

HNBR für Hochleistungsschläuche

Anforderungen an Elastomere für die Automobilindustrie



Olaf Kube und Takahashi Nakagawa, Düsseldorf, Mitsugo Ishihara und Michael Wood, Louisville, Kentucky/USA

Als Werkstoff für Druckluftschläuche in Servolenkungen sind Standardelastomere wie Nitrilkautschuk (NBR), Halogenkautschuk (CSM und CPE) und Acrylatkautschuk (ACM) bei Temperaturen über 130 °C nicht mehr einsatzfähig. Nur Hydrierter Nitrilkautschuk (HNBR) kann das hohe Anforderungsprofil erfüllen.

Die Ansprüche an die Fahreigenschaften, den Komfort, die Haltbarkeit und die Umweltverträglichkeit von Automobilen steigen ständig. Zur Senkung des Verbrauchs wurde die Aerodynamik verbessert, mit der Folge, daß sich die Luftzirkulation im Motorraum verringerte. In Kombination mit der verbesserten Geräuschkapselung führt dies zu einer deutlichen Steigerung der Umgebungstemperatur im Motorraum auf teilweise über 130 °C.

Zur Verlängerung der Lebensdauer von Ölen und Kühlmitteln werden neue,

chemisch aggressivere Additive verwendet. Zur Verbesserung der Fahreigenschaften sind der Druck und die Temperaturen in der Servolenkung erhöht worden. In der Klimaanlage wurde das ozonschädliche Freon R-12 durch Freon R-134a ersetzt, das höhere Betriebstemperaturen der Klimaanlage erfordert. Die konventionellen ölbeständigen Elastomere wie Nitrilkautschuk (NBR) und halogenierte Kautschuke (CR oder CSM) stoßen unter diesen Bedingungen immer häufiger an die physikalischen Einsatz-

grenzen und werden durch temperaturbeständigere Elastomere wie Hydrierten Nitrilkautschuk (HNBR) ersetzt.

Neben der nötigen Temperaturbeständigkeit weist HNBR die für Schlauchmaterialien notwendige Kombination von hoher Festigkeit und Dehnung, konstantem Modul im Einsatztemperaturbereich, dynamischer Beständigkeit, Abrasionsbeständigkeit und chemischer Beständigkeit auf. HNBR wird daher für Kraftstoffschläuche, Hochtemperatur-Vakuumbremserschläuche, Klimaanlageanschläuche und vor allem Druckschläuche in der Servolenkung verwendet. Je nach Anforderung wird HNBR für Innen- und Außenlagen, auch in Kombination mit anderen Elastomeren, verwendet.

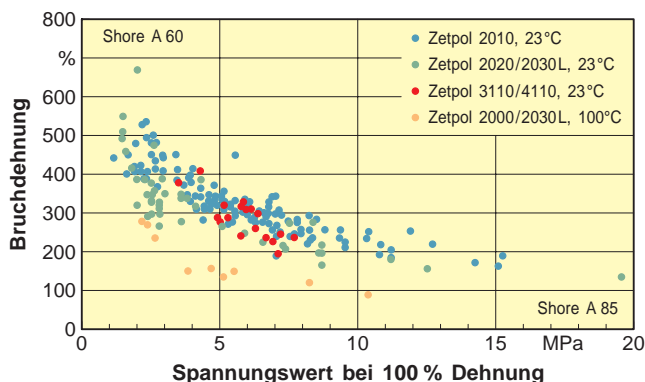


Bild 1. Modul M-100 (Spannung bei 100% Dehnung) typischer HNBR-Mischungen für Druckschläuche

Druckschläuche für die Servolenkung

Speziell in der deutschen Automobilindustrie wurden die Spezifikationen für Servolenkschläuche in den letzten Jahren stark vereinheitlicht. Insbesondere wurden Ötemperaturklassen für den

