

DYNAMISCHE METHODE ZUR ERMITTLUNG DER OXYDATIONSSTABILITÄT VON SCHMIERFETTEN

Von

E. NEUMANN, E. VÁMOS,* Zs. GÁBRIS* und M. HORVÁTH

Lehrstuhl für Chemische Technologie, Technische Universität, Budapest

Eingegangen am 28. Januar, 1977

Vorgelegt von Doz. Dr. I. SZEBÉNYI

Mechanische und Oxydationsprüfungen an Schmierfetten

Die Anwendbarkeit von für sogenannte Lebensdauer-Schmierung geeigneten Schmierfetten wird entscheidend durch ihre Stabilität bestimmt. Darunter versteht man einesteils den Widerstand mechanischen Beanspruchungen gegenüber, andernteils den Widerstand gegen den Sauerstoff der Luft.

Unter den Qualifizierungsmethoden der Schmierfette modellieren einige die in den verschiedenen Maschinenelementen auftretenden Scherkräfte. Solche sind z. B. die Shell Roll Stability-Prüfung, die Walkeinrichtung, die Prüfung der Absprüh-Neigung, der Kugelfischer—Spengler-Apparat, die SKF-Maschine usw. [13, 14]. Das Schmierfett wird in all diesen Apparaten durch unterschiedliche Deformationskräfte angegriffen, und daher ändert sich auch die Struktur nicht in gleicher Weise und in demselben Maße. Das Endergebnis ist jedoch in jedem Falle ähnlich. Das die Struktur des Schmierfettes bildende fibrillare Gerüst wird beschädigt, die Fibrillen werden zerstückelt, verlieren ihre Elastizität, was sich äußerlich in der Erweichung, sodann im Zerfließen des Fettes äußert. Diese Strukturänderung des Schmierfettes unter mechanischer Beanspruchung kann anhand elektronmikroskopischer Abb. gut verfolgt werden [15].

Der andere, die Zerstörung des Schmierfettes verursachende Faktor ist vor allem die Wirkung des Sauerstoffes der Luft. Dies ist bereits ein viel weniger untersuchter und kontrollierbarer Faktor. Es ist bekannt, daß Kohlenwasserstoffe verhältnismäßig leicht oxydieren und auch die Oxydationsprodukte sowie der Oxydationsmechanismus sind mehr oder weniger bekannt. Aus reinen Kohlenwasserstoffen bilden sich bei niedriger Temperatur über verschiedene Intermediäre Reaktionsprodukte letzten Endes Karbonsäuren. Durch diese Säuren können die geschmierten Metalloberflächen angegriffen werden. Inzwischen ändern sich auch die Farbe, die Dichte usw. des Schmierstoffes, was die Qualität ebenfalls beeinträchtigt [1, 2].

* Institut für Hochdruckforschung (NAKI), Százhalombatta, Ungarn.

All dies ist jedoch nur im Falle von reinen Kohlenwasserstoffen ein verhältnismäßig einfacher Vorgang. Enthält der Schmierstoff Heteroatome oder auch andere Komponenten mit besonderer Neigung zur Oxydation, so können sich auch Geschwindigkeit und Richtung des Vorganges ändern.

Die Schmierölkomponente der in der Praxis angewandten Schmierfette besteht niemals aus reinen Kohlenwasserstoffen, sondern enthält Heteroatome. Außerdem enthalten Schmierfette bedeutende Mengen von Metallseifen und verschiedene Zusatzstoffe. Ihre Oxydation kann also aus den bekannten Reaktionen nicht abgeleitet werden. Es ist auch nicht vollkommen geklärt, ob das Schmieröl oder die Seifenkomponente in größerem Maße oxydieren. Ist also die Ermittlung der Anwendbarkeit des Schmierfettes das Endziel, so muß eine Prüfmethode angewandt werden, welche die Oxydationswirkungen während der Anwendung modelliert. Natürlich muß einer der Parameter (Temperatur, Druck oder Belastung usw.) hoch gewählt werden, andernfalls müßte die Untersuchung bis zur Zeit des tatsächlichen Betriebseinsatzes fortgesetzt werden.

