HOFFMANN MINERAL
Unternehmensgruppe Hoffmann

Effekt von Aktisil VM 56

in Kühlerschlauch VW TL 523 61

Verfasser: Hubert Oggermüller
Karin Müller

VM-2/0500/08.2011

HOFFMANN MINERAL GmbH · Münchener Straße 75 · D-86633 Neuburg (Donau) · Telefon 08431 53-0
www.hoffmann-mineral.com · E-Mail: info@hoffmann-mineral.com

Inhalt

1 Einleitung

2 Experimentelles
2.1 Aufgabenstellung und Versuchsplanung
2.2 Mischungsherstellung und Prüfungen

3 Ergebnisse
3.1 Rheologische Eigenschaften
3.2 Mechanische Eigenschaften
3.3 Heißluftalterung
3.3.1 94 h / 160 °C
3.3.2 168 h / 150 °C
3.3.3 336 h / 150 °C
3.3.4 Vergleich 150 °C und 160 °C
3.4 Öllagerung
3.5 Kühlmittellagerung
3.6 Elektrische Eigenschaften
3.7 Extrusionseigenschaften

4 Zusammenfassung

1 Einleitung

Kühlerschläuche werden im Einsatz hart und in vielfältiger Weise beansprucht. Entsprechend streng sind die Anforderungen in den Lastenheften der Automobilindustrie.
Die Liefervorschrift TL 523 61 „Kühlwasserschläuche mit Aramid – Festigkeitsträgern“ der Volkswagen AG stellt ein besonders schwieriges Beispiel dar.

Die Werkstoffe müssen u.a. Kälteflexibilität und hohe Hitzebeständigkeit, Beständigkeit gegen Öle und Kühlflüssigkeiten, Ozonbeständigkeit und niedrigen Druckverformungsrest aufweisen. Weiterhin ist unter dem Gesichtspunkt der möglichen elektrochemischen Korrosion eine geringe elektrische Leitfähigkeit anzustreben. Reine Rußfüllung scheidet aus, weil zur Geringhaltung elektrochemischer Korrosion eine niedrige elektrische Leitfähigkeit notwendig ist. Diese zu erreichen erfordert die zusätzliche Verwendung eines isolierenden Füllstoffes.

Der vorliegende Bericht will zur Entwicklung einer geeigneten Rezeptur beitragen, wobei die optimale Füllstoffauswahl im Vordergrund der Untersuchungen stand.

AKTISIL VM 56, eine mit einer vinyl-funktionellen Gruppe modifizierte Variante der Neuburger Kieselerde, bietet sich aufgrund hervorragender Extrusions- sowie guter mechanischer Eigenschaften in Kombination mit Ruß für diese Anwendung an.

2 Experimentelles

2.1 Aufgabenstellung und Versuchsplanung

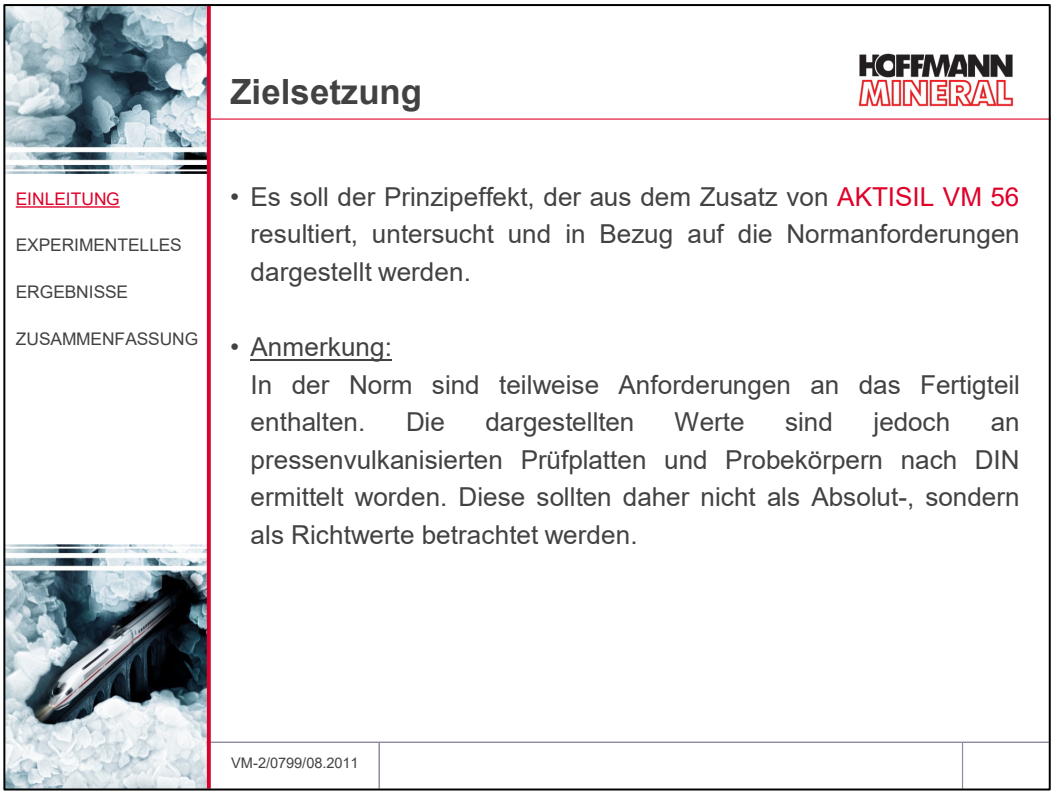


Abb. 1

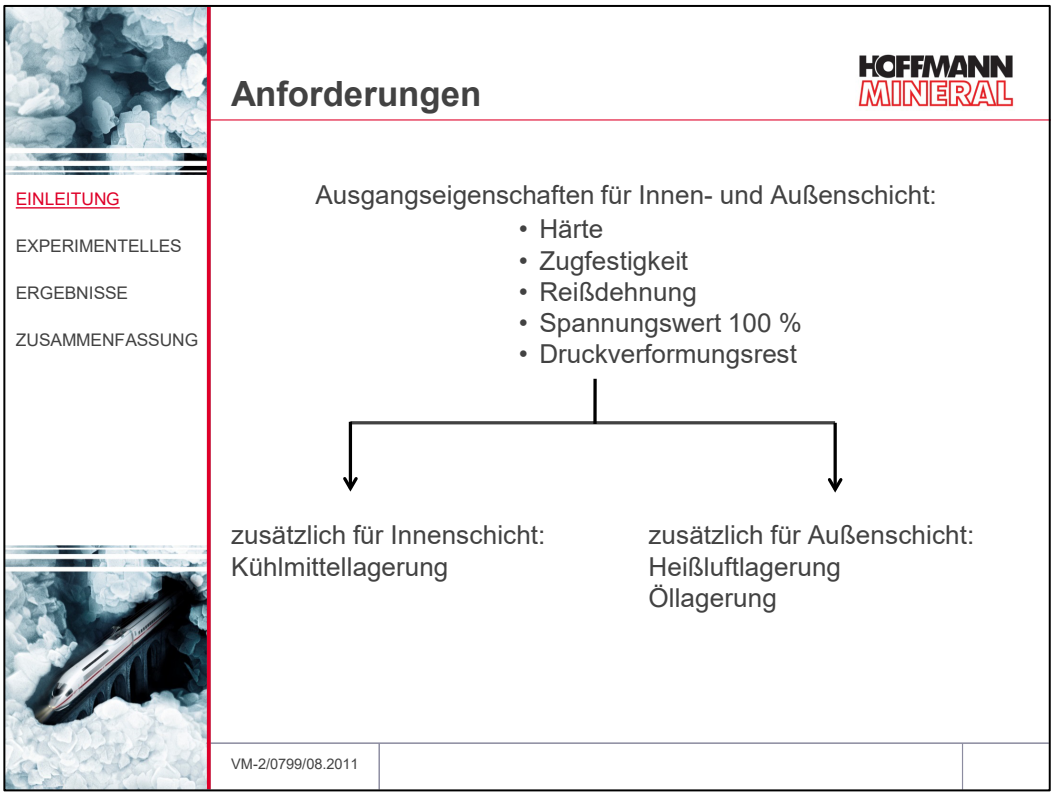
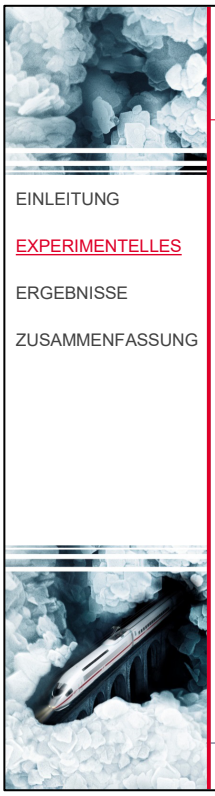


Abb. 2

Die Verwendung von peroxidvulkanisiertem EPDM gehört für Kühlerschläuche zum Stand der Technik. Schwefel-Beschleuniger-Systeme vermögen zumeist nicht die strengen Anforderungen an das Alterungsverhalten zu erfüllen. Reine Rußfüllung scheidet aus, weil zur Geringhaltung elektrochemischer Korrosion eine niedrige elektrische Leitfähigkeit notwendig ist.

Die Versuche wurden auf Basis der Richtrezeptur von Exxon Mobil durchgeführt *(Tab. 1)*.



Basisrezeptur

HOFFMANN MINERAL

EPDM – 65 Shore A

	phr
Vistalon 7500	70,0
Vistalon 3666	52,5
Durex 0	55,0
Corax N 550	55,0
Sunpar 2280	22,5
Flectol TMQ	1,0
Rhenofit EDMA/S (70 %-ig)	0,7
Perkadox 14/40 B	7,0
Summe	**263,7**

VM-2/0799/08.2011

Tabelle 1

Die Füllstoffvarianten gehen von einer Kombination der Ruße Durex 0 mit Corax N 550, im Verhältnis 50/50, in Summe 110 phr aus. Es folgt der Austausch von 20 phr Ruß gegen 40 phr Aktisil VM 56 und 40 phr Ruß gegen 80 phr Aktisil VM 56. Diese Varianten wurden auch mit den puren Rußen durchgeführt, um die Kombinationseigenschaften mit Aktisil VM 56 zu untersuchen. Das Austauschverhältnis von 1 phr Ruß zu 2 phr Aktisil VM 56 wurde in Vorversuchen ermittelt, um eine vergleichbare Härte zu erzielen *(Tabelle 2).*

EINLEITUNG
EXPERIMENTELLES
ERGEBNISSE
ZUSAMMENFASSUNG

Rezepturvarianten

HOFFMANN MINERAL

Der Gehalt an Corax N 550, Durex 0 und AKTISIL VM 56 wurde in folgender Weise variiert:

	phr					
Aktisil VM 56	40			80		
Corax N 550	45	90	0	35	70	0
Durex 0	45	0	90	35	0	70

Um eine Härtegleichheit der Mischungen zu erhalten, musste das Austauschverhältnis mit etwa 1 : 2 phr entsprechend angeglichen werden.

VM-2/0799/08.2011

Tabelle 2

Corax N 550 hat eine deutlich höhere BET-Oberfläche und DBP-Absorption als Durex 0 und Aktisil VM 56. Durex 0 hingegen hat eine nur geringfügig größere BET-Oberfläche als Aktisil VM 56 *(Tabelle 3).*

EINLEITUNG
EXPERIMENTELLES
ERGEBNISSE
ZUSAMMENFASSUNG

Füllstoffe und Kennwerte

HOFFMANN MINERAL

		Corax N 550	Durex 0	Aktisil VM 56
Dichte	[g/cm³]	1,8	1,8	2,6
Korngröße d_{50}	[µm]			2,0
Korngröße d_{97}	[µm]			9
Siebrückstand > 40 µm	[mg/kg]			4
Siebrückstand 45 µm (Sieb Nr. 325)	ppm	≤ 300 10	≤ 50 2	
Spezifische Oberfläche BET	[m²/g]	39	18	11
DBP Absorption	[ml/100 g]	121	64	
Funktionalisierung		ohne	ohne	Vinyl

VM-2/0799/08.2011

Tabelle 3

2.2 Mischungsherstellung und Prüfungen

Die Mischungsherstellung für die Vulkanisation der Prüfplatten erfolgte mit dem Laborwalzwerk, für die Schlauchextrusion hingegen mit dem Laborkneter *(Abb. 3)*.

Abb. 3

Die Vulkanisation der Prüfplatten erfolgte wie in *Abb. 4* beschrieben. Die Prüfungen wurden in Anlehnung an die DIN-Normen mit den Prüfparametern aus der VW-Norm durchgeführt *(Abb. 4)*.

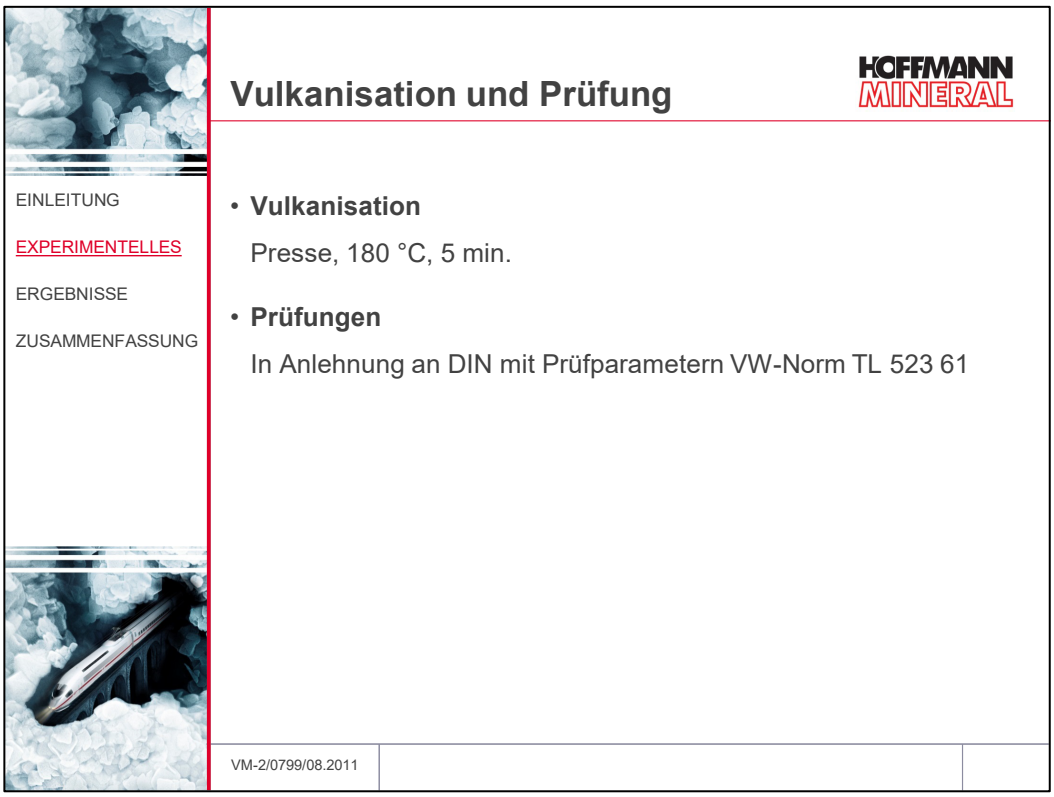
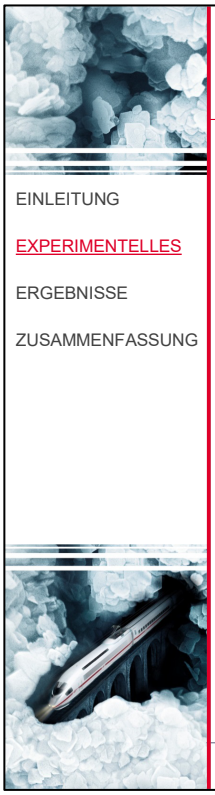


Abb. 4

Die Extrusionsversuche wurden mit den Prüfparametern von *Tabelle 4* und dem in *Abb. 5* abgebildeten Schlauchwerkzeug durchgeführt.



EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

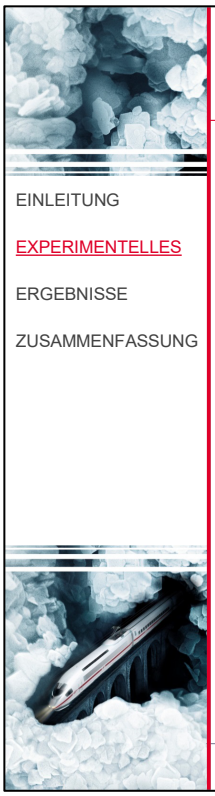
Schlauchextrusion

HOFFMANN MINERAL

Extruder		Schwabenthan Polytest 30 R
Schneckendurchmesser	[mm]	30
Prozesslänge	[mm]	450
Temperatursollwert Kopf / Zone 1 / Zone 2	[°C]	110 / 70 / 70
Drehzahl	[U/min]	100
Profil		siehe Zeichnung
Fütterstreifen		kalt, unbehandelt
Extrusionsziel		max. Längenausstoß

VM-2/0799/08.2011

Tabelle 4



EINLEITUNG

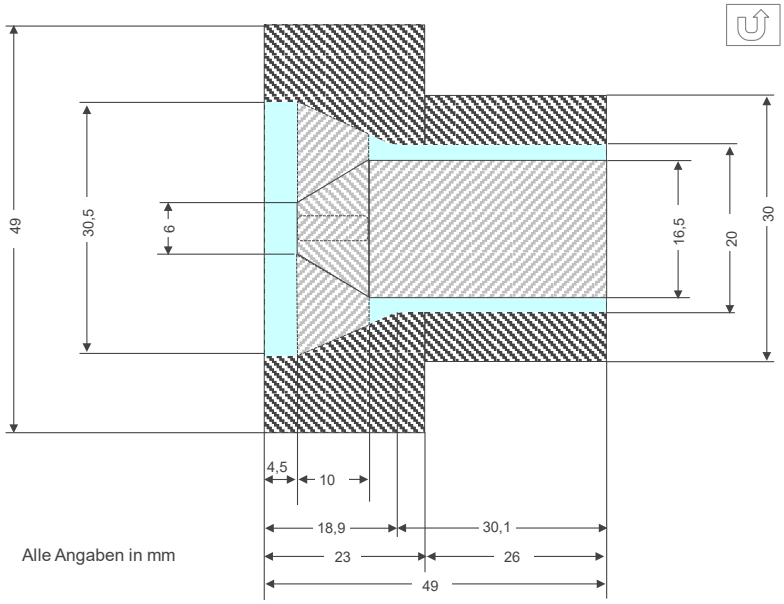
EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

Schlauchwerkzeug

HOFFMANN MINERAL



Alle Angaben in mm

VM-2/0799/08.2011

Abb. 5

Der Durchgangswiderstand wurde mit den in *Tabelle 5* aufgeführten Parametern geprüft. Beim modifizierten Messverfahren wurde ein anderes Messgerät verwendet.

EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

ERGEBNISSE

ZUSAMMENFASSUNG

Spezifischer Durchgangswiderstand HOFFMANN MINERAL

DIN IEC 93

Messgerät		Type HM 307 von Fa. Fetronic
Modifiziertes Messverfahren		Messgerät Type Mavo 20 von Fa. Gossen
Plattengröße	[cm]	10 x 10
Plattendicke	[mm]	2
Elektroden-anordnung		kreisförmige Plattenelektrode mit Schutzring
Messverfahren		Spannungs- / Strommethode
Messspannung	[V]	1
Ablesezeitpunkt	[min]	1
Prüftemperatur	[°C]	23
Auswertung		$\rho = R_X * A / h$ ρ= spezifischer Durchgangswiderstand in Ωcm R_X = Durchgangswiderstand in Ω A = effektive Fläche der geschützten Elektrode (24 cm²) h = Dicke der Probeplatte, Median in cm

VM-2/0799/08.2011

Tabelle 5

3 Ergebnisse

3.1 Rheologische Eigenschaften

Aktisil VM 56 bewirkt tendenziell eine Viskositätsreduzierung, wobei die Kombination mit nur Durex 0 zu einem geringen Anstieg führt. *(Abb.6)*

EINLEITUNG

EXPERIMENTELLES

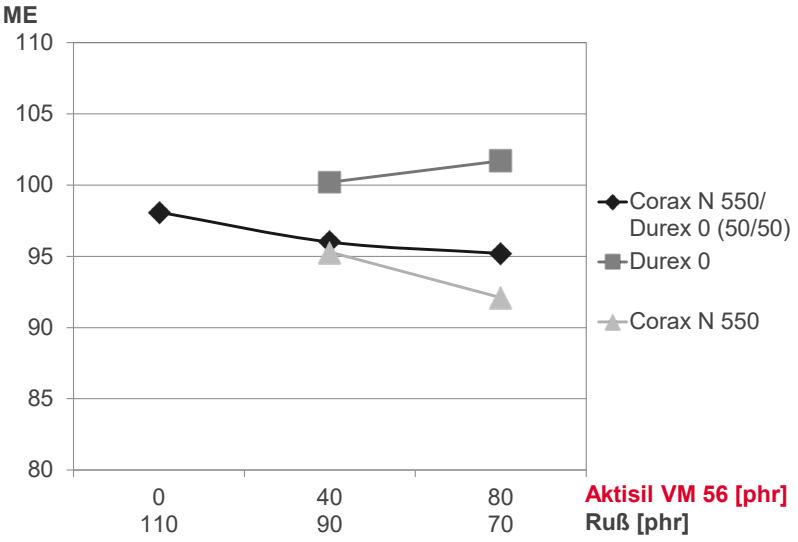
ERGEBNISSE

• Rheologische Eigenschaften

ZUSAMMENFASSUNG

Mooney-Viskosität HOFFMANN MINERAL

DIN 53 523 Teil 3, ML 1+4 120 °C



VM-2/0799/08.2011

Abb. 6

Mit zunehmendem Aktisil VM 56-Anteil verkürzt sich die Mooney-Scorchzeit. In Kombination mit nur Durex 0 ist sie auf einem deutlich höheren Niveau. In Kombination mit nur Corax N 550 zeigt Aktisil VM 56 keinen Effekt *(Abb. 7).*

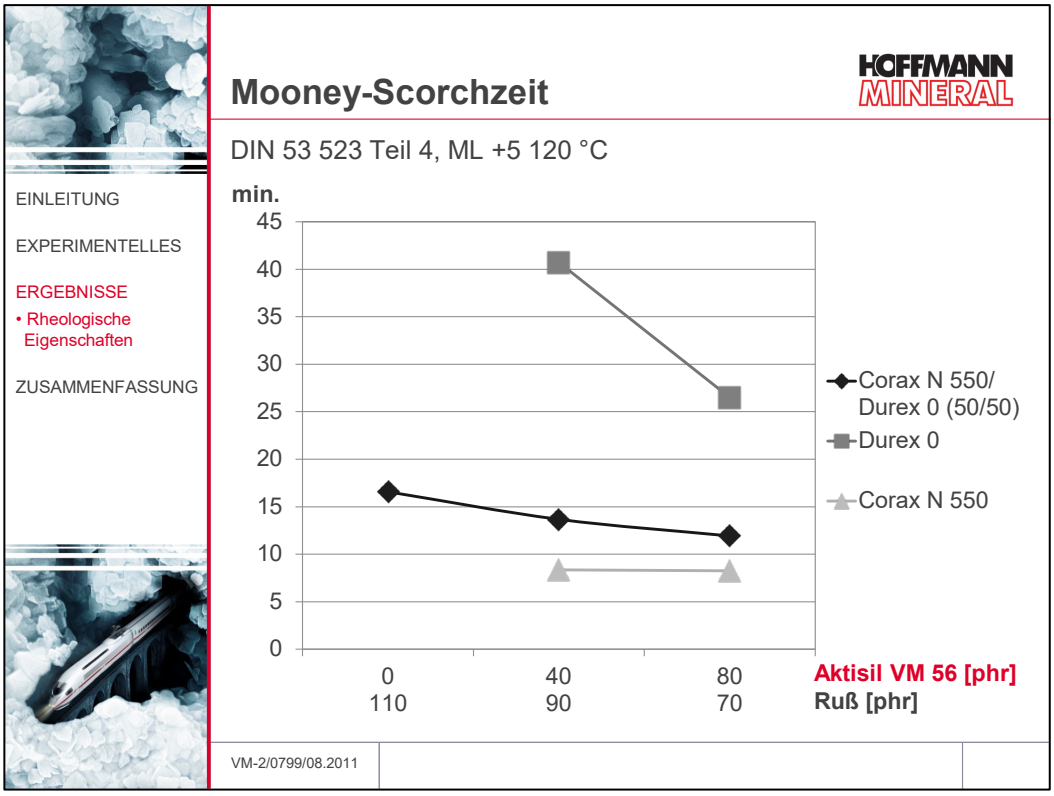


Abb. 7

Die Umsatzzeit t_5 als Indikator für den Beginn der Vulkanisation, wird durch Aktisil VM 56 geringfügig reduziert *(Abb. 8).*

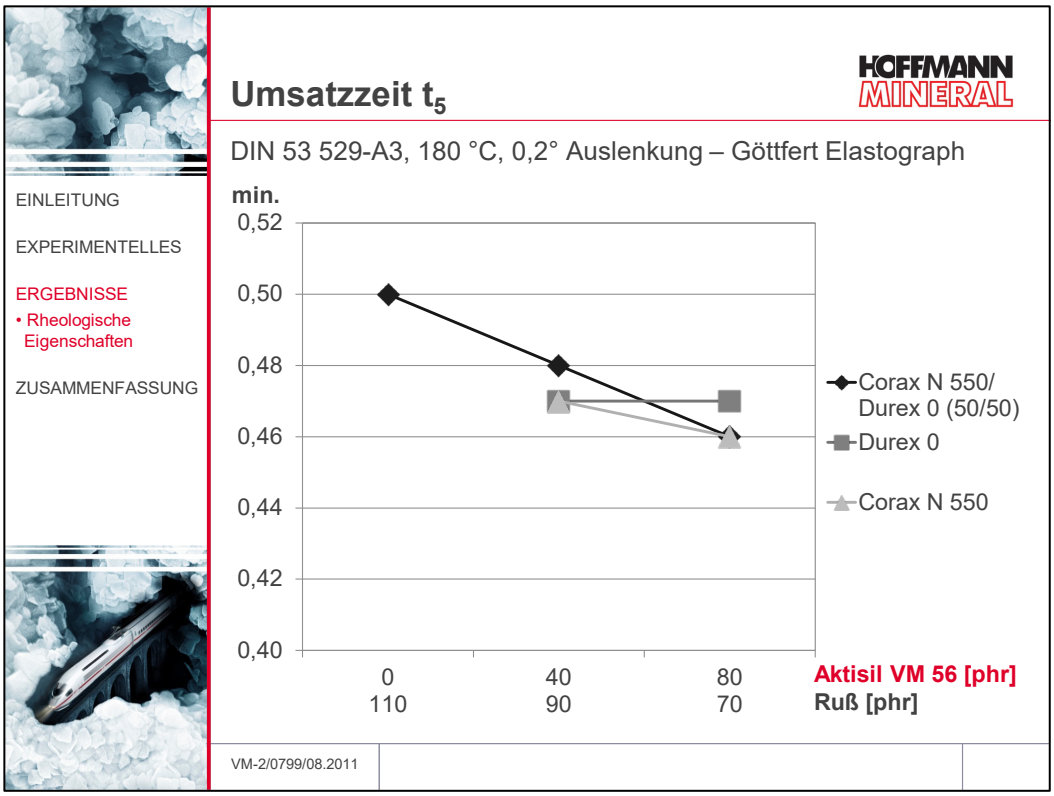


Abb. 8

Die maximale Vulkanisationsgeschwindigkeit wird durch Aktisil VM 56 bei gegebenem Rußtyp nicht signifikant verändert *(Abb. 9).*