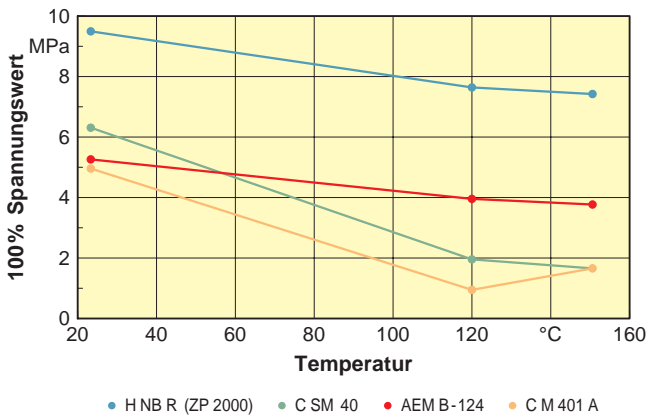


Bild 2. Vergleich der Dehnung in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlicher Elastomere

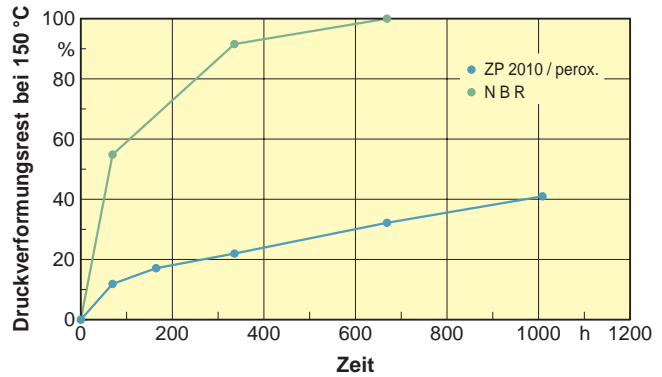


Bild 3. Druckverformungsrest einer optimierten HNBR-Mischung im Vergleich zu einer NBR-Mischung bei 150 °C

Elastomertyp	Produktbezeichnung
HNBR 36% AN, IV ¹) max. 7	Zetpol 2000
HNBR 36% AN, IV 11	Zetpol 2010
HNBR 36% AN, IV 28	Zetpol 2020
HNBR 36% AN, IV 18	Zetpol 2011
HNBR 25% AN, IV 15	Zetpol 3110
HNBR 17% AN, IV 15	Zetpol 4110
CSM, 35% CI	Hypalon 40
CR	Neoprene GRT
NBR, AN 41%	Nipol DN 101

1: Jodzahl

Tabelle 1. Zusammenstellung unterschiedlicher Elastomertypen

Dauereinsatz von Elastomeren eingeführt [1]. So betragen die Einsatztemperaturen für die Elastomere NBR 100 °C, CSM 110 °C und HNBR 150 °C.

NBR und CSM sind die verwendeten Standardmaterialien. Da die Öltempera-

tur im Fahrbetrieb in vielen Fällen höher liegt als oben angeführt, werden häufig Kühler zur Begrenzung der Öltemperatur eingebaut. Falls das Öl, wie z.B. Pentosin CHF 11S, eine entsprechende Temperaturbeständigkeit aufweist, kann beim Einsatz von HNBR auf den Einbau von Kühlern verzichtet werden.

Der Druck in der Pkw-Servolenkung kann bis zu 150 bar erreichen. Der Schlauchaufbau besteht vereinfacht aus einer Elastomerinnenlage, einer Armierung aus Polyamid oder auch aus Polyester und der Elastomeraußenlage. Die Aufgabe des Druckschlauchs ist es, die auftretenden Druckspitzen beim Anspringen der Pumpe und auch das damit verbundene Geräusch zu dämpfen. Die Volumendehnung der Schläuche kann hier bis zu 35% erreichen. Durch die Art der Armierung wird bestimmt, ob sich der Schlauch bei Druckbeaufschlagung radial dehnt oder verlängert. In jedem Fall treten an der Armierung starke Deformationen auf. Das Elastomer muß eine ausreichende Festigkeit aufweisen, um nicht durch die Lücken der Armierung extrudiert zu werden. Der Modul M-100 (Spannung bei 100% Dehnung)

typischer Mischungen für Druckschläuche beträgt über 4 MPa bei 23 °C. Nach Bild 1 (HNBR-Typen s. Tabelle 1) wird die geforderte Dehnung [2] von mindestens 200% bei 23 °C von einer typi-

