

den 3. August 1938.

000853

Betr.: Bericht über die Schmierfähigkeitsuntersuchungen.

Der Zweck meiner Arbeit war festzustellen, von welchen grundlegenden Faktoren die Schmierfähigkeit von Ölen abhängt. Ich habe die Untersuchung nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

- Abhängigkeit von 1) Temperatur,
2) Zusätzen,
3) Alterung und Nachbehandlung,
4) physikalische Eigenschaften.

Man unterscheidet folgende 3 Schmierungsarten:

- a) Vollschmierung,
b) Adsorptionsschmierung,
c) Grenzschmierung.

Der Ölfilm wird abwechselnd abgerissen und erneuert. Vorübergehend Metallkontakt. Das Verhalten eines Öles im Fall c) ist in erster Linie ausschlaggebend für die Schmierfähigkeit eines Öles. Eine Aussage hierüber macht die Filmfestigkeit; d.h. bei welchem (Lager-) Druck in kg/cm^2 reißt der Ölfilm zwischen 2 Metallflächen vollkommen ab?

Sämtliche Messungen wurden mit der Wielandschen Ölprüfmaschine durchgeführt. Mit Hilfe einer elektrischen Heizung wurde das Lager heizbar gemacht, um jede beliebige Temperatur bis 200°C einstellen zu können. Zunächst wurde eine Reihe von Ölen, auch Fremdüle, mit steigender Viskosität untersucht. Wie aus den Tabellen ersichtlich ist, besteht zwischen Viskosität und Filmfestigkeit keine Beziehung. Auffallend dagegen ist die gleichartige Temperaturabhängigkeit bei sämtlichen Ölen. Die Annahme, dass es sich bei der Adsorption um Adsorption von Ölmolekülen oder gewissen Molekülen handelt, scheint berechtigt zu sein. Die „Filmfestigkeit“ ist also ein Mass für die Kraft oder Arbeit, die erforderlich ist, das adsorbierte Molekül von der adsorbierenden Metallfläche zu trennen. Mit steigender Temperatur nimmt die Adsorption (d.h. ist Anzahl festgehaltener Moleküle in der Flächeneinheit) und somit die nötige Trennungsarbeit ab. Zwischen Temperatur und „Filmfestigkeit“ muss also eine gesetzmässige Beziehung bestehen. Ein Vergleich mit der Gasadsorption führt zur folgenden Überlegung:

Die Adsorption von Gasen regelt sich nach dem Stefan-Boltzmann'schen e-Satz

$$C_0 = C \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

C_0 = Konzentration an der Oberfläche,
 C = Oberfläche im Gasraum,
 Q = Adsorptionswärme,
 T = abs. Temperatur

Nach Umformung: $T \cdot \log \frac{C_0}{C} = \text{Konst.}$ unter der Voraussetzung, dass Q temperaturabhängig ist.

$$\text{Also } \frac{T_1}{T_2} = \frac{\log \left(\frac{C_0}{C} \right)_2}{\log \left(\frac{C_0}{C} \right)_1}$$

Bezeichnet man die Filmfestigkeit mit "F", so kommt man zur folgenden empirischen Formulierung

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\log F_2}{\log F_1}$$

in vollkommener Analogie zur Adsorptionsformel. Legt man dieser Formel den F-Wert bei Zimmertemperatur zugrunde und errechnet die Werte für die Messtemperaturen, so findet man eine gute Übereinstimmung. Die errechneten Werte befinden sich jeweils in der unteren Reihe. Zur Erhärtung dieser Formel habe ich bei sämtlichen Ölen Messungen bei verschiedenen Temperaturen, auch bei tieferen wie 0° und 10°C ausgeführt. Die Abweichungen bei Temp. über 125°C waren nach meiner Ansicht durch den Mechanismus der Glycerinübersetzung bedingt. Ich habe daher, wie aus den eingeklammerten Werten späterer Tabellen ersichtlich ist, diese Übersetzung durch eine direkte Hebelbelastung des Lagers ersetzt. Die Temperaturabhängigkeit ist also gesetzmässig. Es genügt die Messung des F-Wertes bei Zimmertemperatur. Das Diagramm zeigt den logarithmischen Verlauf bei 3 Ölen. Die Kurven können sich nicht überschneiden. In der Praxis bringen die chem. Veränderungen bei hohen Temp. Abweichungen mit sich.