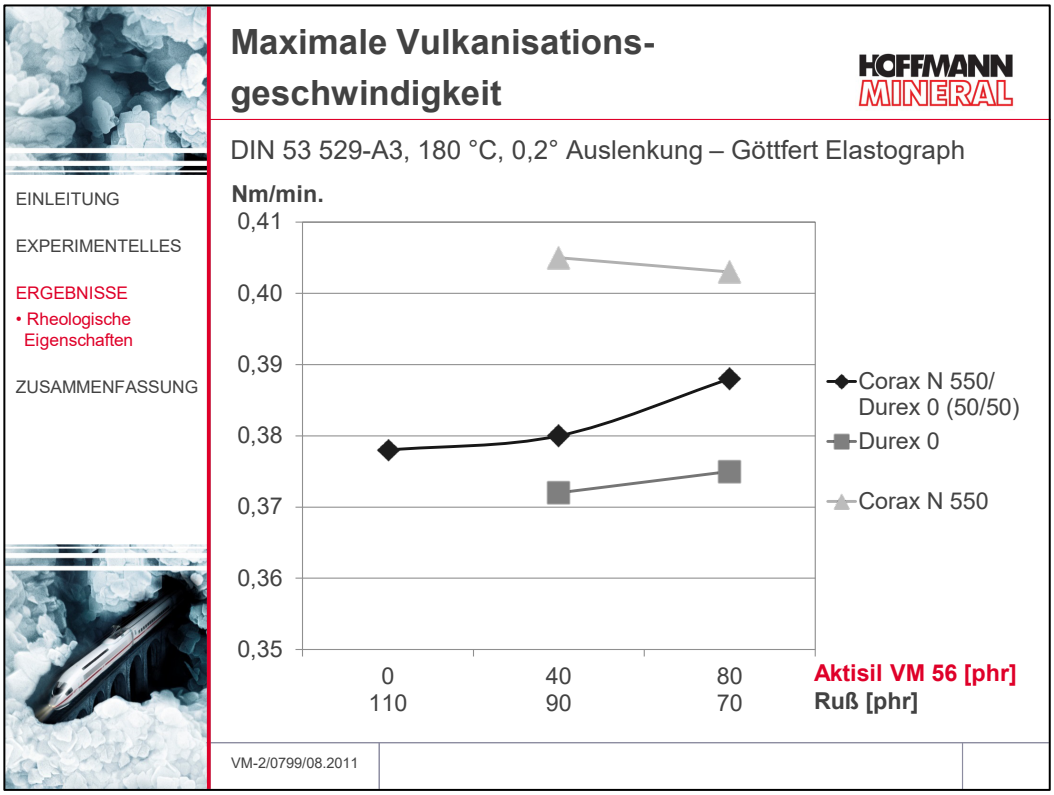


Abb. 9

Die Umsatzzeit t_{90} als Maß für die Vulkanisationszeit wird durch Aktisil VM 56 praktisch nicht beeinflusst. Nur bei hohem Anteil von Aktisil VM 56 mit der Rußkombination zeigt sich eine minimale Verringerung.
Die Vulkanisationszeit wurde einheitlich für alle Füllstoffvarianten und Probekörper auf 5 Minuten festgelegt *(Abb. 10).*

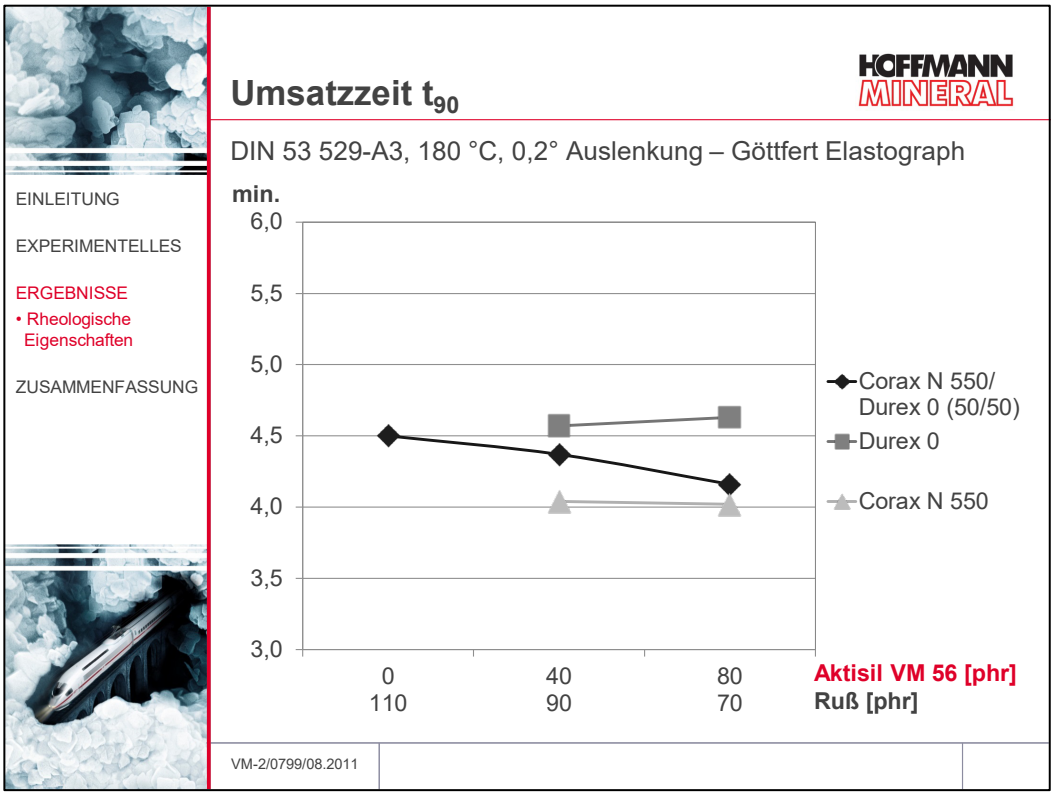


Abb. 10

3.2 Mechanische Eigenschaften

Mit dem gewählten Austauschverhältnis 1:2 von Ruß zu Aktisil VM 56 resultieren annähernd gleiche Härtewerte. In Kombination mit Durex 0 ergeben sich geringfügig erhöhte Werte *(Abb.11).*

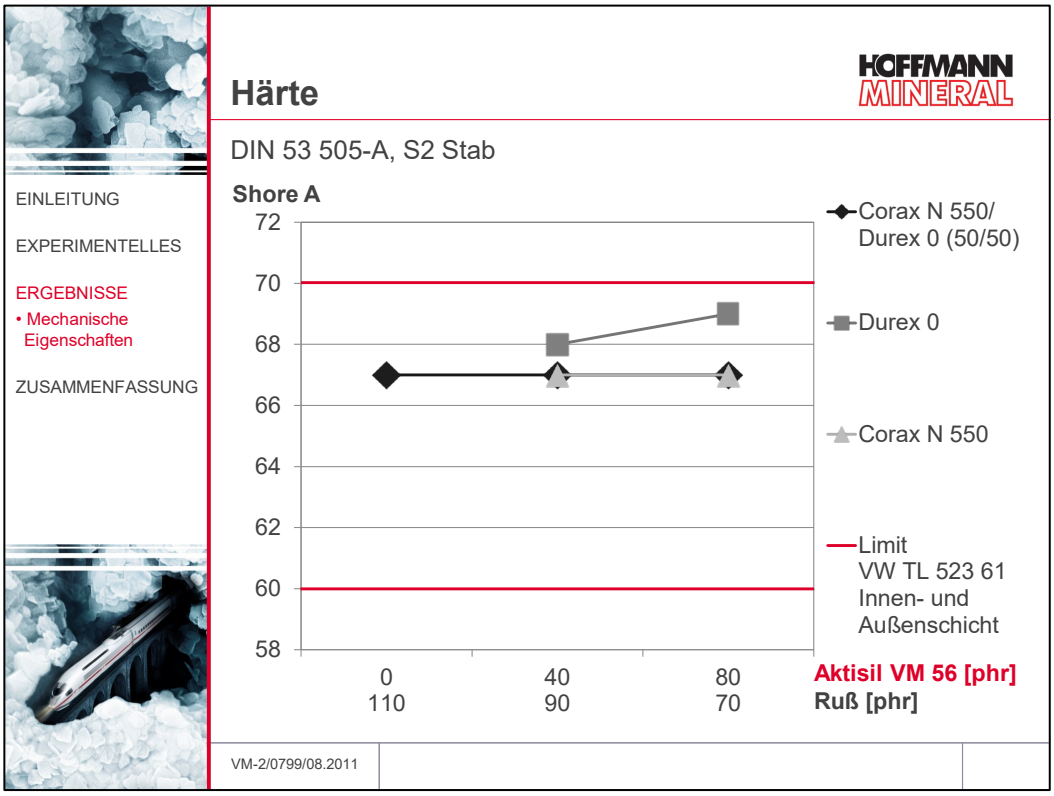


Abb. 11

Tendenziell zeigt sich mit zunehmendem Anteil von Aktisil VM 56 ein abnehmender Trend, wobei die Werte noch oberhalb des geforderten Limits von 10 MPa liegen *(Abb.12).*

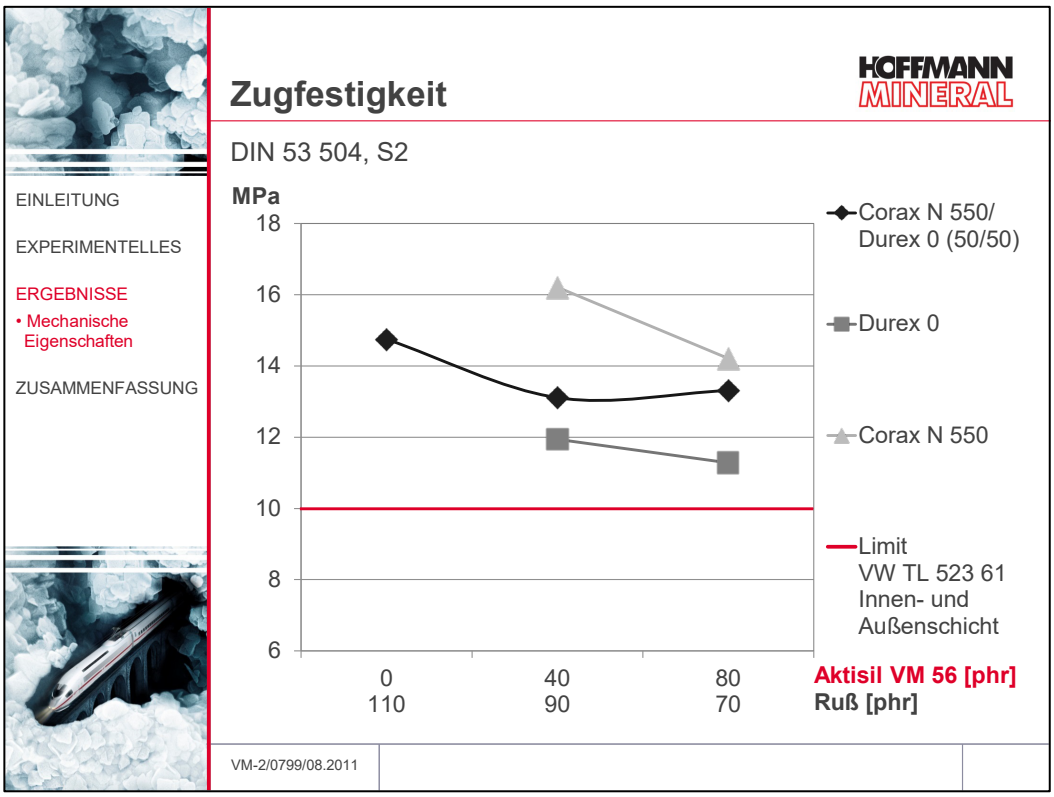


Abb. 12

Die Reißdehnung wird durch Aktisil VM 56 reduziert, wobei jedoch auch in hoher Dosierung in Kombination mit nur Durex 0 oder der Rußkombination Werte oberhalb des Grenzwertes von 300 % erreicht werden *(Abb.13)*.

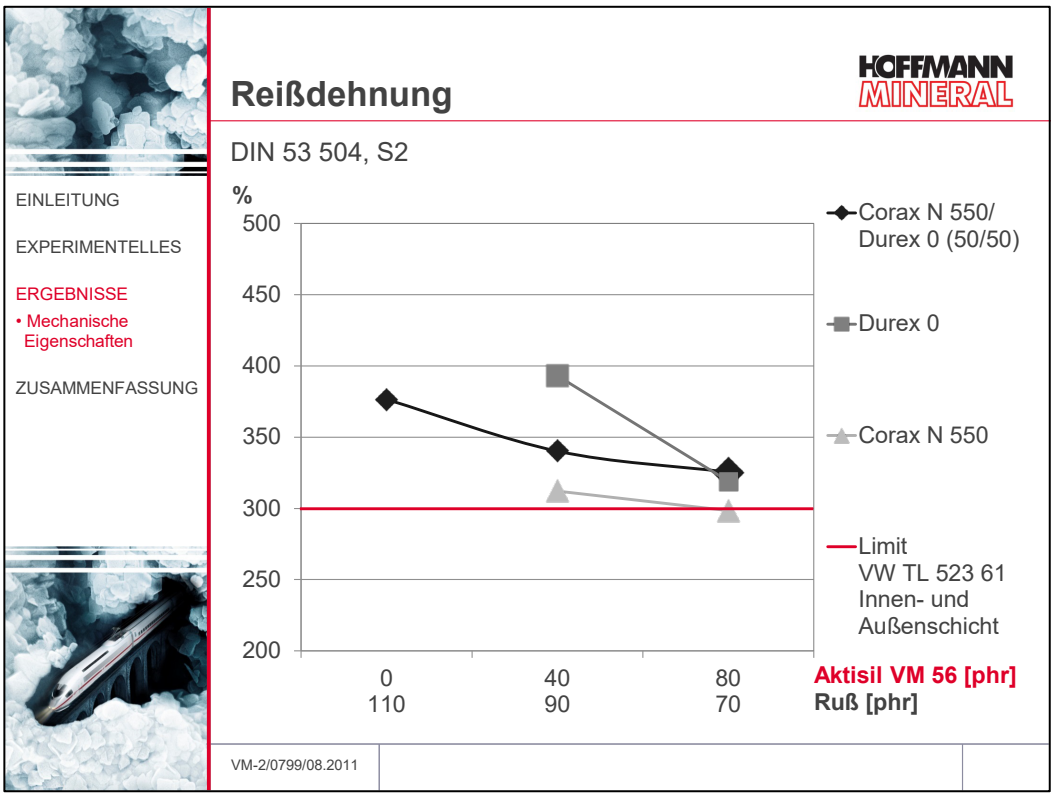


Abb. 13

Die Kombination von Durex 0 mit Aktisil VM 56 zeigt sich als sehr positiv in Bezug auf den Spannungswert. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit, spannungswertsenkende Rezepturänderungen durchzuführen. Als Beispiel könnte der Weichmacheranteil erhöht werden und dadurch einhergehende positive Effekte auf Mischungsviskosität, Härte und Reißdehnung erreicht werden *(Abb.14)*.

