

BAG No. 3896

HANNOVER

18. EXTREME PRESSURE

LUBRICANTS, PREPARATION

Herstellung von Hochdruck-Schmiermitteln unter Benützung von
Ultra-Schall

Kennzettel: "Hochdruck-Schmiermittel"

Wehrmachtsauftragsnummer: SM 4104-102/43

Sachbearbeiter: Dr. Feichtinger, Dipl.-Ing. Raudamus

Zur Herstellung von Hochdruck-Schmiermitteln wird Schwefel in verschiedenster Form Schmier-Ölen zugesetzt. Es sollen sich hierdurch sulfidische Grenzschichten bilden, die einen kleineren Reibungskoeffizienten als das Öl dem Metall gegenüber besitzen.

Bei der vorliegenden Versuchsreihe sollte versucht werden:

- 1.) mit Hilfe von Ultra-Schall elementaren Schwefel auf einfachem Wege in kolloidaler Form zu lösen.
- 2.) unter Ausnutzung der Schall-Energie Schwefel an die ungesättigten Bestandteile des Öles zu binden und somit seine Hochdruck-Schmierkraft weiter zu verbessern.

Als Energiequelle wurde das Ultraschallfeld eines 500 - Wattsenders gewählt. Das zu beschallende Öl gut wurde in einem Reagenzglas über den Sundequarz gehalten, sodaß die im Öl sprudel enthaltene Schallenergie bequem übertragen werden konnte. Es wurde eine Reihe von Mischungen dargestellt, die ungefähr 0,1 bis 2 % elementaren Schwefel in einem handelsüblichen Schmieröl gelöst enthielten.

Von diesen Ausgangslösungen wurden folgende physikalische Daten vor und nach der Beschallung aufgenommen:

Dichte, Brechungsindex, Viskosität.

Nach der Beschallung stiegen die Dichte und der Brechungsindex um 4 bis 8 Einheiten der vierten Dezimale. Die Viskosität nahm im Durchschnitt um eine Einheit (Centipoise) zu.

Ein wesentlicher Grund für das schwache Eingreifen des Ultraschalls in die molekulare Struktur der olefinischen Inhaltsstoffe ist einerseits in der starken Absorption der Schallenergie im Überträgeröl zu suchen, - 61 %iger Verlust bei dem System Quarz-Öl - , andererseits in der schwachen Energie des Ultraschallsenders.

Zur Fortsetzung der Versuche wird ein Ultraschallsender mit einer Sendeleistung von 4.000 bis 6.000 Watt gebaut und die Form der Schallgefäße so abgeändert, daß ein möglichst geringer Verlust an übertragener Energie auftritt.

Hannover, den 26. Februar 1944

J. Meier

BAG 1a - t
8896 HANNOVER

Zusammenfassung

Über den Bericht zum Forschungsauftrag:

"Herstellung von Hochdruck-Schmiermitteln unter Benutzung von Ultraschall"

Nach Ausfall der Zufuhr an amerikanischen Schmierölen machte sich in Deutschland ein Mangel an Hochdruck-Schmiermitteln störend bemerkbar. Zur Verbesserung der Qualität wurden Schmierölfractionen aus deutschen Rohölen mit Zusätzen versehen.

In der Praxis hatte sich Schwefel als Zugabe bewährt, jedoch trat infolge geringer Dispersion leicht Ausflockung ein. Um eine möglichst feine Zerteilung der Mischungskomponenten zu erreichen, wurde versucht, mit Hilfe eines Ultraschallsenders Schwefel in Öl zu dispergieren. Gleichzeitig wurde geprüft, ob bei der Beschallung eine strukturelle Veränderung des Molekülaufbaues evtl. durch Bildung von Schwefelbrücken eintrat. Die vorhandene Energie von 660 Watt reichte hierzu nicht aus. Die Versuche werden mit einem 3 - 6000 Wattsender wiederholt.