Zur Bestimmung der Oxydationsstabilität der Schmierfette wird meistens nach der Norm ASTM—D 942 die sog. Norma-Hoffmansche Methode herangezogen. Im Laufe der Prüfung wird das Fett in dünner Schicht in einer Sauerstoff-Atmosphäre bei etwa 100 °C oxydiert, und es wird aus der Menge des verbrauchten Sauerstoffes auf die Oxydationsfähigkeit geschlossen. Diese Daten geben jedoch nur Aufklärung über die Oxydationsveränderung der Fette während der Lagerung. Eine meßbare Druckabnahme erfolgt nur im Falle von Sauerstoff-Additionsreaktionen. Bei Substitutionsreaktionen werden H_2O und CO_2 frei, wodurch die Druckabnahme kompensiert wird. Das Fortschreiten des Oxydationsvorganges kann also bei gesättigten Produkten durch die Druckabnahme von O_2 nicht verfolgt werden [3, 4, 5, 6, 7, 8].

Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch folgende Parameter bestimmt: Temperatur, O_2 -Druck, Diffusionsgeschwindigkeit und Absorptionsgeschwindigkeit des O_2 im Fett. Unter diesen ist bei der erwähnten statischen Methode die Diffusion des O_2 , als der langsamste Teilvorgang, der bestimmende Faktor der Reaktionsgeschwindigkeit. Daher ist, selbst bei ungesättigten Produkten die Geschwindigkeit der Druckabnahme nicht eine Funktion der chemischen Eigenschaften des Fettes, sondern die der Diffusionsgeschwindigkeit in der gegebenen Schmierstoffschicht.

Beschreibung der dynamischen Methode

Zur Eliminierung dieser Schwierigkeiten wurde eine Oxydationsprüfmethode gesucht, wo das Mischen des Fettes einfach zu lösen ist, und damit die Diffusionsgeschwindigkeit als die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmender Faktor wegfällt. Einige solche Methoden sind bereits bekannt [9, 10, 11, 12].

Die mechanische, dynamische Beanspruchung der Schmierfette sowie die Wirkung der veränderlichen Temperatur werden meistens mit Hilfe der bekannten Shell Roll Stability-Prüfung modelliert. Es schien auf der Hand zu liegen, diese Einrichtung so zu modifizieren, daß die mechanische Beanspruchung in einer Sauerstoffatmosphäre erfolge. In diesem Falle wird die Geschwindigkeit der Oxydationsreaktion nicht durch die Diffusion, sondern durch die Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffes bestimmt.

Zur Durchführung der Versuche wurde der zur Shell Roll Stability Test-Einrichtung gehörende Stahlzylinder so geändert, daß dieser zur Aufnahme von Sauerstoff mit einem Druck von max. 15 kg/cm² geeignet sei. Deshalb hat unser Prüfzylinder eine dickere Wand, eine bessere Dichtung, der Deckel ist mit Schraubenmuttern befestigt. Am Boden des Zylinders wurde ein abschraubbares Nadelventil angebracht, welches zur Einführung des Sauerstoffes dient. Der Druck des Sauerstoffes kann von dem auf den Zylinder montierten Manometer abgelesen werden. Bedienung und Betrieb der Apparatur sind nach Auffüllen von O₂ mit den Vorschriften gleich den in Norm ASTM—D 1831 beschriebenen. In dieser geänderten Einrichtung wird das Schmierfett bei hoher Temperatur in einer Sauerstoff-Atmosphäre bei ständiger Walzbeanspruchung weitgehendst in Anspruch genommen, in den meisten Fällen wird die Struktur gänzlich zerstört.

Nach der von uns entwickelten Methode wird bei der dynamischen Oxydation den Änderungen der mechanischen Eigenschaften und der Gelstruktur eine geringere Bedeutung beigemessen, und das Fett wird vom Gesichtspunkte der Oxydation aus nicht indirekt, sondern unmittelbar aufgrund der Konzentration der Oxydations-Reaktionsprodukte qualifiziert.

Anstelle der Norma-Hoffmanschen Bewertungsmethode, deren Grundlage die Druckabnahme in der Zeiteinheit ist, wurde eine günstigere Methode eingeführt. Der Druck wird zwar abgelesen, aber nicht als der wichtigste Parameter betrachtet. Der Oxydationsgrad wird durch die gleichzeitige Auswertung der Karbonyl- ($>C=O$, bei 1730 cm⁻¹) und Hydroxyl- (OH, bei 3240 cm⁻¹)-absorptionsbande des IR-Spektrums sowie der Säurezahl und der Penetration bestimmt.