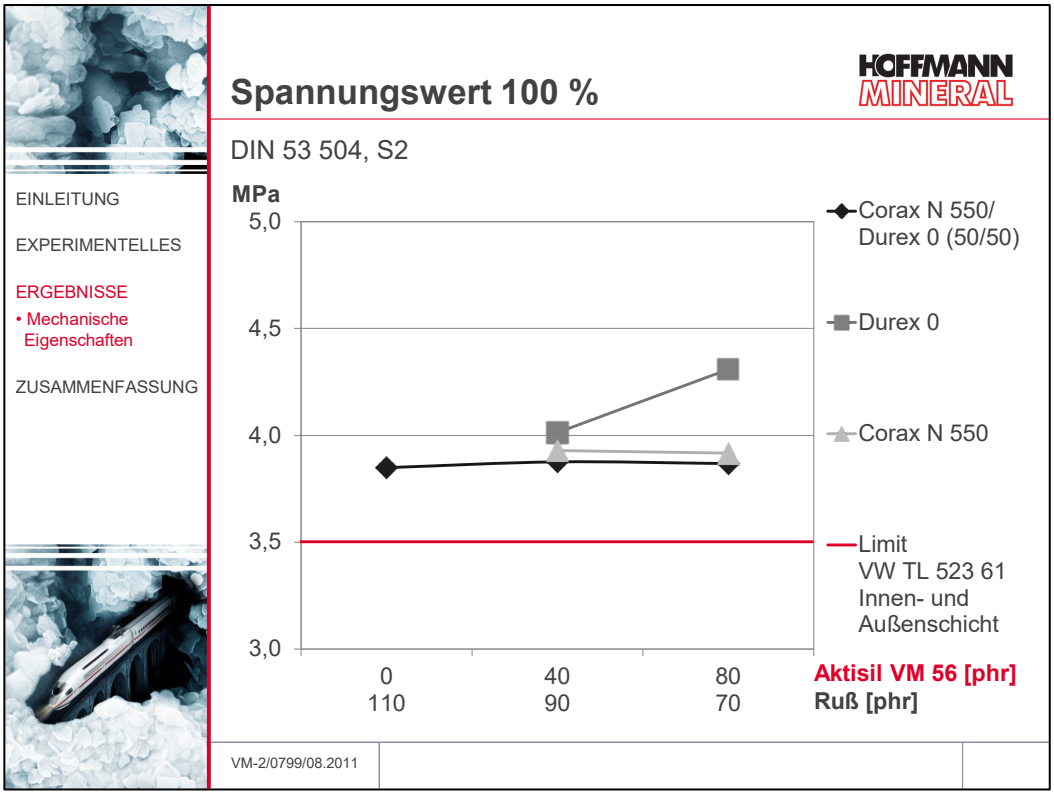


Abb. 14

Die Prüfung erfolgte mit den Probekörpern und der Prüfvorrichtung nach DIN 53517-I, jedoch mit den Parametern der VW-Prüfvorschrift PV 3307. Eine Ausnahme bildet die Zeit von Entspannung bis Rückmessung der Probekörper. Diese musste aus Durchführungsgründen entgegen der VW-Prüfvorschrift auf ca. 1 Minute angehoben werden.
Aktisil VM 56 bewirkt tendenziell eine Reduzierung des Druckverformungsrestes. Der geringe grafische Anstieg in Kombination mit den jeweiligen puren Rußen kann der Wiederholgenauigkeit zugeordnet werden.

Wichtig ist, dass durch den Zusatz von Aktisil VM 56 das Limit der Norm unterschritten und damit erfüllt wird *(Abb. 15)*.

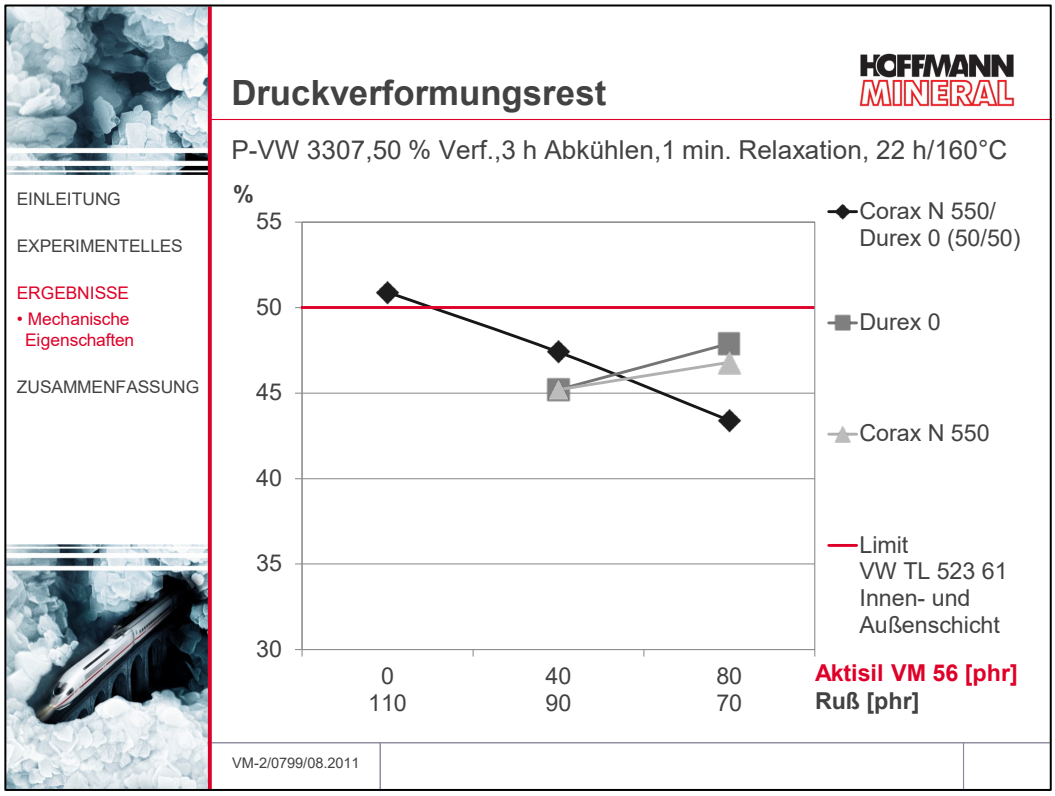


Abb. 15

3.3 Heißluftalterung

3.3.1 94 h / 160 °C

Aktisil VM 56 bewirkt tendenziell eine geringere Härteänderung, wobei die Unterschiede an der Grenze der Genauigkeit liegen. Bemerkenswert ist, dass der Trend durch Aktisil VM 56 von der Grenze weg in den Bereich der Normerfüllung geht *(Abb.16).*

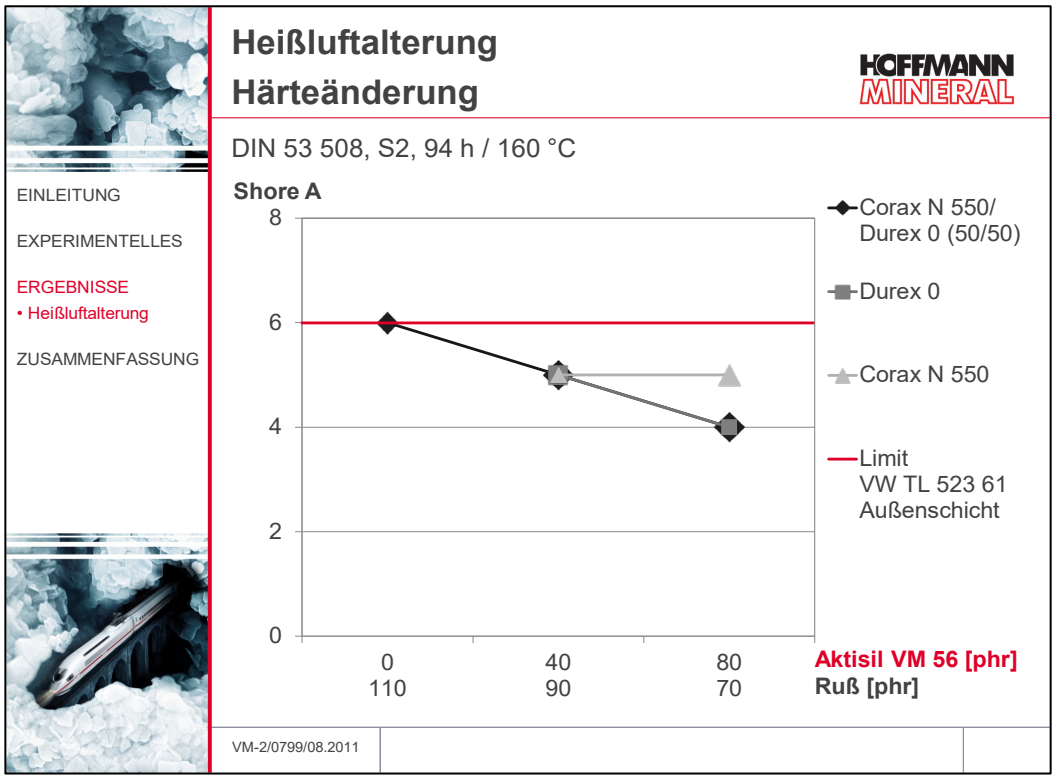


Abb.16

Die Resultate zeigen zwei Trends. Der Zusatz von Aktisil VM 56 zur Rußkombination bewirkt praktisch keine Änderung der Zugfestigkeit, wogegen die Kombination von Aktisil VM 56 mit den jeweiligen puren Rußen zu einem abnehmenden Trend führt. Alle Werte liegen jedoch deutlich oberhalb des Anforderungsprofils *(Abb. 17).*

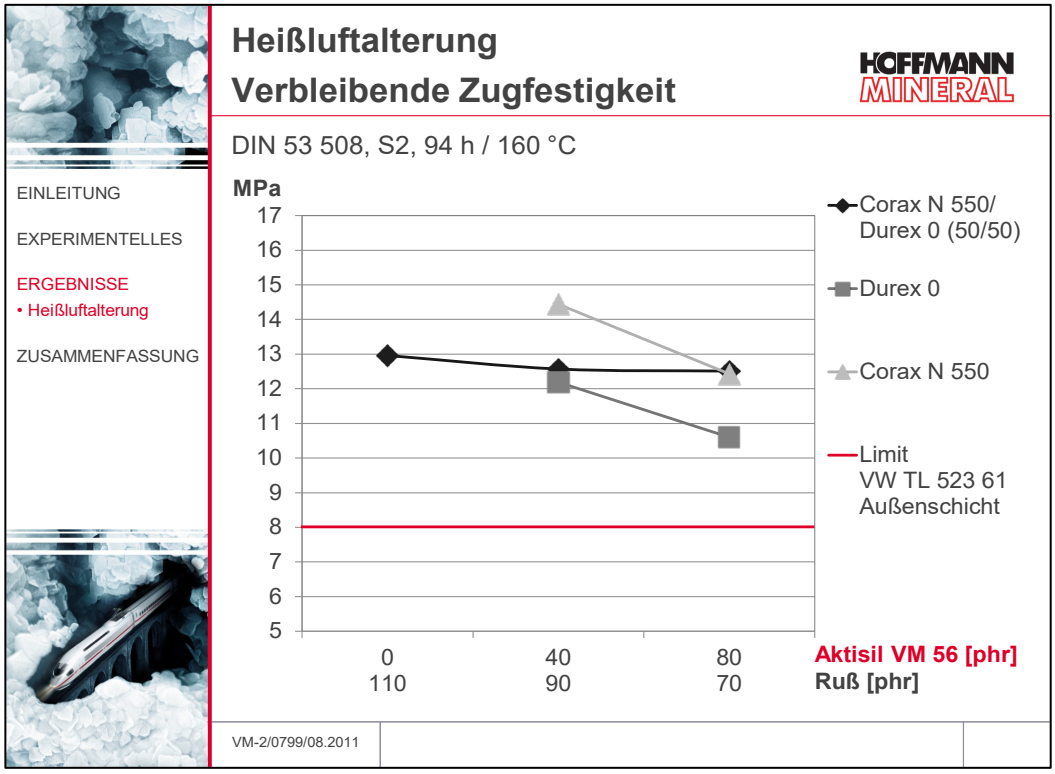


Abb. 17

Wie bereits bei der Ausgangsreißdehnung festgestellt, wird die Reißdehnung mit Aktisil VM 56 geringer. Jedoch kann in Kombination von 90 phr Durex 0 und 40 phr Aktisil VM 56 die Anforderung der Norm erfüllt werden *(Abb. 18)*.

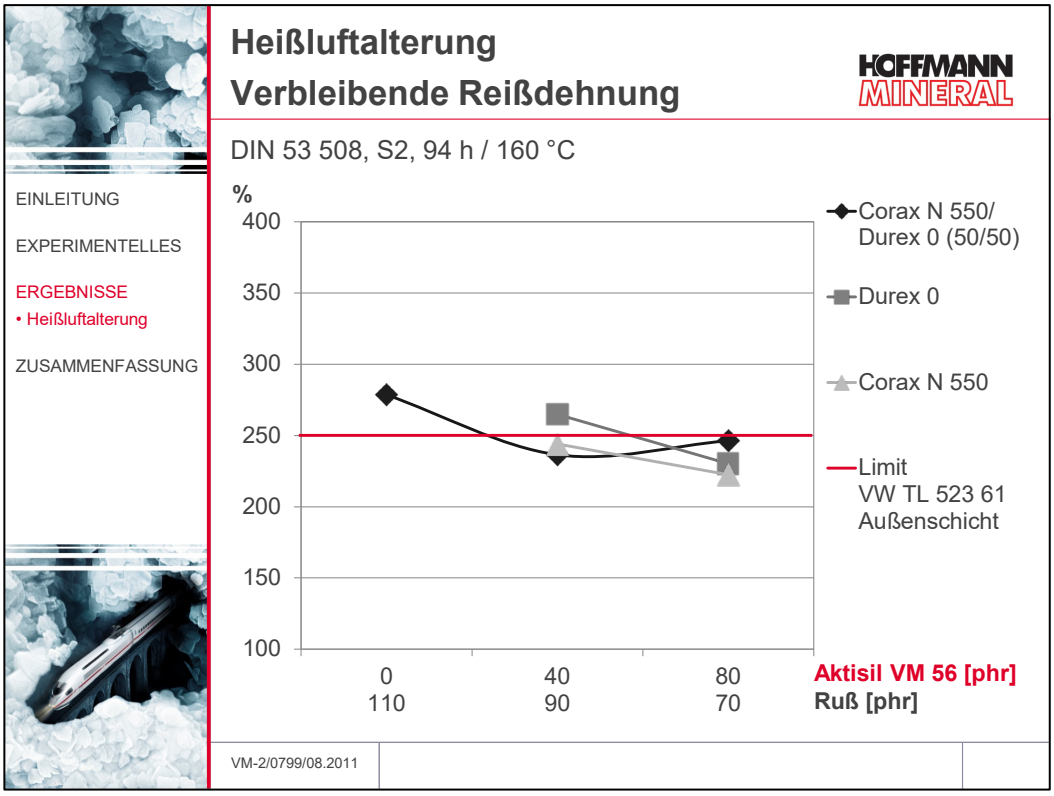


Abb. 18

3.3.2 168 h / 150 °C

Aktisil VM 56 hat keinen signifikanten Effekt auf die Härtewerte *(Abb. 19)*.

