die Bedingungen im Fahrzeug nachzustellen. Der Einsatz von „echten“ MEAs ist nicht vorgesehen, da mit der Zuführung von Luft und Wasserstoff die elektrochemische Reaktion ablaufen würde.

Im Bereich der active area wirken auf Grund der drei mit Gas und Flüssigkeit gefüllten Volumina auch drei hydrostatische Drücke auf die Bipolarplatte. Je größer die active area ist, desto stärker sind auch die mechanischen Belastungen bei Druckdifferenzen zwischen den drei Medien. Sind die Bipolarplatten im Stack verbaut, sorgen die GDLs und die mechanische Verspannung für eine Stützwirkung, so dass die Bipolarplatte in dieser Zwangslage deutlich unempfindlicher auf Druckdifferenzen reagiert. In dem hier beschriebenen Prüfstand zur Dichtungsalterung werden die Bipolarplatten und Dichtungen aber auch ohne GDLs

geprüft (die einzelnen Platten werden dann nur mit Folien voneinander getrennt), so dass die active area nicht mechanisch gestützt wird. Druckdifferenzen von 1 bar würden bei der derzeitigen Plattengeometrie eine Kraft von ca. 2,1 kN erzeugen:

$$\frac{\Delta F}{\Delta p} = 2{,}1 \frac{kN}{bar}$$

Um die Platten vor mechanischer Überbelastung zu schützen, müssen die Gasdrücke für Wasserstoff und Luft möglichst gleich und größer als der Kühlmitteldruck sein. Dies würde auch der Verbausituation im Stack entsprechen (mechanischer Druck auf Anode und Kathode größer als hydrostatischer Druck durch das Kühlmittel). Übersteigt der Kühlmitteldruck während des Prüflaufs einen der Gasdrücke, besteht die Gefahr, dass die Bipolarplatte vom Kühlmittelvolumen zu einer Gasseite aufbricht und zu massiven internen Leckagen führt. Erfahrungsgemäß müssen in diesem Fall der Prüflauf abgebrochen, das Prüfgestell neu bestückt und die Vorratsbehälter von saurer Lösung und Kühlmittel neu befüllt werden.

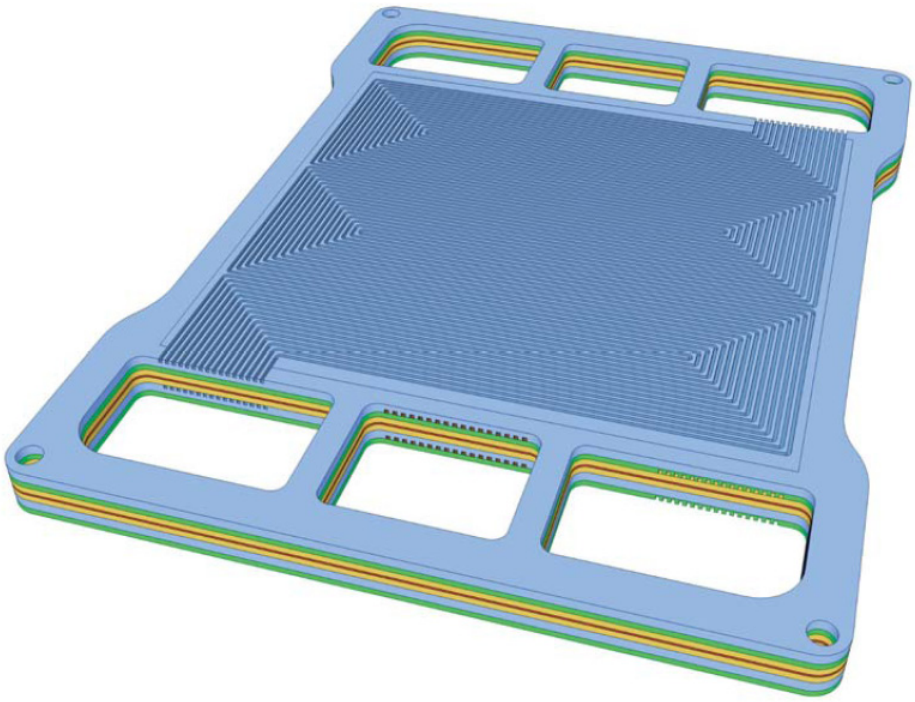

Abb. B- 3: Darstellung einer Brennstoffzelle (BIP + MEA + BIP) mit Ein- und Ausgangsports für Luft, Kühlmittel und Wasserstoff [15]

Im BZ-Stack entstehen die hohen Temperaturen im Bereich der active area und das Glysantin wird genutzt, um die Zellen auf eine gewünschte Betriebstemperatur zu kühlen. In diesem Prüfstand läuft keine elektrochemische Reaktion ab, daher wird der Glysantin-Kreislauf genutzt, um die Zellen bzw. Probenstapel von innen aufzuheizen. Ein entsprechendes Heizelement stellt den Temperaturbereich zwischen der Kaltwassertemperatur der Gebäudeinfrastruktur und +95 °C dar. Auf Grund der hohen Wärmekapazität der VMM-Gestelle muss die Klimakammer hierbei unterstützen. Für den Bereich bis -25 °C ist wiederum nur die Klimakammer zuständig. In diesem Fall wird das Heizelement im Glysantin-Kreislauf abgeschaltet und die Medien nehmen die niedrige Temperatur der Klimakammer auf.

Die Medienversorgungseinheit stellt auch die Steuerung und Regelung des gesamten Prüfstands dar. Zur Konfiguration des Prüfzyklus stellt der Bediener folgendes ein:

- Befeuchtungsgrad von Luft und Wasserstoff,

- Zeitabstände für die Intervallspülung mit saurer Lösung,
- Temperaturverlauf,
- Zeitabstände und Prüftemperatur für Leckagemessung sowie
- die Gesamtdauer der Prüfung.

Auf Basis der Bedienereingaben regelt der Prüfstand folgende Funktionen:

- Ventile und Pumpen für die einzelnen Medien,
- Beheizung des Glysantins,
- Temperatur der Klimakammer,
- Freispülvorgang mit Stickstoff sowie
- die Leckageprüfvorrichtung.

Die Messdaten der Kraftaufnehmer, Wegaufnehmer und des Lecktesters (siehe Abschnitt Messsysteme) werden für alle vier VMM-Gestelle im Steuerungsrechner zusammengeführt und gespeichert.

B-4 Klimakammer

Über das Kühlmittel temperiert die Medienversorgungseinheit die Prüflinge im Temperaturbereich zwischen der Kaltwassertemperatur der Gebäudeinfrastruktur und +95 °C. Um den kompletten Temperaturbereich von -25 °C bis +95 °C abzudecken und die Wärmekapazität der massiven Säulengestelle beim Aufheizen und Abkühlen zu berücksichtigen, muss eine zusätzliche Temperier- oder Klimakammer genutzt werden. Die VMM-Gestelle, Einlagerungsbehälter sowie ein Großteil der Verrohrung befinden sich dann in der Klimakammer und sind vom Laborklima isoliert.

Die einzustellende Temperatur wird von der Medienversorgungseinheit vorgegeben. Um ein Auskondensieren der befeuchteten Gase zu verhindern ist es daher wichtig

die Temperaturen in Richtung Prüfling immer weiter ansteigen zu lassen. Wenn die Prüflinge z.B. einer Temperatur von 95 °C ausgesetzt sein sollen, wird die Klimakammer auf 95 °C, die Gastemperatur (im Heizschlauch vor der Klimakammer) auf 90 °C und die Bubbler-Temperatur (je nach gewünschter Befeuchtung) auf noch ein paar Grad weniger geregelt.

B-5 Einlagerungsbehälter

Über das in Abschnitt 3.3.2 beschriebene Konzept hinausgehend, wird der Prüfstand zusätzlich für lastfreie Einlagerungen genutzt. Dazu werden drei Einlagerungsbehälter parallel zu den VMM-Gestellen an die Medienversorgung geschlossen. So befindet sich je ein Behälter im Wasserstoff-Kreis, im Luft-Kreis und im Glysantin-Kreis. In diese Einlagerungsbehälter kann man Bauteile mit Dichtung lastfrei einhängen und von jeweils einem Medium allseitig altern. Die Temperaturen in den Einlagerungsbehältern und in den VMM-Gestellen sind identisch, da beide in der Klimakammer aufgestellt werden.

Die anschließenden Druck-Verformungsprüfungen bieten dann die Möglichkeit, den Einfluss der einzelnen Medien auf das mechanische Verhalten der Dichtung zu untersuchen.

Die Herstellung und Abnahme von Druckbehälter ist unterschiedlich aufwendig, je nachdem in welche Kategorie der Druckbehälterverordnung das System fällt. Um die Kategorie zu bestimmen, benötigt man den Betriebsüberdruck in [bar] sowie das Druckinhaltsprodukt in [bar*l]. Die Vordimensionierung erfolgt auf Basis von Wasser bzw. Wasserdampf, welches von Raumtemperatur auf maximal 120 °C erhitzt wird. Bei einer Füllhöhe, welche die einzulagernden Bipolarplatten komplett bedeckt, ergibt sich mit obiger Temperaturdifferenz ein Überdruck von ca. 2,5 bar. Mit einem Gesamtvolumen von ca. 30 l und einem Sicherheitsfaktor von zwei,

berechnet sich das Druckinhaltsprodukt zu 150 bar*l. Da der Druck die Grenze von 25 bar nicht überschreiten und das Druckinhaltsprodukt unter 200 bar*l bleibt, fällt dieser Druckbehälter in die „Kategorie 1“. In dieser Kategorie ist keine TÜV-Abnahme nötig, jedoch besteht eine Herstellerverantwortung und ein CE-Zeichen ist erforderlich.

Wegen des Einsatzes mit den verschiedenen Alterungsmedien wurde, wie auch bei den Druckplatten der VMM-Gestelle, der Edelstahl 1.4404 gewählt. Die Behälter (vgl. Abb. B- 4) wurden in einer stehenden Zylinderform ausgelegt, damit die Bipolarplatten „hängend“ eingebracht werden. Die Befüllung und Entleerung erfolgt über die beiden seitlich angebrachten Kugelhähne der Firma Swagelok. Im befüllten Zustand erhöht sich das Gewicht auf ca. 60 kg – die seitlichen Griffe sind für dieses Gewicht ausgelegt, so dass man die Lastgurte des Hebezeugs daran befestigen kann.

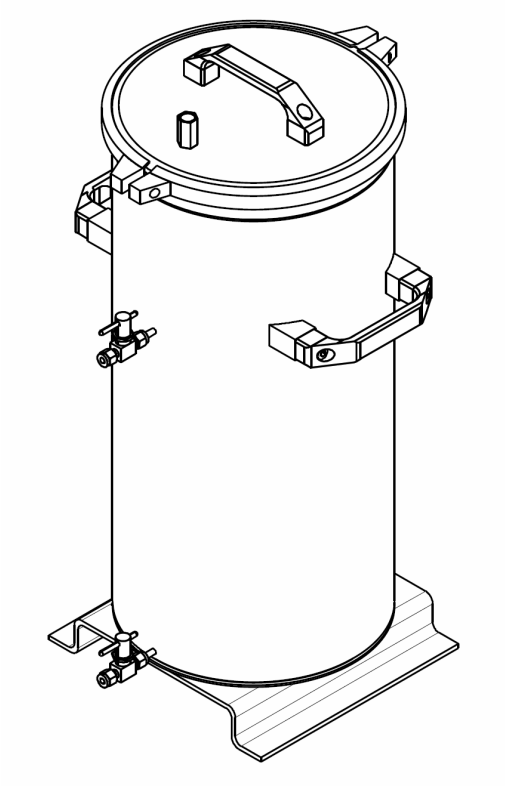

Abb. B- 4: Konstruktionszeichnung - Einlagerungsbehälter

Für den Verschluss der Einlagerungsbehälter wird ein kommerzielles System der Firma Stahlcon genutzt (vgl. Abb. B- 5), welches lediglich mit dem Kegelflansch-Anschweissstutzen an den Behältermantel geschweißt wird. Sowohl im Kegelflansch als auch im Blinddeckel befindet sich eine Dichtungsnut, die eine optimale Montage der Dichtung gewährleistet. Die dort eingelegte Dichtung sollte nach jedem Prüflauf ausgetauscht werden, da sie durch die Kraft- und Temperatureinwirkung erfahrungsgemäß stark an Maßhaltigkeit verliert.

Die Hälften der V-Kupplung werden mit Schrauben verspannt und erzeugen damit eine kraft- und formschlüssige Verbindung. Ein zusätzliches Überdruckventil, welches in den Blinddeckel eingebracht wird, sorgt für zusätzliche Sicherheit.

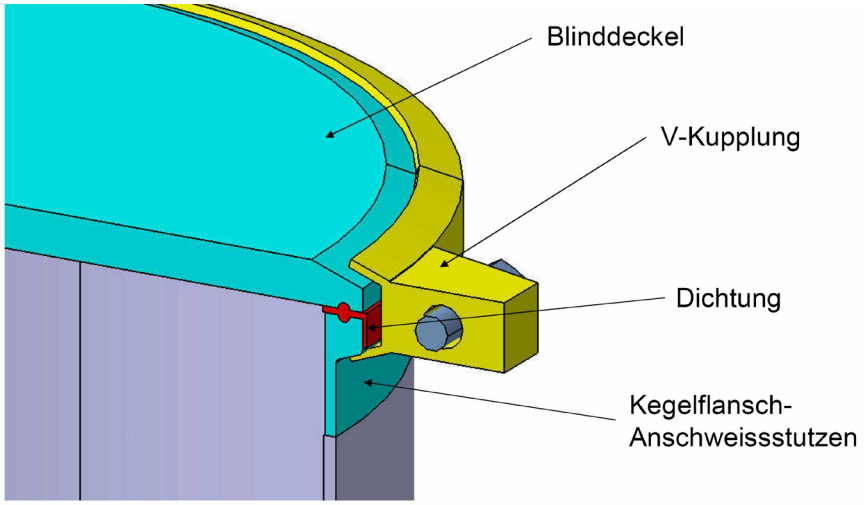

Abb. B- 5: Konstruktionszeichnung - Deckelsystem der Firma Stahlcon

B-6 Messsysteme

Für die Erfassung der Dichtungsdegradation stehen in diesem Prüfstand Kraftaufnehmer und zwei Leckageprüfverfahren zur Verfügung. Weiterhin wird mit Wegaufnehmern die Wärmeausdehnung der oben beschriebenen VMM-Gestelle gemessen.