Versuchsergebnisse

Es wurden drei Modellfette zur Prüfung ausgewählt. Die geprüften Fette wurden aus identischem Grundöl (einem romaschkinoer Schwerölraffinat) mit unterschiedlicher Seifenbasis und 10 Gew. % Seifengehalt hergestellt. Die Eigenschaften der Modellfette gehen aus Tabelle 1 hervor. Es wurden vor allem lithiumbasierte Fette ausgewählt, da der Verbrauch dieser Fette in Ungarn schnell steigt. Li-Stearat und Li-Oleat Fette wurden verglichen, um

Tabelle I
Eigenschaften der Modellfette

	Li-Stearatfett	Li-Oleatfett	Al-Komplexfett
Viskosität des Grundöls, cSt/50 °C	58,43	58,43	58,43
V. I. des Grundöls	84	84	84
Seifengehalt, Gew. %	10	10	10
Walkpenetration 0,1 mm	312	282	192
Tropfpunkt, Ubb. °C	203	184	200
Säurezahl, mg KOH/g	-46*	1,13*	26,89**
Jodzahl der Fettsäure-Komponente, g J/100 g	0,6	86,0	0,6
IR E _{-CO} (bei 1730 cm ⁻¹)	0,007	0,008	0,056
E _{-OH} (bei 3720 cm ⁻¹)	0,007	0,012	0,012

* Alkalität, als negative Säurezahl ausgedrückt.

** Scheinbare Säurezahl, da Al amphoter und daher hydrolytisch titrierbar ist.

zu untersuchen, wie die ungesättigten Bindungen der Fettsäuren in der Seife die Geschwindigkeit und das Maß der Oxydation beeinflussen.

Das Aluminium-Komplexfett wurde als Modell gewählt, um die katalytische Wirkung des dreiwertigen Al-Kations zu untersuchen, da darüber sehr wenig Literaturangaben zur Verfügung standen.

Die Untersuchungen wurden vorerst bei den der statischen Oxydationsstabilitäts-Untersuchung entsprechenden Parametern, also bei 210 °F (98,9 °C) und 110 psi (7,7 kg/cm²) Sauerstoffdruck durchgeführt. Diese Parameter wurden ausgewählt um festzustellen, ob eine Ähnlichkeit zwischen den unter statischen und dynamischen Bedingungen durchgeführten Oxydationen besteht.

Der Druck von 7,7 kg/cm² konnte bei den Messungen nach der dynamischen Methode nur annähernd eingehalten werden, da mit dem Expansionsventil der auf die Untersuchungstemperatur erhitzten Bombe der Druck nicht mehr geregelt werden kann.

Um zu prüfen, inwieweit unter den gegebenen Bedingungen der Verlauf der Oxydationskurven sowie der Oxydationsgrad vom Druck abhängen, wurde die Oxydation bei drei verschiedenen Drücken, unter anderem aber auch bei 7,7 kg/cm² zuerst nach der statischen Methode durchgeführt (Abb. 1, 2).

Im Laufe der unter statischen Bedingungen durchgeführten Oxydation verliefen die Kurven parallel, und es zeigte sich keine Abweichung bei der Auswertung. Auch die dynamischen Kurven verliefen analog (Abb. 3), daher wurden im weiteren die Messungen immer bei gleichem Füllungsdruck durchgeführt.

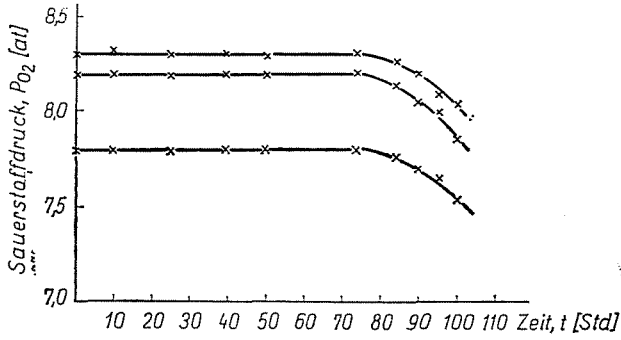


Abb. 1. Änderung des Druckes während der statischen Oxydation eines Li-Oleatfettes bei 98,9 °C