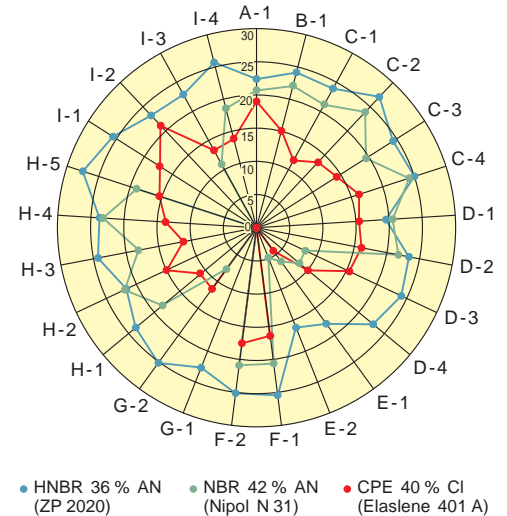


Bild 5. Änderung der Reißfestigkeiten von HNBR, NBR und CPE, die 166 h bei 150 °C in ASTM#2-Öl mit Additiven gelagert wurden

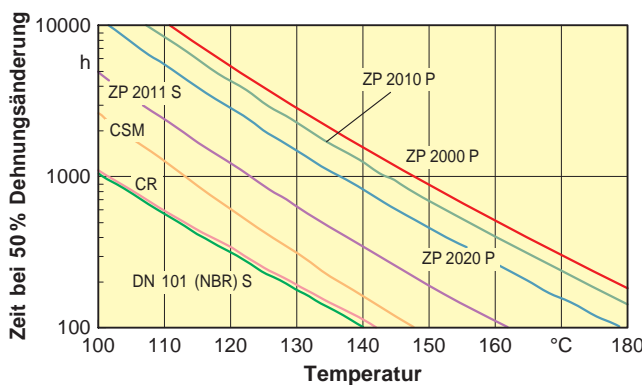


Bild 4. Zeit bis zur Abnahme der Dehnung um die Hälfte (t-50%) für mehrere HNBR-Typen

schon peroxydisch vernetzten HNBR-Mischung bei einem Modul M-100 bis zu 11 MPa erreicht.

Der Druckschlauch wird in einem Temperaturbereich von -40 bis 150 °C eingesetzt. Für die Kälte wird lediglich eine Biegeprüfung (DIN 20 024) spezifiziert, die HNBR erfüllt. Die Dehnung des Schlauchs sollte über den Temperaturbereich konstant sein. Nach Bild 2 zeigt HNBR im Temperaturbereich bis 150 °C einen sehr konstanten Spannungswert bei 100% Dehnung.