Jedes VMM-Gestell enthält einen Kraftaufnehmer, der es ermöglicht, die Dichtungskraft und damit die durch physikalische und chemische Vorgänge verursachte Spannungsrelaxation zu messen. Da sich die Kraftaufnehmer im temperierten Bereich befinden, ist eine temperaturabhängige Messwert-Drift zu beachten. Es empfehlen sich daher Modelle mit einem möglichst großen kompensierten Temperaturbereich (z. B.: -40 bis +120 °C), bei denen die Temperaturabhängigkeit der Messwerte deutlich geringer ausfällt. Für das aktuelle Zellen- und Dichtungsdesign wird ein Kraftaufnehmer mit 0 bis 50 kN Messbereich gewählt.

Der Prüfstand ermöglicht es, sämtliche Rohre mit Stickstoff zu spülen und anschließend eine Druckabfallmessung mit frei wählbarem Prüfdruck an den einzelnen Prüfgestellen durchzuführen. Dazu stehen in jedem VMM-Gestell je ein Drucksensor für das H2-, das O2- und das Kühlmittel-Volumen des Prüflings-Stapels zur Verfügung. Da es sich hier um hochpräzise Sensoren (Messgenauigkeit laut Hersteller 0,1%) handelt, deren Einsatztemperatur weit unter den für die Dichtungsalterung benötigten 95 °C liegt, mussten diese Sensoren außerhalb der Klimakammer installiert werden. Zwar ist das Messverfahren stark abhängig vom Prüfvolumen, doch kann für sämtliche Leckagen ein Messwert erzeugt werden, da der Messbereich der Sensoren größer ist als die während der Druckabfallmessung auftretenden Drücke (ca. 1 bis 3 bar(a)).

Weiterhin ist jeder Gas- bzw. Fluidkreis des Prüfstands mit einem Volumenstromregler (MFC) ausgestattet, um die Leckage per Volumenstrommethode zu messen. Über einen Druck-Regelkreis wird das Stellsignal des MFCs variiert bis der gewünschte Prüfdruck stabil gehalten wird. Der dann vorherrschende Volumenstrom stellt die Leckrate dar. Die Vorteile der Volumenstrommethode liegen vor allem in der Unabhängigkeit vom Prüfvolumen und in der direkten Ermittlung der Leckrate. Der Nachteile äußern sich in einer

langen Regelzeit (Zeitspanne bis der Prüfdruck erreicht ist und der MFC einen stabilen Stellwert erreicht hat) und einem begrenzten Messbereich. Es können keine Leckraten gemessen werden, die den oberen Messbereich des MFCs überschreiten oder die untere Grenze (ca. 2% des Maximums) unterschreiten. Die in diesem Prüfstand eingesetzten MFCs der Firma Bronkhorst weisen einen Messbereich von 0,6 bis 30 Norm ml/min auf.

Um fehlerhafte Messergebnisse durch Temperaturgradienten in der Verrohrung zu verhindern, müssen die stickstoffführenden Bauteile in der Medienversorgung und sämtliche Bauteile innerhalb der Klimakammer dieselbe Temperatur aufweisen. Daher wird die Temperatur in der Klimakammer vor jeder Leckageprüfung über mehrere Stunden auf Raumtemperatur geregelt.

Flexible Volumen zwischen Prüfling und Sensor, wie z.B. Schläuche, wirken sich negativ auf die Messwerte aus. Daher sind alle druckführenden Leitungen als Rohre oder Edelstahl-Wellschläuche ausgeführt.

Weiterhin besitzt jedes VMM-Gestell einen Wegaufnehmer, der den relativen Abstand von der unteren zur oberen Druckplatte misst. Da mit dem 4-Säulengestell eine größtmögliche Parallelität der Druckplatten gewährleistet ist, wird ein Wegaufnehmer pro Gestell als ausreichend angesehen. Bei den mechanisch verklemmten VMM-Gestellen wird hiermit die durch Wärmedehnung verursachte Abstandsänderung der Druckplatten gemessen. Falls die VMM-Gestelle in einer späteren Ausbaustufe des Teststands im kraftgeregelten Modus betrieben werden, kann mit den Wegaufnehmern die Retardation der degradierenden Dichtung gemessen werden. Grundsätzlich kommen kapazitive- und Wirbelstromsensoren in Frage, denn sie zeichnen sich durch hohe Auflösungen und das berührungslose Messprinzip aus. Messreihen mit Wirbelstromsensoren hatten jedoch gezeigt, dass trotz einer elektronischen Temperaturkompensation im Wirbelstrom-Messsystem

temperaturbedingte Abweichungen des Messwerts im zwei- bis dreistelligen Mikrometerbereich auftreten. Da die oben beschriebenen Ausdehnungen des Prüfgestells in derselben Größenordnung liegen, konnten damit keine sinnvollen Messergebnisse erzeugt werden. Die kapazitiven Sensoren reagieren im Vergleich zu den Wirbelstromsensoren zwar sehr empfindlich auf Änderungen des Dielektrikums (z.B.: Schmutz oder kondensierte Feuchtigkeit im Messspalt), doch haben thermisch bedingte Leitfähigkeitsänderungen des Messobjekts keinen Einfluss auf die Messung. Wegen dieser Temperaturunempfindlichkeit wurden kapazitive Sensoren mit einem Messbereich von 5 mm gewählt.

B-7 Sicherheitsmaßnahmen

Mit einer unteren Explosionsgrenze (UEG) von ca. 4% und einer oberen Explosionsgrenze (OEG) von ca. 75% kommt beim Umgang mit Wasserstoff dem Personenschutz eine besondere Beachtung zu.

Da die VMM-Gestelle sowie die Einlagerungsbehälter in der Klimakammer betrieben werden, können Leckagen der zu prüfenden Dichtungen oder der Swagelok-Verbindungselemente zu einer Wasserstoffansammlung innerhalb der Kammer führen. Ein in der Klimakammer montierter H2-Sensor löst bei Erreichen von 20% der UEG (also weit unterhalb des explosiven Bereichs) aus und bringt den Prüfstand in einen Software-Notaus. Im Software-Notaus schließt der Prüfstand alle Ventile, stellt alle Aggregate ab und schließt die Gasversorgung. Bei Erreichen von 40% der UEG wird der Prüfstand in einen Hardware-Notaus versetzt, was bedeutet, dass kein Bauteil des Prüfstands mehr mit Strom versorgt wird.

Zur Absicherung der Medienversorgung gegen Wasserstoffansammlungen ist an der Oberseite des Gehäuses ein Abluftrohr angeschlossen. Ein auf dem Dach des Gebäudes installierter explosionsgeschützter Ventilator saugt ca. 300 m^3/h ab. Im

Prüflauf ist es vorgesehen den für die Dichtungsalterung eingesetzten Wasserstoff in bestimmten Zeitabständen in die Abluft zu führen. Damit das dabei entstehende Gemisch nicht die UEG erreicht, sitzt im Abluftrohr ein weiterer H2-Sensor, welcher genau wie oben beschrieben bei 20% UEG einen Software-Notaus und bei 40% UEG einen Hardware-Notaus verursacht.

Eine weitere Sicherheitsmaßnahme stellt die Lüftersteuerung mit zwei zusätzlichen Wasserstoffsensoren und einer Feuerwehraufschaltung dar. Die Wasserstoffsensoren, welche sich an der Labordecke befinden, sowie der Unterdrucksensor im Abluftrohr können eine Störung in der Steuerung verursachen. Im Störfall (z.B.: Ventilator defekt oder Wasserstoffansammlung im Labor) wird der Prüfstand in den Hardware-Notaus versetzt und das Absperrventil der Wasserstoffversorgungsleitung pneumatisch geschlossen. Außerdem wird bei Auslösen der Wasserstoffsensoren an der Labordecke oder des Wasserstoffsensors in der Abluftleitung eine Meldung an die Werksfeuerwehr abgesetzt, welche dann für weitere Maßnahmen verantwortlich ist.

In diesem Prüfstand ist der Einsatz von „echten“ MEAs nicht vorgesehen, weshalb eine elektrische Absicherung wie beim BZ-Stack nicht benötigt wird.

C Anpassung der hyperelastischen Modellparameter

Im Folgenden sind die Zug- und Druckprüfungen der jeweiligen Alterungszustände von Material A und B sowie die damit angepassten Materialmodelle (Kilian-Modell) dargestellt. Während die Zugprüfungen bei 23 °C und bei 90 °C durchgeführt wurden, standen die Druckprüfungen nur bei einer Temperatur von 23 °C zur Verfügung.

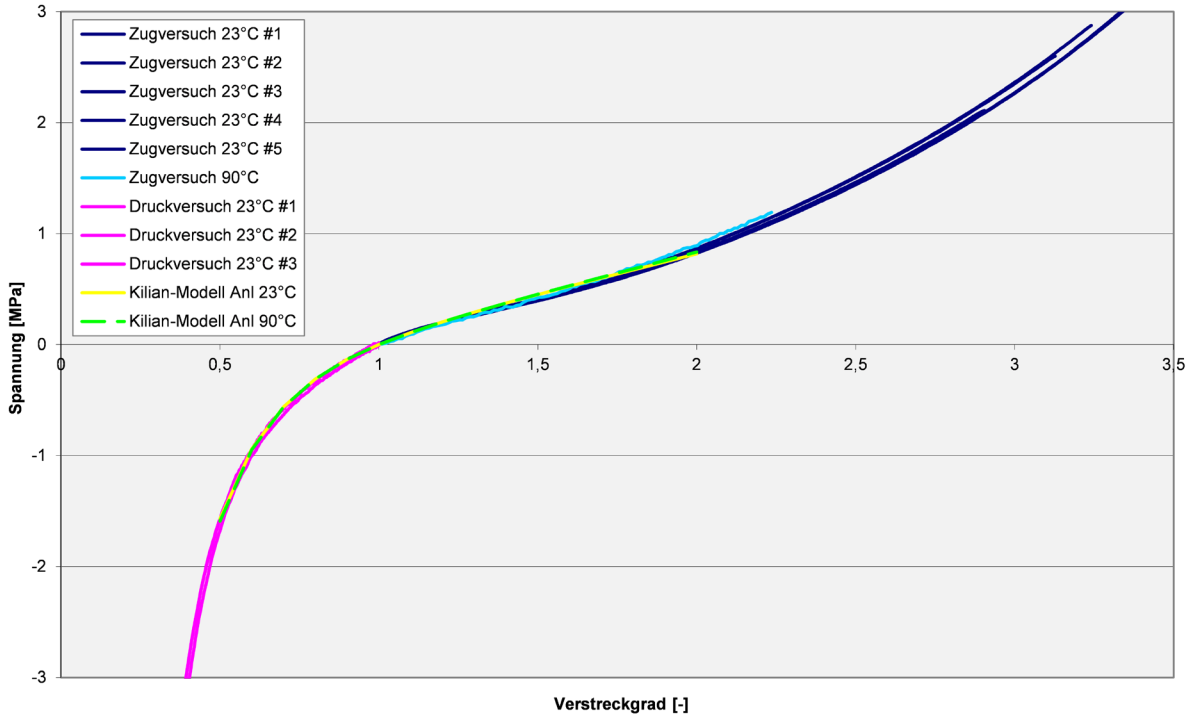

Abb. C- 1: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A im Neuzustand

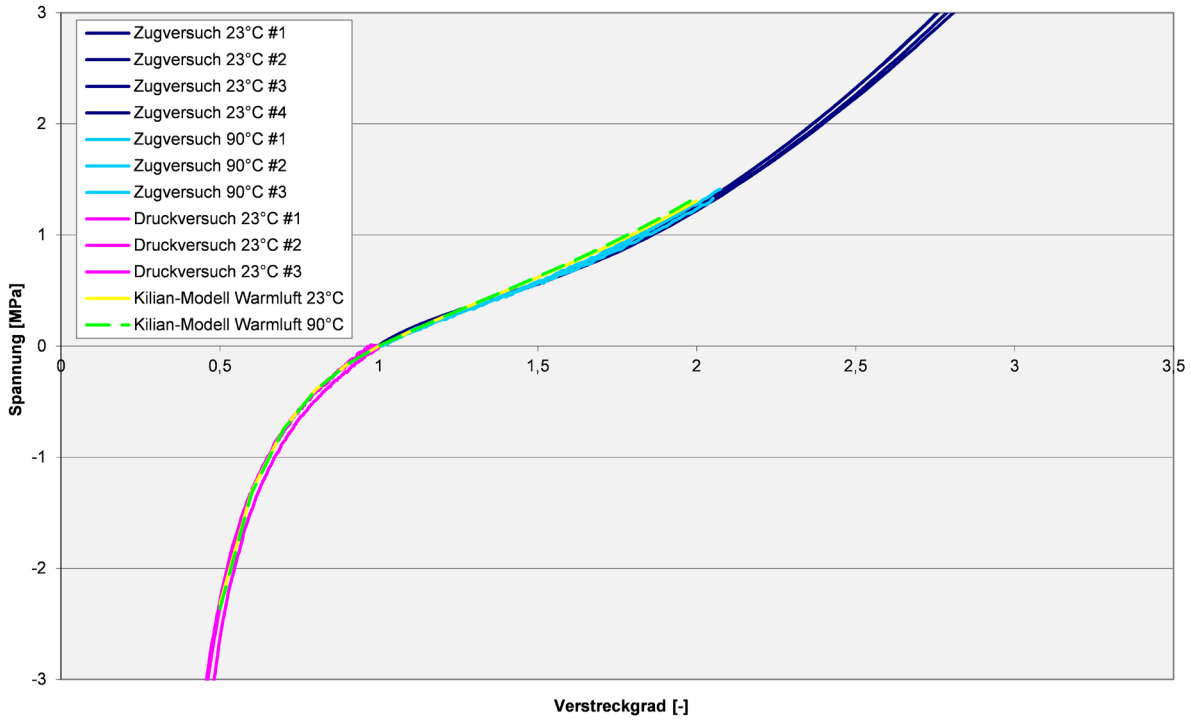

Abb. C- 2: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A nach 1000stündiger Warmluftlagerung