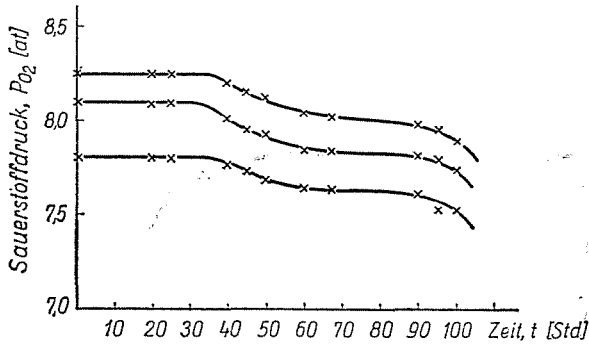


Abb. 2. Änderung des Druckes während der statischen Oxydation eines Li-Stearatfettes bei 98,9 °C

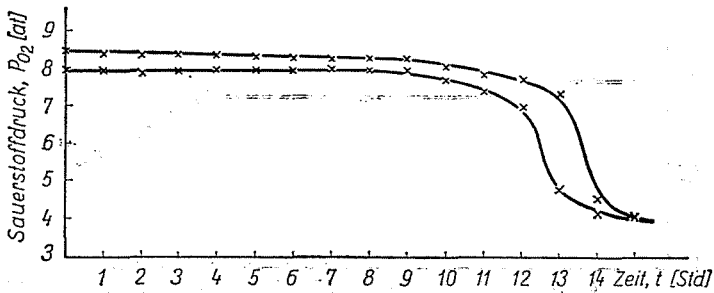


Abb. 3. Änderung des Sauerstoffdruckes während der dynamischen Oxydation eines Li-Stearatfettes bei 98,9 °C

Die Änderung des Sauerstoffdruckes wurde in jedem Fall registriert, um festzustellen, ob eine Oxydation überhaupt erfolgte, und falls ja, mit welcher Geschwindigkeit. In den Abb. 3, 4 und 5 sind die im Laufe der dynamischen Oxydation der erwähnten drei Fett-Typen eingetretenen Druckabnahmen dargestellt. Es ist ersichtlich, daß das Li-Oleat am schnellsten, das Al-Komplex-Fett im geringsten Grade oxydierte.

Im Laufe der dynamischen bzw. statischen Oxydation eines mit 1,5% β -Fenil-Naphthylamin legierten Li-Oleat-Fettes (Abb. 6) ist die hemmende Wirkung des Zusatzstoffes gut zu beobachten.

Die Änderungen der geprüften Parameter der erwähnten Fette sind in Tabelle 2 dargestellt.

Es ist ersichtlich, daß die unter dynamischen Bedingungen durchgeführte Untersuchung, trotz der bedeutend kürzeren Oxydationszeit, eine wesentlich höhere Beanspruchung darstellt, d. h. die Änderungen sind größer.

Die Oxydationszeit beträgt bei 210 °F (98,9 °C) mindestens 15 Stunden. Der Apparat erfordert ständige Überwachung, daher kann die Kontinuität der Prüfung schwer und nur in Schichtenarbeit gewährleistet werden. Wird

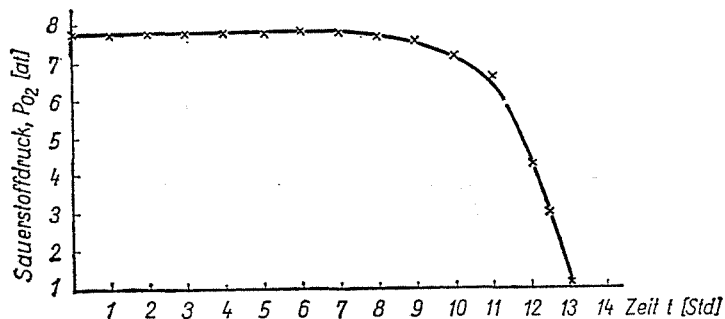


Abb. 4. Änderung des Sauerstoffdruckes während der dynamischen Oxydation eines Li-Oleatfettes bei 98,9 °C