Zusätze.

Cerwite Ölzusätze können die Filmfestigkeit äusserst günstig beeinflussen. Die Auswahl erfolgt nach empirischen Grundsätzen. Tabelle 2) führt eine Reihe von Ölen mit verschiedenen Zusätzen auf. Kyropolus vertritt die Ansicht, dass molekulare

Struktur der Zusätze ausschlaggebend ist. Ein idealer Zusatz soll möglichst polar gebaut sein, da polare Molekeln sich durch besondere Oberflächenaktivität auszeichnen. Je grösser die polare oder metallopolare Eigenschaft eines Zusatzes ist, umso kleiner wird der Konzentrationsunterschied zwischen Oberfläche und "Ölraum". Das Verhältnis Co/C ist also entscheidend. Ein Paraffinöl mit unpolaren Molekeln dürfte also theoretisch keine Schmierwirkung zeigen. Ein Hartparaffin zeigt noch eine kleine Filmfestigkeit. Deshalb wurde ein Paraffinöl (IZ = 8) perhydriert. Es hat noch eine messbare Pfl. herrührend von Spuren nicht paraffinischer Bestandteile. Schon ein Zusatz von 0,05% Trikresylphosphat macht sich bemerkbar. Stufenweise wurde "Triik" zugesetzt. Ein fast indifferentes Öl kann also durch Zusätze die Schmierfähigkeit eines handelsüblichen Schmieröls bekommen. Auch "Triik"-Zusätze zu Öl 1362 ($F = 300 \text{ kg/cm}^2$) wirken sich sehr gut aus. Im Vergleich zu Zusätzen, wie Optimol und Rüböl. Trikresylphosphat allein ist nicht besonders aktiv, hier scheint die Polarität durch Komplexbildung heruntergesetzt zu sein. Es muss also ein Medium vorhanden sein, welches die Komplexbildung verhindert. Asymmetrie und polare Struktur gehen parallel. Man kann daher mit Recht annehmen, dass der "Triik"-Molekül ein ausserordentlich hohes elektrisches Moment besitzt.

Graphitzusatz in Kollag enttäuscht etwas. Hierbei fällt wohl mehr die Herabsetzung der Reibungszahl ins Gewicht:

	90	180	270
Nr. 1350	10	20	30
" " + 5% Kollag	5	9	18

Auch Zusätze von fetten Ölen "aktivieren". Nr. 1352+5% Rüböl und Kroshell schwer.

Nun folgt eine Reihe von Estern, denen allen die C-O-C Gruppe gemein ist. Beim milchs'eren Normalbutyl kommt noch eine OH-Gruppe hinzu. Hierin mag der Grund für die gute Zusatzwirkung liegen. Die übrigen differieren nur durch die Länge der -C-C-... Kette.

Ebenso wie O-haltige Gruppen im Molekül, können auch S-haltige oder das Öl aktivieren. Es geschieht dies in noch stärkerem Masse, wie die Faktiszusätze zeigen. 1% Faktiszusatz entspricht ungefähr 0,1% S-Zusatz. Hierbei geht der Schwefel eine lockere Molekülbindung ein oder er wirkt dehydrierend. Zusammenfassend kann gesagt werden: Oberflächen-aktivierend sind

- 1.) Moleküle mit O, S usw. haltigen Gruppen, welche ein elektrisches Moment, d.h. eine polare Verteilung der Energie bewirken,
 - 2.) Athylen oder Azetylenbindungen (Jodzahl)
- Bei einem Schmieröl handelt es sich also um ein Zweistoffsystem.
- 1.) eine indifferentdipolare C-H-Verbindung,
 - 2.) ein polarer Zusatz.