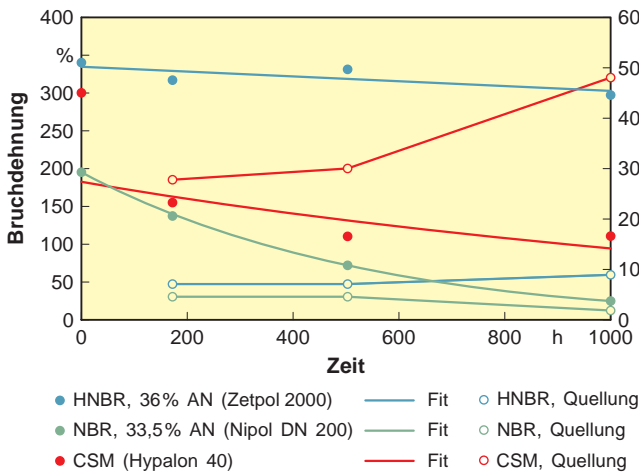


Bild 6. Alterung unterschiedlicher Elastomertypen in Pentosin CHF 11S bei 150°C

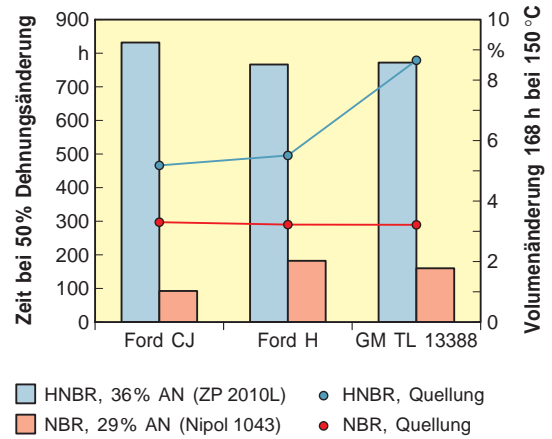


Bild 7. Lagerung von HNBR und NBR in amerikanischen Servolenkolen bei 150°C

Um die dauerhafte Dichtigkeit der Klemmverbindungen an den Schlauchanschlüssen zu gewährleisten, muß das Elastomer eine geringe Permeation der Servolenkflüssigkeit bei hohem Druck, eine positive Quellung und vor allem eine möglichst geringe Kriechneigung aufweisen. Einen Hinweis auf die Funktionsfähigkeit liefert der Druckverformungsrest (DRV). Bild 3 zeigt den DRV einer optimierten HNBR Mischung im Vergleich zu einer NBR Mischung bei 150°C im Umluftofen [3].

Die typischen Meßwerte, die bei einer Laboralterung erfaßt werden, sind Härte, Reißfestigkeit, Modul und Reißdehnung. Zur systematischen Beschreibung der Alterung muß eine Größe verwendet werden, die sich ebenfalls systematisch als Funktion der Alterung ändert. Bei HNBR, NBR und ACM wird die Alterung sehr gut über den Abfall der Reißdehnung beschrieben [4]. Die Zeit bis zur Abnahme der Dehnung um die Hälfte (t-50%) wird in der Automobilindustrie häufig zur Charakterisierung der Alterung verwendet.

Bild 4 zeigt das Alterungsverhalten für mehrere HNBR-Typen (Tabelle 1; P: Peroxidvulkanisation, S: Schwefelvulkanisation) im Vergleich zu NBR, CR und CSM. Der Meßbereich für die peroxidvulkanisierten HNBR-Typen lag im Bereich von 150 bis 190°C.

Beständigkeit gegen Hydraulikflüssigkeiten

Öladditive

Zur Verlängerung der Lebensdauer und zur Verbesserung der Leistung der Öle werden Additive verwendet. Die Art der

Additive hängt von der Art des verwendeten Öltyps ab. Bild 5 zeigt einen Vergleich von HNBR, NBR und CPE in ASTM#2-Öl, das mit verschiedenen Additiven (Tabelle 2) versetzt wurde.

Pentosin

Aufgrund seiner geringen Viskosität speziell bei niedrigen Temperaturen verbessert die Verwendung von Pentosin

Ölen die Ansprechzeit der Servolenkung. Pentosin bleibt auch bei hohen Temperaturen bis zu 150°C verwendungsfähig. Bild 6 zeigt die Änderung der Dehnung und die Volumenquellung von HNBR im Vergleich zu NBR und CSM. Die Quellung von CSM kann durch Erhöhung des Weichmacherteils und des Füllstoffs entsprechend reduziert werden.

Nr.	Typ	Chemische Zusammensetzung	g/100cm ³ in ASTM #2 Öl
A-1	-	Reißfestigkeit, original (MPa)	-
B-1	-	ASTM #2 Öl, ohne Additiv	-
C-1	Dispergiermittel	Polyalkenylsuccinimid/Borat	10
C-2		Polyalkenylsuccinic Ester	10
C-3		Polyalkenylsuccinimid/Succinester	10
C-4		Polyalkenylsuccinimid/Succinester	10
D-1	Detergent	Calciumsulfonat, Basizität 24	10
D-2		Calciumsulfonat, Basizität 300	10
D-3		Magnesiumsulfonat, Basizität 400	10
D-4		Calciumphenat, Basizität 205	10
E-1	Antioxidant	Primäres Alkyl Zinkdithiophosphat	10
E-2		Sekundäres Alkyl Zinkdithiophosphat	10
F-1	Viscositätsindex-Verbesserer	Polyalkylmethacrylat	10
F-2		Ethylen Propylen Dien Terpolymer	10
G-1	AntiVerschleiß	Olefinsulfid für Getriebeöl	10
G-2		Olefinsulfid (technisch)	10
H-1	Hochdruckadditiv	Dialkyl Phosphorsäureester	10
H-2		Dialkyl Phosphorsäureester	2
H-3		Zinkdibutyldithiocarbamat	1
H-4		Molybdän basiertes Gemisch	0,3
H-5		Bleinaphthenat	10
I-1	Öladditiv	Zusatz #1 für Getriebeöl	10
I-2		Zusatz #2 für Getriebeöl	10
I-3		Motorölzusatz	10
I-4		Zusatz für ATF Öl (Dexron IID)	10