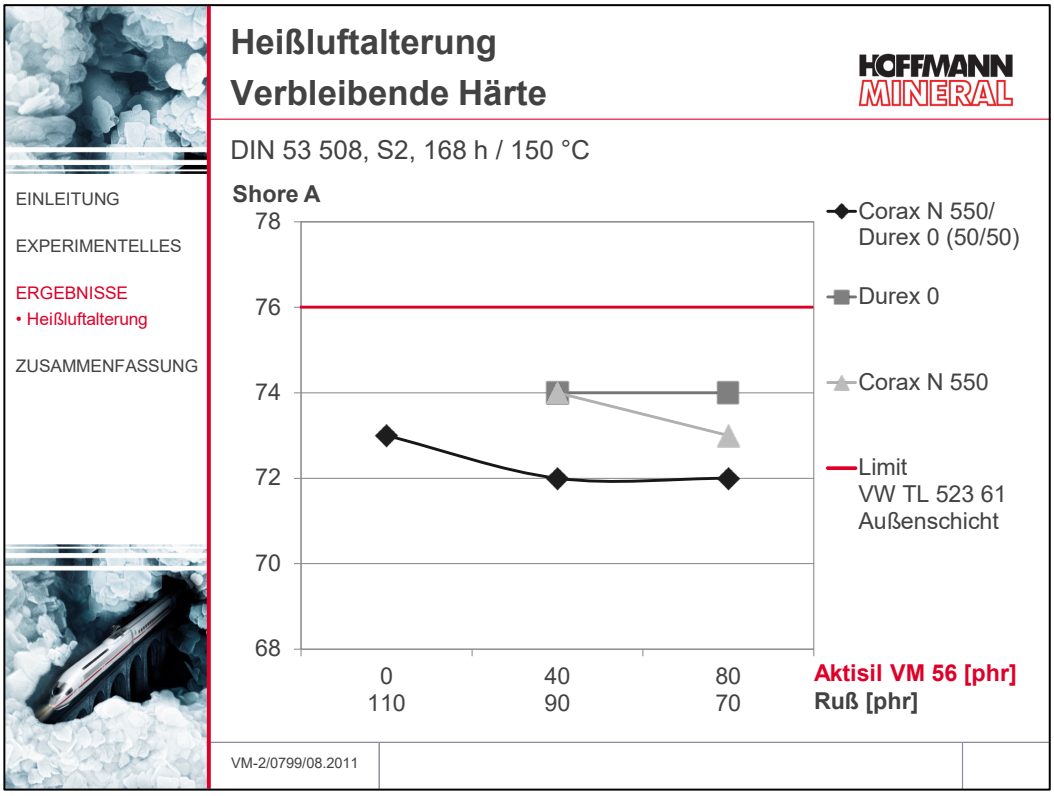


Abb. 19

Tendenziell zeigt sich mit zunehmendem Anteil von Aktisil VM 56 ein abnehmender Trend, wobei die Werte noch deutlich oberhalb des geforderten Limits von 8 MPa liegen *(Abb. 20)*.

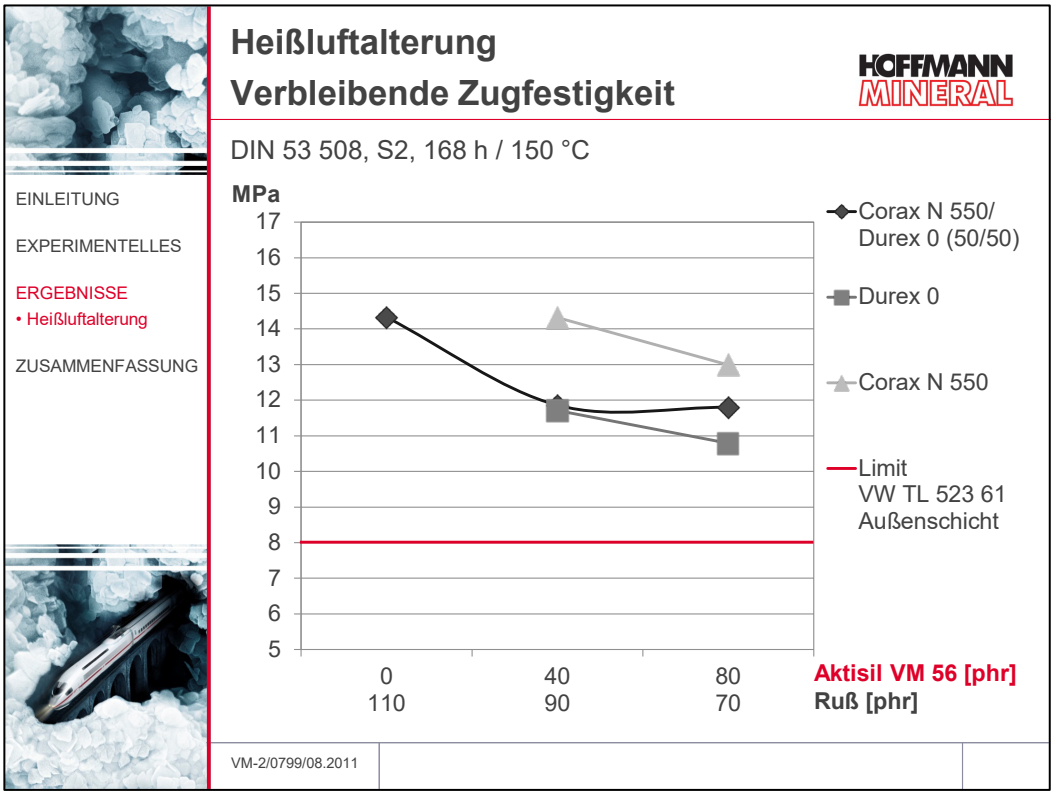


Abb. 20

Wie bereits bei der Ausgangsreißdehnung und nach Warmluftlagerung bei 160 °C festgestellt, wird die Reißdehnung mit Aktisil VM 56 geringer. Jedoch kann die Kombination von 90 phr Durex 0 und 40 phr Aktisil VM 56 das Limit der Norm erfüllen *(Abb. 21)*.

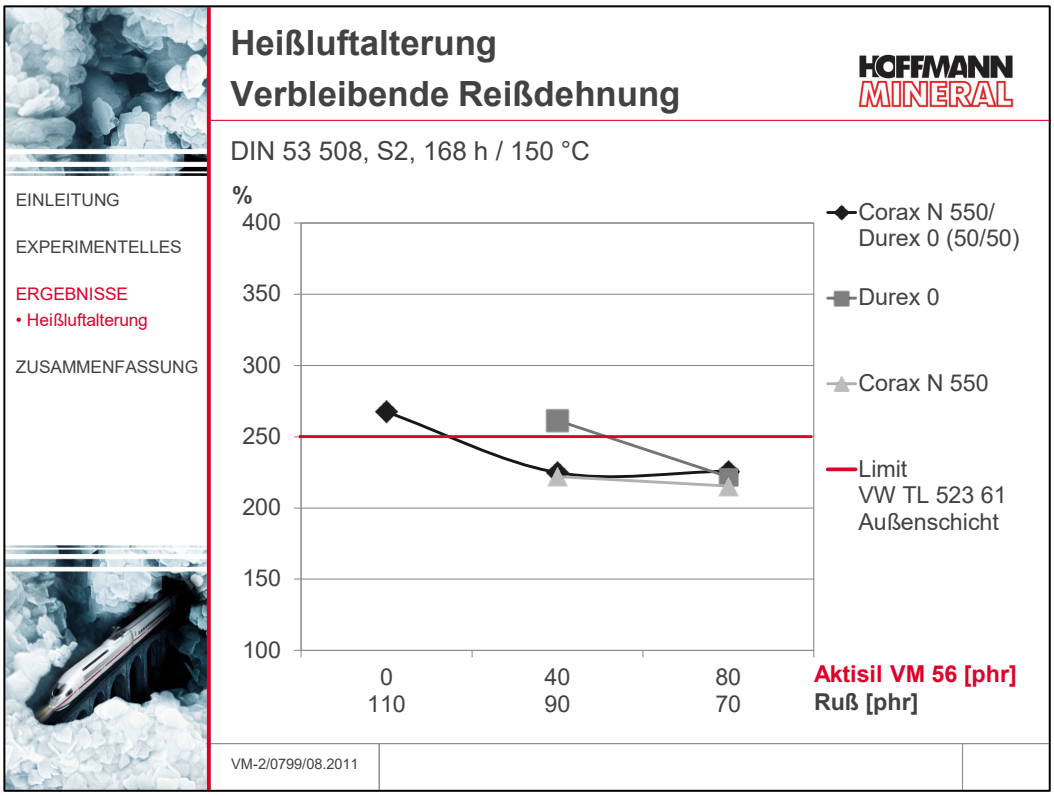


Abb. 21

3.3.3 336 h / 150 °C

Die Werte bewegen sich um die Grenze der in der Norm geforderten 76 Shore A, wobei die Rußkombination bzw. Durex 0 mit Aktisil VM 56 noch innerhalb des Limits liegen. Durch eine Rezepturanpassung, wie beim Spannungswert 100% *(Abb. 14)* genannt, könnte ein größerer Abstand zum Grenzwert geschaffen werden *(Abb. 22)*.

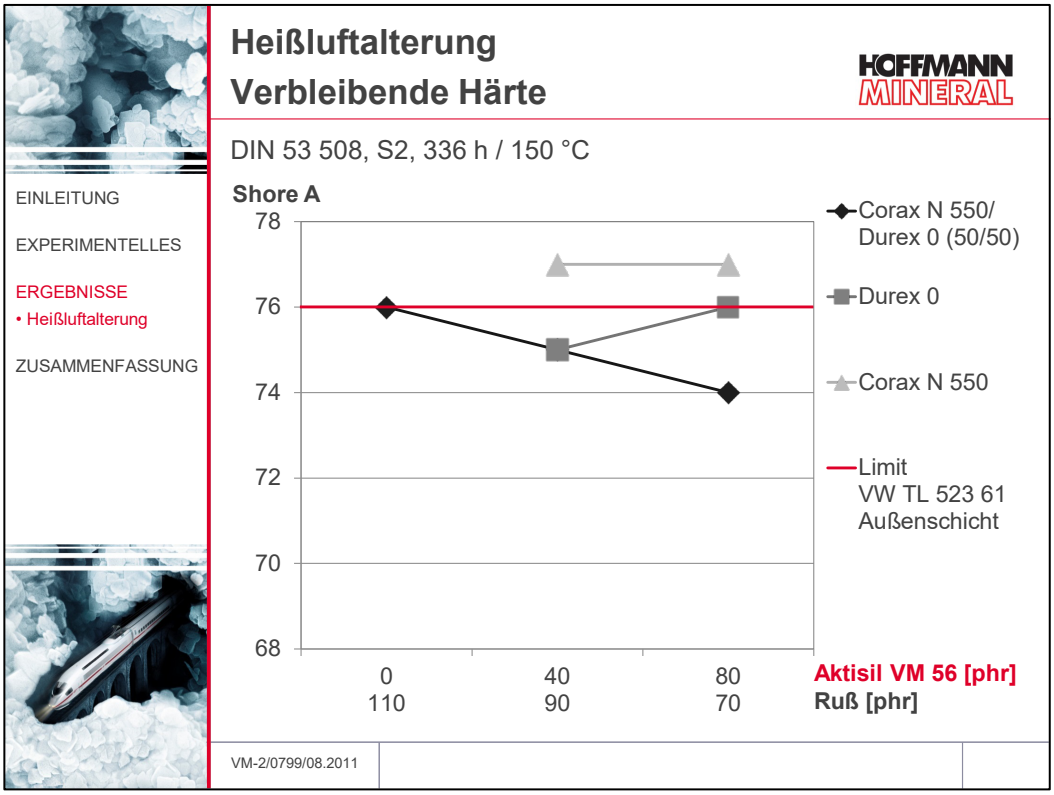


Abb. 22

Tendenziell zeigt sich mit zunehmendem Anteil von Aktisil VM 56 ein abnehmender Trend. Die Werte liegen aber noch eindeutig oberhalb des geforderten Limits von 8 MPa *(Abb. 23)*.

