



Rosenheim, Feb. 2010

Prüfbericht

Prüfungen zum Schaden Hydraulikschläuche

1. Sachverhalt

Zum Schadensgeschehen an Hydraulikschläuchen waren Analysen zum Materialzustand an eingereichten Schläuchen durchzuführen. Die Untersuchungen waren auf Erfordernisse des Schadensgeschehens auszurichten. Dem Einsatz der Schläuche liegt folgender Sachverhalt zugrunde. Die Innenseele wurde aus PA11 gefertigt. Das PA 11 soll Weichmacher enthalten. Dieser soll sich im Laufe der Nutzungsdauer gegen Fraktionen des Öles austauschen, so daß die Flexibilität erhalten bleibt. Die Einsatzbedingungen nahe der Keilriemenscheibe sowohl motorseitig oberhalb wie unterhalb weisen Temperaturen bis 110°C auch länger zeitlich auf. Zuordnungen des Schadensgeschehens zu definierten Schlauch-Produktions-Zyklen lagen noch nicht eindeutig gekennzeichnet vor. Gegen destruktiven Einfluß der Dauer-Einsatz-Temperatur waren die PA11-Bereiche zu stabilisieren.

2. Proben

Zunächst wurden 3 Schläuche untersucht: Neuteil, je ein Schadensschlauch „gelaufen mit Ausfall“ und „gelaufen ohne Ausfall“ auf Differenzen untersucht. Das eingesetzte Hydrauliköl wurde mit eingereicht.

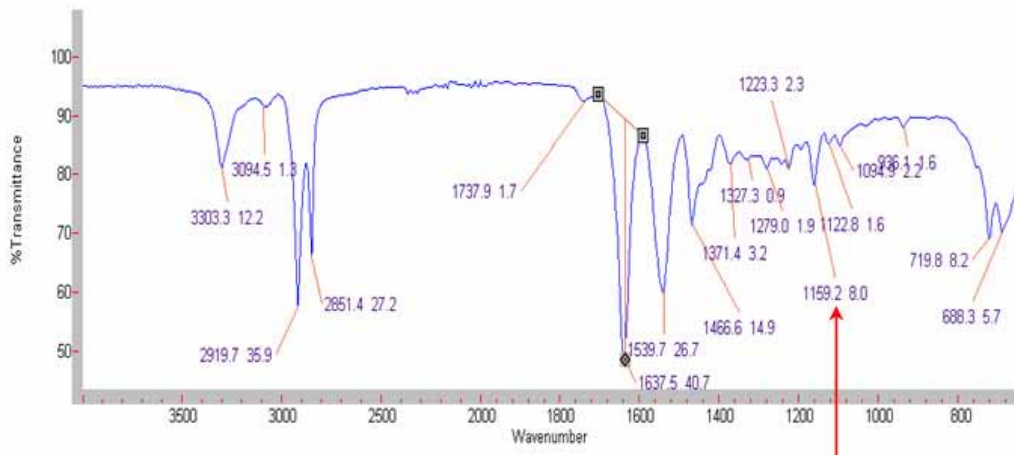
3. Untersuchungen

3.1 Infrarotspektroskopie Innenseele PA11

Die Untersuchungen erfolgten mittels FT-IR und ATR-GoldenGate

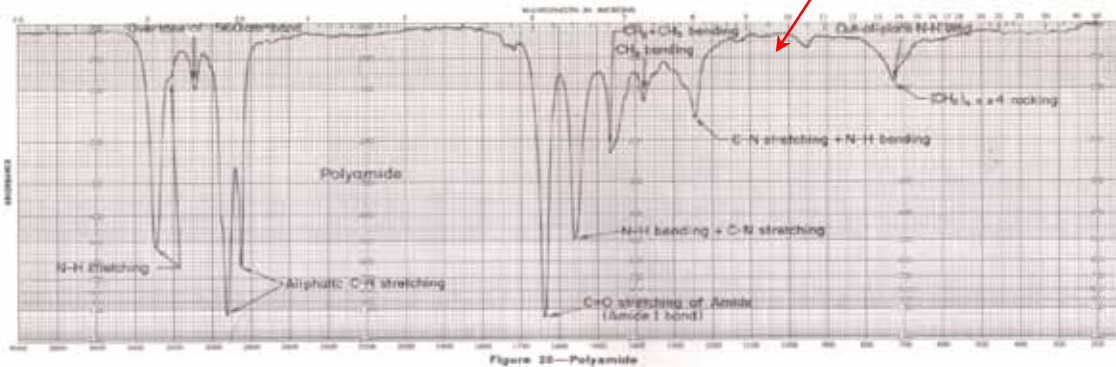


Innenseite des neuen Hydraulikschlauches – keine weitere Kennung

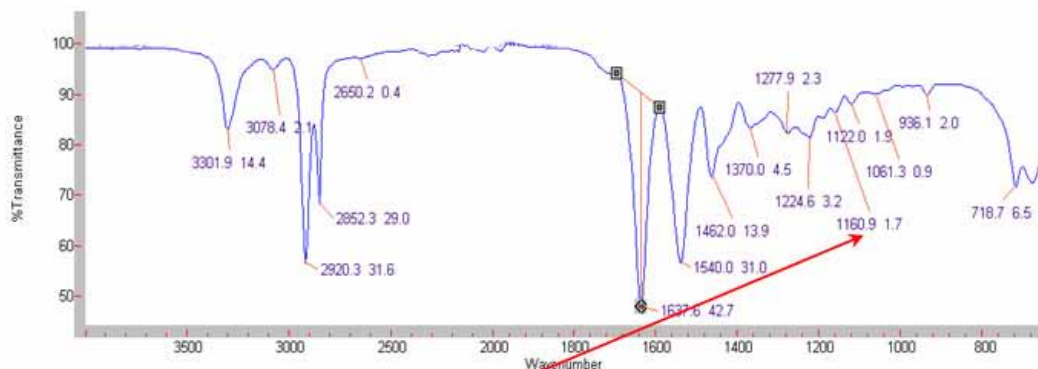


Obiges Spektrum weist die Hauptbanden des Polyamides auf. Die Bande bei 1.159 cm^{-1} ist mit 8 % T signifikant deutlicher. Sie resultiert hier aus der Additiv-Rezeptur. Eine Carbonylbande im Bereich 1.740 cm^{-1} , die auf Ester-Weichmacher schließen ließe ist hier undeutlich.

Literatur-Referenz-Spektrum

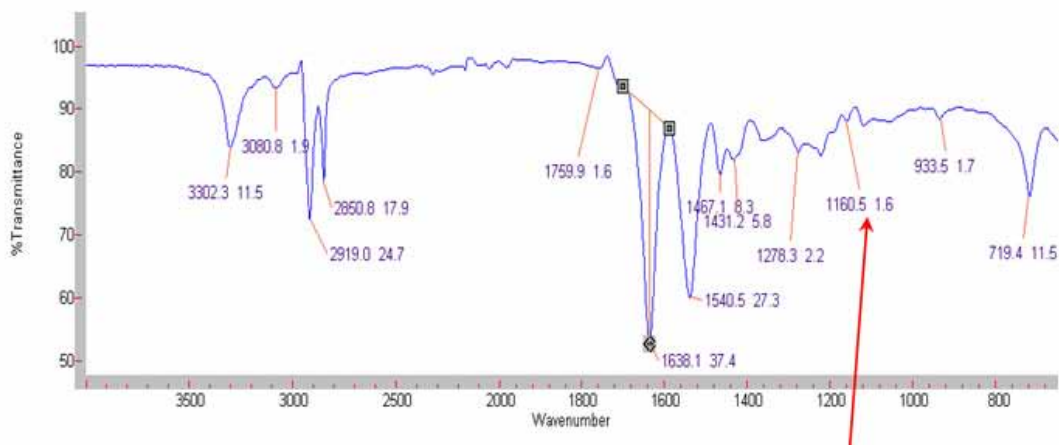


Innenseite des Schlauches „gelaufen ohne Ausfall“ – BB 2708 W 19



Bei diesem Teile fällt die Bande bei 1.159 cm^{-1} mit 1,7 % T deutlich geringer aus. Eine Ester-Bande bei 1.740 cm^{-1} zeigt sich hier nicht.