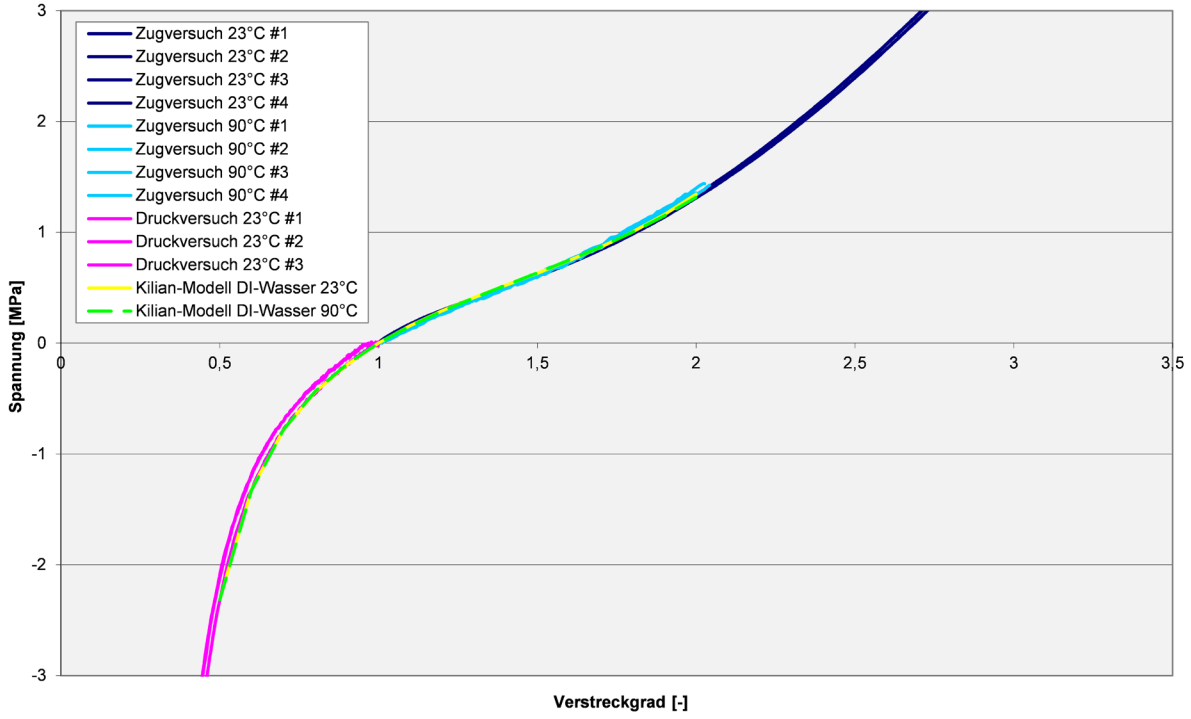

Abb. C- 3: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A nach 1000stündiger Lagerung in DI-Wasser

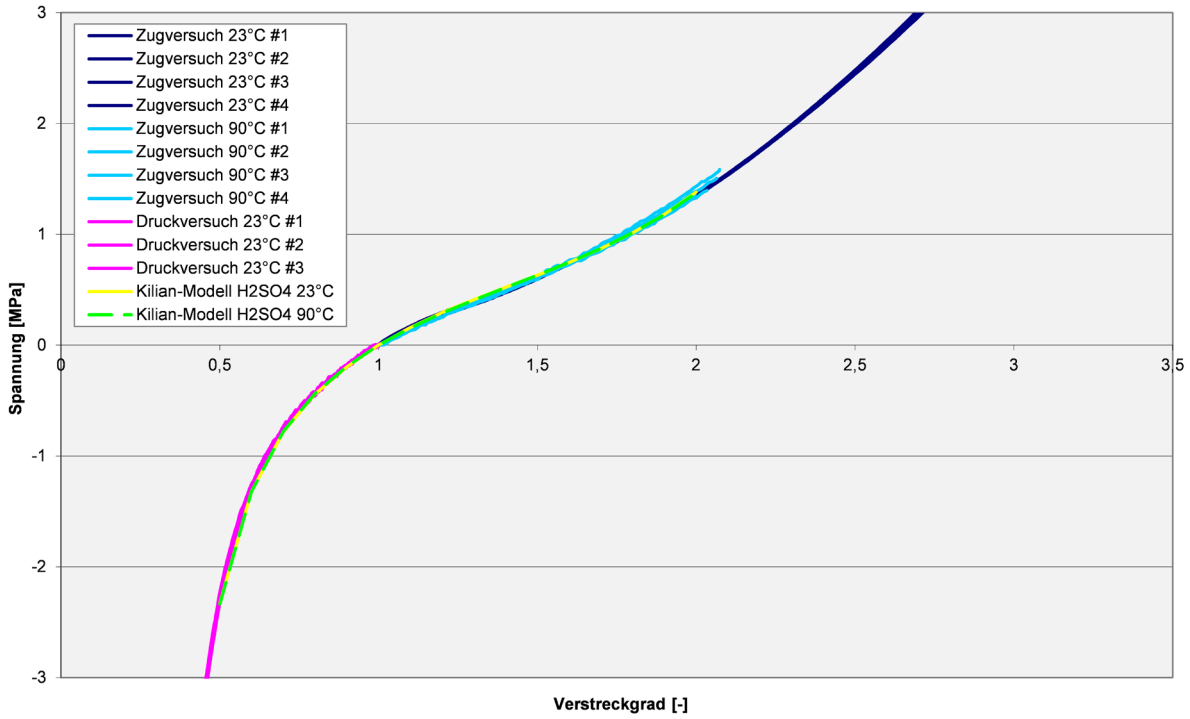

Abb. C- 4: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A nach 1000stündiger Lagerung in saurer Lösung

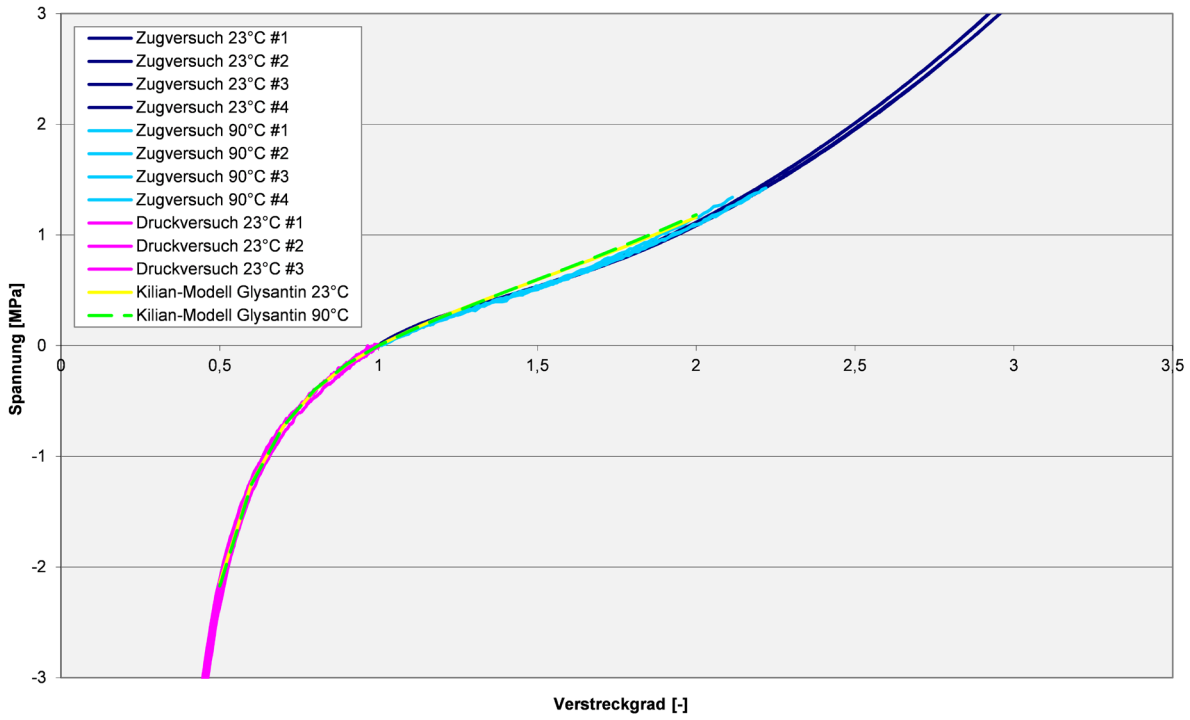

Abb. C- 5: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material A nach 1000stündiger Lagerung in Glysantin

Abb. C- 6 stellt für Material A zusammenfassend die Kurvenverläufe aller Alterungsvarianten dar, welche auf Basis von Zug-/Druckprüfungen mit dem Kilian-Modell erstellt wurden.

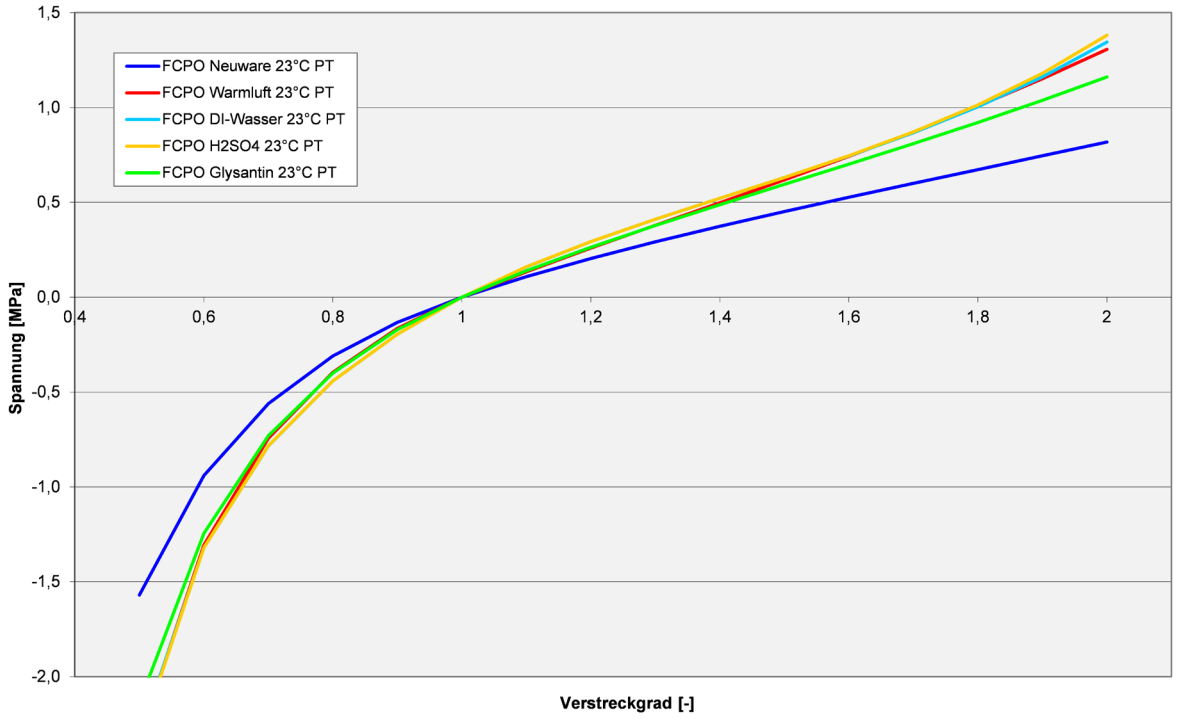

Abb. C- 6: Materialmodelle (Kilian) bei unterschiedlichen Alterungszuständen für Material A (auf Grund der geringen Unterschiede zur 90 °C-Simulation sind hier nur die Kurven für 23 °C dargestellt)