An der Metalloberfläche findet eine Ausrichtung der polaren Moleküle an und somit die Bildung einer Adsorptionsschicht statt.

Alterung und Nachbehandlung.

Bei der Alterung eines Schmieröls machen sich Oxydation und Polymerisation der Paraffin- oder Naphthenmoleküle bemerkbar. Die Oxydation führt über Aldehyde und Ketone zu Peroxyden und Säuren. Parallel hierzu läuft die Polymerisation zu " Harz und Asphaltstoffen". Wie ändert sich hierbei die Schmierfähigkeit ? Es wurde ein hochraffiniertes Öl Nr 7 mit O₂ behandelt 1, 2 und 3^h. Die Filmfestigkeit steigt zu einem Maximum an, um hinterher langsam abzufallen. Es entstehen also polare Moleküle die das Öl metallaktiv machen. Bei einer bestimmten Konzentration setzt die Harzbildung mit wahrscheinlich grosser Reaktionsgeschwindigkeit ein. Es wird die Ansicht vertreten, dass ein Öl einen gewissen Harzgehalt haben muss. Entscheidend ~~ent~~ scheint aber nicht der Harzgehalt, sondern der gleichzeitig vorhandene Gehalt an Aldehyden, Ketonen usw. zu sein. Ich habe daher zu einem nachbehandelten, raffinierten Öl Nr. 2353 " Harzstoffe " zugesetzt. Eine nennenswerte Verbesserung trat nicht ein:

Öl 2353	200 kg/cm ²
" " + 0,3 % Harz	240 "
" " + 1,0 % "	240 "
" " + 3,0 % "	240 "

Bei der kombinierten Luft-Kontaktbehandlung (Al₂O₃, Granosil) überwiegt zunächst die nachbehandelnde, dann die oxydierende Wirkung. Beispiel: 2368/1-4 und 2373/1-4.

Bei der Nachbehandlung nimmt der Gehalt an polaren Körpern ab, parallel mit der Abnahme der Jodzahl. Gleichzeitig hellen die Öle auf. Ebenso geht die Filmfestigkeit bei der Bleichung mit Bleicherden, wie Tonsil usw., ab. 2334/1-4 zeigt die Wirkung verschiedener Erden.

In diesem Zusammenhang gehört auch die Regeneration von Ölen (Beisp. Tab. 1 e). Obwohl die Kennziffern nicht viel von

denen des Frischöls abweichen, ist die Filmfestigkeit schlechter. Mischungen von Oleu, wie Brightstock-N7, zeigen, dass sich die F-Werte keinesfalls im arithmetischen Verhältnis ändern, da die Adsorption sich an und für sich nicht additiv ändert.

Oberflächenspannung.

Da polare Stoffe die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels verändern, lag es nahe, festzustellen, wie Filmfestigkeit und Oberflächenspannung miteinander zusammenhängen. Die Messungen wurden nach der Tropfenmethode ausgeführt. Man lässt 20 Tropfen aus einer geeigneten Kapillare austropfen. Das Gewicht derselben ist ein relatives Maß für die Oberflächenspannung. Die Kapillare wurde mit H_2O geeicht. $G_{rel} = 80,25$; $G_{abs.} = 72,7$

und die Absolutwerte ausgerechnet $\frac{G_{abs.}}{G_{rel.}} = \frac{72,7}{80,25}$

Wassertemperatur betrug 20° , konstante Temperatur ist sehr wesentlich. Es zeigte sich, dass bei Zusätzen G regelmässig abnahm. Je kleiner G umso grösser F . Das gilt aber nur für ein bestimmtes spez. Gew., wie aus dem Diagramm ersichtlich ist. Die Filmfestigkeit ist also eine Funktion von G und d . Öle mit gleichem d_{20} liegen auf einer Kurve. Ferner habe ich das spez. Perzchor $\frac{G}{d}$ ausgerechnet und gegen die Filmfestigkeit aufgetragen. Es ergaben sich für gleiche D_{20} gerade Linien. Man kann also aus einer Eich-tabelle, nach Messung von G und D_{20} sofort den F-Wert ablesen.