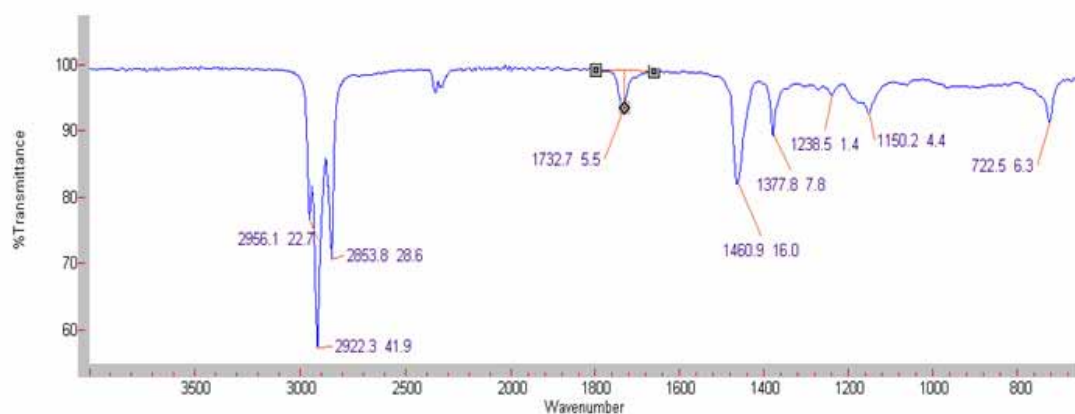
Innenseele des Schlauches „gelaufen mit Ausfall“ – BB 2708 W 17



Bei diesem Schlauch-Teil liegt ebenfalls kein Ester-Peak vor. Die Bande bei 1.159 cm^{-1} erweist sich mit 1,6 % T mit dem geringen Gehalt der vorangegangenen Probe vergleichbar.

Gemäß Angabe soll sich der enthaltene Weichmacher innerhalb der Nutzungsdauer gegen Komponenten des Öles austauschen. Das Öl wurde infrarotspektroskopisch dahingehend untersucht, daß sich einzelne IR-Banden des Öles in dem Schlauchmaterial wiederfinden und quantifizieren lassen.

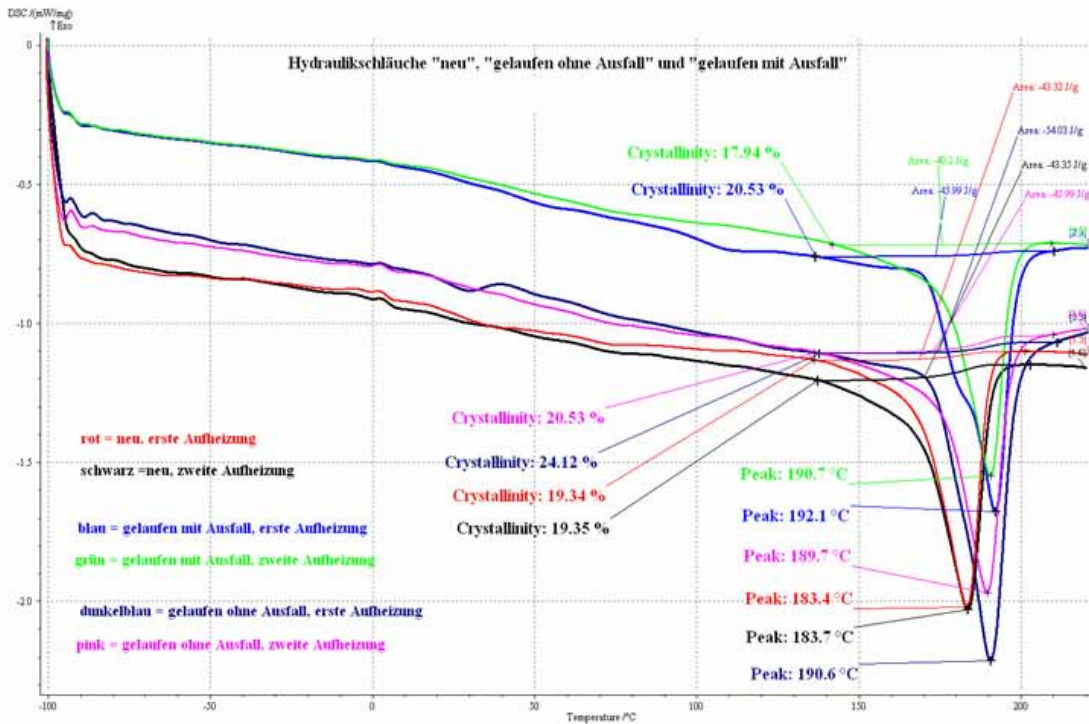
Hydraulik-Öl – ohne nähere Kennung



Das Spektrum weist auf ein KW-Gemisch mit ester-artigen Bestandteilen. Kennzeichnende und quantifizierende Banden sind 2.956 cm^{-1} ; 1.732 cm^{-1} und 1.150 cm^{-1} . Die deutlichste Bande bei 2.956 cm^{-1} ist diagnostisch, findet sich jedoch bei den Innenseelen der gelaufenen Hydraulikschläuche nicht. Es taucht dafür die Bande bei 1.150 cm^{-1} intensiver als bei den Schlauch-Innenmaterialien auf. Der Öl-Gehalt, der sich in dem PA11-Anteil befinden soll ist mit zusätzlichen Methoden der Extraktion gefolgter Gaschromatografie oder Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) gesondert nachzuweisen.

3.2 Differential-Thermo-Analyse DSC - Innenseele PA11

Innenseelen der Schläuche „neu“, „gelaufen ohne Ausfall“ und „gelaufen mit Ausfall“.



Ergebnis - DSC

Hydraulik-schlauch	erste Aufheizung		zweite Aufheizung	
	Kristallit-Schmelzpunkt Peak-Temp. °C	Kristallinität %	Kristallit-Schmelzpunkt Peak-Temp. °C	Kristallinität %
neu ohne Kennung	183,4 °C	19,34 %	183,7 °C	19,35 %
gelaufen <u>ohne</u> Ausfall BB 2708 W 19	190,6 °C	24,12 %	189,7 °C	20,53 %
gelaufen mit Ausfall BB 2708 W 17	192,1 °C	20,53 %	190,7 °C	17,94 %

Die Glasübergangstemperaturen aus der 1 ten Ableitung sind un-eindeutig.

3.3 Bestimmung der Materialfeuchte

Von der Innenseele des Schlauches „gelaufen mit Schaden“ wurde gravimetrisch der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen durch Trocknung bei 105 °C bestimmt.