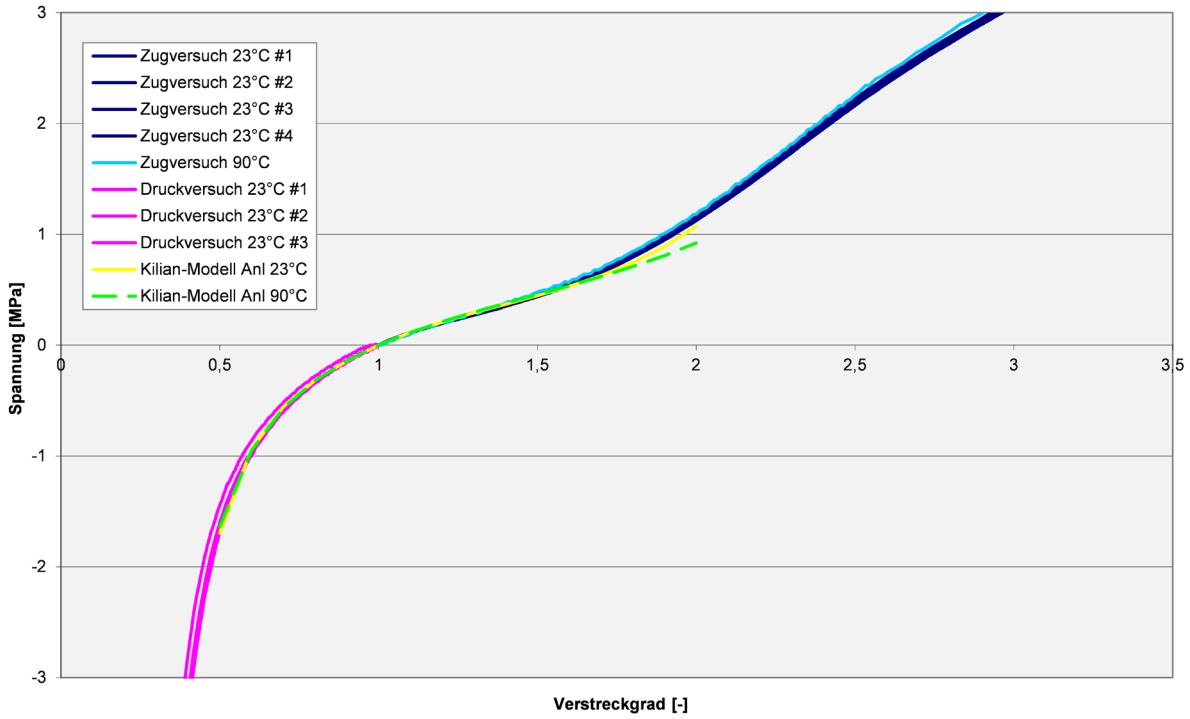

Abb. C- 7: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B im Neuzustand

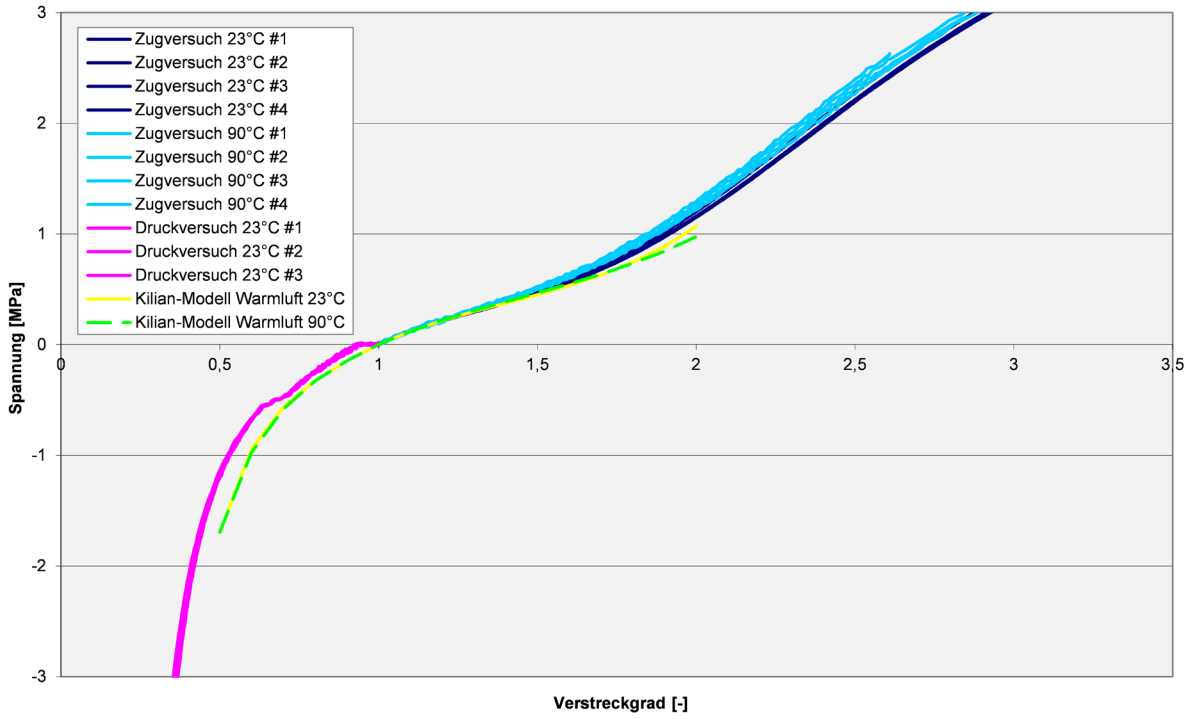

Abb. C- 8: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B nach 1000stündiger Warmluftlagerung

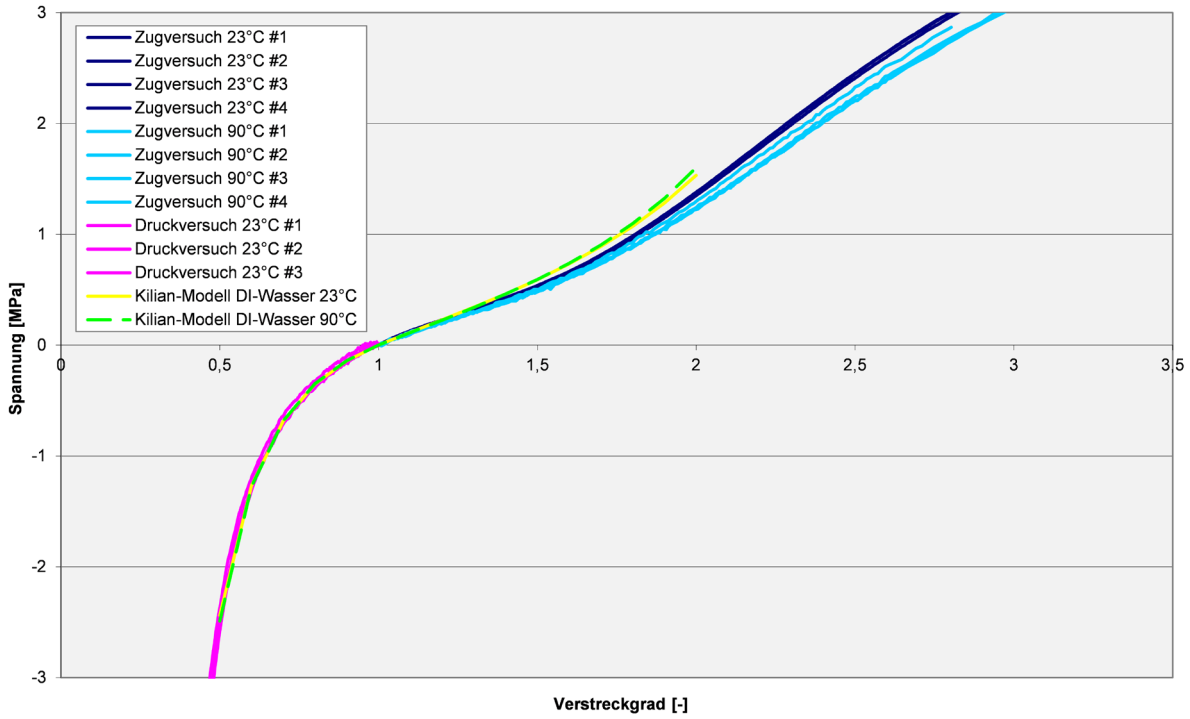

Abb. C- 9: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B nach 1000stündiger Lagerung in DI-Wasser

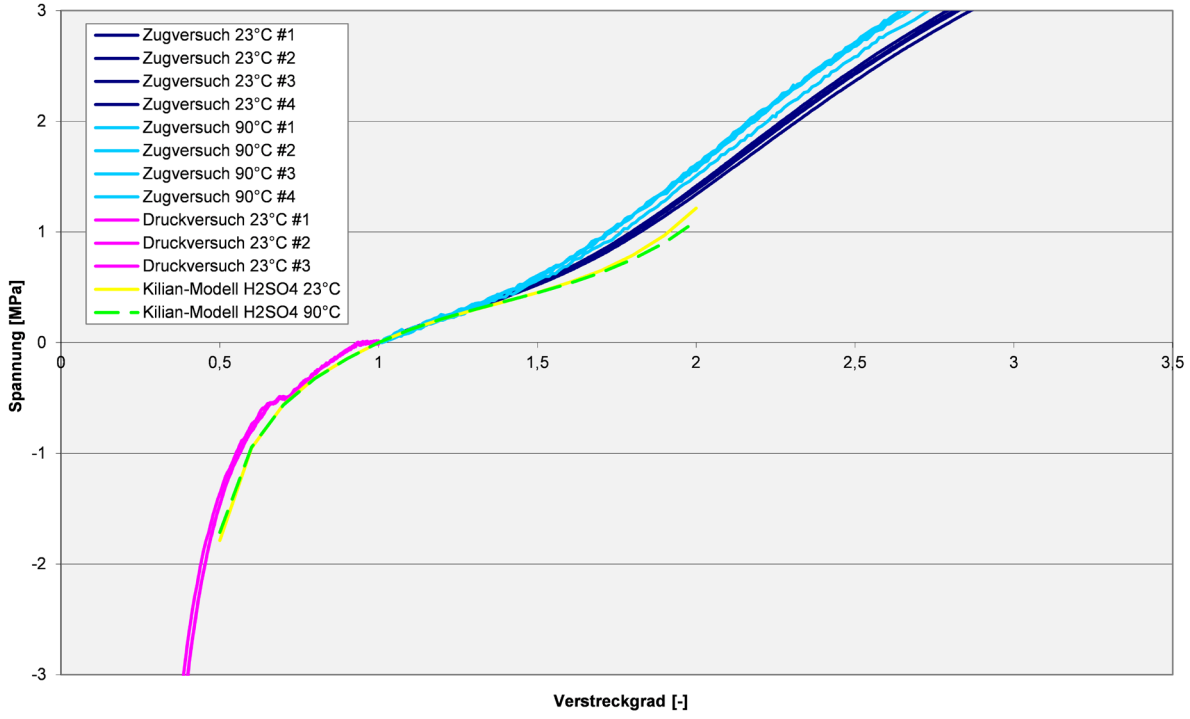

Abb. C- 10: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B nach 1000stündiger Lagerung in saurer Lösung

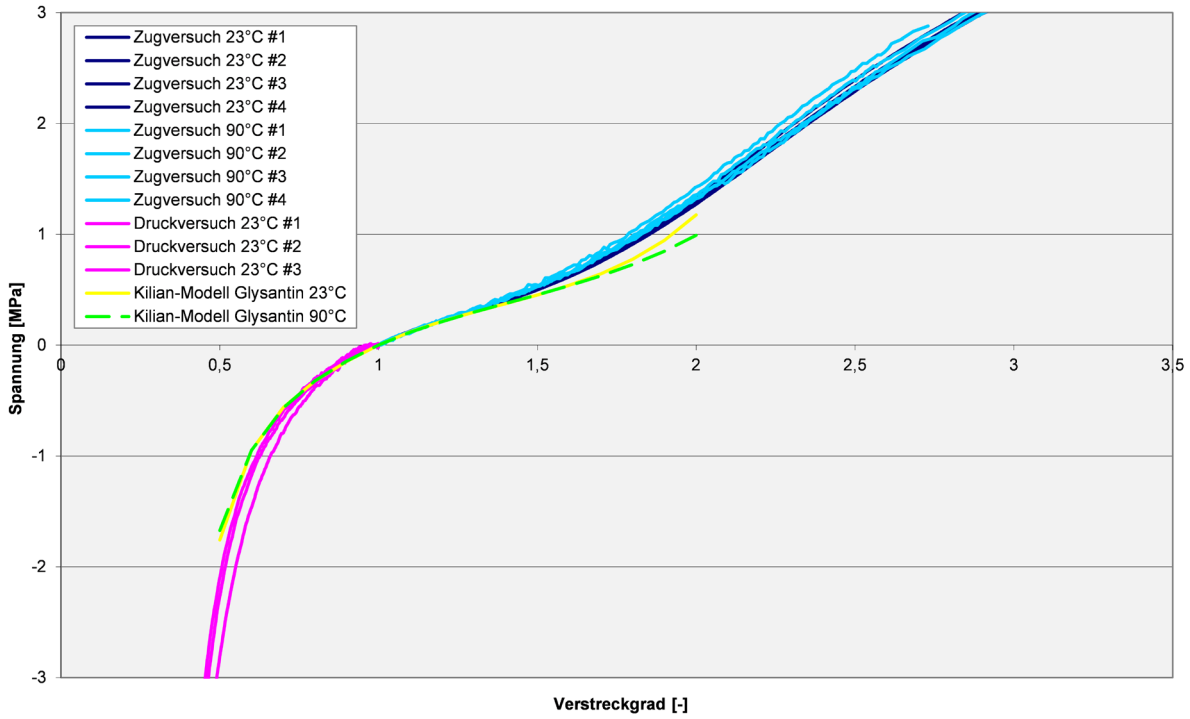

Abb. C- 11: Anpassung der hyperelastischen Modellparameter für Material B nach 1000stündiger Lagerung in Glysantin

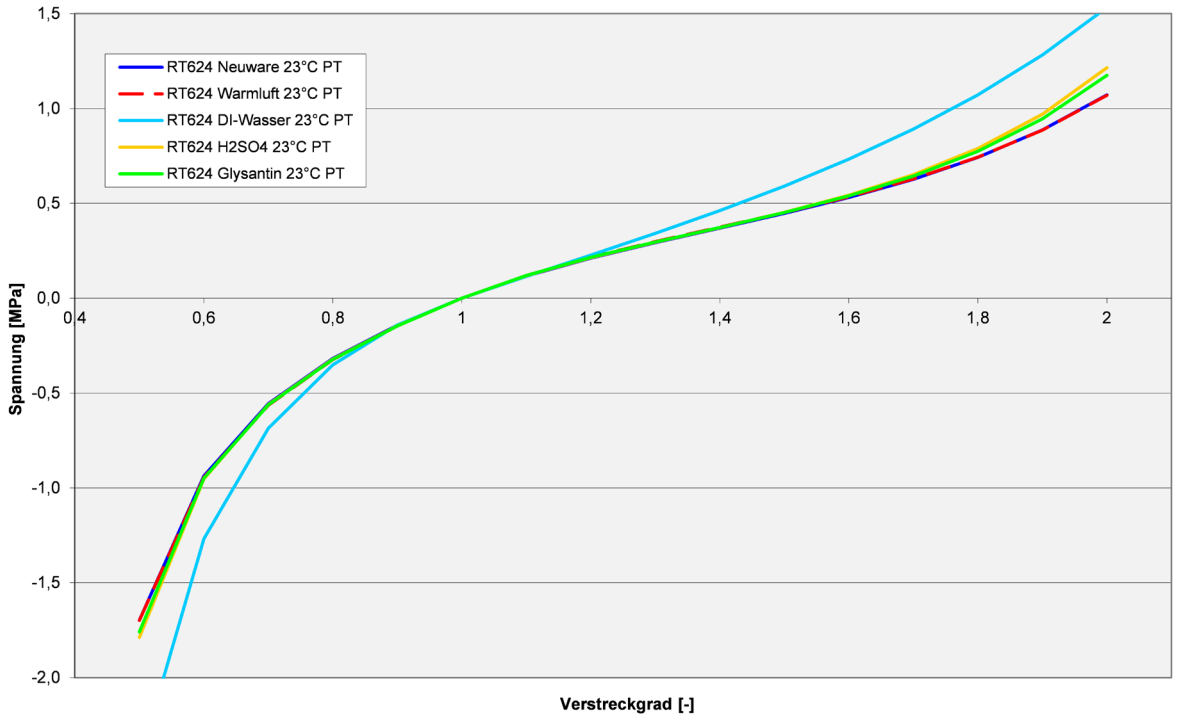

Abb. C- 12: Materialmodelle (Kilian) bei unterschiedlichen Alterungszuständen für Material B (auf Grund der geringen Unterschiede zur 90 °C-Simulation sind hier nur die Kurven für 23 °C dargestellt)