Tabelle 2. Übersicht über Öladditive [5]

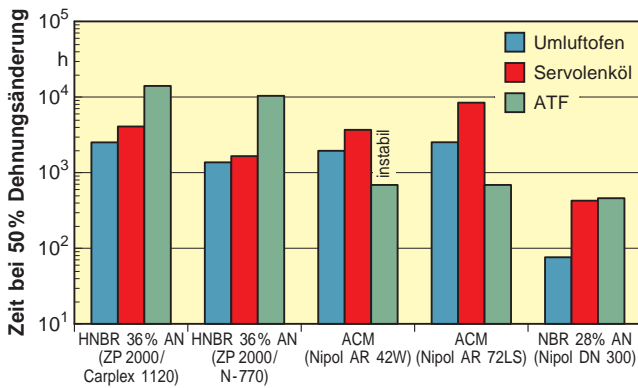


Bild 8. Lagerung von HNBR, NBR und ACM in japanischem Servolenköl und japanischem ATF-Öl bei 150°C

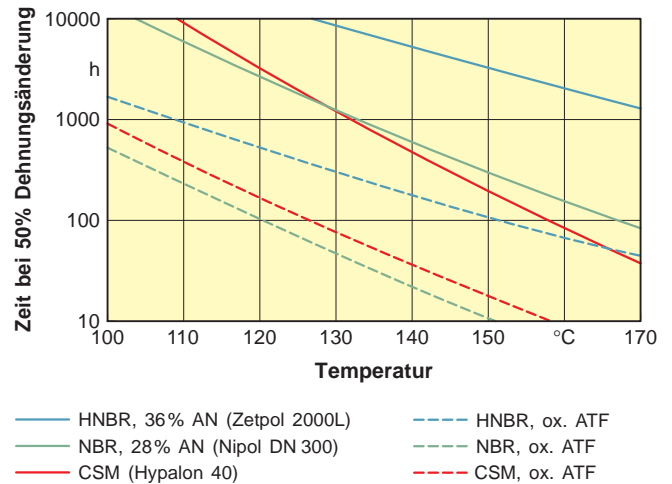


Bild 9. Lagerung von HNBR, NBR und CSM in japanischem ATF-Öl (normal oxidiert)

ATF-Öle amerikanischer Hersteller

Aufgrund der im Vergleich zu Pentosin geringeren Kosten werden von vielen Automobilherstellern ATF-Öle für die Servolenkung verwendet. Die von amerikanischen Automobilherstellern verwendeten Öle sind bei hohen Temperaturen sehr aggressiv für Elastomere. Bild 7 zeigt die extrapolierten t-50% Werte für HNBR und NBR in verschiedenen ATF-Ölen, die von amerikanischen Herstellern verwendet werden. HNBR weist im Vergleich zu NBR eine teilweise mehr als vierfache Lebensdauer auf.

ATF-Öle japanischer Hersteller I

Japanische Automobilhersteller verwenden herstellenspezifische ATF-Öle. Bild 8 stellt die t-50% Werte für HNBR, ACM und NBR nach Heißluftalterung und nach Alterung in zwei verschiedenen ATF-Ölen eines japanischen Herstellers

dar [6]. Zur Unterscheidung der Öle wurde die Bezeichnung ATF und Servolenköl verwendet. HNBR weist eine deutlich bessere Beständigkeit in diesen Ölen auf als ACM oder NBR. Aufgrund der sehr großen Unterschiede wurde zur besseren Darstellung eine Logarithmische Teilung der Zeitachse verwendet. HNBR weist eine mehr als zehnfache höhere Lebensdauer als NBR in den geprüften Ölen auf.