Ergebnis: 2,6 %

Zur Frage des Weichmachergehaltes des neuen Schlauches im Vergleich zu den beiden gelaufenen wurden die Weichmacher-Gehalte durch Extraktion bestimmt.

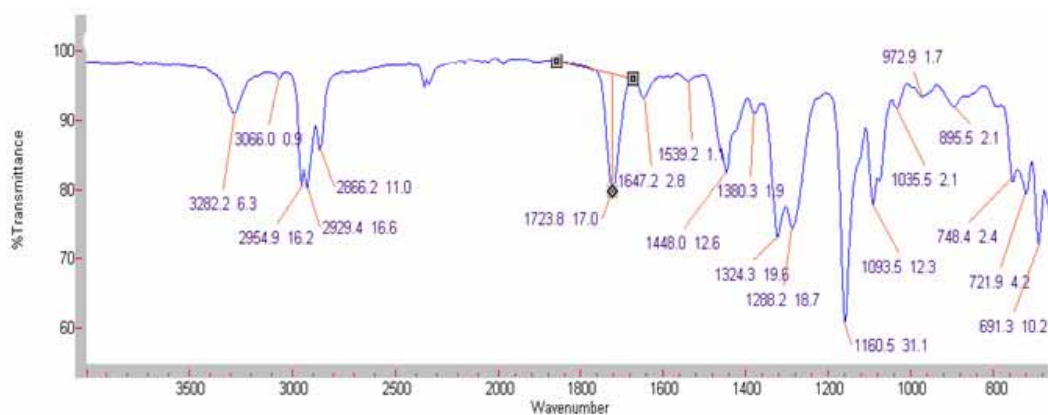
3.4 Extraktion des Additiv-Komplexes



Extraktion mit Dichlormethan

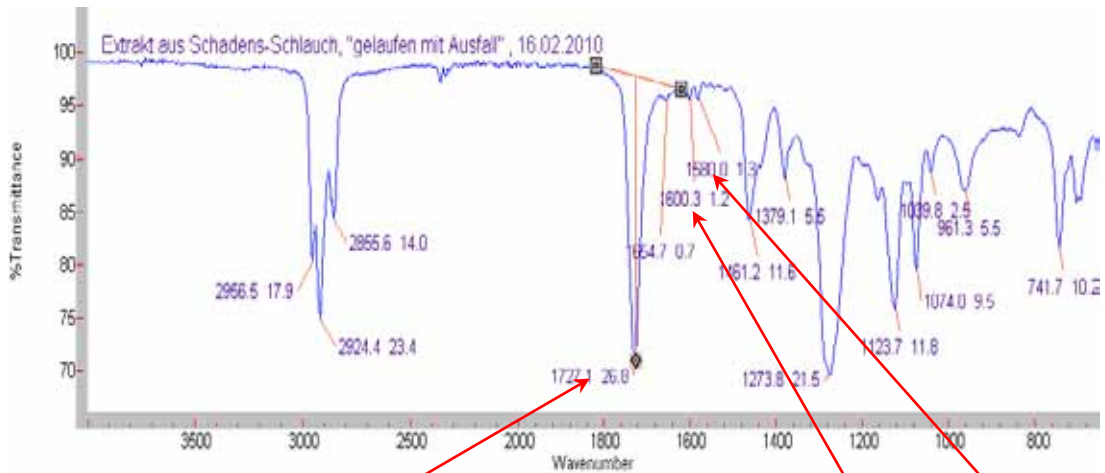
Hydraulik-schlauch	Extrahierbarer Anteil
neu ohne Kennung	18,4 %
gelaufen <u>ohne</u> Ausfall BB 2708 W 19	7,5 %
gelaufen mit Ausfall BB 2708 W 17	5,3 %

3.5 Identifizierung des extrahierten Additiv – Komplexes aus neuem Schlauch



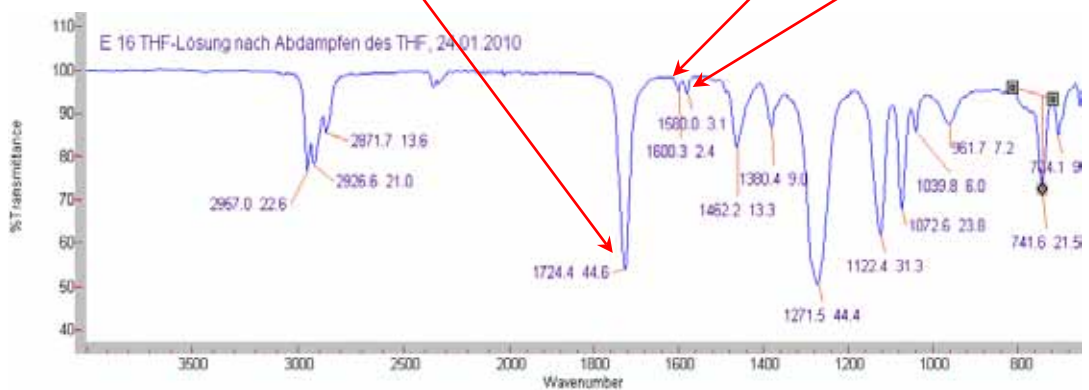
Neuer Schlauch Innenseele PA11 – Extrakt – Additiv-Komplex.

Extrakt aus dem Schadensschlauch – „gelaufen mit Ausfall“ – BB 2708 W 17



Das Spektrum ist dem Referenz-Spektrum der Phthalsäure-Ester vergleichbar, gekennzeichnet durch den deutlichen Ester-Peak bei 1.727 cm^{-1} und den Doppel-Peak der Wellenzahlen 1.600 cm^{-1} und 1.580 cm^{-1} .

Labor-Referenz-Muster – Di-iso-ethyl-hexyl-Phthalat - DOP



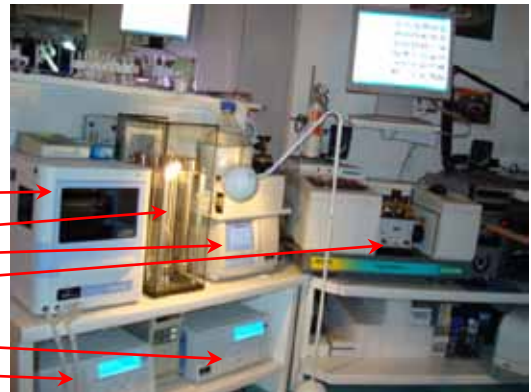
Das Labor-Referenz-Spektrum des DOP-Weichmachers gleicht dem Extrakt-Spektrum des Schadensschlauches.