B e r i c h t

zum Forschungsauftrag: "Herstellung von Hochdruck-Schmier-
mitteln unter Benutzung von Ultra-
schall"
Kennwort: "Hochdruck-Schmiermittel"
Wehrmachtsauftrags-Nr. SS 4104-192/43
Tagebuch-Nr.: Rf 1167/43g vom 15.12.1943

Es ist bekannt, daß mit Hilfe des Ultraschalls Emulsionen und Suspensionen von flüssigen und festen Körpern in flüssigen Medien erzeugt werden können. Hierbei werden durch Kavitationskräfte einerseits und durch hohe adiabatische Verdichtungen andererseits Zerteilungen von einem hohen Dispersionsgrad erzielt. Die entstehenden Emulsionen sind sehr haltbar und trennen sich erst nach Tagen oder Wochen wieder in ihre heterogenen Phasen.

In gewissen Fällen kann die Ultraschallenergie auch in dem chemischen Molekülbau strukturverändernd eingreifen. In der Literatur sind chemische Umsetzungen im Ultraschallfeld beschrieben, bei denen die Schallenergie tatsächlich die Fähigkeit zeigt, Bindungen zu lösen und wieder zu knüpfen. So wird z.B. der im Wasser gelöste Sauerstoff ionisiert und von den aktivierten H_2O -Molekülen zu Wasserstoff-Superoxyd gebunden. Ebenso kann in Wasser gelöster Stickstoff zu salpetriger Säure umgesetzt werden. Hierbei wird ebenfalls der Stickstoff ionisiert und setzt sich mit dem gebildeten Wasserstoff-Superoxyd um.

Es muß eine Energie von ungefähr 120 Kcal/Mol aufgebracht werden, um Stickstoff- oder Sauerstoffmoleküle in Atome zu spalten, die ihrerseits weitere Umsetzungen eingehen.

Von diesem Gedanken ausgehend, wurde versucht, Schwefel im Ultraschallfeld zu ionisieren und so an die ungesättigten Inhaltsstoffe von Schmierölen zu kondensieren, daß hochpolymere Produkte entstehen. Solche Schmieröle müßten äußerst viskos sein und den an Hochdruckschmiermitteln gestellten Anforderungen entsprechen. Der Vorgang ist ähnlich der Vulka-

nisation bei der die ungesättigten Kohlenstoffmoleküle durch Schwefelbrücken miteinander verbunden werden.

Untersucht wurde ein handelsübliches Winterschmieröl, von dem Schwefellösungen mit einem Schwefelgehalt von 0,1 - 2% hergestellt wurden, die in einem zum Schwingquers senkrecht stehenden Reagenzglas der Schallenergie eines 600-Wattsenders so ausgesetzt wurden, daß das Maximum der hochfrequenten Schwingungsenergie in der Mitte des Glases zu liegen kam. In den meisten Versuchen betrug die Einwirkungsdauer 30 Minuten, in einigen Fällen 60 und 120 Minuten.

Um nun festzustellen, ob überhaupt eine chemische Einwirkung, sei es eine Polymerisation der ungesättigten Inhaltsstoffe für sich oder eine Kondensation des Schwefels an dieselben, stattgefunden hatte, wurden die physikalischen Daten wie Brechungsindex, Wichte, Viskosität, Richtungskonstante und Polhöhe von den beschallten Produkten sowie von Öl-Schwefellösungen, die nur im Wasserbad ebenso lange erwärmt wurden, gemessen.

Die Meßwerte für Brechungsindex und Wichte der beschallten und der nur im Wasserbad erhitzten Mischungen unterscheiden sich erst in der 4. Dezimale (Tab. I u. II). Bei Schwefelgehalten über 1% sind die gemessenen Viskositäten (Tab. III) bei den beschallten Ölen etwas höher als bei den unbeschallten. Es ist anzunehmen, daß ein Polymerisationsvorgang in geringem Maße stattgefunden hat.

Die Unterschiede der gefundenen Meßergebnisse sind auch hier sehr gering; die einzelnen Werte zeigen eine starke Streuung.

Da bei der Ultraschallbehandlung eines geschwefelten handelsüblichen Schmieröles keine wesentliche Veränderung eingetreten war, wurden Versuche mit olefinreichen Ölen unternommen. Zu diesem Zwecke wurde ein 20%iges Chlorparaffin hergestellt und durch Erhitzen desselben im Stickstoffstrom so lange Chlorwasserstoff abgespalten, bis kein Chlor mehr nachzuweisen war. Die so gewonnenen Olefine wurden in gleicher Weise mit Schwefel in steigendem prozentualen Verhältnis gemischt und dem Ultraschallfeld ausgesetzt.