Man kann also einen Zusatz nach der Oberflächenaktivität beurteilen. Je grösser D_{20} , umso kleiner kann der Zusatz gewählt werden.

gez. Lediney

Oberflächenspannung G bei 20°C.

Öl	Gew. von 20 Tropfen			spez. Gew.	V ₅₀	G	G ₁₄ d	kg/cm ² Filmfestigkeit
Wasser	80,2	80,3	80,25	1,00	0 ⁰ E	72,7	2,648	280
Arosnell schwer	35,44	35,54	35,50	0,906		22,432	2,648	680
Grünring	35,55	35,68	35,60	0,886		22,683	2,664	450
Stensvo	35,24	35,16	35,20	0,880		23,153	2,682	350
Aero W	36,45	36,50	36,45	0,8867	16,4	32,91	2,705	300
Essolub Einfahröl	35,70	35,75	35,70	0,877		32,35	2,696	290
Valvoline KEM	35,30	35,20	35,25	0,880		32,10	2,700	300
Essolub schwer	34,95	34,85	34,90	0,885		32,65	2,680	360
Shell 5X	36,80	36,70	36,75	0,903		33,1	2,658	360
Turbinenöl	36,00	36,10	36,10			32,61		240
Eismaschinenöl	34,65	34,60	34,60	0,860		31,40	2,760	270
Kompressoröl	36,60	36,70	36,25	0,904		33,15	2,652	450
Heissdampfzyl. Öl	36,30	36,20	36,25	0,902		32,90	2,655	450
N 7	35,32	35,45	35,40	0,856	18 ⁰ E	32,00	2,777	120
" + 0,05% Trik	34,70	34,75	34,75	"	"	31,45	2,766	250
" + 0,1 % "	34,20	34,15	34,20	"	"	31,00	2,757	300
" + 0,2 % "	33,25	33,3	33,3	"	"	30,12	2,738	400
" nach 1/2 h	33,75	33,70	33,75	"	"	30,57	2,746	360
" " 10 "	34,85	34,85	34,85	"	"	31,53		210
" " 15 "	35,21	35,15	35,20	"	"	31,90		150
" " 20 "	35,33	35,35	35,30	"	"	32,05		120
" " 1 h O ₂	34,20	34,3	34,25	"	"	31,03	2,757	330
" " 2 " "	34,60	34,65	34,65	"	"	31,34		270
" " 3 " "	34,78	34,75	34,75	"	"	32,45		240
" " 1 h O ₂ bei 140°	34,20	34,30	34,25	"	"	31,00	2,757	300

Tabelle 1.

Öl Nr.	V ₅₀	Flpkt.	-30°	75°	100°	125°	150°	175°	0°	10°
Nr. 1249	1,8°E	175°	520 520	240 230	180 150	60 110	30 80	30 65		
" 1373	2,5°E	220°	450 450	230 210	120 150	60 110	30 70	30		
" 1328	4,40"	225° 220	380 380	220 189	100 185	30 85	30 65			
" 1311	6,2 "		290 290	180 140	140 100	120 70	90 55	30		
" 1392	8,2 "	228°	450 450	240 210	150 145	40 100	30 70	30		
" 1390	12,0 "		350 350	210 170	150 110	70 95	30 60	30		
" 1301	19,4 "	272°	460 460	210 210	150 100	60 70	30 70		800 845	
" 1245	32,0 "	275°	450 450	220 210	150 150	100 100	60 70	30		
" 1365	58,0 "	290°	480 480	280 280	180 140	30 105	30 75			
In Mittel:	gefunden		425	230	165	60	40			
	errechnet		425	200	135	90	75	60		
Sonderöle										
Nr. 1180			280	190	140	30	30			
" 1372	7,2°E		270	180	140	30	30	480 450	480 450	
" 1364	5° "		310	230	160	30	30			
" 1330	8° "		310	180	110	60	30	30	370 420	
" 1375	5° "		250	180	120	30	30			
" 1367	5° "		300	220	120	60	30	30		
" 1383	9° "		280	130	60	30				
" 1371	48° "		350	220	120	60	30	30		
" 1362	8° "		300	180	130	60	30		550	
Durchschnitt:	gefunden		295	190	105	50	30			520
	errechnet		295	145	100	75	55			