3.6 Trennung der Rezeptur-Komponenten aus den Additiv-Extrakten

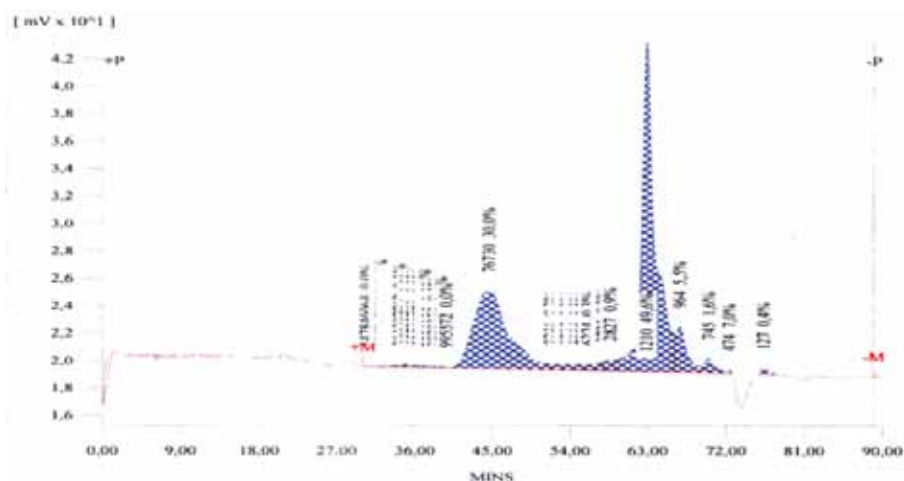
Gel-Permeations-Chromatografie (präparative, binäre GPC)

Gekoppelte IR-Spektroskopie zur Bestimmung der Additiv-Komponenten bestehend aus:

1. Probenautomat
2. Präparativer Säulensatz, Peltier-Thermostat
3. RI-Detektor
4. Gekoppelte IR-Spektrografie
5. UV-Vis Detektor
6. Binäre Pumpe



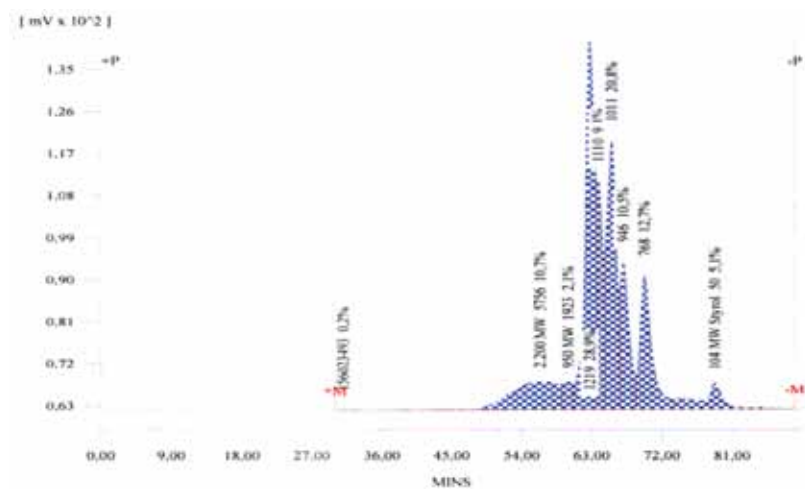
3.6.1 GPC-Extrakt Schadenschlauch „gelaufen mit Ausfall“ - RI-Detektion



Der Extrakt besteht aus einer Hochmolekular-Fraktion mit 30 % des Peakflächen-Anteiles mit dem Molmassenbereich von 76.730 g/mol gemäß PS-Eichreihen-Zuordnung. Die Niedermolekularfraktion der Molmasse von 1.210 g/mol treten mit einem Peakflächen-Anteil von 49,6 % auf. Die weiteren mit geringem Anteil vorhandenen Fraktionen liegen im Weichmacher-Bereich mit 745 g/mol (1,6 %), 474 g/mol (7 %) und 127 g/mol (0,4 %).

Die RI-Detektion (Brechungs-Index) ist neben der UV-Detektion erforderlich, da wesentliche Komponenten kein UV-Signal aber deutliche Brechungs-Index-Signale aufweisen z.B. KW wie Gleitwachs. Die UV-Detektion weist dafür in aromatischen, ungesättigten Verbindungen höhere Selektivität und Genauigkeit auf, so daß geringanteilige Komponenten ebenfalls detektierbar werden.

Zu 3.6.2 GPC- des Hydrauliköles - UV-Detektion



Das UV-Spektrum des Hydrauliköles weist deutlich mehr und andere Komponenten auf als der Extrakt des Schadensschlauches. Lediglich die Niedermolekularen Fraktionen der Molmassen von 946 g/mol (10,5%) und 768 g/mol (12,7%) sind mit denen des Schadens-Extraktes vergleichbar. Ihr Anteil erreicht 20% des Öles.

Daraus ist zu schließen, daß in dem Schadensschlauch nur ein geringer Anteil (20%) an Niedermolekularen des Öles resp. entsprechender Weichmacher-Fractionen enthalten ist.