D Bilder und Diagramme

D-1 NMR - Stand der Technik

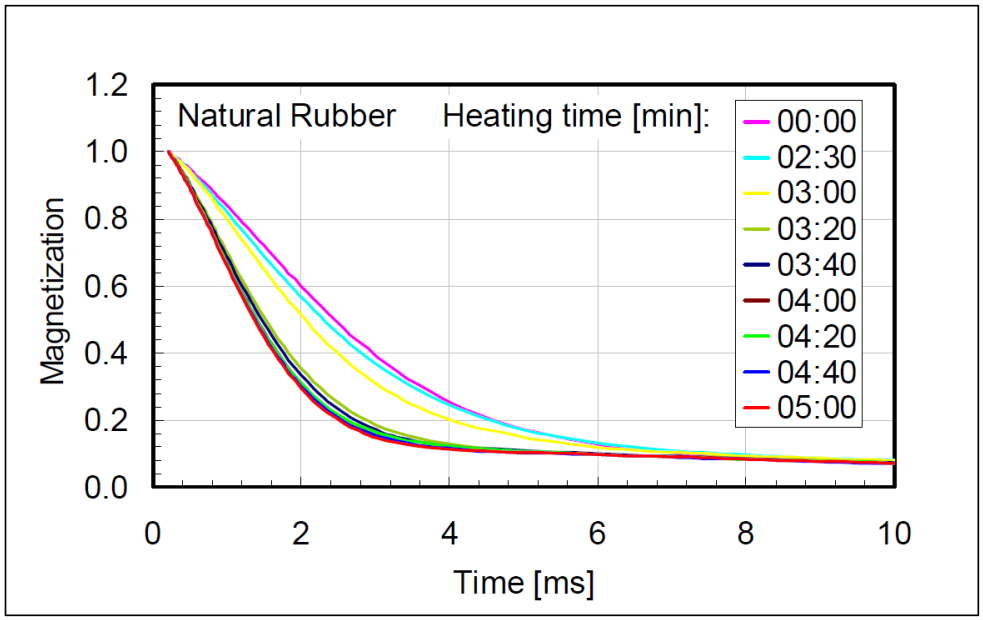

Abb. D- 1: Einfluss der Vernetzungsdichte (durch verschiedene Aushärtezeiten hervorgerufen) auf die NMR-Relaxationszeiten von Naturkautschuk [16]

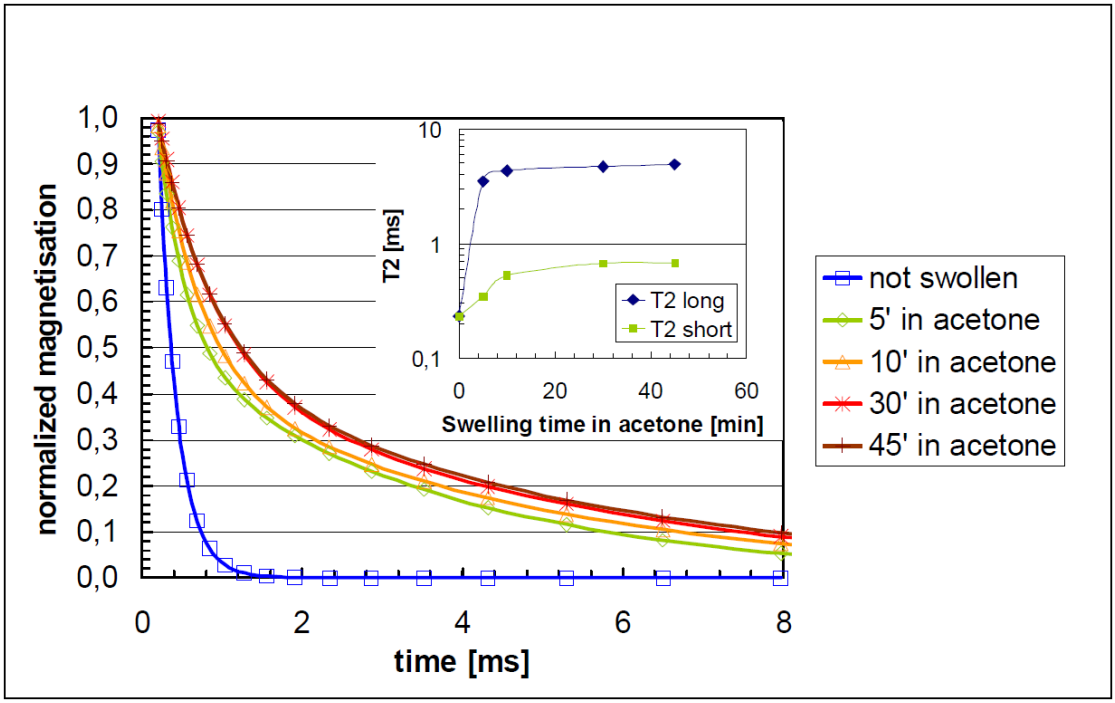

Abb. D- 2: Versuche mit der Aufquellung von FKM mittels Aceton zeigen den Einfluss von Weichmachern auf die NMR-Relaxationszeiten [16]

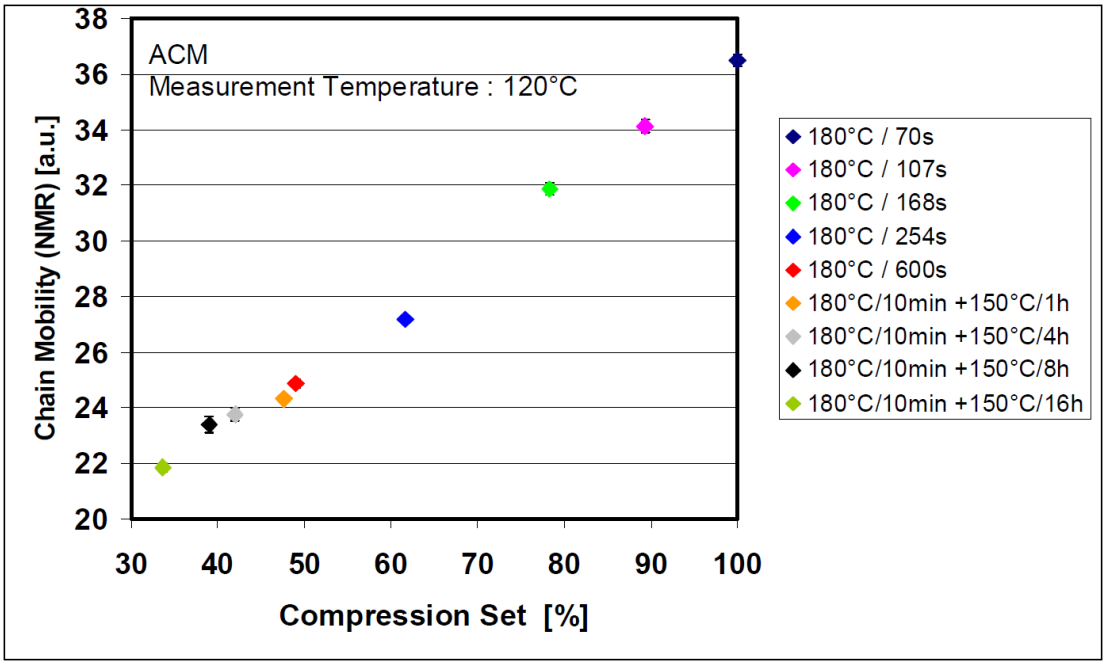

Abb. D- 3: Korrelation von DVR-Messungen (24h @ 150 °C, Luft) und mittels NMR gemessener Kettenbeweglichkeit an einem Acrylatkautschuk [16]

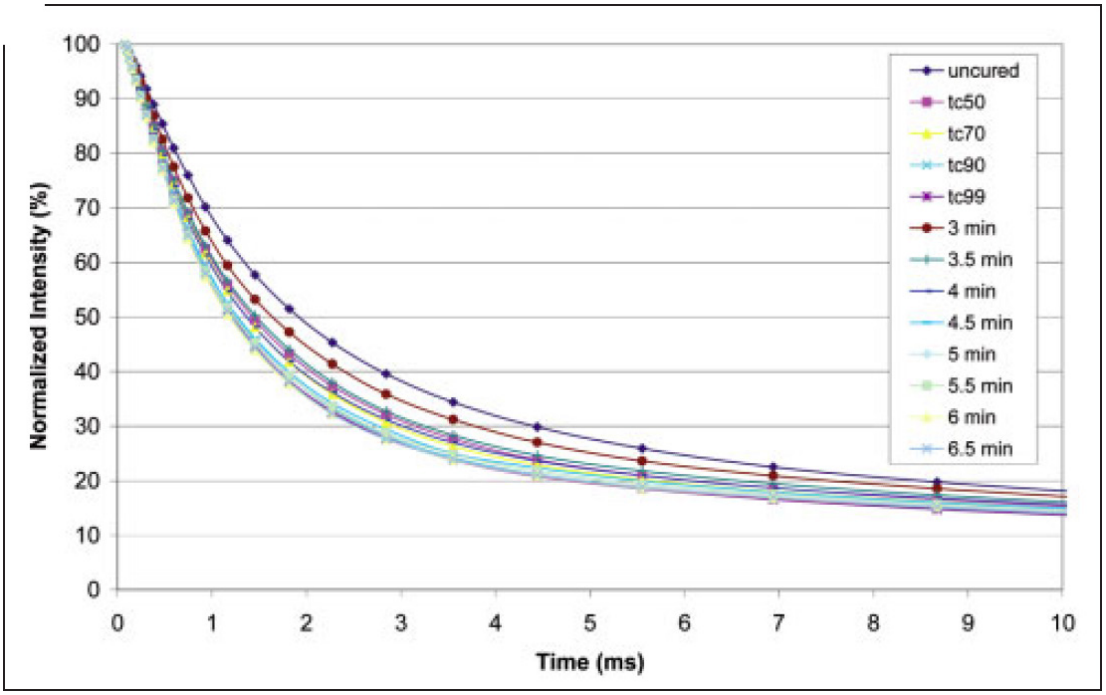

Abb. D- 4: Bestimmung des Vernetzungszustandes von Spritzgussteilen mit variierender Vulkanisationszeit per NMR am Beispiel eines EPDMs [17]

D-2 Erfahrungen mit Material- und Dichtungsprüfungen

Die folgenden Diagramme zeigen Leckage-Prüfungen an gelaufenen BZ-Stacks.

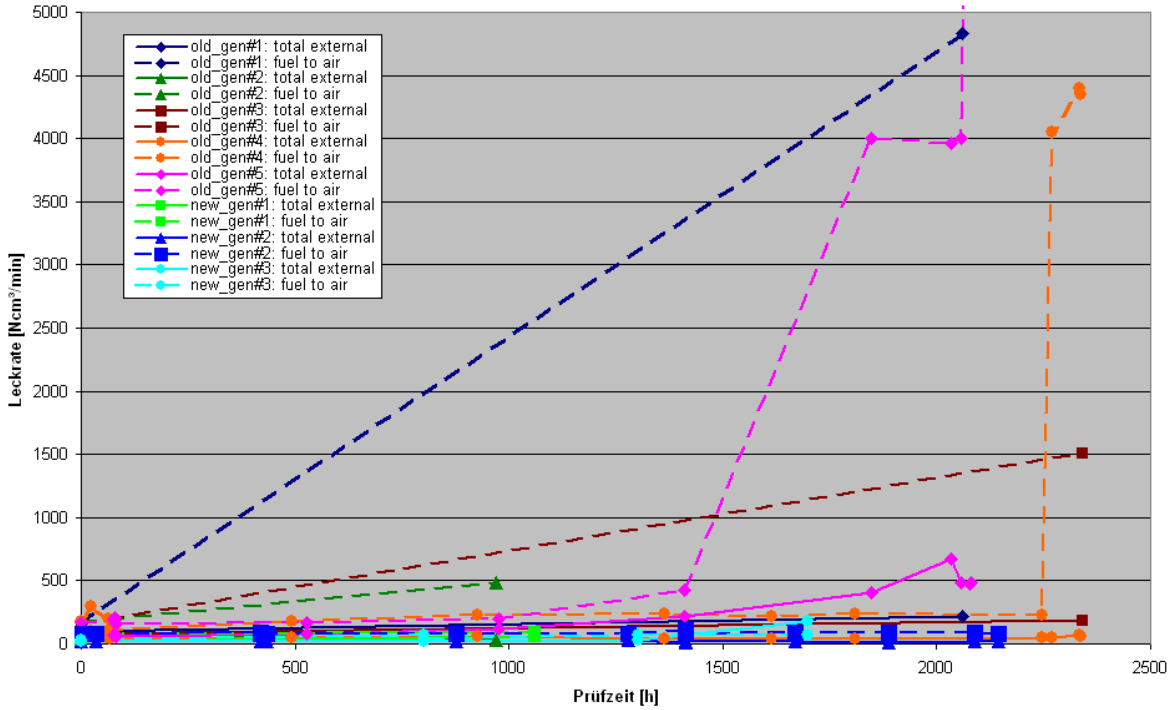

Abb. D- 5: Leckraten verschiedener Stacks während Stacktests (Skalierung auf 5000 Ncm³/min)

Abb. D- 5 und Abb. D- 6 zeigen EOL-Leckage-Raten sowie teilweise Messwerte zwischen BOL und EOL von Stacks der älteren und neueren Generation. Beide Abbildungen stellen denselben Datensatz mit unterschiedlicher Skalierung der Ordinate dar. Für jeden Stack wurde die Gesamtleckage „extern“ (total external), welche sich aus der Summe der Leckagen von H2, O2 und Kühlmittel nach extern zusammensetzt, und die interne Leckage von Wasserstoff (Anode) zum Sauerstoff (Kathode) dargestellt (fuel to air) - die Leckraten im Zusammenhang mit dem Kühlmittel-Volumen waren vernachlässigbar. Die ältere Generation der Stacks (old_gen) fällt durch teilweise massive interne Leckagen auf. Wenn dabei nur Messwerte für BOL und EOL zur Verfügung stehen, wie es z.B. bei „old_gen#1“ der

Fall ist, fällt es schwer die Ergebnisse zu interpretieren - Aussagen zum zeitlichen Verhalten der Dichtung sind damit nicht möglich.