Fremdöle.

Öl	V ₅₀	30°	75°	100°	125°	150°	175°	200°	0°	10°
Grayoyle	16,1°	300	200	110	30	36				
Aero F		300	140	100	70	55				
Stanawo	25,15°	350	200	120	30	30				450
		350	165	110	95	70				450
Grünring	22,68	450	200	180	(100)	(60)				
		450	210	150	110	75				
Aroschellschwer		680	310	150	60	30				
		686	290	190	130	90				
Shell 3 x		300								
Valvoline KRM		300								
Essolub 40		360								
Turbinenöl		240	120	90	30	30			380	
		240	100	75					420	
Eismaschinenöl		270	150	90	60	30	30			420
		270	135	100	70	55				450
Maschinenöl		350	180	90	60	30				480
		350	170	110	95	75				480
Masch.-öl regeneriert		300	146	116	60	30	30			
		300	145	105	70	55				
Kompressoröl		400	220	60	30	30	30			
		400	185	120	85	65				
Kompressoröl reg.		330	180	100	50	30	30			
		330	165	95	75	60				
Heissdampfzyl.öl		450	220	150	60	30	30			
		450	210	150	100	70				

888

Zusätze.

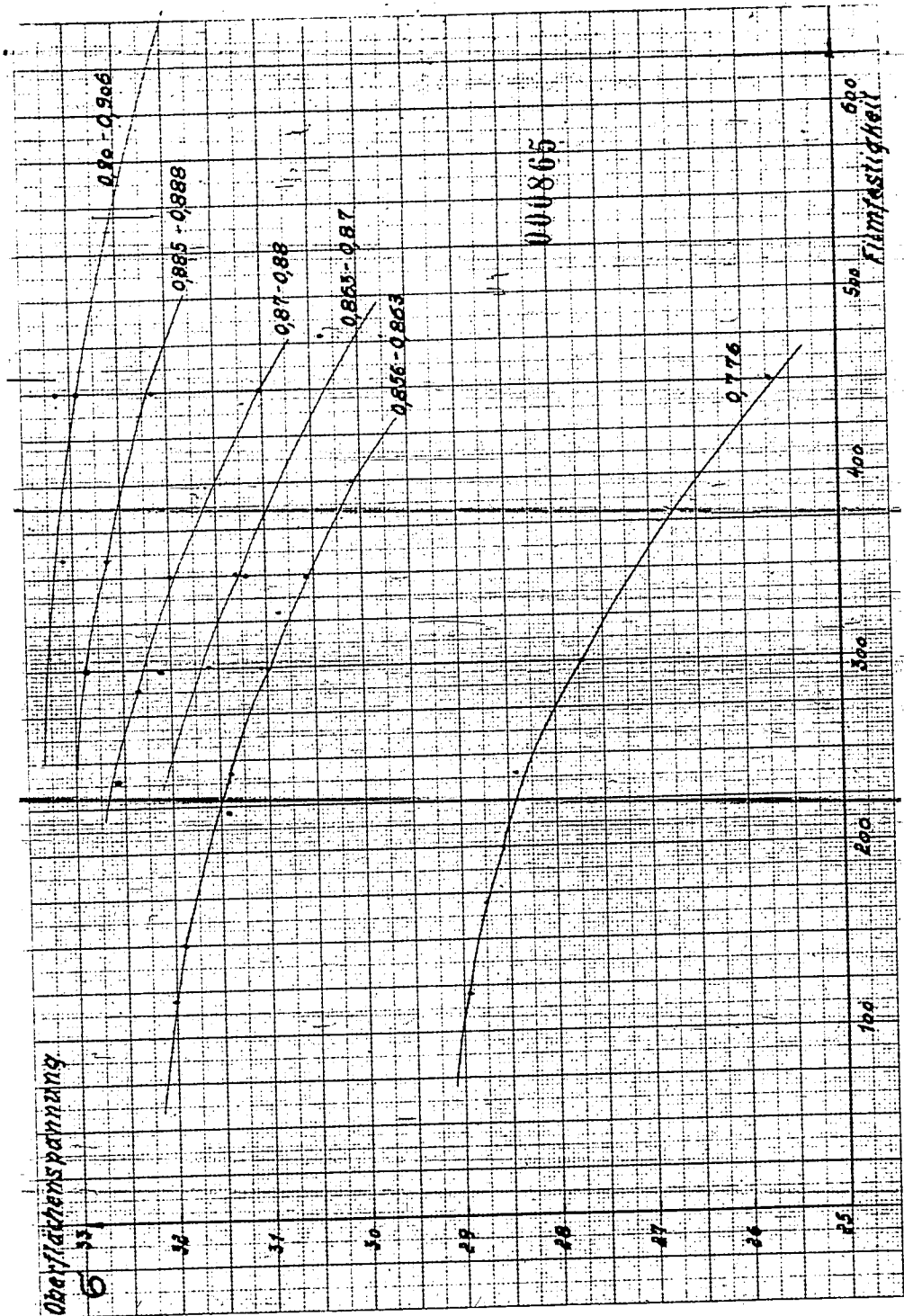
Nr.	30°	75°	100°	125°	150°	175°	0°	10°
Hartparaffin			30	30				
Paraffinöl unhyd.	200							
" hydriert	120							