Brechungsindex und Wichte (Abb. 3 und 4) steigen vollkommen linear, entsprechend den gelösten Schwefelmengen an.

B.A.G. T. B. F. T.
3896 HANNOVER

Tab. 1

Abhängigkeit der Vichte von Schwefelgehalt
eines Winterschmieröls I.

Ausgangswichte: d_{4}^{20} 0,8782

Schwefelgehalt in Winteröl I in Gew.-%	Reaktions- dauer in Min.	Im Wasserbad behandelt bei 100°C	Im Ultra- schallfeld behandelt bei 100°C	d_{4}^{20}
0,0	30,0		+	0,8782
0,0	30,0	+		0,8783
0,204	30,0		+	0,8792
0,780	30,0		+	0,8815
1,23	30,0		+	0,8824
1,20	30,0	+		0,8834
2,00	30,0		+	0,8848
2,20	30,0	+		0,8865
2,20	30,0		+	0,8868
1,59	60,0		+	0,8861
1,46	60,0	+		0,8848
1,46	120,0		+	0,8855

BAG Tars & f
3896 HANNOVER

Tabelle II

Abhängigkeit des Brechungsindex vom Schwefelgehalt
eines Winterschmieröles I

Ausgangsbrechungsindex: n_{20} 1,4890

Schwefelgehalt im Winteröl I in Gew.-%	Reaktions- dauer in Min.	Im Wasserbad behandelt bei 100°C	Im Ultraschall- feld behandelt bei 100°C	n_{20}
0,0	30,0		+	1,4890
0,0	30,0	+		1,4890
0,204	30,0		+	1,4896
0,78	30,0		+	1,4905
1,23	30,0		+	1,4911
1,20	30,0	+		1,4910
2,00	30,0		+	1,4927
2,20	30,0	+		1,4923
2,20	30,0		+	1,4917
1,59	60,0		+	1,4920
1,46	60,0	+		1,4917
1,46	120,0		+	1,4920

Tabelle III

Abhängigkeit der Viskosität vom Schwefelgehalt eines
 Winterschmieröls I

Ausgangsviskosität: bei 30°C.....97,3 cSt
 bei 60°C.....24,96 cSt.

Schwefelgeh. im Winteröl I in Gew.-%	Reaktions- dauer in Min.	In Wasserb. behandelt bei 100°C	Mit U-Schall behandelt bei 100°C	Viskosität bei 30°C in cSt.	visk. b. 60°C in cSt.
0,0	30,0		+	97,8	24,62
0,0	30,0	+		97,9	24,65
0,204	30,0		+	96,8	24,70
0,78	30,0		+	97,3	24,8
1,23	30,0		+	94,0	24,6
1,20	30,0	+		96,8	24,65
2,00	30,0		+	126,3	35,65
2,20	30,0	+		97,5	24,9
2,20	30,0		+	98,0	25,12
1,59	60,0		+	97,4	24,8
1,46	60,0	+		96,2	23,8
1,46	120,0		+	99,5	24,35