Die neuere Stack-Generation („new_gen“) zeigt deutlich geringere Leckagen, wobei die internen Leckagen ebenfalls höhere Werte annehmen als die externen. Bei „new_gen#3: total external“ steigt die Leckrate mit dem letzten Messwert stark an - dies könnte eine Undichtigkeit oder ein Messfehler (Ausreißer) sein. Eine höhere Datenrate hätte in diesem Fall für eine klarere Aussage gesorgt.

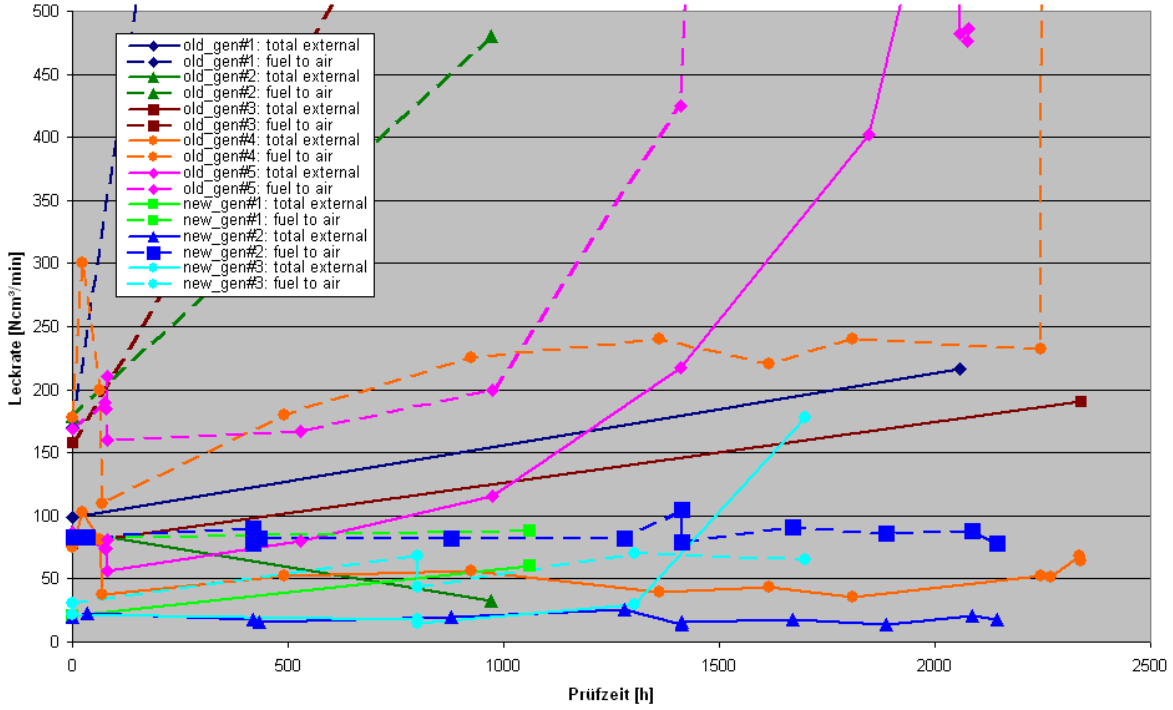

Abb. D- 6: Leckraten verschiedener Stacks während Stacktests (Skalierung auf 500 Ncm³/min)

Abb. D- 7 vergleicht exemplarisch interne Leckraten (Fuel to Air) von Stackmodulen und Brennstoffzellensystemen (also der BZ-Antriebsstrang ohne den Stack), welche ausschließlich auf Stack- oder Systemtestständen durchgeführt wurden. Die grüne und violette Kurve zeigen die Stacks, die in Abb. D- 5 und Abb. D- 6 mit old_gen#4 und old_gen#5 bezeichnet wurden. Die kürzeren Graphen in grau und blau zeigen die Leckraten von zwei BZ-Systemen, welche im Rahmen der Design-Validierung

aufgenommen wurden. Der dunkelblaue Graph, welcher bis zu 11000 h reicht, stellt die interne Leckage eines sehr seltenen Busdauerlaufs dar. Die waagerechte rote Linie repräsentiert den Grenzwert für die interne Leckage des Systems. Grundsätzlich kann man zusammenfassen, dass derartige Daten sehr rar sind und eher eine bestätigende Stichprobe darstellen, da mangelnde Prüfkapazitäten und die Kosten der Entwicklungsstacks einer umfassenden Dichtungsuntersuchung mit Stacktests im Wege stehen.

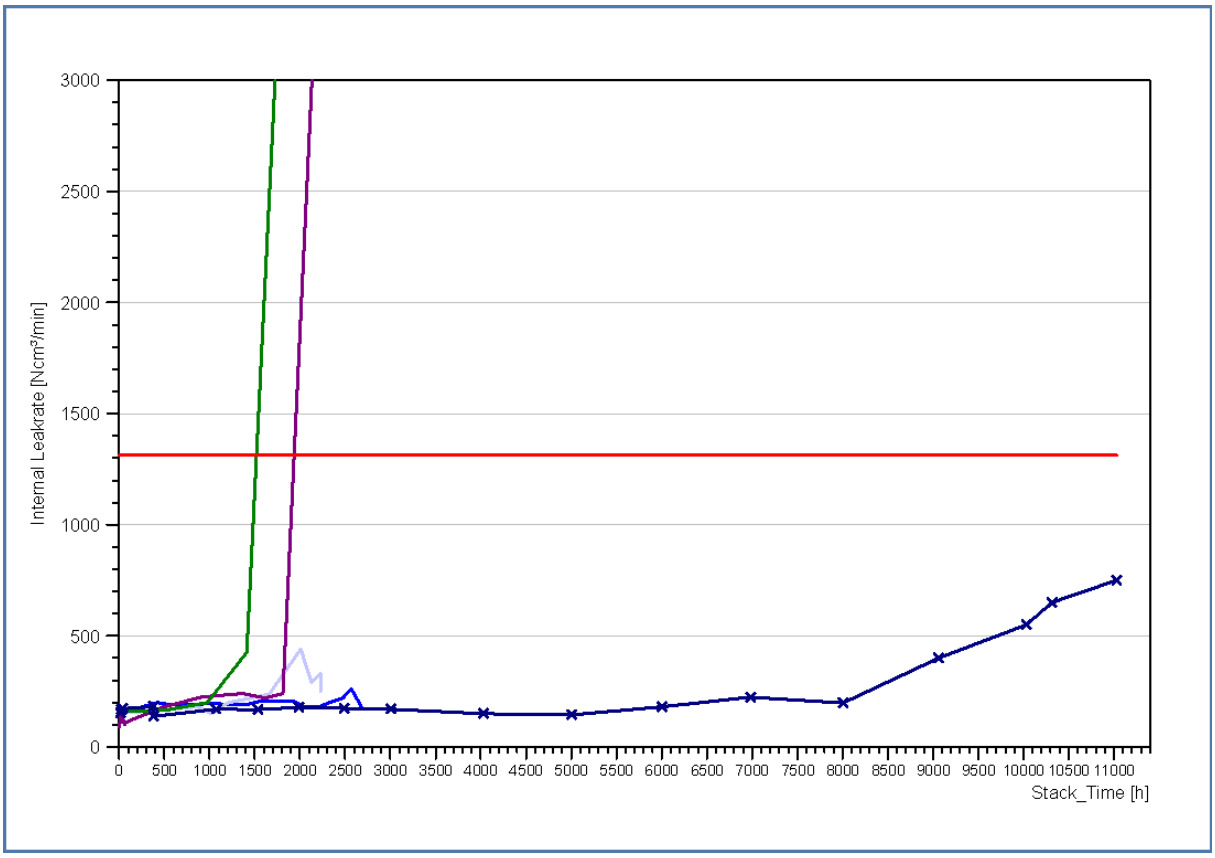

Abb. D- 7: Exemplarischer Vergleich der internen Leckageraten von Stackmodul und System (Quelle: NuCellSys)

Während die in den obigen Diagrammen dargestellten Stacks oder BZ-Systeme ausschließlich auf Prüfständen gefahren bzw. geprüft wurden, stellt Abb. D- 8 Messergebnisse dar, welche mit Stacks der älteren Generation aus Fahrzeugdauerläufern ermittelt wurden. Die Ordinate wurde in logarithmischer Einteilung dargestellt, um die externen Leckraten noch differenzieren zu können. Die

externen Leckraten liegen bei diesen fünf Stacks ausnahmslos unterhalb von 20 Ncm³/min während die internen Leckraten sich oberhalb von 120 Ncm³/min befinden. Für zwei der fünf Fahrzeugen existiert je nur ein EOL-Datensatz, daher ist in diesen Fällen kein Verlauf der Leckrate verfügbar.

Es leuchtet ein, dass die Erzeugung dieser Daten bedeutend aufwändiger als beim Teststandsbetrieb ist, daher findet man hier eine äußerst geringe Datenrate und teilweise sehr frühe EOL-Zeitpunkte. So wurden nur mit Fahrzeug „1“ mehr als 3000 Betriebsstunden (knapp 180000 km) erreicht.

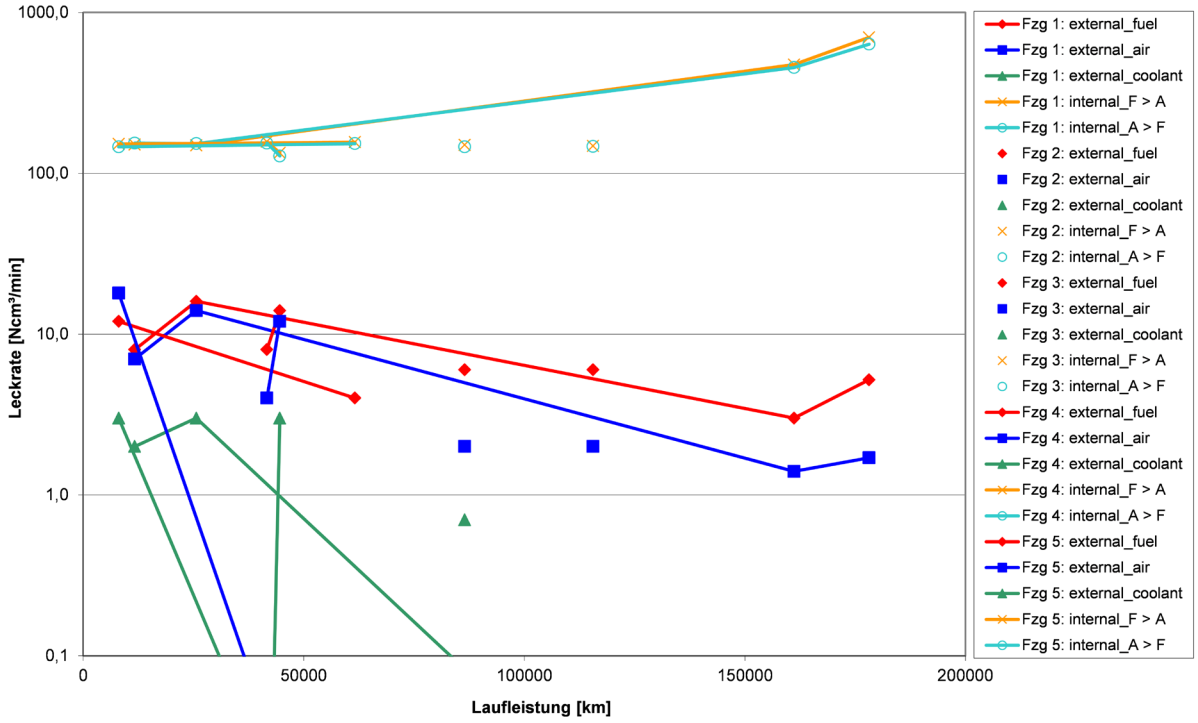

Abb. D- 8: Stack-Leckraten von Fahrzeugdauerläufern (5 Fahrzeuge)