" + 0,1% Trik	170							
" + 0,2% "	240							
" + 0,5% "	300							
" + 1,0% "	450							
Nr. 162+0,5%	400	200	120	50	60	30		
	400	185	120	85	65			
" "+0,125"	700	300	240					
	700	290	190					
" "+0,1% "	360	210	100	90	60	30		
	360	170	100	95	70			
" "0,1% Optimöl	470	210	140	100	70	30		
	470	220	140	100	70			
1330+5% Rüböl	480	200	150	60	30			
	480	220	140	100	70			
" + 5% Kollag	400	220	140	60	30			
	400	185	120	85	65			
1364+0,5% essigsäures Oktyl	400	210	150	60	30			
	400	185	120	85	65			
" + 0,5% butterfreies Oktyl	500	250	180	90	60	30		
	500	220	150	110	80	70		
" + 0,5% essigsäures Cyklohexyl	500	270	200	90	60	30		
	500	225	150	110	80	70		
" + 0,5% milchsäures n-Butyl	680	320	250	120	60	30		1050
	680	290	190	130	90			1170
" + 0,5% nonylsäures Aethyl	300	180	110	90	30			
	360	170	100	95	70			
" + 0,5% essigsäures Letyl	360	150	70	60	30			
	360	170	100	95	70			
2375/1 } /2 } 0,5% Faktis /3 }	300 330 300							
2375/4 } /5 } 1,0% " /6 }	400 440 360							

Bleichung, Alterung und Nachbehandlung.