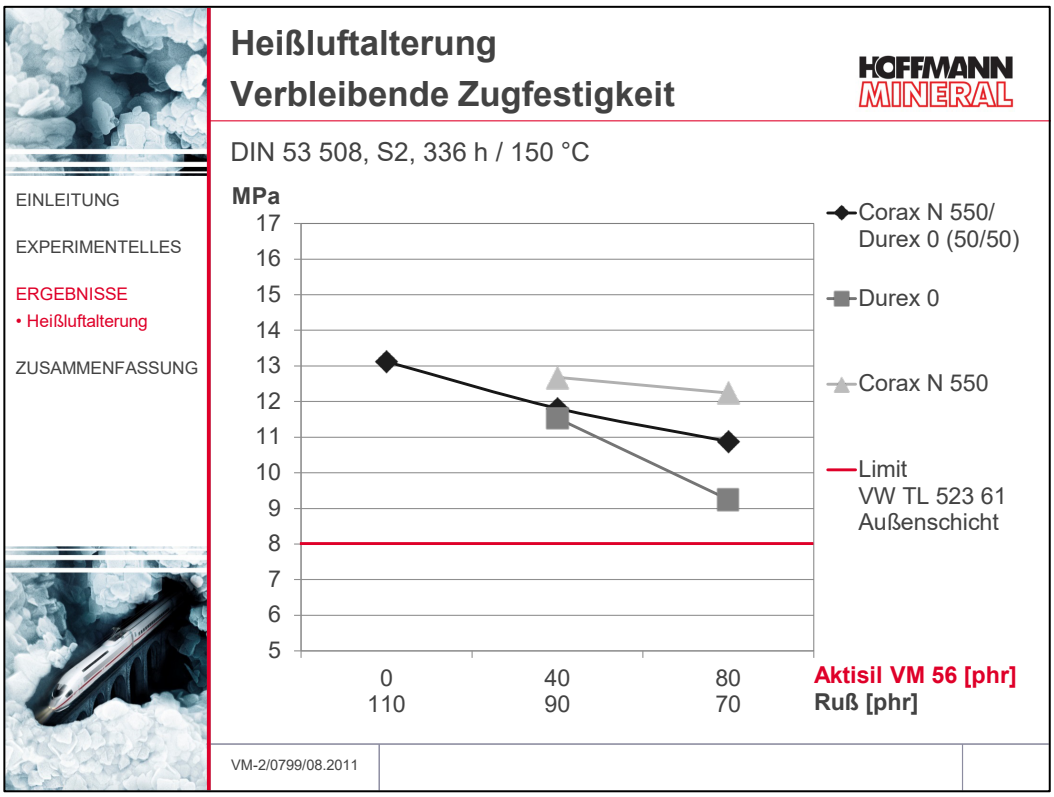


Abb. 23

Wie bereits bei der Ausgangsreißdehnung und nach Warmluftlagerung bei 160 °C festgestellt, wird die Reißdehnung mit Aktisil VM 56 geringer. Jedoch kann mit einer Kombination von 90 phr Durex 0 und 40 phr Aktisil VM 56 die Vorgabe der Norm erfüllt werden *(Abb. 24).*

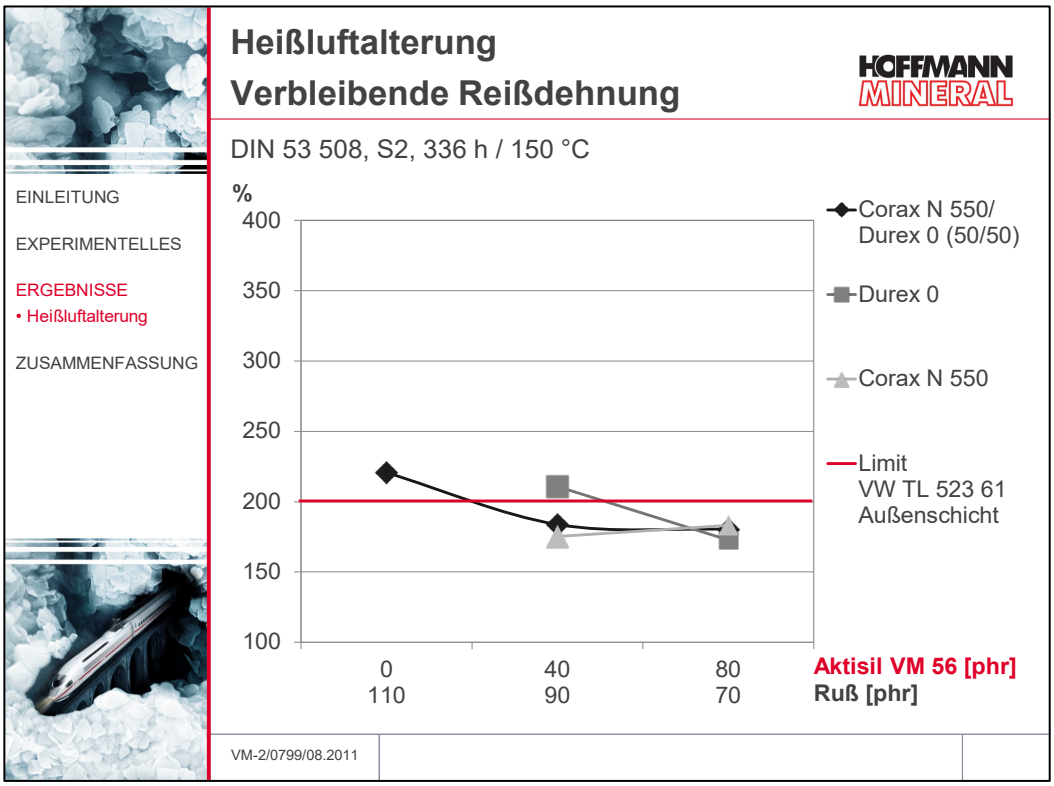


Abb. 24

3.3.4 Vergleich 150 °C und 160 °C

Um den prinzipiellen Effekt von Aktisil VM 56 auf die Reißdehnung nach Warmluftlagerung beurteilen zu können, ist hier die relative Änderung über dem Anteil von Aktisil VM 56 dargestellt. Es kann festgestellt werden, dass durch Aktisil VM 56 die relativen Änderungen und damit das Alterungsverhalten nicht negativ beeinflusst wird *(Abb. 25).*

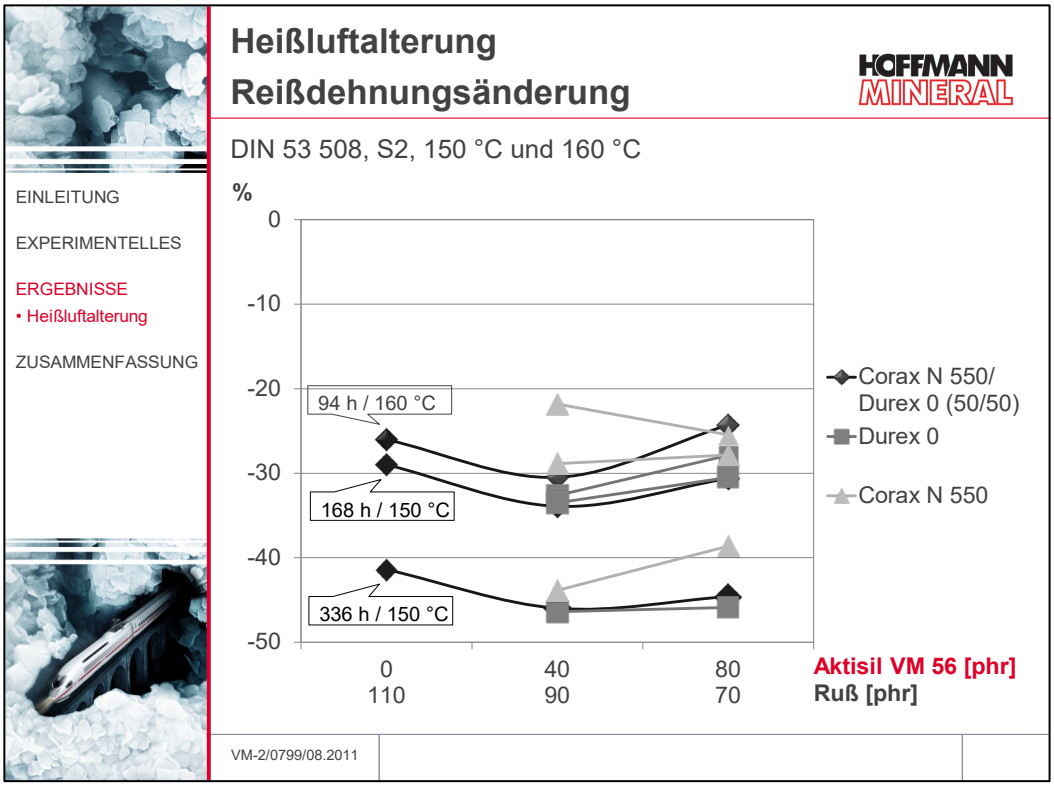


Abb. 25

3.4 Öllagerung

Es ist kein signifikanter Trend durch den Zusatz von Aktisil VM 56 zu erkennen. Die Unterschiede müssen der Messwertstreuung zugeordnet werden. Alle Werte liegen im Bereich des Grenzwertes der Norm *(Abb. 26)*.

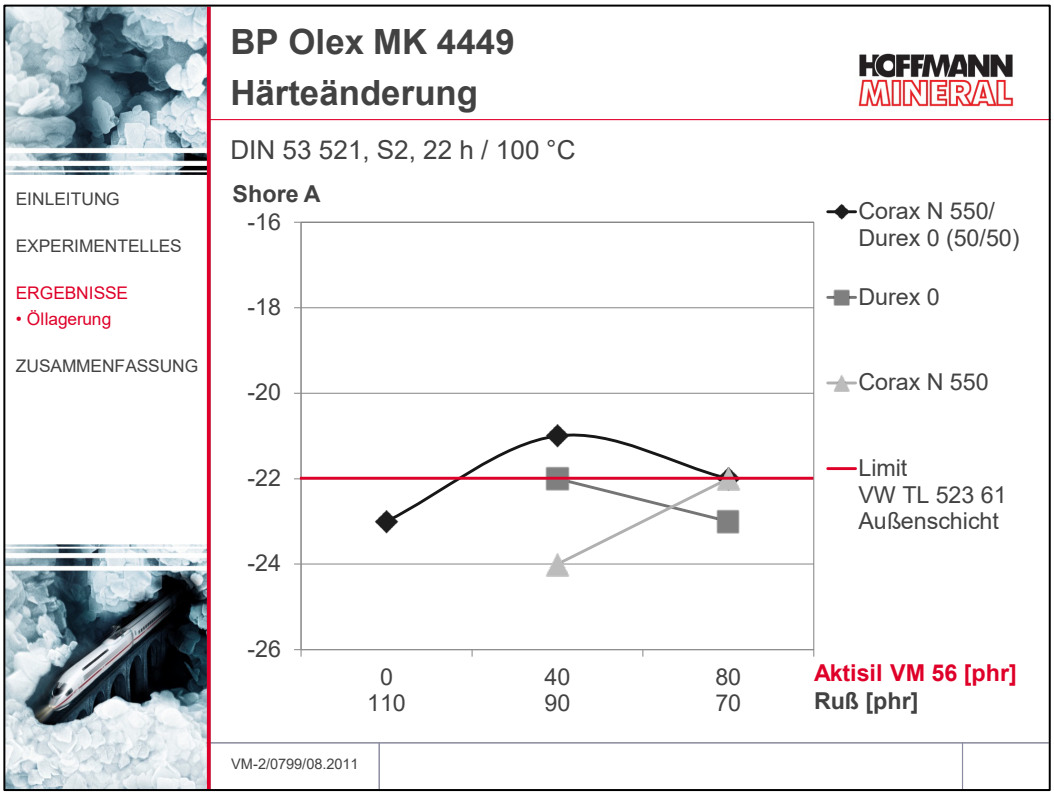


Abb. 26

Tendenziell zeigt sich mit zunehmendem Anteil von Aktisil VM 56 ein abnehmender Trend, wobei die Werte noch oberhalb des geforderten Limits von 6,5 MPa liegen *(Abb. 27)*.

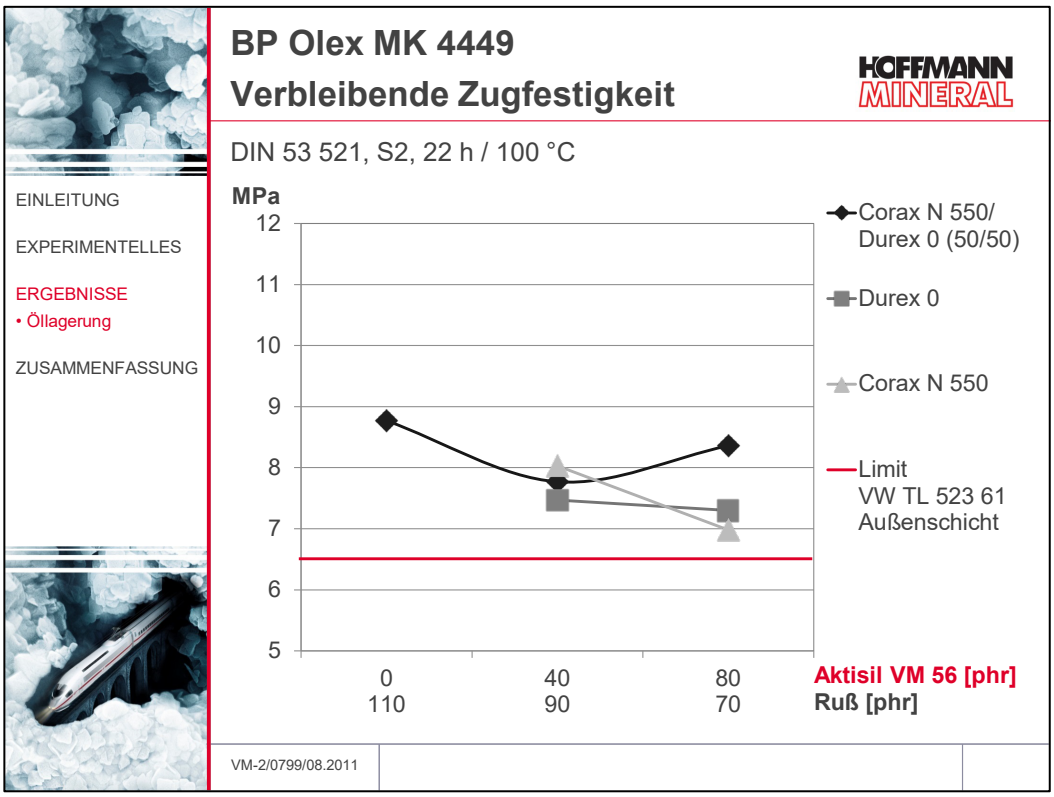


Abb. 27

Wie bereits bei der Ausgangsreißdehnung und nach Warmluftlagerung festgestellt, wird die Reißdehnung mit Aktisil VM 56 geringer. Jedoch kann mit einer Kombination von Durex 0 und Aktisil VM 56 das Limit der Norm erfüllt werden *(Abb. 28)*.