3.7 Reihenuntersuchung der eingereichten Hydraulikschläuche

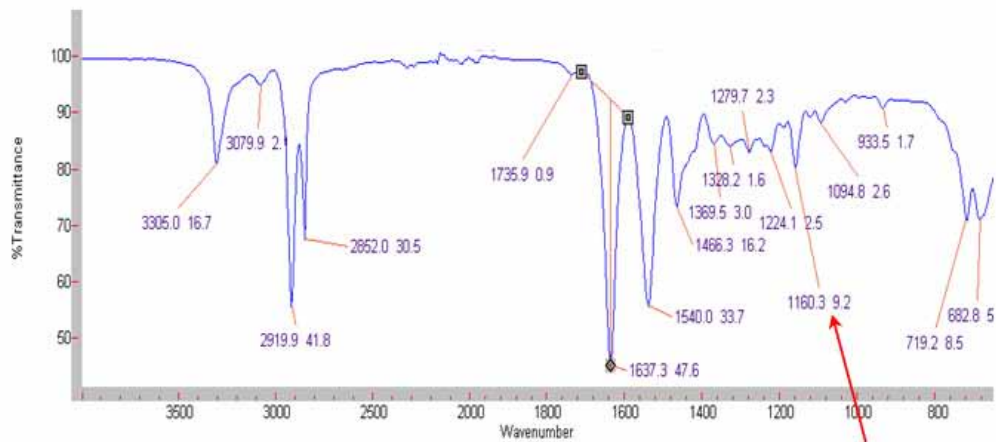
3.7.1 Neuschlauch



Innenteile

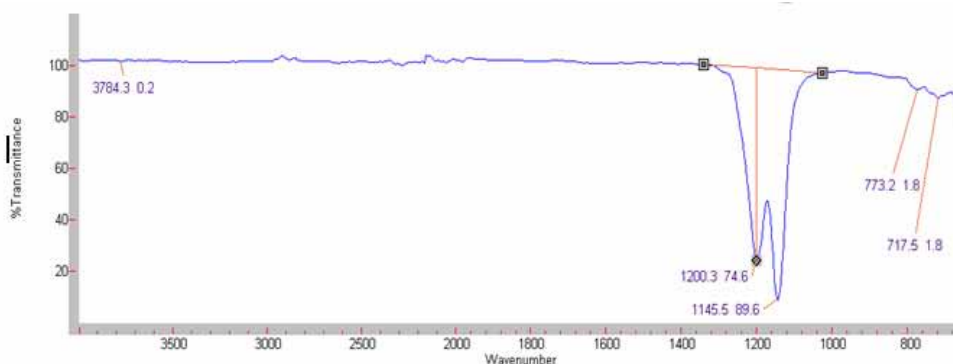


Innenschlauch PA11 – Gummi-Außenmantel - Metall-Gewebe-Schicht

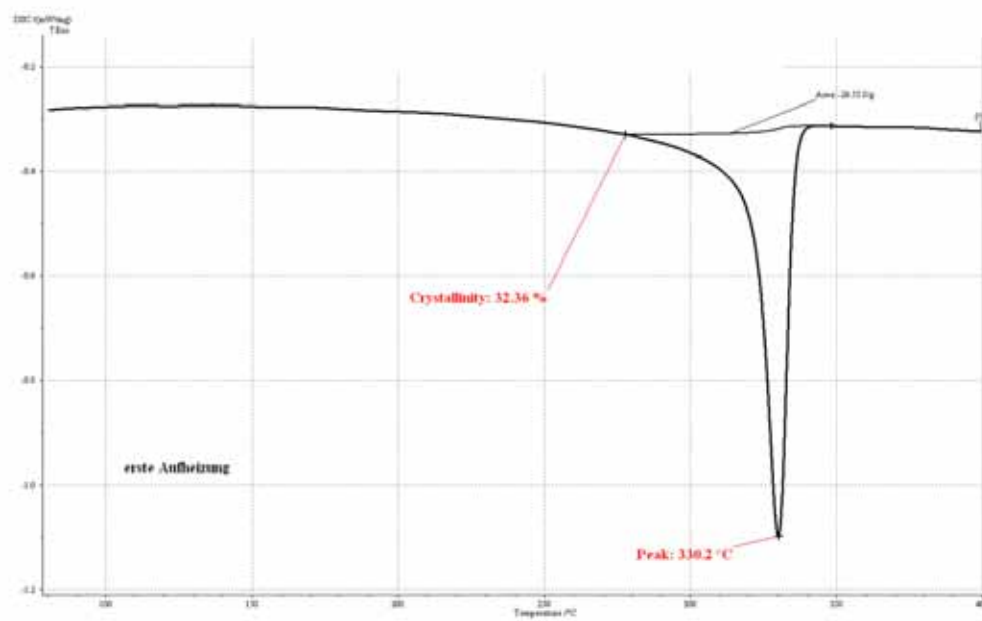
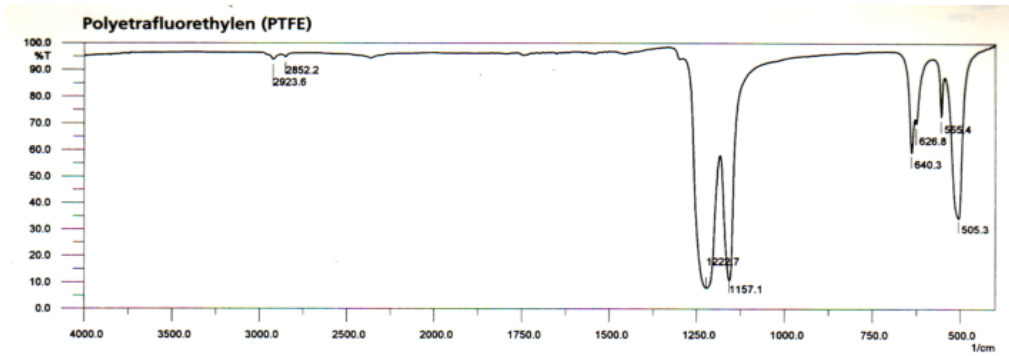


Bei diesem Neu-Schlauch-Teil liegt ebenfalls kein Ester-Peak vor. Die Bande bei 1.160 cm⁻¹ erweist sich mit 9,2 % T als besonders intensiv. Die diesbezügliche Additiv-Komponente liegt hier in höherem Anteil vor als bei den vorangegangenen Schlauch-Innenschichten. Hinweis: Die fehlende Ester-Bande steht im Zusammenhang mit der Menge eines enthaltenen Ester-Weichmachers resp. analoger Additiv-Komponenten, die hier ein wesentliches Elastifikations-Merkmal darstellen. Dessen Minder- resp. Fehlanteil ein vorzeitiges Riss-Geschehen infolge zu niedriger Reißdehnung begründen.

Dieser Schlauch enthielt einen zusätzlichen PTFE-Innenschlauch

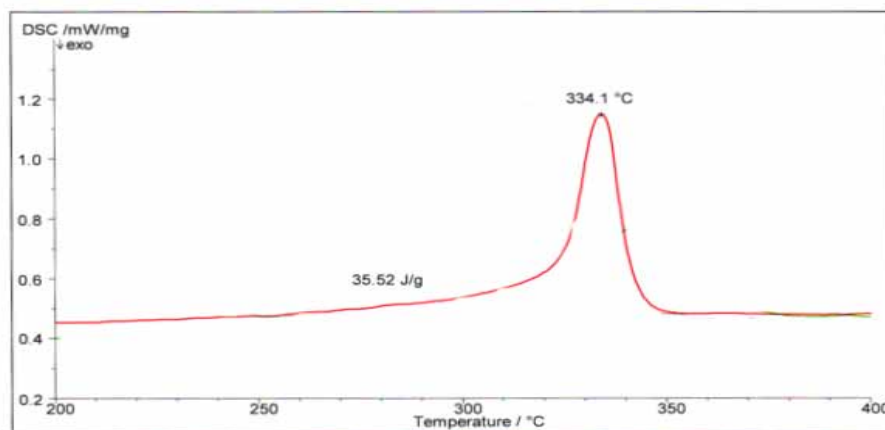


PTFE - Literatur-Referenz-Spektrum



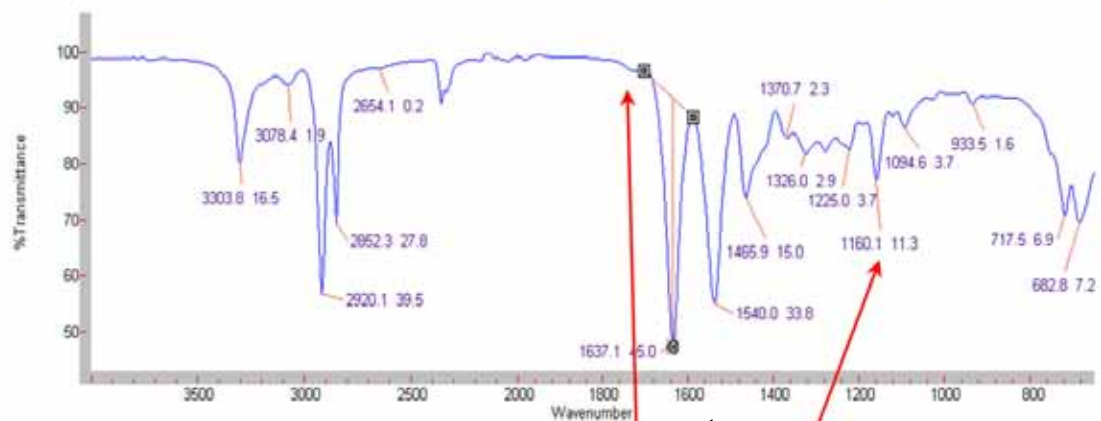
DSC Literatur-Referenz-Thermogramm von PTFE

- die Ordinate hat normgerecht die umgekehrte Richtung - exo ↓



3.7.2 Neuschlauch

Kurzer Bogen



Bei diesem Neuteil-Stück fehlt die Esterbande bei 1.735 cm^{-1} . Ester-Weichmacher resp. Additive sind somit nicht detektierbar. Die Bande bei 1.160 cm^{-1} tritt mit 11,3% T auffällig stark hervor. Die entsprechende Additiv-Komponente liegt damit hier mit deutlich höherem Anteil vor als bei den vorangegangenen Neuschläuchen. Die Schadensschlauchteile bleiben hinter dieser Banden-Intensität weit zurück.