D-3 Untersuchungen

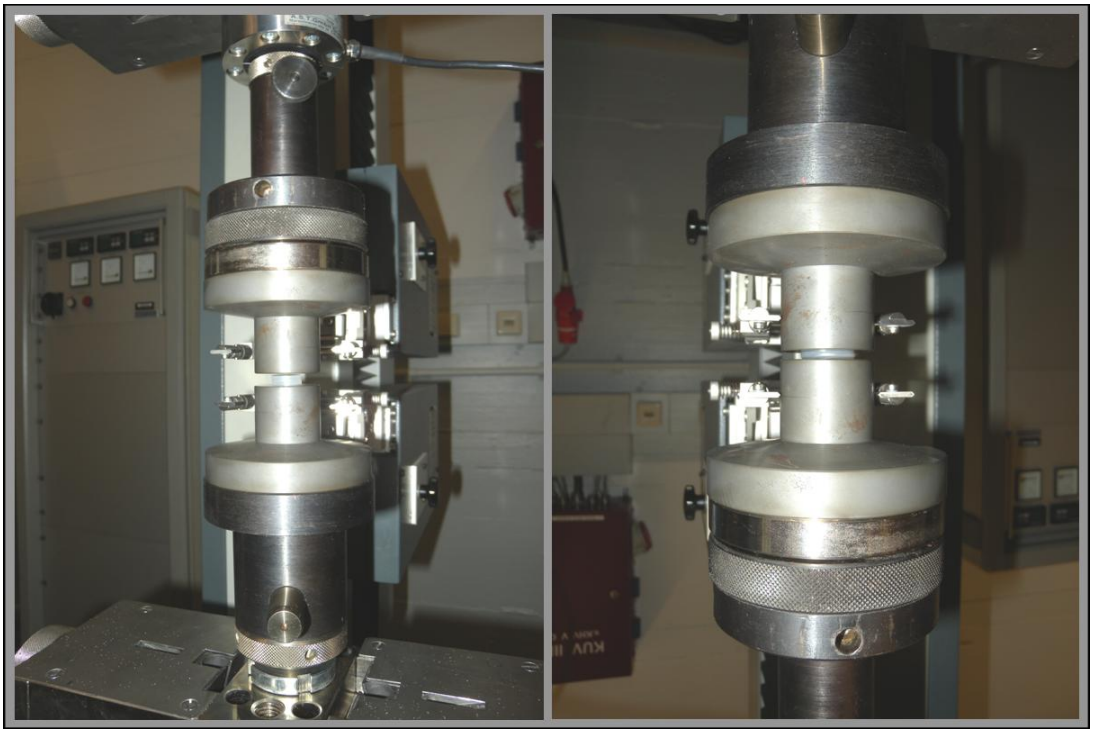

Abb. D- 9: Prüfaufbau mit Druckstempeln und Makro-Längenänderungsaufnehmern

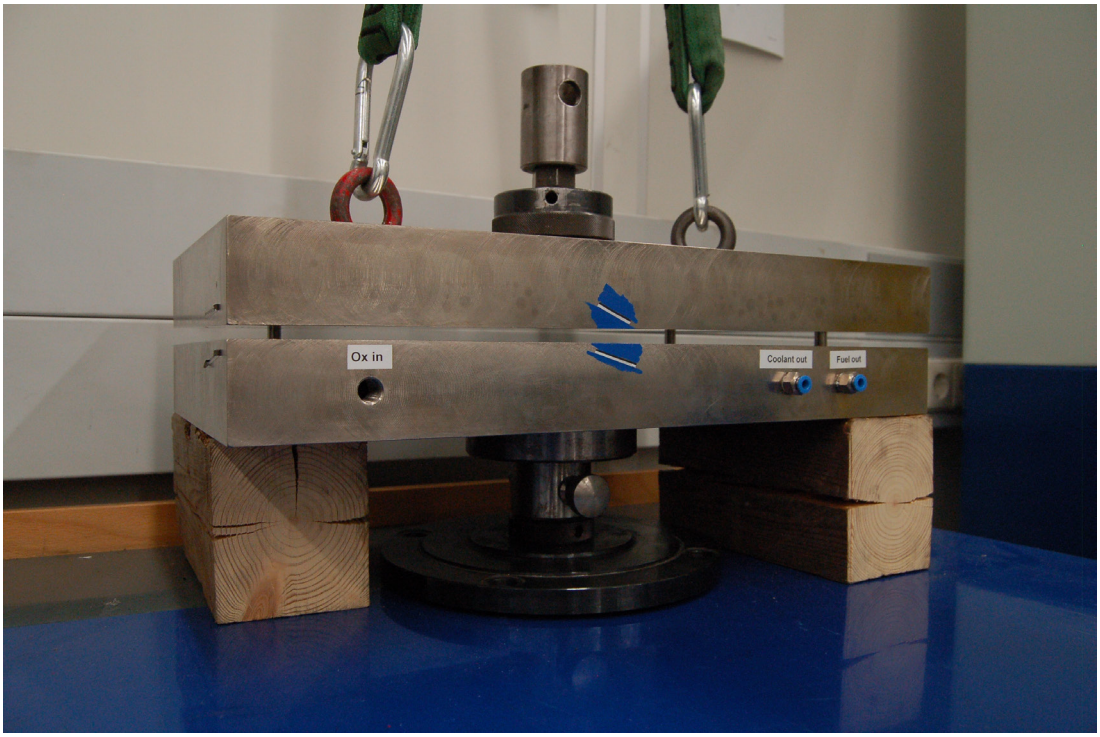

Abb. D- 10: Druckplatten zur mechanischen Prüfung von Brennstoffzellenbauteilen

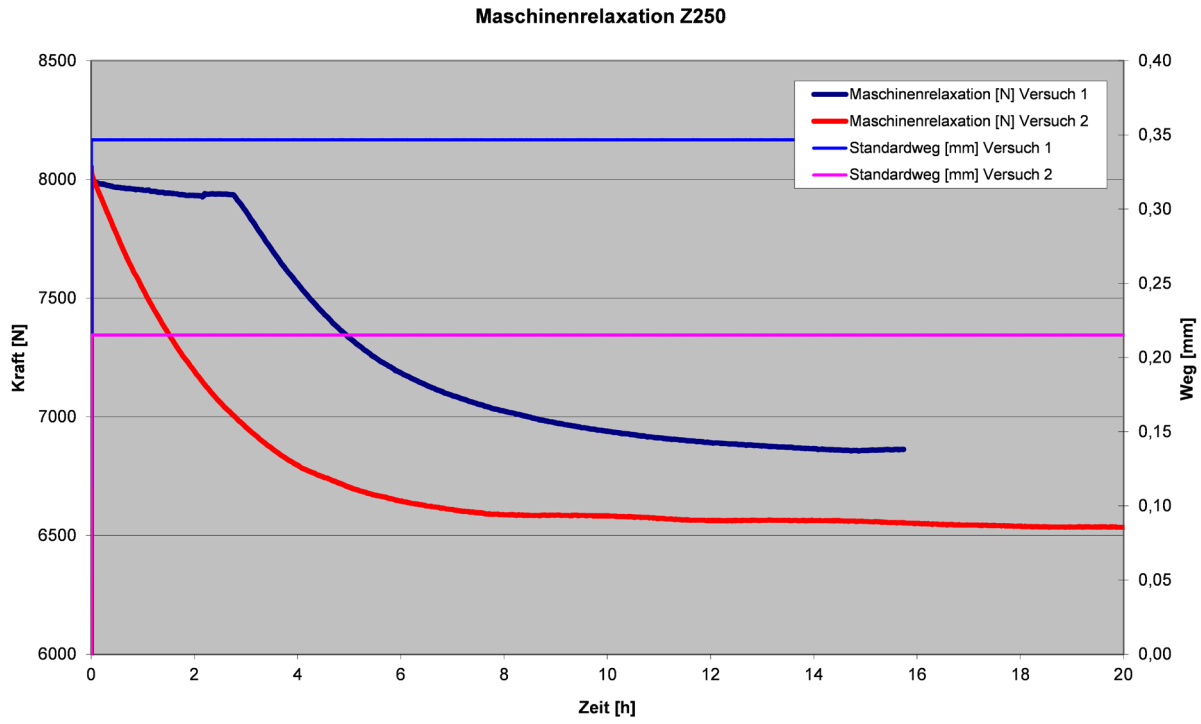

Abb. D- 11: Ermittlung der Maschinenrelaxation an Zwick Z250 (ohne Prüflinge) - zwei Versuche mit Lageregelung der Traverse

E Tabellen

Typ	Elektrolyt	Betriebs-temperatur	Ionen-leitung	Brennstoff	Temp.-bereich
AFC	Wässrige Kalilauge	60 °C bis 80 °C	OH^-	H_2	NT
DMFC	Protonenleitende Membran	ca. 80 °C	H^+	CH_3OH	NT
NT-PEMFC	Protonenleitende Membran	60 °C bis 120 °C	H^+	H_2	NT
HT-PEMFC	Protonenleitende Membran	120 °C bis 200 °C	H^+	H_2	NT
PAFC	Konzentrierte Phosphorsäure	160 °C bis 200 °C	H^+	H_2	NT
MCFC	Karbonat-Schmelze	ca. 650 °C	CO_3^{--}	H_2, CO	HT
SOFC	Dotiertes Zirkoniumoxid	ca. 1000 °C	O^{--}	H_2, CO	HT

Tab. E- 1: Unterscheidungsmerkmale der Brennstoffzellentypen nach [18]

Maße in Millimeter

Maße			Schulterstab				
			S 1	S 1A	S 2	S 3	S 3A
Gesamtlänge	l	min.	115	100	75	35	50
Breite der Köpfe	b_k		25	25	12,5	6	8,5
Länge des Stegs	l_s		33	25	25	12	16
Breite des Stegs ± 0,05	b		6	5	4	2	4
Übergangshalbmesser, innen	r_1		25	20	12,5	3	10
Übergangshalbmesser, außen	r_2		14	11	8	3	7,5
Dicke	a		2 ± 0,2	2 ± 0,2	2 ± 0,2	1 ± 0,1	2 ± 0,2
Anfangsmesslänge	L_0		25	25	20	10	10

ANMERKUNG 1 Die Maße beziehen sich auf die Schneidwerkzeuge. Die Maße für die Köpfe der Schulterstäbe und die Übergangshalbmesser vom Steg zu den Köpfen können von den vorgeschriebenen Maßen abweichen, die Symmetrie ist jedoch einzuhalten.

ANMERKUNG 2 Es ist erforderlich, dass die Schneidwerkzeuge regelmäßig auf Schärfe und Unversehrtheit hin überprüft werden.

ANMERKUNG 3 Vorzugsweise sollte der Schulterstab S 2 verwendet werden.

Tab. E- 2: Maße der Schulterstäbe [7]

Literaturverzeichnis

[1] Technik Brennstoffzelle. Available: http://www.bauplattform.de/encyclop/technik/brennstoffzelle.html (2010, Oct. 15).

[2] C. Quick, "Wassertransportphänomene in Gasdiffusionsmedien für Niedertemperaturbrennstoffzellen," Dissertation, Universität Ulm, Ulm, 2009.

[3] J. Larminie and A. Dicks, Eds, Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed. England: John Wiley & Sons Ltd, 2003.

[4] M. Stommel, M. Stojek, and W. Korte, Eds, FEM zur Berechnung von Kunststoff- und Elastomerbauteilen. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011.

[5] Kunststoffe - Bestimmung dynamisch-mechanischer Eigenschaften - Teil 1: Allgemeine Grundlagen (ISO 6721-1:2011); Deutsche Fassung EN ISO 6721-1:2011, DIN EN ISO 6721-1, 2011.

[6] A. Grambow, "Bestimmung der Materialparameter gefüllter Elastomere in Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Beanspruchungszustand," Dissertation, Fakultät für Maschinenwesen, RWTH Aachen, Aachen, 2002.

[7] Prüfung von Kautschuk und Elastomeren - Bestimmung von Reißfestigkeit, Zugfestigkeit, Reißdehnung und Spannungswerten im Zugversuch, DIN 53504, 2009.

[8] "O-Ring Handbuch," Parker Hannifin GmbH & Co. KG (Pleidelsheim), Pleidelsheim 5705, April 2007.

[9] Plastics - Determination of dynamic mechanical properties, ISO 6721-4, 2008.

[10] F. Röthemeyer and F. Sommer, Eds, Kautschuk-Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte, 2nd ed. München: Hanser, 2006.

[11] M. Gutsch, G. Stein, and M. Viol, "Alterung von Elastomeren: Schädigungsmechanismen und Schutzmöglichkeiten," Freudenberg Dichtungs- und Schwingungstechnik GmbH & Co. KG, Weinheim.

[12] R. Bieringer, M. Adler, S. Geiss, and M. Viol, “Gaskets: Important Durability Issues,” in Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, F. N. Büchi, M. Inaba, and T. J. Schmidt, Eds.: Springer New York, 2009, pp. 271–281.

[13] R. H. Artibise and S. Farrington, "Membrane electrode assembly with integrated seal", USA 10395874, July 4, 2006

[14] R. Bernstein and K. T. Gillen, “Fluorosilicone and silicone o-ring aging study,” Albuquerque SAND2007-6781, Oktober 2007.

[15] D. Wheeler and G. Sverdrup, “2007 Status of Manufacturing: Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells,” National Renewable Energy Laboratory, Golden, März 2008.

[16] M. Viol, K. Beck, and A. Voda, “Possibilities for the use of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR) in rubber industry,” Freudenberg & Co. KG, Weinheim, SAE Technical Paper 2004-01-0870, 01/2004.

[17] R. Pazur and F. Walker, “Practical State of Cure Measurements by Nuclear Magnetic Resonance,” KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, no. 1, pp. 16–23, 2011.

[18] H. Eichsleder and M. Klell, Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik: Erzeugung, Speicherung, Anwendung, 1st ed. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2008.

[19] H. Kabza, “Skript Dezentrale Energietechniken: Skript zur Vorlesung Dezentrale Energietechniken und regenerative Energien,” Universität Ulm, Ulm, 2007.

[20] D. Steward, G. Saur, M. Penev, and T. Ramsden, “Cost Analysis Highlights Hydrogen's Potential for Electrical Energy Storage,” National Renewable Energy Laboratory, Golden, Dezember 2010.

[21] K.-U. Blumenstock, “Interview Werner Tillmetz: "Die Zeit drängt enorm",” Auto Motor und Sport, Januar 2010, pp. 46–47, 2010.

[22] FM Autoportal GmbH, GM und Opel setzen auf Wasserstoff für Hawaii. Available: http://www.autogazette.de/opel/gm/brennstoffzelle/GM-und-Opel-setzen-auf-Wasserstoff-fuer-Hawaii/298668 (2012, Jun. 04).

[23] W. Tillmetz and J. Garche, “Preface,” Journal of Power Sources, vol. 2009, no. 190, p. 1, 2009.

[24] P. Mock and S. A. Schmid, “Fuel cells for automotive powertrains - A techno-economic assessment,” Journal of Power Sources, vol. 2009, no. 190, pp. 133–140, 2009.

[25] X.-Z. Yuan and H. Wang, “PEM Fuel Cell Fundamentals,” in PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers, J. Zhang, Ed.: Springer London, 2008, pp. 1–87.

[26] F.N. Büchi, M. Inaba, and T.J. Schmidt, Eds, Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability: Springer New York, 2009.

[27] B. Avasarala and P. Haldar, “Effect of surface roughness of composite bipolar plates on the contact resistance of a proton exchange membrane fuel cell,” Journal of Power Sources, vol. 188, no. 1, pp. 225–229, 2009.

[28] J. Rösler, M. Bäker, and H. Harders, Mechanisches Verhalten der Werkstoffe. Wiesbaden: Teubner, 2006.

[29] H. Domininghaus, Ed, Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen, 7th ed. Berlin Heidelberg New York: Springer, 2008.

[30] P. Eyerer, P. Elsner, and T. Hirth, Eds, Polymer Engineering: Technologien und Praxis. Berlin, Heidelberg: Springer, 2008.

[31] A. Tobolsky, Mechanische Eigenschaften und Struktur von Polymeren: Berliner Union Stuttgart, 1967.

[32] L. R. G. Treloar, The Physics of Rubber Elasticity. Oxford: Clarendon Press, 1949.