ATF-Öl japanischer Hersteller II

Bei starken Lenkeinschlägen ist es möglich, daß die Servolenkung Luft zieht. Die Luft führt in Verbindung mit dem Öl bei hohen Temperaturen zu einer deutlich stärkeren Alterung. Diese Versuchsbedingungen wurde durch Lufteinleitung in das ATF-Öl während der Alterung simuliert. Für einen japanischen Hersteller wurde hierzu eine größere Studie über die Beständigkeit von

HNBR, NBR und CSM in ATF-Öl durchgeführt [7]. Bild 9 zeigt die extrapolierten t-50% Zeiten als Funktion der Temperatur. Während unter normalen Lagerungsbedingungen nach ASTM D-471 alle verwendeten Materialien sehr stabil sind, ist die Alterungsbeständigkeit bei gleichzeitiger kontinuierlicher Einleitung von Luft wesentlich geringer. Auch unter diesen extremen Bedingungen ist die Lebensdauer von HNBR im Bereich von 130 bis 150°C ca. viermal so hoch wie die von CSM.

In der Radargraphik in Bild 10 sind die wesentlichen Daten dieser Untersuchung [7] im Vergleich dargestellt. HNBR weist das beste Eigenschaftsbild auf. In diesem speziellen japanischen ATF-Öl sind auch die Eigenschaften von NBR ausgewogener als die von CSM.

Literatur

- 1 Arbeitskreislastenheft Dehnschlauchleitungen
- 2 Watanabe, N. u.a.: Kautschuk Gummi Kunststoffe 42 (1989)10, S. 912-916
- 3 Nippon Zeon Co, Zetpol Technical Note, ZTN 18
- 4 Kube, O.: IRC 1997, Nürnberg (1997)
- 5 Nippon Zeon Co, Zetpol Technical Note, ZTN 5
- 6 Nippon Zeon Co, Zetpol Technical Note, ZTN 70
- 7 M. Ishihara et. al., IRC 1996, Manchester (1996)

Die Autoren dieses Beitrags

Dr. Olaf Kube und Takahashi Nakagawa sind Mitarbeiter der Zeon Europe GmbH, Düsseldorf. Mitsugo Ishihara und Michael Wood arbeiten bei Zeon Chemicals, Louisville, Kentucky/USA.

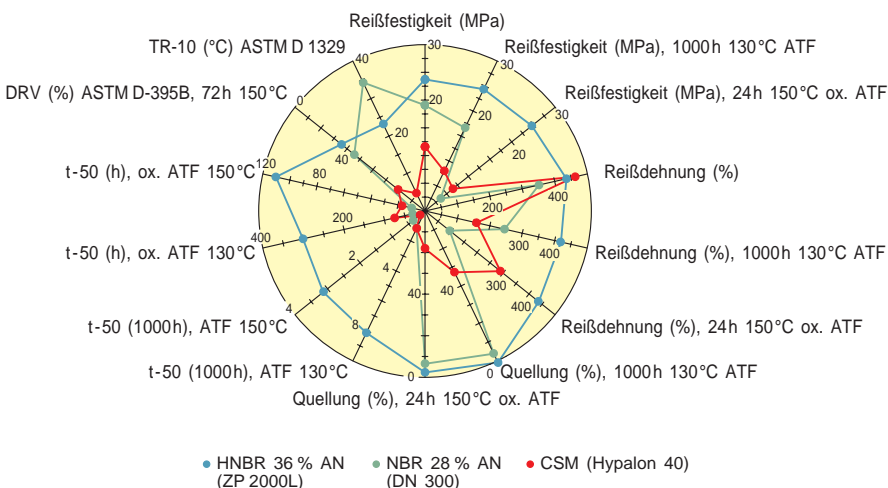


Bild 10. Vergleich der wesentlichen Eigenschaften von HNBR, NBR und CSM nach Lagerung in ATF-Öl japanischer Hersteller