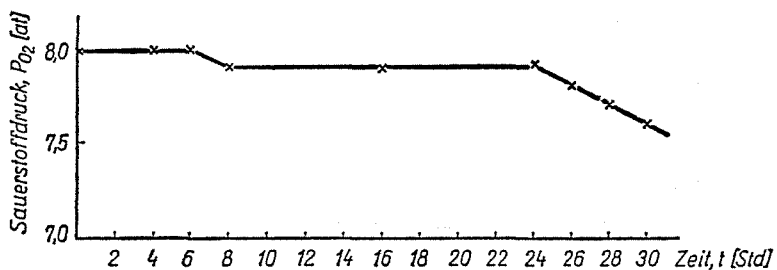


Abb. 5. Änderung des Sauerstoffdruckes während der dynamischen Oxydation eines Al-Komplexfettes bei 98,9 °C

hingegen, um die Schichtenarbeit zu vermeiden, die Prüfung unterbrochen, so ergeben die Messungen keine gut reproduzierbaren Ergebnisse. Da die Betriebstemperatur in den Lagern auch 140 °C erreichen kann, wurde die Temperatur in einer Anzahl von Versuchen auf 110, 120, 130 bzw. auf 140 °C erhöht.

Durch Temperaturerhöhung wurde die Zeitdauer der Prüfung wesentlich verkürzt und auch die Reproduzierbarkeit wurde verbessert (Abb. 7). Bei 140 °C erfolgte die Druckabnahme bei dem untersuchten Li-Stearat bereits nach 4 Stunden, und auch der Kurvenverlauf ist den vorigen ähnlich. Tabelle 3 enthält die Änderung der Eigenschaften der bei unterschiedlichen Temperaturen oxydierten Fette. Bei Temperaturerhöhung stiegen die Säuerzahl und die Verseifungszahl, doch ist die Größenordnung der Änderung unverändert (max. dreifach).

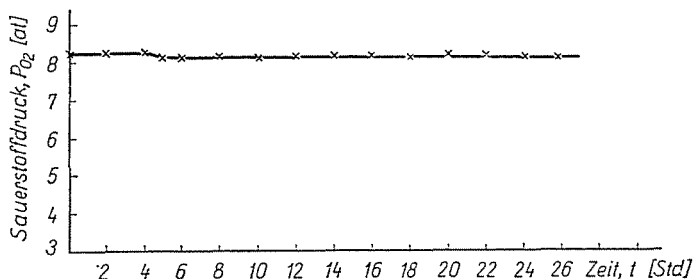


Abb. 6. Änderung des Sauerstoffdruckes während der dynamischen Oxydation eines, mit 1,5% Inhibitor legiertem Li-Oleatfettes bei 98,9 °C

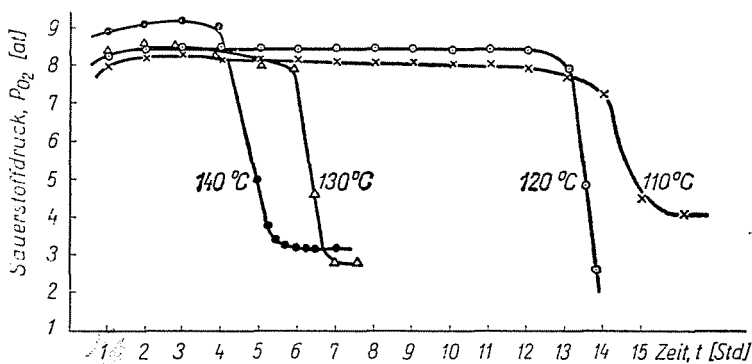


Abb. 7. Änderung des Sauerstoffdruckes während der dynamischen Oxydation eines Li-Stearatfettes bei verschiedenen Temperaturen

Tabelle II

Änderungen der Eigenschaften der Versuchsfette nach einer Oxydation bei 98,9 °C (210 °F) und einem Sauerstoffdruck von 7,7 kg/cm²