[33] W. Michaeli, Ed, Finite-Elemente-Methode für die mechanische Auslegung von Kunststoff- und Elastomerbauteilen. Düsseldorf: Springer-VDI-Verlag, 1998.

[34] U. Mohr-Matuschek, Auslegung von Kunststoff- und Elastomerformteilen mittels Finite-Elemente-Simulationen. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1992.

[35] M. A. E. Boyce, “Constitutive models of rubber elasticity: A review,” Rubber Chemistry and Technology, vol. 73, no. 3, pp. 504–523, 2000.

[36] A. Pirscher, “Ein Materialgesetz für gefüllte Elastomere unter mehrachsiger dynamischer Beanspruchung,” Dissertation, TU Berlin, Berlin, 1999.

[37] M. Achenbach, Ed, Methodische Ansätze zur Einbeziehung der Alterung in numerische Berechnungen: DIK-Seminar; "Betriebsfestigkeit von Elastomerbauteilen und Alterung von Elastomeren", 2007.

[38] A. V. Tobolsky and R. D. Andrews, “Systems Manifesting Superposed Elastic and Viscous Behavior,” The Journal of Chemical Physics, vol. 13, no. 1, pp. 3–27, 1945.

[39] A. V. Tobolsky, “Stress Relaxation Studies of the Viscoelastic Properties of Polymers,” Journal of Applied Physics, vol. 27, no. 7, pp. 673–685, 1956.

[40] H. Le Hong, “Spannungsrelaxationsuntersuchungen zur Charakterisierung des zeitabhängigen Deformationsverhaltens thermoplastischer Elastomere,” Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle, 2002.

[41] S. Sponagel, J. Unger, and K. Spies, “Härtebegriff im Zusammenhang mit Vernetzung, Bruchdehnung und Dauerfestigkeit eines Elastomers,” KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, vol. 56, no. 11, pp. 608–613, 2003.

[42] Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung der Spannungsrelaxation unter Druck bei Umgebungs- und erhöhten Temperaturen (ISO 3384:2005), DIN ISO 3384, 2008.

[43] K. T. Gillen, M. R. Keenan, and J. Wise, “New method for predicting lifetime of seals from compression-stress relaxation experiments,” Die Angewandte Makromolekulare Chemie, vol. 261-262, no. 1, pp. 83-92, 1998.

[44] R. D. Andrews, A. V. Tobolsky, and E. E. Hanson, “The Theory of Permanent Set at Elevated Temperatures in Natural and Synthetic Rubber Vulcanizates,” Journal of Applied Physics, vol. 17, no. 5, pp. 352–361, 1946.

[45] P. Morrell, M. Patel, and A. Skinner, “Accelerated thermal ageing studies on nitrile rubber O-rings,” Polymer Testing, vol. 22, no. 6, pp. 651–656, 2003.

[46] L. Mullins and N. R. Tobin, “Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 9, no. 9, pp. 2993-3009, 1965.

[47] J. A. C. Harwood, L. Mullins, and A. R. Payne, “Stress softening in natural rubber vulcanizates. Part II. Stress softening effects in pure gum and filler loaded rubbers,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 9, no. 9, pp. 3011-3021, 1965.

[48] J. Diani, B. Fayolle, and P. Gilormini, “A review on the Mullins effect,” European Polymer Journal, vol. 45, no. 3, pp. 601–612, 2009.

[49] Elastomere oder thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Druckverformungs-Verhaltens (ISO 7743:2004), DIN ISO 7743, 2006.

[50] Elastomere und thermoplastische Elastomere - Bestimmung des Druckverformungsrestes - Teil 1: Bei Umgebungstemperaturen oder erhöhten Temperaturen, DIN ISO 815-1, 2010.

[51] K.T. Gillen, R. Bernstein, and M.H. Wilson, “Predicting and confirming the lifetime of o-rings,” Polymer Degradation and Stability, vol. 87, no. 2, pp. 257–270, 2005.

[52] A. Tobolsky and H. Eyring, “Mechanical Properties of Polymeric Materials,” The Journal of Chemical Physics, vol. 11, no. 3, pp. 125–134, 1943.

[53] A. V. Tobolsky, I. B. Prettyman, and J. H. Dillon, “Stress Relaxation of Natural and Synthetic Rubber Stocks,” Journal of Applied Physics, vol. 15, no. 4, pp. 380–395, 1944.

[54] S. Ronan, T. Alshuth, S. Jerrams, and N. Murphy, “Long-term stress relaxation prediction for elastomers using the time–temperature superposition method,” Materials & Design, vol. 28, no. 5, pp. 1513–1523, 2007.

[55] M. Mooney, W. E. Wolstenholme, and D. S. Villars, “Drift and Relaxation of Rubber,” Journal of Applied Physics, vol. 15, no. 4, pp. 324–337, 1944.

[56] R. H. Horst, T. S. Stephens, J. E. Coons, and H. H. Winter, “Compression stress relaxation apparatus for the long-time monitoring of the incremental modulus,” Review of Scientific Instruments, vol. 74, no. 11, pp. 4737–4744, 2003.

[57] P. Tuckner, Compression Stress Relaxation Test Comparisons and Development: Copyright © 2000 Society of Automotive Engineers, Inc. Available: http://dx.doi.org/10.4271/2000-01-0752.

[58] H. Haken and H.C. Wolf, Eds, Molekülphysik und Quantenchemie: Springer Berlin Heidelberg, 2006.

[59] K. Beck, A. Voda, M. Bescher, V. Peterseim, and M. Viol, "The potential of the NMR-method within the rubber industry," (0948-3276), KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, no. 3, pp. 100–105, 2007.

[60] F. Zhao, S. Zhao, B. Weina, W. Kuhn, and Y. Jian, "Characterization of Elastomer Networks by NMR Parameters Part I: Sulfur-Cured NR Networks," KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, no. 10, pp. 554–558, 2007.

[61] F. Zhao, Z. Ping, S. Zhao, Y. Jian, and W. Kuhn, "Characterization of Elastomer Networks by NMR Parameters Part II: Influence of Accelerators on NR Vulcanizates," KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, no. 12, pp. 685–688, 2007.

[62] V. Katzenmaier, "Introduction to NMR-analysis for rubber material," Freudenberg Forschungsdienste KG, Weinheim, Feb. 2011.

[63] Fertigteile und Halbzeuge aus organischen Polymerwerkstoffen, DBL 5555, 2011.

[64] R. Minz, "Bestimmung des Kälterichtwerts von Silikonen," Limburg, 2005.

[65] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, and E. Gülzow, "Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation: Eighth Ulmer Electrochemische Tage," Journal of Power Sources, vol. 2004, no. 127, pp. 222–229, Mar. 2004.

[66] M. Schulze, A. Schneider, and E. Gülzow, "Alteration of the distribution of the platinum catalyst in membrane-electrode assemblies during PEFC operation," Journal of Power Sources, vol. 2004, no. 127, pp. 213–221, 2004.

[67] S. J. C. Cleghorn, D. K. Mayfield, D. A. Moore, J. C. Moore, G. Rusch, T. W. Sherman, N. T. Sisofo, and U. Beuscher, "A polymer electrolyte fuel cell life test: 3 years of continuous operation," Journal of Power Sources, vol. 2006, no. 158, pp. 446–454, Jul. 2006.

[68] S.-Y. Ahn, S.-J. Shin, H. Ha, S.-A. Hong, Y.-C. Lee, T. Lim, and I.-H. Oh, "Performance and lifetime analysis of the kW-class PEMFC stack," Journal of Power Sources, vol. 106, no. 1-2, pp. 295–303, Apr. 2002.

[69] Kenneth T. Gillen, Mathew Celina, and Robert Bernstein, "Validation of improved methods for predicting long-term elastomeric seal lifetimes from compression stress–relaxation and oxygen consumption techniques," Polymer Degradation and Stability, vol. 82, no. 1, pp. 25–35, 2003.

[70] A. Kumar, S. Commereuc, and V. Verney, "Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization," Polymer Degradation and Stability, vol. 85, no. 2, pp. 751–757, 2004.

[71] H. Dal and M. Kaliske, "An Approach to the Modeling of Physical Ageing in Rubbery Polymers," PAMM, vol. 6, no. 1, pp. 363-364, 2006.

[72] L. Steinke, "Ein Beitrag zur Simulation der thermo-oxidativen Alterung von Elastomeren," Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, Hamburg, 2012.

[73] J. E. Klein, G. M. Divoux, H. K. Singh, S. W. Case, D. A. Dillard, J. G. Dillard, W. Kim, R. B. Moore, and J. B. Parsons, "Assessing Durability of Elastomeric Seals For Fuel Cell Applications," in Conference Proceedings of the Society for Experimental Mechanics Series, Experimental Mechanics on Emerging Energy Systems and Materials, Volume 5, T. Proulx, Ed.: Springer New York, 2011, pp. 175–181.

[74] P. Zhou, C. Wu, and G. Ma, "Influence of clamping force on the performance of PEMFCs," Journal of Power Sources, vol. 163, no. 2, pp. 874–881, 2007.

[75] I. Nitta, T. Hottinen, O. Himanen, and M. Mikkola, "Inhomogeneous compression of PEMFC gas diffusion layer: Part I. Experimental," Journal of Power Sources, vol. 171, no. 1, pp. 26–36, 2007.

[76] I. Nitta, O. Himanen, and M. Mikkola, "Contact resistance between gas diffusion layer and catalyst layer of PEM fuel cell," Electrochemistry Communications, vol. 10, no. 1, pp. 47–51, 2008.

[77] J. Kleemann, F. Finsterwalder, and W. Tillmetz, "Characterisation of mechanical behaviour and coupled electrical properties of polymer electrolyte membrane fuel cell gas diffusion layers," Journal of Power Sources, vol. 2009, no. 190, pp. 92–102, 2009.

[78] P. Zhou, C. Wu, and G. Ma, “Contact resistance prediction and structure optimization of bipolar plates,” Journal of Power Sources, vol. 159, no. 2, pp. 1115–1122, 2006.

[79] J. Ge, A. Higier, and H. Liu, “Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance,” Journal of Power Sources, vol. 159, no. 2, pp. 922–927, 2006.

[80] W.-k. Lee, C.-H. Ho, J. Van Zee, and M. Murthy, “The effects of compression and gas diffusion layers on the performance of a PEM fuel cell,” Journal of Power Sources, vol. 84, no. 1, pp. 45–51, 1999.

[81] S. Escribano, J.-F. Blachot, J. Ethève, A. Morin, and R. Mosdale, “Characterization of PEMFCs gas diffusion layers properties,” Journal of Power Sources, vol. 156, no. 1, pp. 8–13, 2006.

[82] P. Zhou and C. Wu, “Numerical study on the compression effect of gas diffusion layer on PEMFC performance,” Journal of Power Sources, vol. 170, no. 1, pp. 93–100, 2007.

[83] B. D. James, J. A. Kalinoski, and K. N. Baum, “Mass Production Cost Estimation for Direct H2 PEM Fuel Cell Systems for Automotive Applications: 2010 Update,” Directed Technologies Inc, Arlington, September 2010.

[84] Fachverband Fluidtechnik im VDMA e.V, Fluidtechnik - 16. Internationale Dichtungstagung: Dichtungstechnik - Spitzentechnologie auf engstem Raum: Leithner GmbH & Co. KG, 2010.

[85] S. Ronan, M. Santoso, T. Alshuth, U. Giese, and R. Schuster, “The Impact of Chain Oxidation on Stress Relaxation of NR-Elastomers and Life-Time Prediction,” KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, no. 4, pp. 182–186, 2009.

[86] “ABAQUS Introduction,” ABAQUS Inc, 2004.

[87] M. Boyce, “Direct comparison of the gent and the Arruda-Boyce constitutive models of rubber elasticity,” Rubber Chemistry and Technology, vol. 69, no. 5, pp. 781–785, 1996.

[88] H.-G. Kilian, “Equation of state of real networks,” Polymer, vol. 22, no. 2, pp. 209–217, 1981.

[89] R. S. Rivlin, “Large Elastic Deformations of Isotropic Materials.: I. Fundamental Concepts,” Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, vol. 240, no. 822, pp. 459–490, 1948.

[90] R. S. Rivlin, “Large Elastic Deformations of Isotropic Materials.: II. Some Uniqueness Theorems for Pure, Homogeneous Deformation,” Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, vol. 240, no. 822, pp. 491–508, 1948.

[91] M. Mooney, “A Theory of Large Elastic Deformation,” Journal of Applied Physics, vol. 11, no. 9, pp. 582–592, 1940.

[92] H. G. Kilian and H. Schenk, “Van der Waals model for filled rubbers with modified interfacial contacts,” Journal of Applied Polymer Science, vol. 35, no. 2, pp. 345-362, 1988.

[93] O. Häusler, G. Hohmann, and R. Weiß, “Erweiterte Materialmodelle zur Beschreibung von nichtelastischen Effekten polymerer Werkstoffe,” Freudenberg Forschungsdienste KG, Weinheim 1, 2004.

[94] M. Achenbach and J. Duarte, “Umweltentlastung durch Verlängerung der Lebensdauer von dynamisch beanspruchten Hochleistungselastomeren - TV5: Abschlussbericht zur Vorlage bei der DLR,” Parker Hannifin GmbH & Co. KG, März 2006.

[95] M. Achenbach and J. Duarte, “Eine Finite Element Methodologie zur Vorhersage der alterungsbedingten mechanischen Eigenschaften von Elastomerbauteilen: Alterungs-Modell für Elastomere und Integration in MARC/Mentat,” Parker Hannifin GmbH & Co. KG, Bietigheim-Bissingen, 2001.

[96] M. Achenbach and J. Duarte, “On the Modelling of Rubber Ageing and Performance Changes in Rubbery Components,” KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, no. 4, pp. 172–175, 2007.

[97] Th. Vilgis and H.-G. Kilian, “Reduced van der Waals equation of state and critical properties of rubbers,” Polymer, vol. 24, no. 8, pp. 949–952, 1983.

[98] Dassault Systèmes Simulia Corp, Abaqus Theory Manual: Abaqus 6.10 Online Documentation. Available: http://abaqus.civil.uwa.edu.au:2080/v6.10/books/stm/default.htm (2011, Jul. 27).

[99] “Technische Handbuch,” Freudenberg Simrit GmbH & Co. KG, Weinheim, 2007.

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.