Abb. 3

14700

Elektronen

S Abscheidung

Wasserschicht
mit Schutt
stefine

Sättigungsgrenze

60 min

60 min

60 min

60 min

60 min

60 min

Index bei 20°C

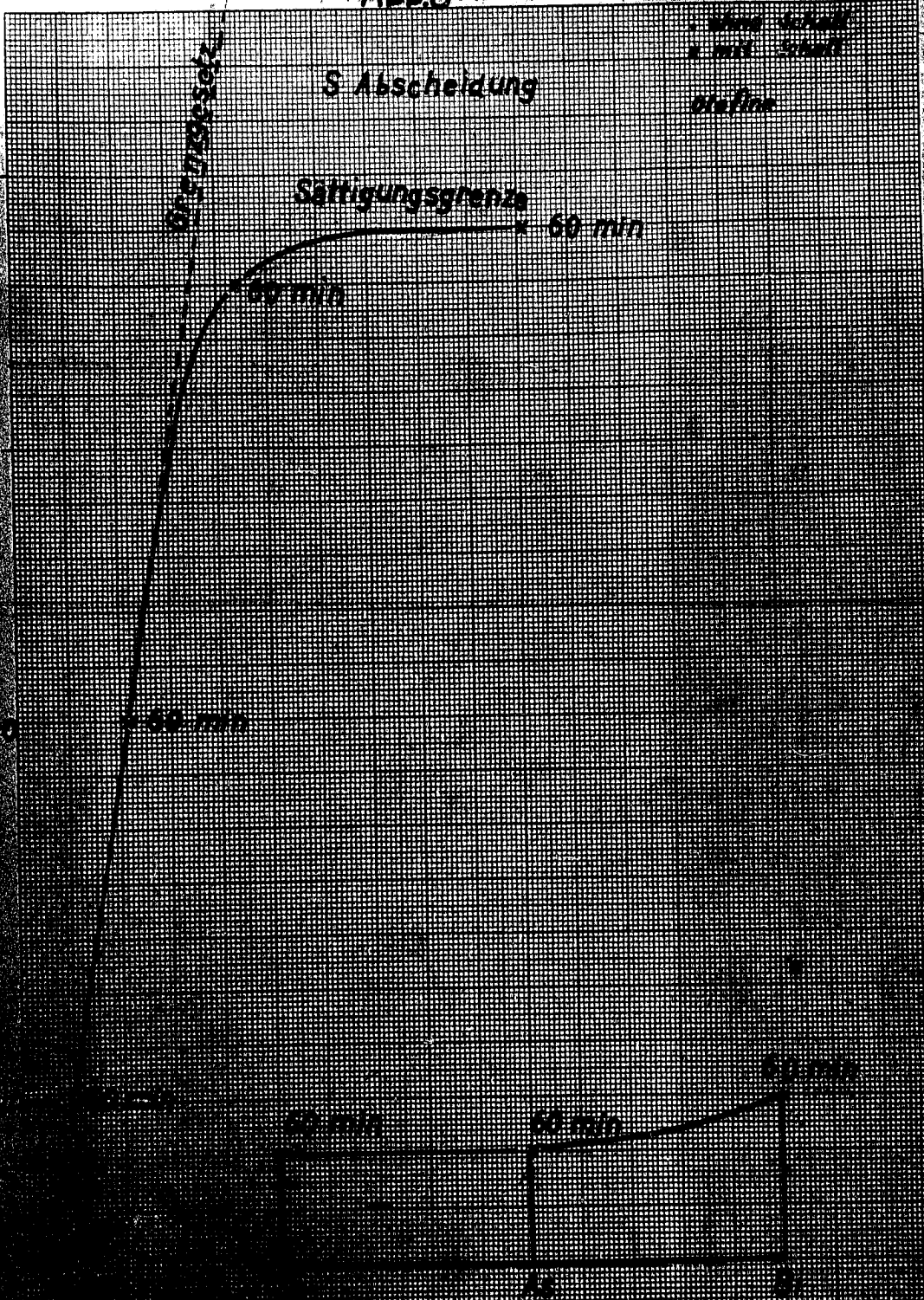
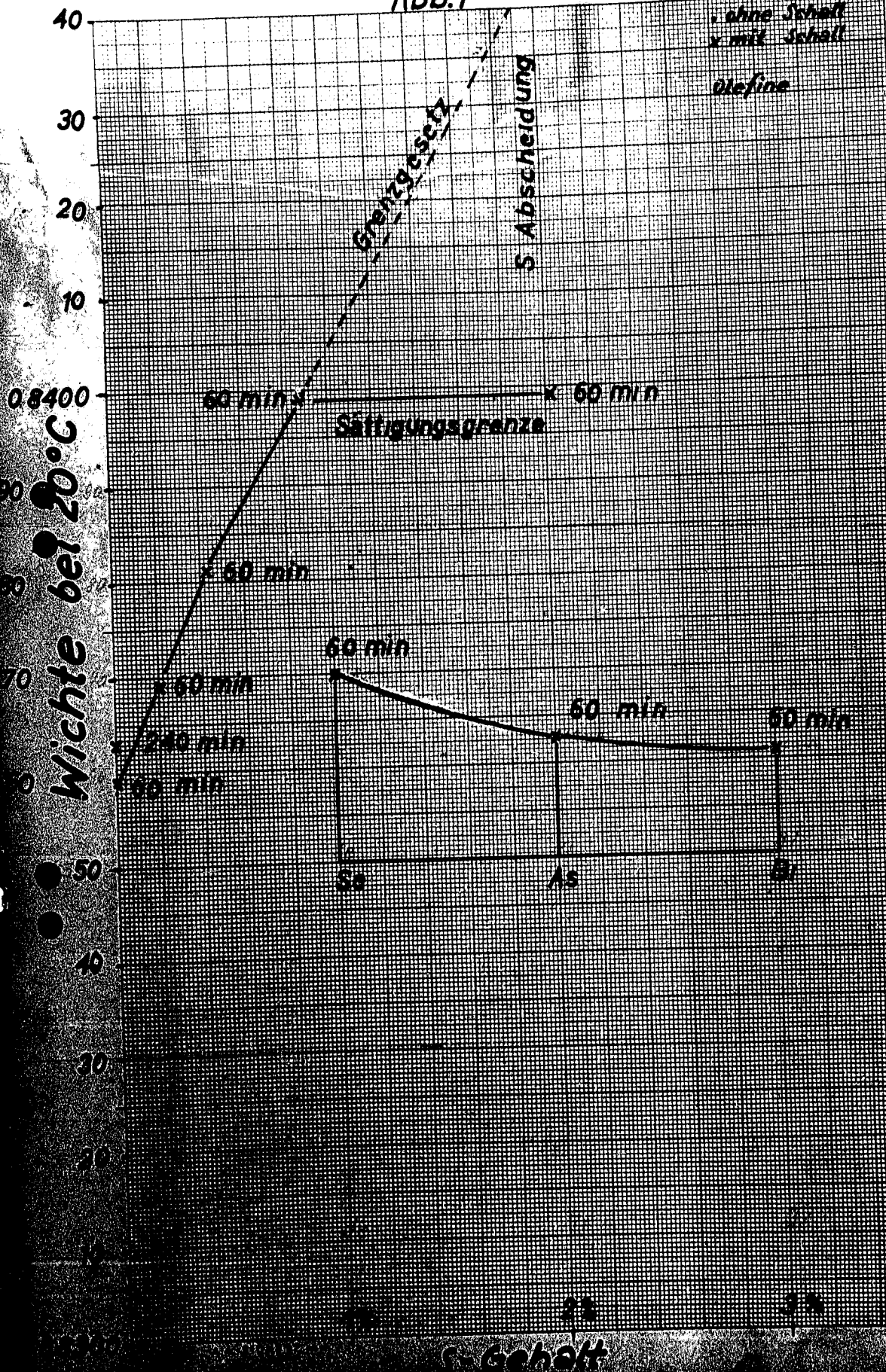