	Li-Stearatfett		Li-Oleatfett		Li-Oleat + Inhibitor		Al-Komplexfett	
	statisch	dynamisch	statisch	dynamisch	statisch	dynamisch	statisch	dynamisch
Oxydationszeit (Stdn)	100	15	100	13	100	30	100	30 0
Änderung des Tropfpunktes (°C)	12,5	nicht meßbar	2,5	nicht meßbar	2,5	nicht meßbar	0	0
Änderung der Verseifungszahl (mg KOH/g)	0	14,1	0	28,23	0	0	0,90	5,70
Änderung des Säuregehaltes bzw. der Alkali- tät (mg KOH/g)	0,48	11,1	0,74	24,23	0,70	0,16	0,45	2,45
Änderung der Penetration (0,1 mm)								
ungewalkt	+15	Verflüs- sigung	+17	Verflüs- sigung	+16	Verflüs- sigung	+38	+196
gewalkt	+18		+11		+10		+40	+198
IR-Spektrum								
E _(-CO) bei 1730 cm ⁻¹	0,020	0,538	0,018	0,359	0,024	0,035	0,092	0,125
E _(-OH) bei 3420 cm ⁻¹	0,012	0,452	0,012	0,564	0,022	0,039	0,018	0,018
Druckabnahme (kg/cm ²)	0,35	4,1	0,25	7,0	0,25	0,1	0,90	0,40

Tabelle III
Eigenschaften des Li-Stearatfettes nach Oxydation bei verschiedenen Temperaturen

	Grundfett	Nach statischer Oxydation	Nach dynamischer Oxydation bei				
			98,9 °C	110 °C	120 °C	130 °C	140 °C
Tropfpunkt, (°C)	203	190,5	nicht meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar
Freie Säure bzw. Alkali, (mg KOH/g)	-0,48*	neutral	10,55	10,56	22,90	23,52	24,72
Verseifungszahl (mg KOH/g)	—	—	13,60	13,62	36,17	38,25	39,53
Penetration 0,1 mm/ungewalkt	308	323	nicht meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar	nicht meßbar
Druckabfall, (kg/cm ²)	—	0,35	4,1	4,2	5,9	5,6	6,0
Oxydationszeit (Stdh)	—	100	15	15	9	7	6

* Die Säurezahl wurde mit positivem, die Alkalität mit negativem Vorzeichen gekennzeichnet.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, daß die dynamische Oxydationsprüfung Aufschluß über die während des Einsatzes auftretenden Oxydationsvorgänge der Schmierfette gibt. Sie liefert schnelle und gut reproduzierbare Ergebnisse und ist bei Umgestaltung der normgerechten Apparatur leicht ausführbar. Nach Klärung einiger Probleme, hauptsächlich in bezug auf die schnellere und vereinfachte Auswertungsmethode, könnte die Prüfmethode auch zu Routineuntersuchungen angewendet werden.

Literatur

1. GOODRICH, I. E. und BURKE, I. I.: NLGI Spokesman **24**, 10 (1961)
2. VESELY, V.: Ropa a Uhlie **3/11**, 5 (1961)
3. GANNON, J. A. und OECHSNER, G. H.: NLGI Spokesman **37**, 5 (1973)
4. ASTM-D 942—50 Norm (Norma-Hoffmann Test) (1950)
5. GOST 5734—62 Norm (1962)
6. SINITZIN, W. W.: Ropa a Uhlie **12**, 10 (1970)
7. KAVALEK, L.: Ropa a Uhlie **14**, 7 (1972) (CSN-65.6318)
8. KÁNTOR, I. und HERMÁN, I.: Kőolaj és Földgáz, Budapest **7**, 8 (1974)
9. KLIMOW, K. I., MOROSOWA, M. W. und MARTINOW, W. M.: Chimia i Technologia Topliw i Massel, **18**, 9 (1973)
10. KOLDOWKIN, A. Ja.: Chimia i Technologia Topliw i Massel **14**, 7 (1969)
11. BUTOWETZ, W. W., DOGTIAREW, L. S., ISCHTSCHUK, JU. L., SAKOWITSCH, A. B. und MITTELMANN, B. JU.: Chimia i Technologia Topliw i Massel **19**, 11 (1974)
12. MURPHY, G. P.: NLGI Spokesman **28**, 1 (1964)
13. VALASEK, I.—VÁMOS, E.: Kőolaj és Földgáz **6/106**, 8, 229—232 (1973)
14. VÁMOS E.—SZAMOS J.—BEDE Gy.: Wear **25**, 189—197 (1973)
15. VÁMOS E.—GUBA F.: Schmiertechnik **10**, 5, 275 (1963)

Dr. Ernő NEUMANN

Dr. Endre VÁMOS

Zs. GÁBRIS

M. HORVÁTH

} H-1521 Budapest