Differential-Thermo-Analyse (DSC)

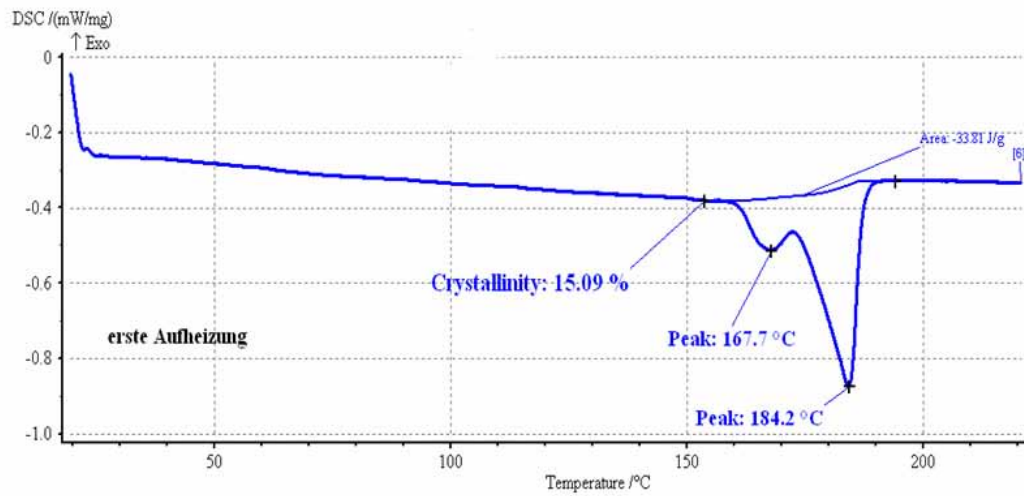


DSC Netzsch Phönix 204

DSC-Meßzelle



DSC – Erste Aufheizung



Hydraulikschlauch – Neuschlauch – Teilstück vor dem Bogen

**3.7.3 Referenz – Muster - Neuschlauch –
 – „Hergestellt in 2005 unbenutzt“**

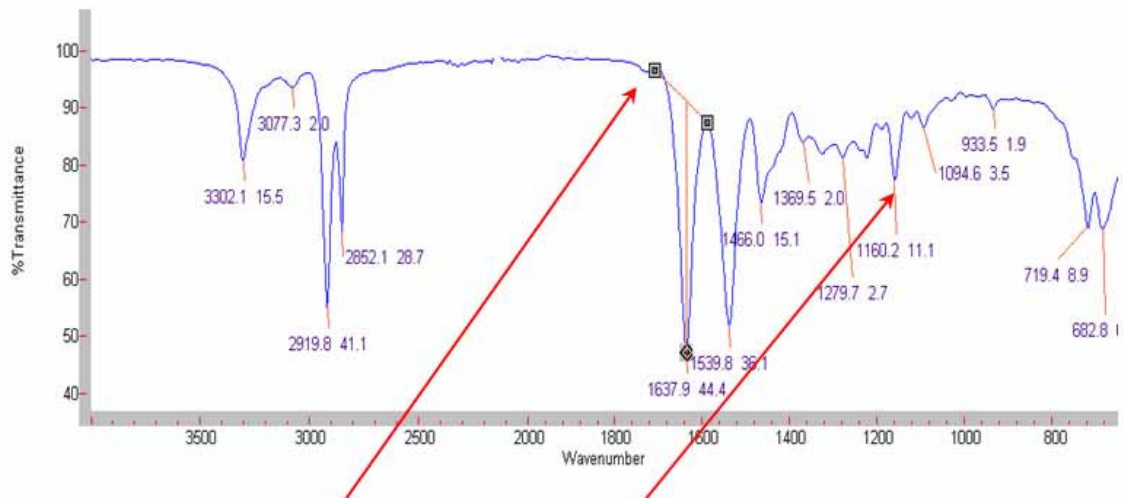


Referenz – Muster – Schlauch - 0 km – Hergestellt 2005
 Neuteil – vor Einbau am Band genommen



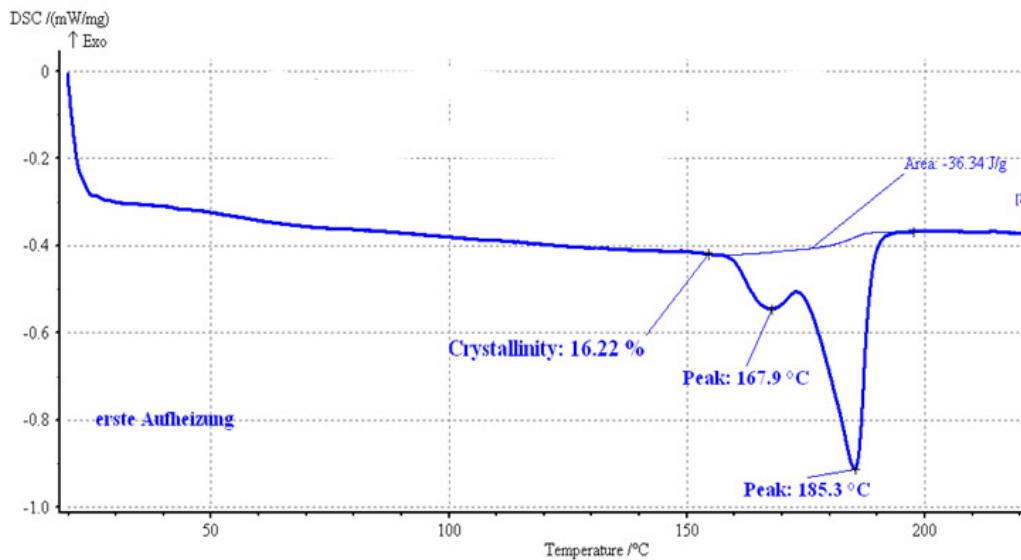
Gleiches Referenz-Muster aus 2005 nach der Probennahme für die Untersuchung

IR - Referenz – Muster – Schlauch - 0 km – Hergestellt 2005



Es fehlt die Esterbande bei 1735 cm^{-1} . Die Bande bei 1160 cm^{-1} ist hier mit 11.1 % T so intensiv wie bei dem vorangegangenen Neuteil.

DSC - Referenz – Muster – Schlauch - 0 km – Hergestellt 2005



Das DSC-Thermogramm dieses Teiles gleicht dem des vorangegangenen Neuteiles.