	01	30°	75°	100°	125°	150°
<u>Nachbehandl.</u> N7 nach 1/2 h		360	200	110	(90)	(65)
" " 10 h		360	170	100	95	75
" " 15 h		210	100	90		
" " 20 h		210	90	70		
No. 2337 Ausgang		150	90	70		
" " raffiniert		120	(75)	(60)		
N7 + 0,5% Trik		300	160	100	(70)	(50)
" + 1,0% "		220	100	(80)	(65)	(30)
" + 0,2% "		250	180	(80)	(60)	(40)
" + 0,5% "		300	140	(90)	(80)	(60)
" + 0,5% "		400	200	140	(90)	(70)
" + 0,5% "		400	210	140	(95)	(70)
O ₂ -Behandlung						
N 7 nach 1 Stunde		330	150	100	(90)	(60)
" " 2 "		270	170	(90)	(70)	(50)
" " 3 "		240	100	(80)	(50)	(45)
Briggsstock unbeh.		360	170	100	(90)	(70)
" nachbeh. Al ₂ O ₃		200	100	(60)		
Nr. 1472 hochbehandelt		970	150	90		
N7 1 St. O ₂ bei 140°		300		(90)		(55)
545+5 Min. O ₂		250		(65)		(30)
" +10 " "		280		(80)		(60)
" +20 " "		320		(100)		(50)
" +30 " "		380		(100)		(80)
N8 15 h nachbehandelt		270		90		(45)
" 20 " "		210		(60)		(40)
581		270		(75)		(50)
" nach Anilinbehandlung		180		(60)		(40)
2553+1% Tonsil		350		110		(60)
" +2% "		310		(90)		(55)
" +4% "		270		(70)		(50)
" +6% "		230		(70)		(45)
2348/1 beh. mit Bleicherde		330		(110)		(60)
2348/2 beh. mit Venadin		240		(70)		(45)
2034/1		270		(96)		(60)
/2		200		(85)		(45)
/3		240		(90)		(50)

01	30°	100°	150°
2534/4	240	(90)	(50)
2554/1	333	(110)	(70)
2554/2	360	(129)	(80)
2543/1 3% Granosil nachbeh.	320	120	(60)
/2 6% " "	290	100	(60)
/3 9% " 2	270	(90)	(55)
/4 12% " "	220	(70)	(50)
<u>Luft-Granosilbehandlung</u>			
2368/1	300		
/2	250		
/3	280		
/4	340		
Luft Al ₂ O ₃			
2373/1	300		
/2	220		
/3	250		
/4	270		

St	Gew. von 20 Tropfen			spez. Gew.	V ₅₀	G	$\frac{G}{d}$	Festgk. kg/cm
2348/1	34,10	34,00	34,10	0,856	8°E	30,90		330
/2	34,80	34,85	34,80	"	"	31,55		220
1362	34,50	34,5	34,4	0,860	"	31,07	2,757	300
1472	34,80	34,8	34,8	0,856	"	31,50		250
1275	34,20	34,15	34,2	0,861	32°E	31,00	2,737	450
1365	33,60	33,65	33,65	0,867	56 "	30,45		480
1330	34,25	34,20	34,20	0,858	8 "	31,03		310
1572	34,70	34,75	34,70	0,856	7 "	31,45		270
1364	34,20	34,30	34,25	"	8 "	31,03		310
2565/1	34,45	34,50	34,45	"	"	31,21		270
/2	34,20	34,25	34,20	"	"	31,03	2,757	300
1571	33,8	33,8	33,8	0,863	48 "	31,25	2,720	350
1301	33,2	33,1	33,15	0,860	19,4 "	30,10		450
Paraffinöl	31,50	31,45	31,50	0,776	28,55	28,55		200
" hydriert				"		28,88		120
" + 0,1% Trik				"		28,78		170
" + 0,2% "	31,56	31,20	31,25	"		28,40		240
" + 0,5% "	30,06	30,10	30,05	"		27,70		300
" + 1,0% "	28,3	28,4	28,35	"		25,65		450



Oberflächenspannung

6

Filmdicke

000865