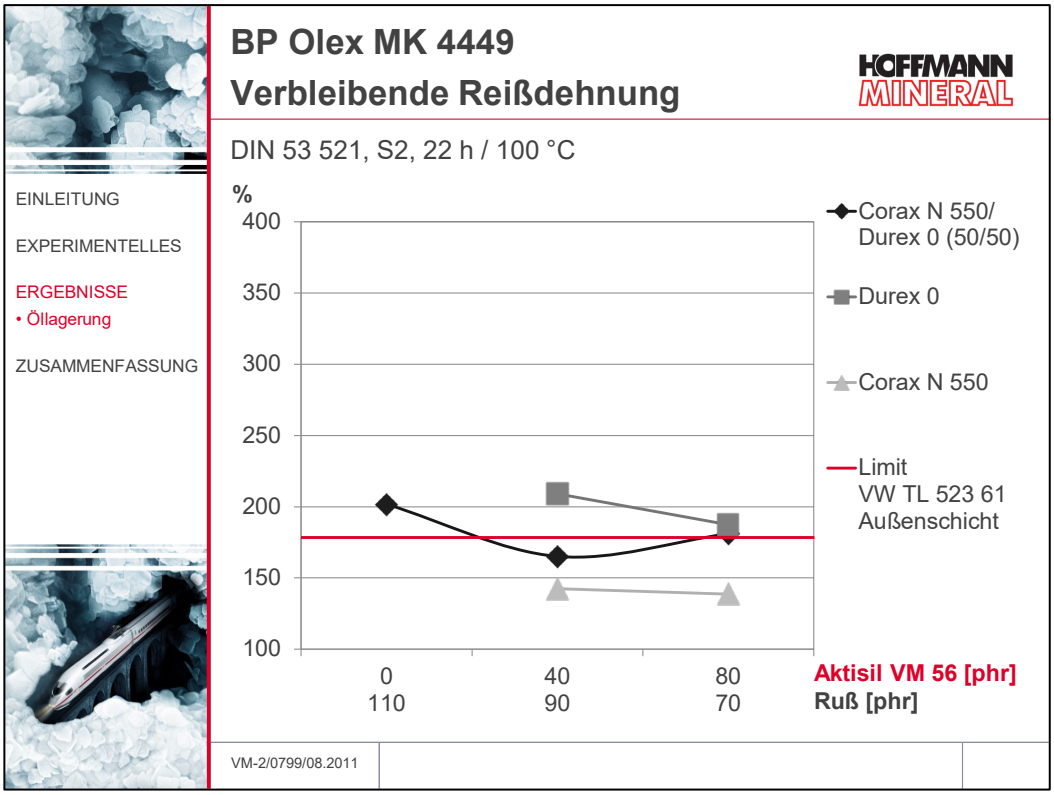


Abb. 28

Durch den Zusatz von Aktisil VM 56 kann die Gewichtszunahme deutlich gesenkt werden. Die Reduzierung verhält sich linear zur Dosierung von Aktisil VM 56 *(Abb. 29)*.

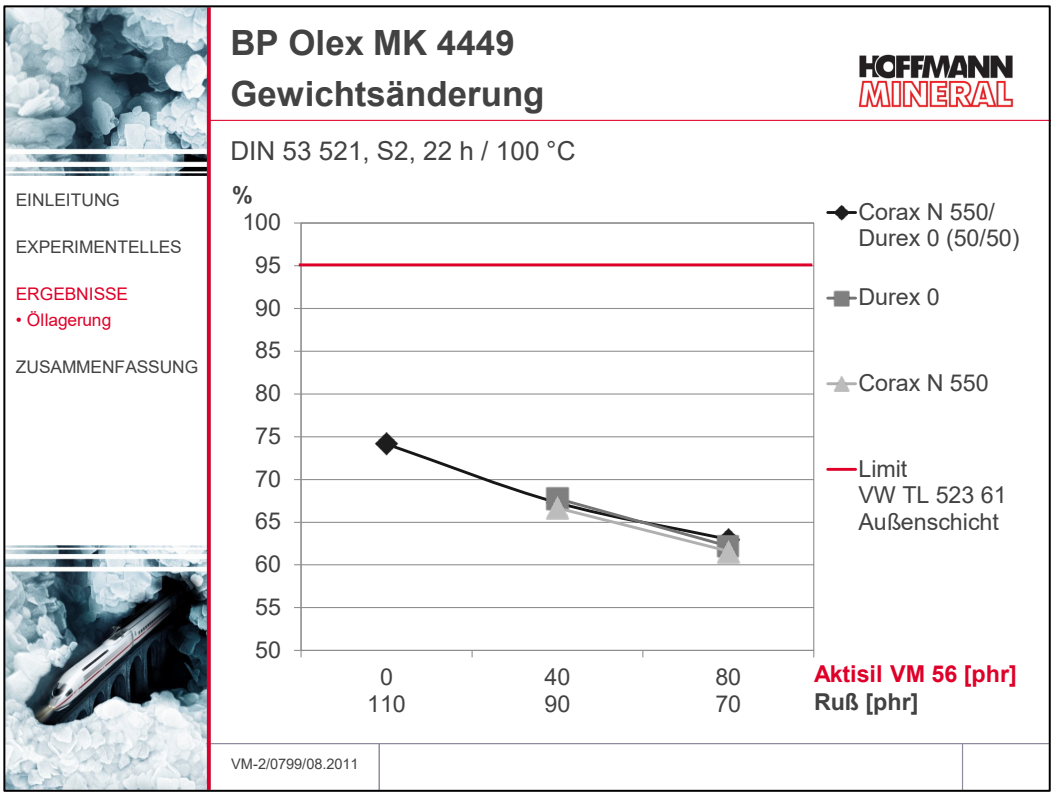


Abb. 29

3.5 Kühlmittellagerung

Tendenziell zeigt sich mit zunehmendem Anteil von Aktisil VM 56 ein schwach abnehmender Trend, wobei die Werte noch deutlich oberhalb des geforderten Limits von minus 5 Shore A liegen *(Abb. 30)*.

Für die Kühlmittellagerung wurde folgende Zusammensetzung verwendet:
50 Vol.-% Kühlmittelzusatz nach VW TL 774 D (VW G12, rot)
50 Vol.-% Wasser destilliert

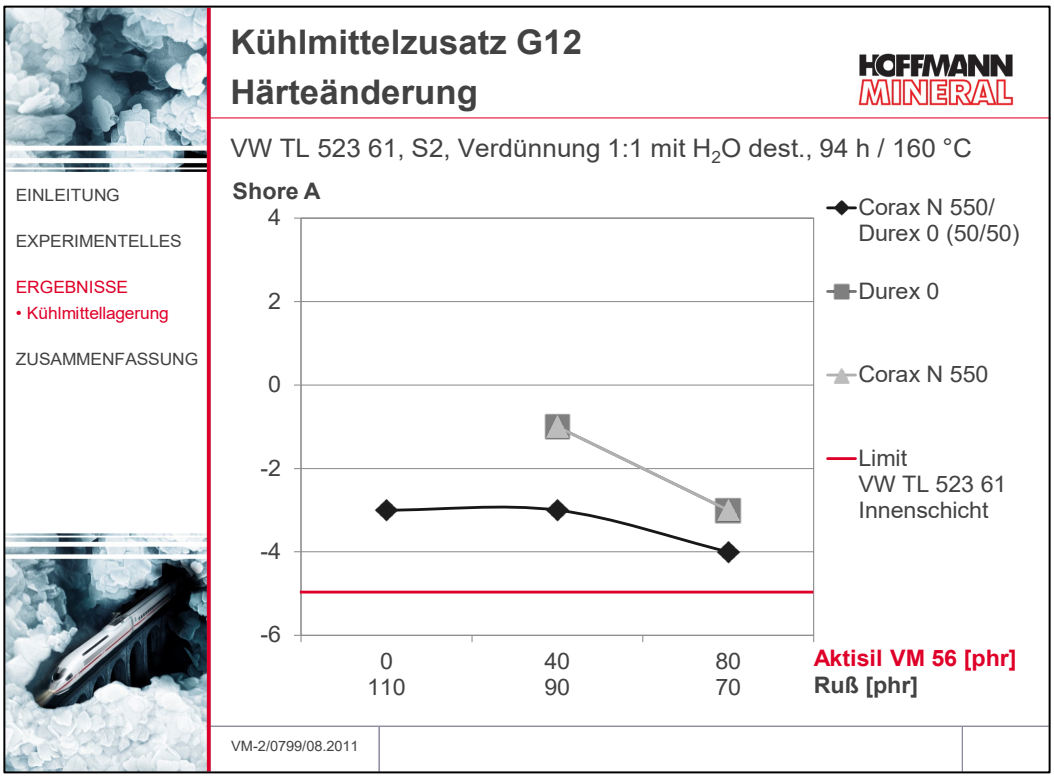


Abb. 30

Tendenziell zeigt sich mit zunehmendem Anteil von Aktisil VM 56 ein abnehmender Trend, wobei die Werte noch deutlich oberhalb des geforderten Limits von 9 MPa liegen *(Abb. 31)*.

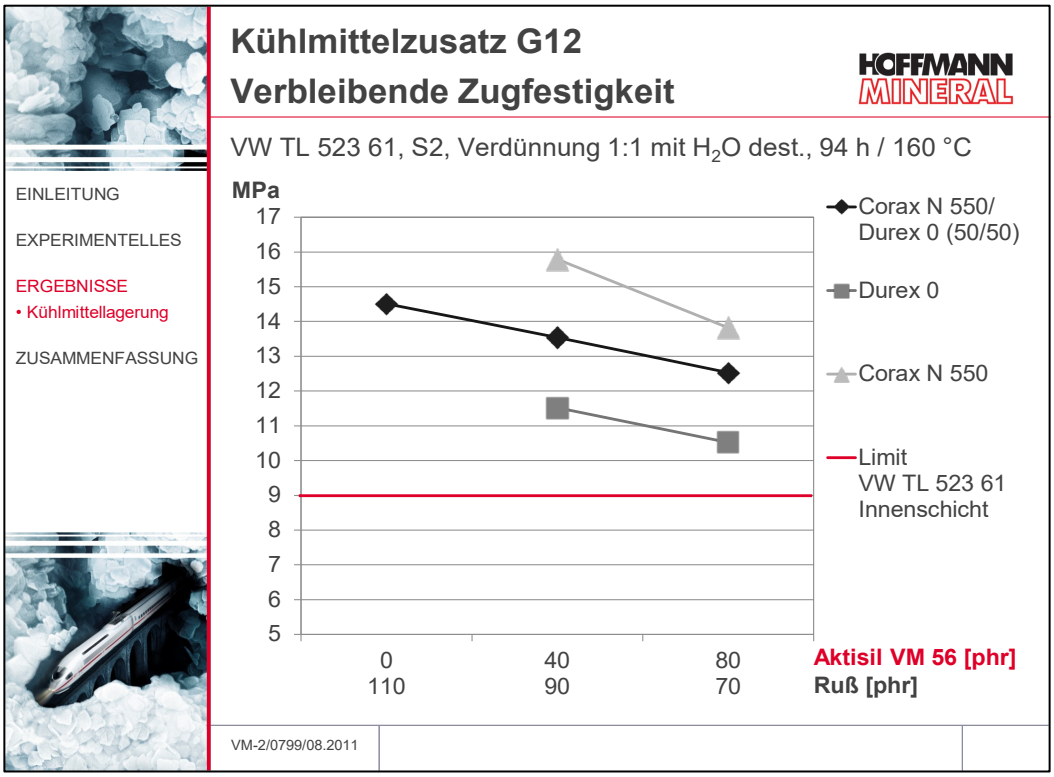


Abb. 31

Tendenziell zeigt sich mit zunehmendem Anteil von Aktisil VM 56 ein abnehmender Trend, wobei die Werte noch deutlich oberhalb des geforderten Limits von 250 % liegen *(Abb. 32)*.

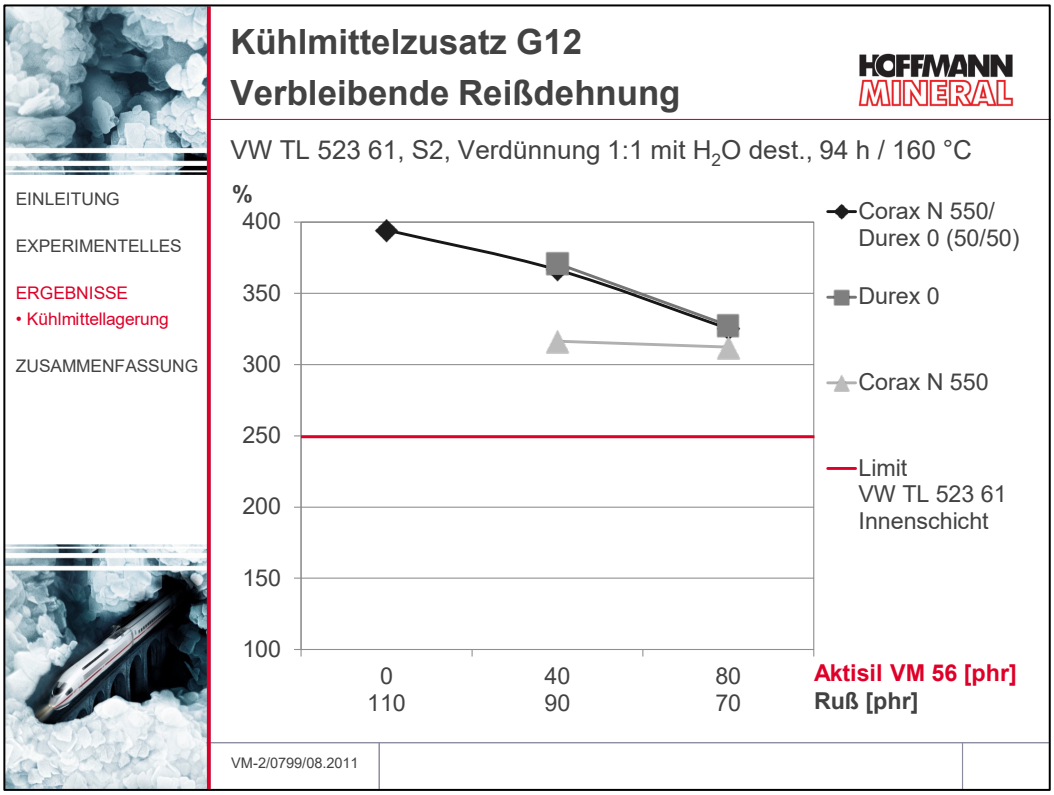


Abb. 32

Durch den Zusatz von Aktisil VM 56 kann die Gewichtszunahme deutlich gesenkt werden. Die Reduzierung verhält sich linear zur Dosierung von Aktisil VM 56 *(Abb. 33)*.