3.7.4 Schadens-Schlauch – Kundenfahrzeug mit 73.029 km, Kennung: Herstellung 2006 Schlauchabschnitt 2



Innenteile des Schlauches nach der Probennahme

Innenseele PTFE

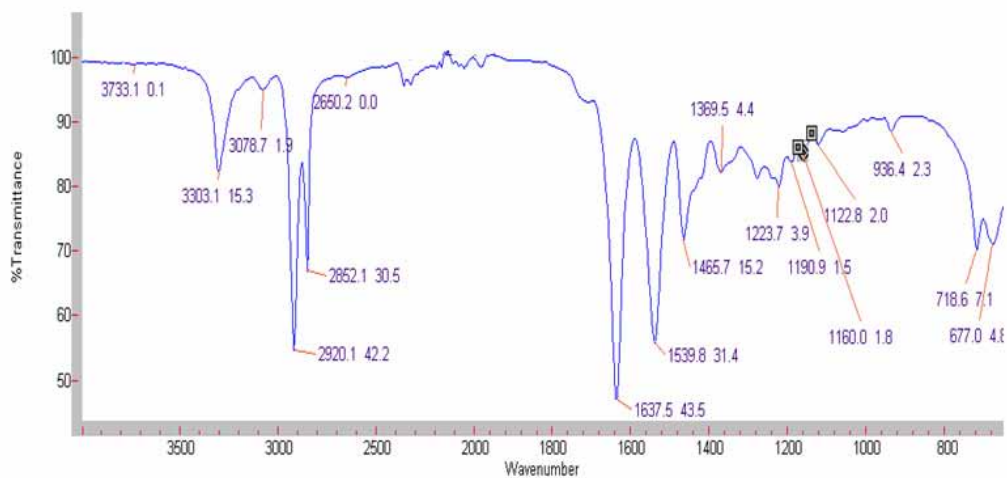
Innenschlauch PA 11

Gummi-Ummantelung

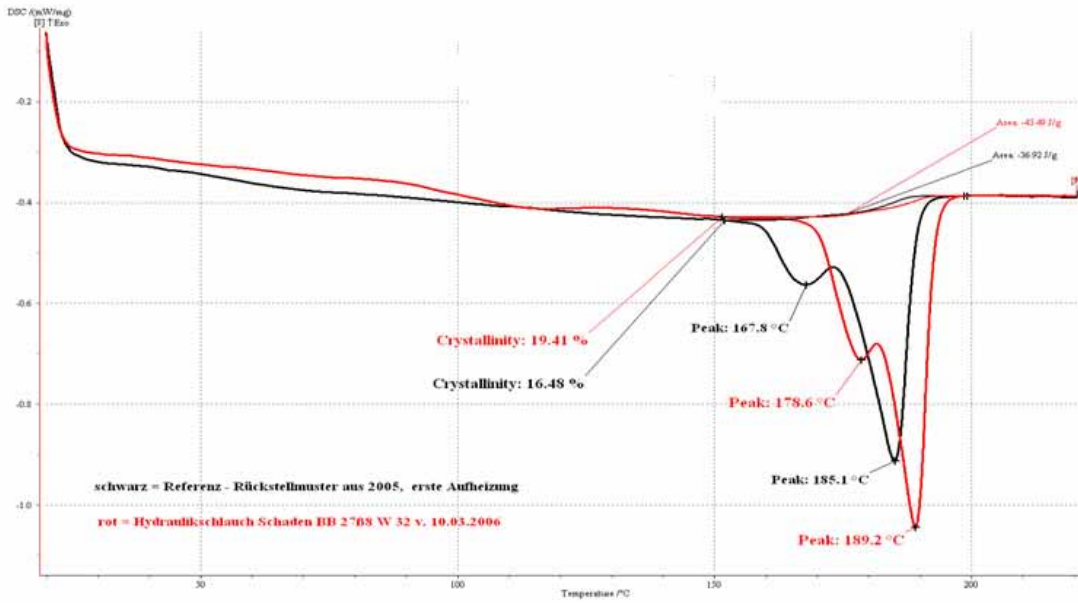


IR - Schadens-Schlauch

Kundenfahrzeug mit 73.029 km, Herstellung 2006 Schlauchabschnitt 2



Die Ester-Bande bei 1.735 cm⁻¹ fehlt. Die Bande bei 1.160 cm⁻¹ bleibt mit 1,8 % T gegenüber den Neuteilen deutlich zurück.

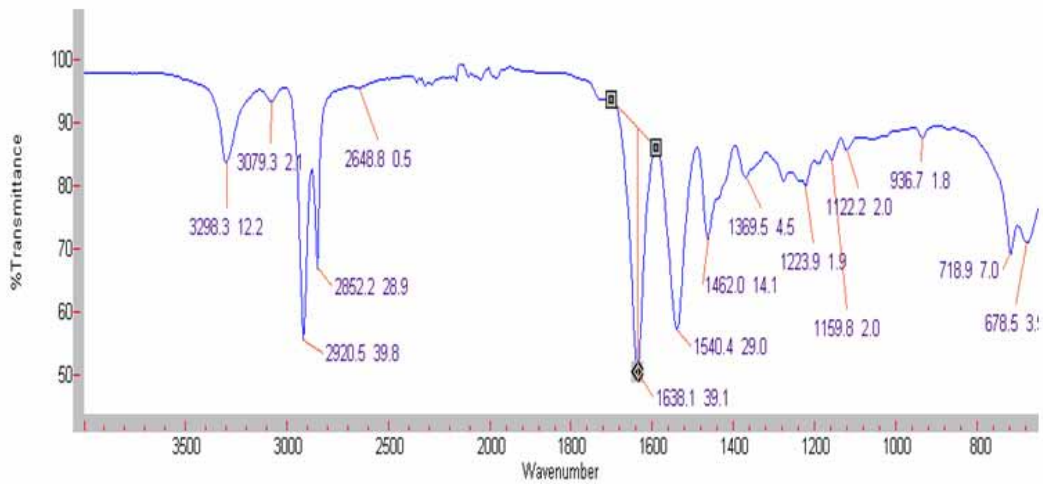


Der Vergleich des Schadens-Schlauches zum Rückstellmuster verdeutlicht die Differenzen des Kristallisations-Vorganges.

3.7.5 Schadens-Schlauch – Kundenfahrzeug mit 19.110 km, Herstellung 2006 Schlauchabschnitt 1

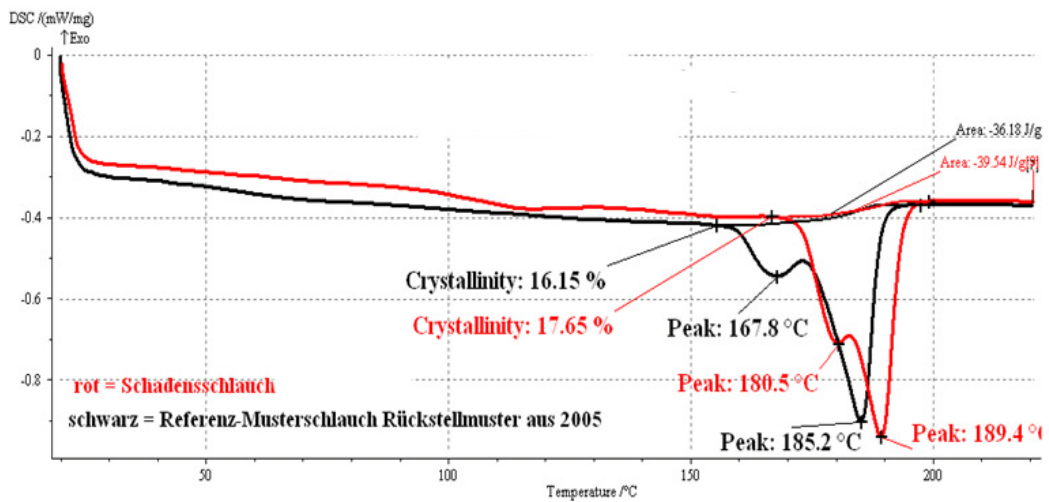


IR - Schadens-Schlauch -



Die Ester-Bande bei 1.735 cm^{-1} tritt hier nicht auf.