Abb. 4



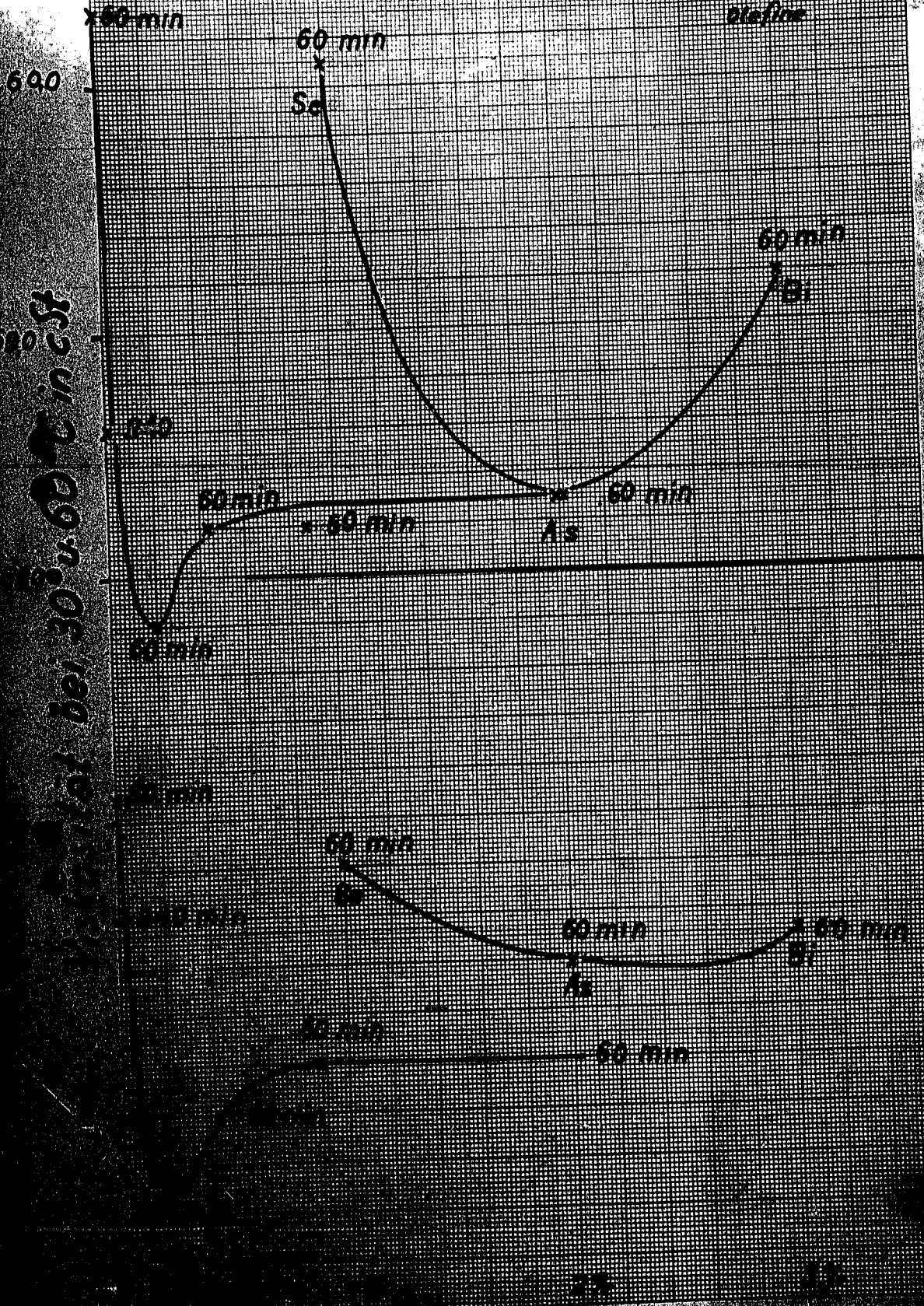
Wichte bei 20°C

o ohne Schall
x mit Schall
Ölfine

S-Gehalt

Abb. 5

• ohne Schicht
• mit Schicht
stafire



Handwritten note: *... bei 30° u. 60° in c st*

An der Sättigungsgrenze bleibt neu hinzugefügter Schwefel trotz erhöhter Schallenergie vollkommen ungelöst und dementsprechend verändern sich die Dichten und Brechungsindizes nicht mehr. Beim Abkühlen solcher gesättigter Lösungen kristallisierte der Schwefel in derselben Weise aus, als wenn diese niemals mit Ultraschall behandelt worden wären.

Die Abhängigkeit der Viskosität bei 30° und 60° C (Abb.5), von den in den Olefinen gelösten Schwefelmengen zeigt dasselbe Bild wie bei der vorhergehenden Versuchsreihe mit handelsüblichem Schmieröl. Bei einem Schwefelgehalt von 0,20% konnte ein geringes Minimum festgestellt werden.

Es wurde im weiteren Verlauf der Arbeit versucht, mit Stoffen wie Arsen, Wismut und Selen durch Beschallung Suspensionen in Öl darzustellen und diese auf ihre Hochdruckfestigkeit zu prüfen. Hierbei wurde festgestellt, daß die so hergestellten Suspensionen nach kurzer Zeit sich absetzten und das darüber liegende Öl dieselben Daten zeigt, wie das Ausgangsöl. Die entsprechenden analytischen Kennzahlen sind in Abb.3,4 und 5 unten aufgetragen und beziehen sich auf das abgesetzte, schwachtrübe Öl. Damit war bewiesen, daß die auf diesem Wege mit Ultraschall hergestellten metallischen Dispersionen nicht strukturverändernd in den Molekulaufbau eingriffen.

Die erzielten Ergebnisse lassen erkennen, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen keine bedeutenden Strukturveränderungen des Öles zu erzielen sind. Möglich erscheint es jedoch, daß mit Hilfe von größeren Schallintensitäten und anderen Frequenzen eine bessere Wirkung erzielt wird. Die Untersuchungen werden aus diesem Grunde mit einem 3000 bis 6000-Wattsender wiederholt.

Sachbearbeiter:

Dr. Hans F e i c h t i n g e r.