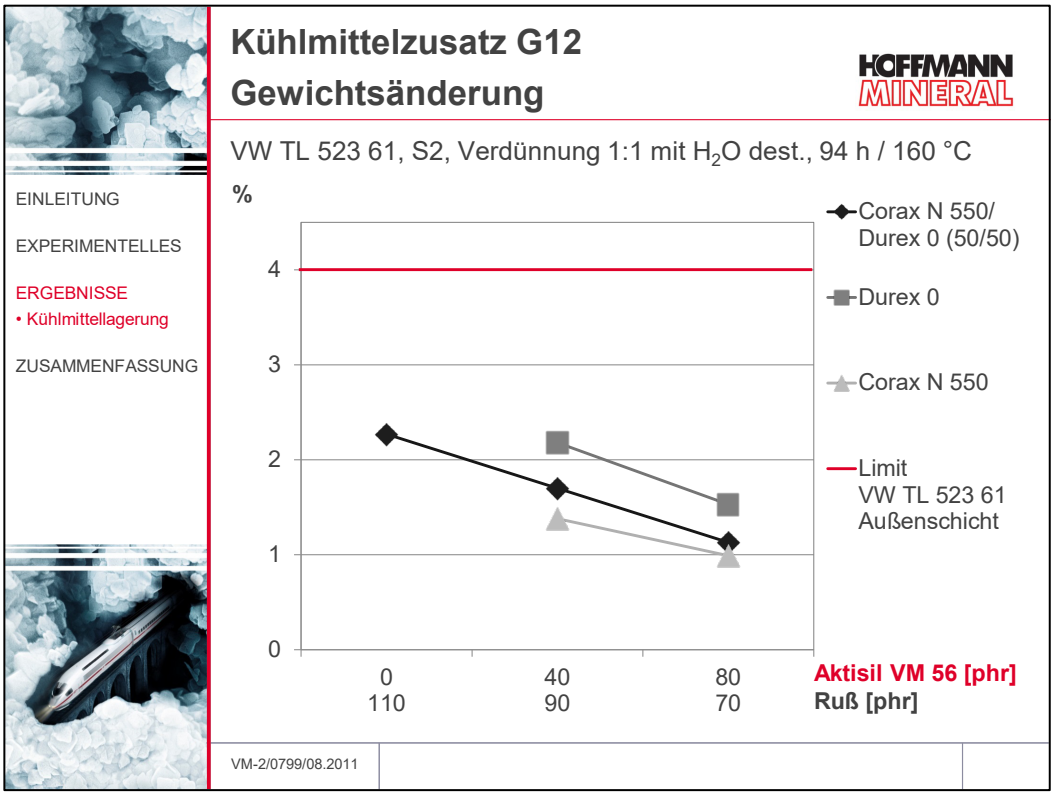


Abb. 33

3.6 Elektrische Eigenschaften

Aktisil VM 56 in hoher Dosierung erhöht den spezifischen Durchgangswiderstand deutlich. Ohne und mit 40 phr Aktisil VM 56 lag jedoch der Messwert noch außerhalb des Messbereiches des verwendeten Hochohmmessgerätes *(Abb. 34).*

In *Abb. 35* wird durch einen modifizierten Messaufbau und ein anderes Messgerät der gesamte Bereich erfasst.

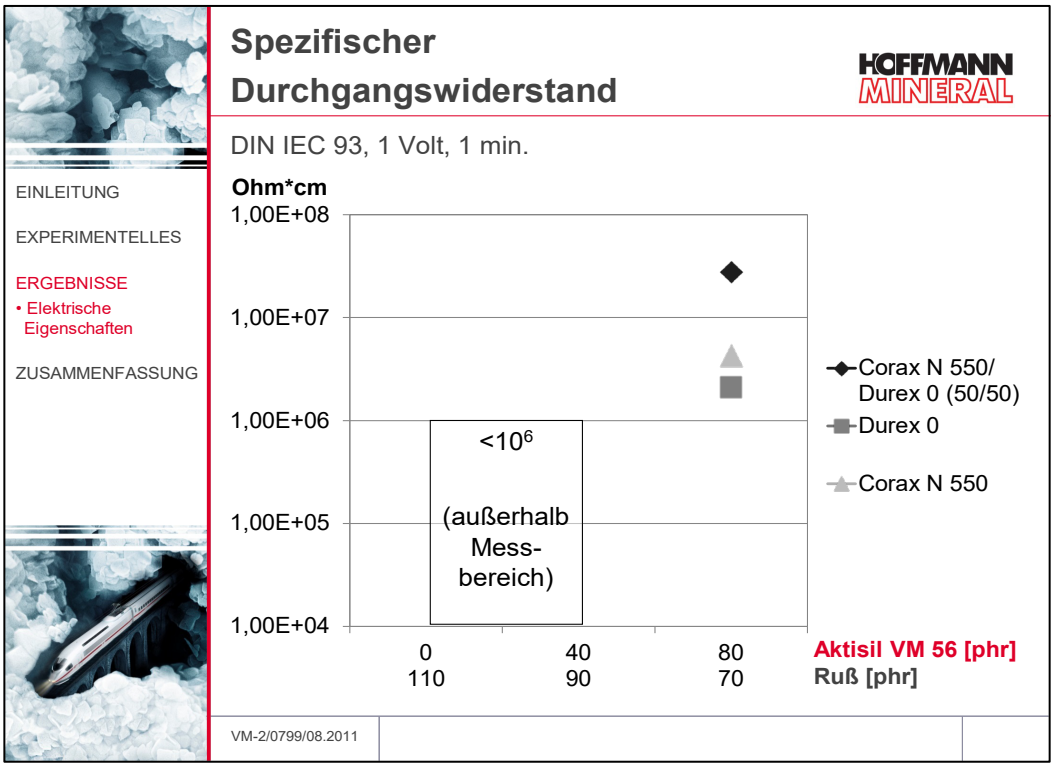


Abb. 34

Durch den Zusatz von Aktisil VM 56 kann der spezifische Widerstand deutlich angehoben werden. Die erzielten Werte nähern sich stark dem isolierenden Bereich an, wodurch negative Effekte durch elektrochemische Korrosion weitgehend vermieden werden können *(Abb. 35).*

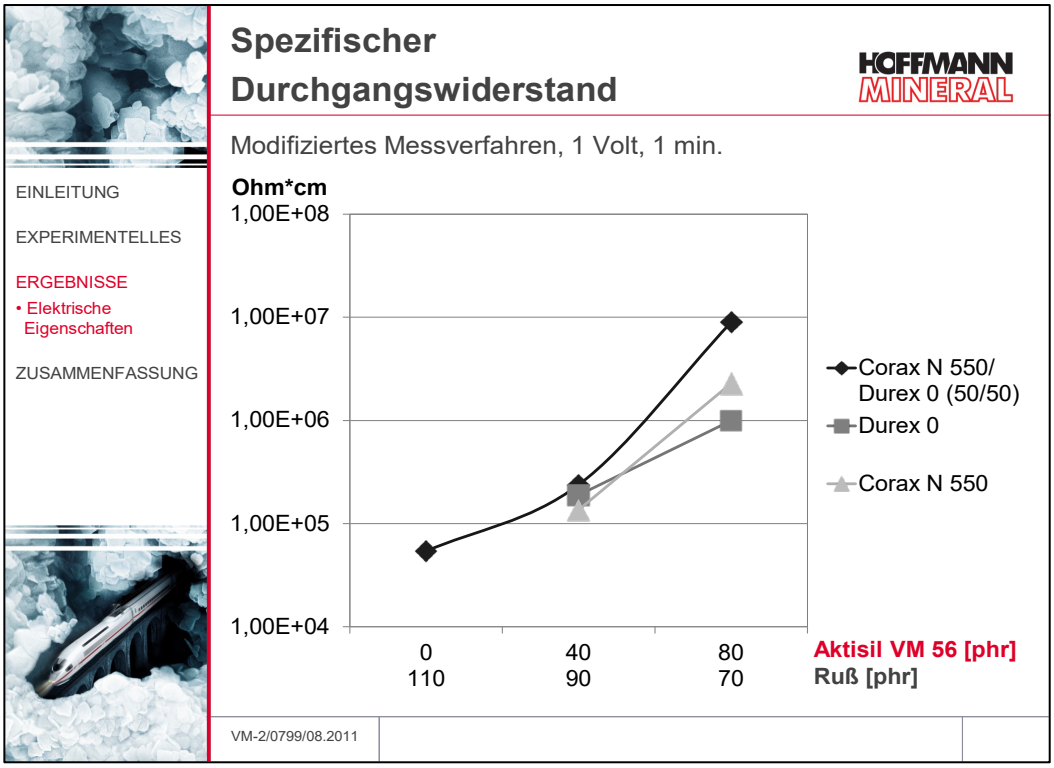


Abb. 35

3.7 Extrusionseigenschaften

Der Zusatz von Aktisil VM 56 bewirkt eine deutliche Steigerung des Längenausstoßes. Die Extruderdrehzahl bleibt gleichbleibend auf 100 U/min. Somit kann durch Aktisil VM 56 eine Steigerung der Produktionsgeschwindigkeit und damit der Produktivität erzielt werden *(Abb. 36).*

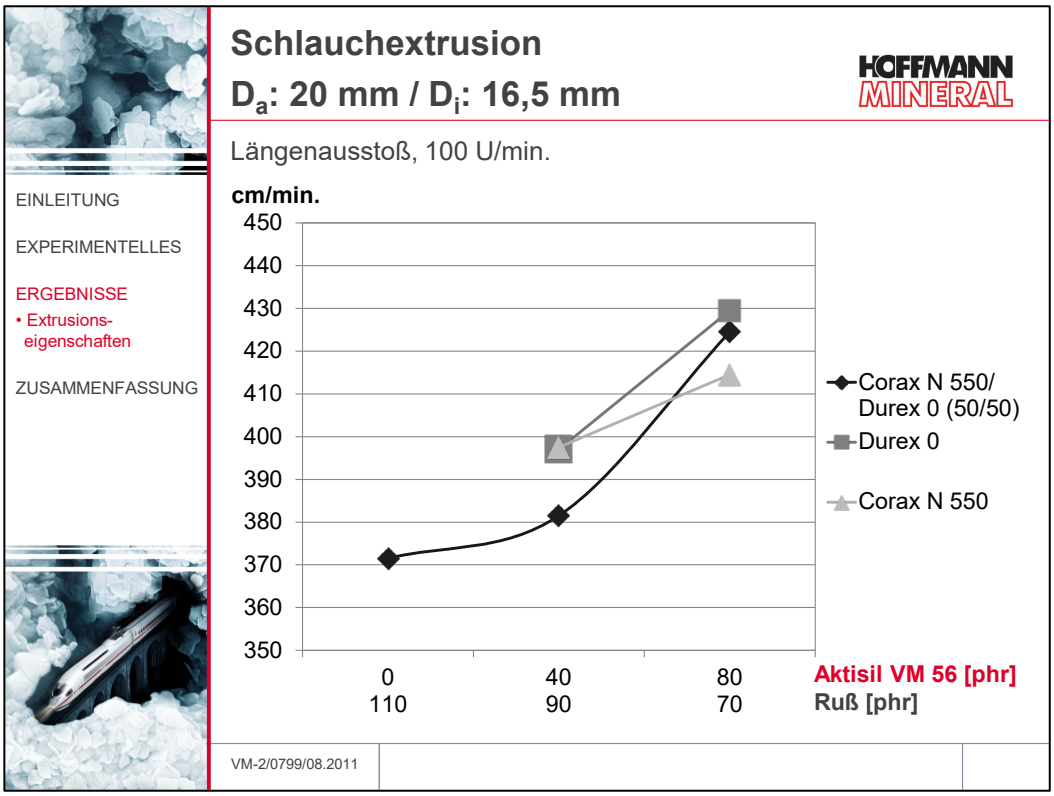


Abb. 36

4 Schlussfolgerung und Ausblick

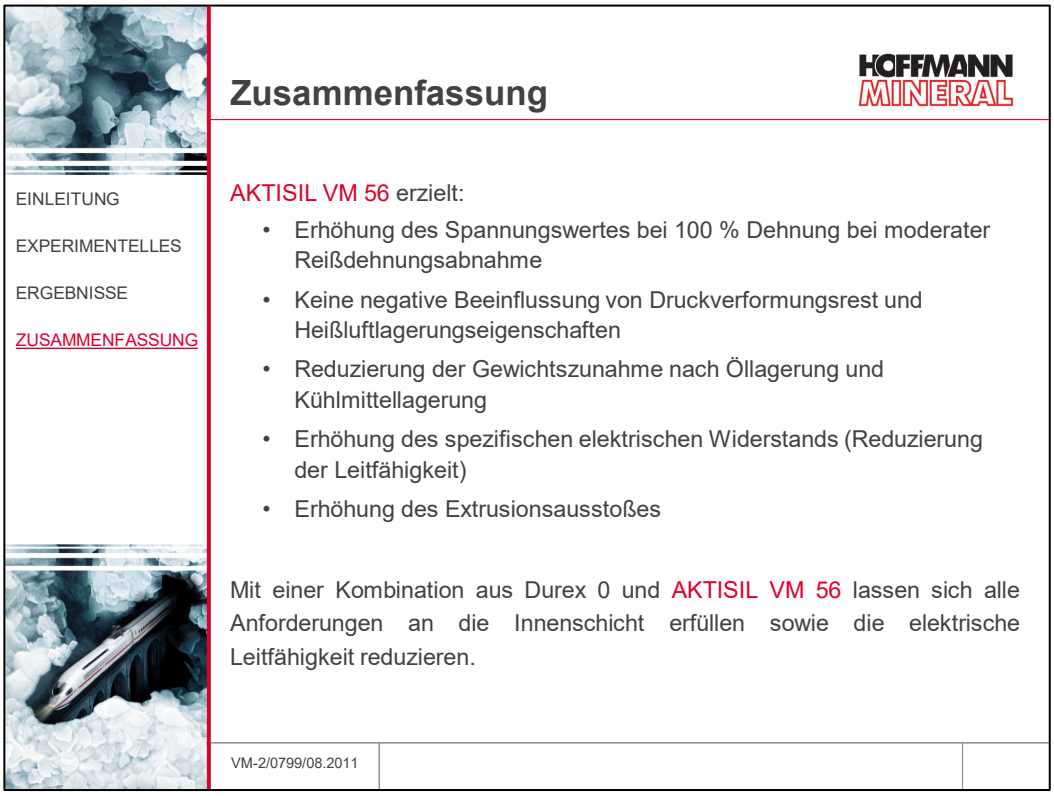


Abb. 37

Um die elektrochemische Korrosion zu vermeiden muss die elektrische Leitfähigkeit reduziert werden. Aktisil VM 56 hat sich hierfür als sehr gut erwiesen.
Das Anforderungsprofil der Innenschicht wird vollständig erfüllt.

Der 40:90–Verschnitt aus Aktisil VM 56 und Flammruß Durex 0 – in den Laborprüfungen stets innerhalb der vorgeschriebenen Grenzwerte der VW-Norm für Härte und Reißdehnung nach Alterung und Öllagerung – bietet sich hervorragend für Optimierungsarbeiten an Außenschichtmischungen an, um die Anforderungen mit größerer Sicherheitsmarge zu erfüllen.

Unsere anwendungstechnische Beratung und die Informationen in diesem Bericht beruhen auf Erfahrung und erfolgen nach bestem Wissen und Gewissen, gelten jedoch nur als unverbindlicher Hinweis ohne jede Garantie. Außerhalb unseres Einflusses liegende Arbeits- und Einsatzbedingungen schließen einen Anspruch aus der Anwendung unserer Daten und Empfehlungen aus. Außerdem können wir keinerlei Verantwortung für Patentverletzungen übernehmen, die möglicherweise aus der Anwendung unserer Angaben resultieren.