DSC - Schadens-Schlauch -



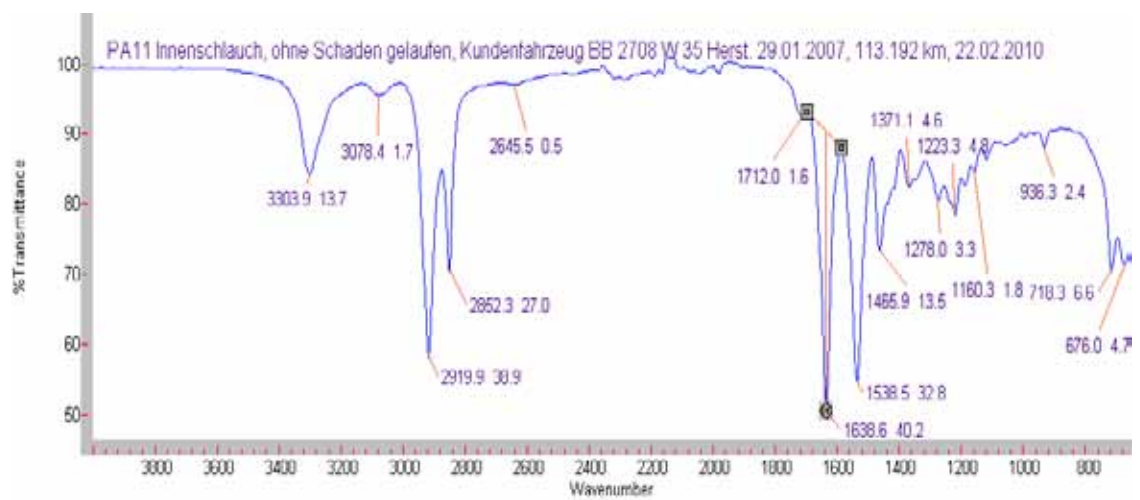
Der Vergleich des Schadens-Schlauches zum Rückstellmuster verdeutlicht die Differenzen des Kristallisations-Vorganges.

3.7.6 Schlauch ohne Schaden – Kundenfahrzeug mit 113.192 km, Herstellung 2007

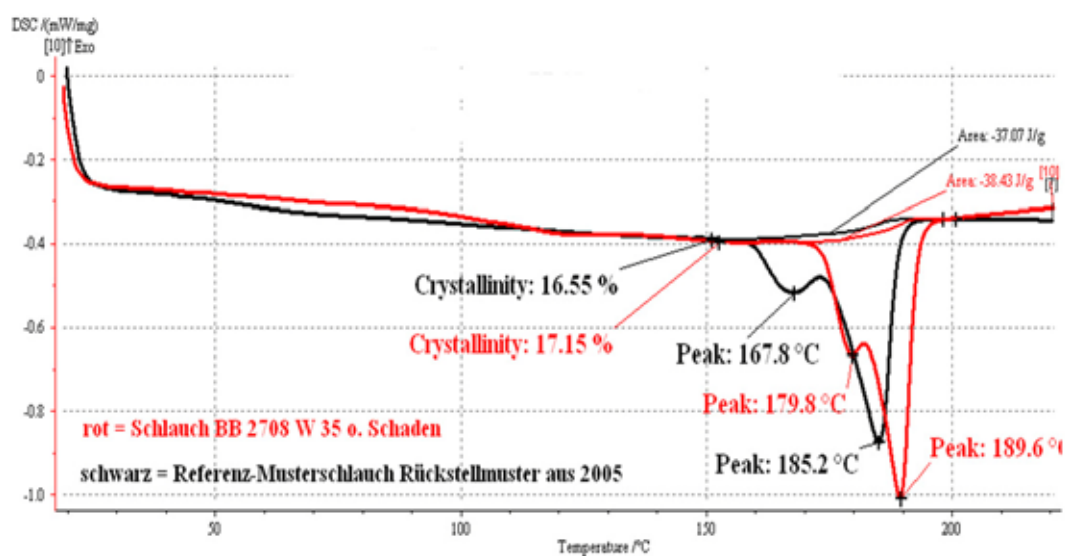




IR - Schadens-Schlauch -



DSC - Schadens-Schlauch - BB 2708 W 35



Der Vergleich des Schlauches ohne Schaden zum Rückstellmuster verdeutlicht die Differenzen des Kristallisations-Vorganges.

DSC – Ergebnis-Tabelle der weiteren Schläuche

Hydraulik- schlauch	erste Aufheizungen		
	Kristallit- Schmelzpunkt Peak-Temp. °C 1 ter Peak	Kristallit- Schmelzpunkt Peak-Temp. °C 2 ter Peak	Gesamt- Kristallinität %
BB 2708 W 32 Schaden 73.029 km Herstellung: 10.03.2006	178,6 °C	189,3 °C	19,18 %
BB 2708 W 33 Schaden 19.110 km Herstellung: 31.07.2006	180,4 °C	189,5 °C	17,8 %
BB 2708 W 35 kein Schaden 113.192 km Herstellung: 29.01.2007	179,8 °C	189,6 °C	17,15 %
BB 3468 S 07 kein Schaden 0 km Herstellung: 11.03.2005 Referenzschlauch	167,8 °C	185,2 °C	16,55 %
neu kein Schaden 0 km Herstellung: 03.12.2009	167,7 °C	184,2 °C	15,09 %

4. Füllstoffgehalt

Von den abgetrennten PA11-Schichten wurden jeweils die Füllstoff-Gehalte nach DIN EN 60 als Glühverlust bei 625 +/-25°C im Muffelofen bestimmt.



Ergebnis

Probe	Kennzeichnung	Laufleistung	Merkmal	Glührückstand %
Musterabschnitt	-	-	neu	5,19 %
Musterabschnitt	BB 2708 W 19	-	gelaufen ohne Ausfall	5,27 %
Musterabschnitt	BB 2708 W 17	-	gelaufen mit Ausfall	5,22 %
Kundenfahrzeug	BB 2708 W 32	73.029 km	Schaden Schlauchabschnitt 2	5,24 %
Kundenfahrzeug	BB 2708 W 33	19.110 km	Schaden Schlauchabschnitt 1	5,26 %
Kundenfahrzeug	BB 2708 W 35	113.192 km	keine Beschädigung, Vergleichsteil	5,31 %
kein	BB 3468 S 07	0 km	keine Beschädigung, Versuchsteil, das nie im Einsatz war	5,28 %
kein	neu	0 km	keine Beschädigung. Neuteil, vor Einbau am Band entnommen	5,08 %

5. Zusammenfassung

Die IR-Spektrogramme der untersuchten Schläuche glichen dem Spektrum des PA11 weitgehend. Zusätzliche Peaks, die auf Weichmacher insbesondere Ester-Weichmacher deuten, waren nicht detektierbar. Die charakteristischen Banden resp. Bandenverstärkungen potentiell enthaltener Hydrauliköl-Peaks traten nicht auf. Zur weiteren Klärung der Frage enthaltener Weichmacher wie auch enthaltener Hydraulik-Öl-Fractionen wird die Gel-Permeations-Chromatografie resp. Gaschromatografie mit gekoppelter massenselektiver Detektion (GC/MS/MS) erforderlich.

Bei den DSC-Chromatogrammen wird die Lage der Erst- und Zweit-Peaks, die hier auf Anteile von α -, β - und γ - Kristall-Formen hinweisen bei den Neuteilen im niedrigeren Temperaturbereich detektiert. Bei den Tieftemperatur-Thermogrammen (ersten drei Schlauchstücken, Seite 4, Messung bis -100°C) bleibt die Lage der Glasübergangs-Temperaturen nicht erkennbar. Der Glasübergang für PA 11 ist normal bei 30 bis 40°C im nicht weichgemachten Zustand und im weichgemachten Zustand unter 0°C zu erwarten und dort deutlich durch den Wendepunkt charakterisiert.

Die Füllstoff-Gehalte liegen im normal technischen Verteilungsbereich und geben keinen Hinweis auf schadensweisende Divergenzen.

R. Wagemann
Rosenheim, Febr. 2010

