

ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN DEN SCHMIER- EIGENSCHAFTEN UND DER STRUKTUR DER KOHLENWASSERSTOFFE

Von

H. REITH, V. SCHMIDT und P. HÜBNER

Hochschule für Verkehrswesen »Friedrich List«, Dresden

Einleitung

Die Schmiereigenschaften der Kohlenwasserstoffe spielen für die Reibungs- und Verschleißminderung der Gleitpartner im Gebiet der Grenz- und Mischreibung eine Rolle. Sie werden deshalb auch als reibungs- und verschleißmindernde Eigenschaften bezeichnet und sind im Schmierölbereich eingehend untersucht. Weniger sind diese Eigenschaften im Kraftstoffbereich bekannt. Die reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften der Kraftstoffe, die mit Einspritzpumpen in den Verbrennungsraum eingespritzt werden, sind aber von Bedeutung, da diese Kraftstoffe neben ihrer Hauptaufgabe als Energielieferant auch die Aufgabe haben, die Einspritzpumpen und -Düsen, in denen an den Umkehrpunkten der Elemente Grenz- und Mischreibung auftritt, zu schmieren. Die Grenz- und Mischreibung an und in der Nähe der Umkehrpunkte tritt auf, da dort die Gleitgeschwindigkeit sehr klein bzw. Null ist. In diesen Fällen wird die trennende Kraftstoffschicht unterbrochen, und die Pumpen- und Düsenelemente bewegen sich aufeinander. Die Reibung und der Verschleiß hängt hier sehr stark von den Schmiereigenschaften des Kraftstoffes ab, und seine Viskosität hat nur untergeordnete Bedeutung.

Durch die immer höheren Anforderungen an die Oxydations- und Thermostabilität der Kraftstoffe, die durch eine verstärkte Raffination und der damit einhergehenden Entfernung schmierwirksamer polarer Verbindungen erreicht wird, nimmt die Bedeutung der reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften der im Kraftstoff enthaltenen Kohlenwasserstoffe zu.

Störungen an Einspritzpumpen und -Düsen in den letzten Jahren, die sich durch Verschleiß- und Freßerscheinungen bemerkbar machten, waren der Anlaß, die reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften dieser Kraftstoffe in Abhängigkeit von der Struktur ihrer Kohlenwasserstoffe eingehender zu untersuchen. Selbstverständlich haben neben den reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe des Kraftstoffes auch noch andere Faktoren — wie der Anteil der Verunreinigungen im Kraftstoff, die Werkstoffqualität und Oberflächengüte der Pumpenelemente und die Betriebsbedingungen — direkten Einfluß auf den Verschleiß und die Reibung.

Diese Faktoren waren aber nicht Gegenstand unserer Untersuchungen. Es wurde vielmehr an Modellkohlenwasserstoffen und an Kraftstoffen untersucht, wie die Schmiereigenschaften von der Struktur beeinflusst werden.

1. Die untersuchten Modellkohlenwasserstoffe* und Dieselkraftstoffe

Die untersuchten Modellkohlenwasserstoffe und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften sind in Tabelle 1 und die Dieselkraftstoffe und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

| Kohlenwasserstoffe | Visk. in cSt bei 20°C | Molmasse | S-Gehalt in % | NZ in mg KOH/ml |
|------------------------|--------------------------|----------|------------------|-----------------------|
| Nonan | fest | 128 | 0,0 | 0,01 |
| Tetradecan | 3,00 | 198 | 0,0 | 0,03 |
| Hexadecan | 4,83 | 226 | 0,0 | 0,00 |
| 1-Methylnaphthalin | 3,01 | 142 | 0,0 | 0,01 |
| 2-Isopropylnaphthalin | fest | 170 | 0,0 | 0,01 |
| 2-Isoamyl-naphthalin | fest | 198 | 0,0 | 0,00 |
| Octylbenzol | 3,16 | 190 | 0,0 | 0,03 |
| Decylbenzol | 5,14 | 218 | 0,0 | 0,06 |
| Dodecylbenzol | 7,60 | 246 | 0,0 | 0,05 |
| 1-Äthyl-4-propylbenzol | 1,39 | 148 | 0,0 | 0,07 |
| 1-Äthyl-4-hexylbenzol | 2,90 | 190 | 0,0 | 0,05 |
| 1-Äthyl-4-decylbenzol | 5,99 | 246 | 0,0 | 0,04 |

Tabelle 2

| Physikalisch-chemische Kennzahlen | DK Probe 1 | DK Probe 2 |
|--|----------------------|---------------|
| Dichte bei 20°C (g/ml) | 0,845 | 0,836 |
| Brechungsindex bei 20°C | 1,4723 | 1,4690 |
| Viskosität bei 20°C (cSt) | 3,51 | 5,79 |
| Schwefelgehalt (Masse %) | 0,020 | 0,46 |
| Kupferstreifen-test (aktiver Schwefel) | negativ | negativ |
| Säurezahl (mg KOH/100 ml) | 0,56 | 0,72 |
| Siedeanalyse | Anfang (°C) | 187 |
| | Ende (°C) | 302 |
| | Siedekennziffer (°C) | 263 |
| Mittlere Molmasse | 203 | 236 |

* Die Modellkohlenwasserstoffe wurden von Herrn. Dipl.-Chem. Winkler hergestellt.

Die Bestimmung der physikalisch-chemischen Kennzahlen erfolgte nach den gültigen TGL-Normen.

2. Die Stoffgruppenzusammensetzung der Dieselkraftstoffe

Die Struktur der Kohlenwasserstoffe in den Dieselkraftstoffen wurde durch die Bestimmung der Stoffgruppenzusammensetzung ermittelt.

Die Bestimmung der Stoffgruppenzusammensetzung erfolgte mit Hilfe der n-d-M-Methode, der Säulenchromatographie (SC), der Dünnschichtchromatographie (DC) und der Harnstoff-Addukt-Trennung. Auf nähere Einzelheiten der Bestimmung soll hier nicht eingegangen werden.

Die Ergebnisse über die Stoffgruppenzusammensetzung der Kraftstoffe sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

| Kraftstoffe | Gesättigte Kohlenwasserstoffe | | | | | | Aromatische Kohlenwasserstoffe | | | | | |
|-------------|-------------------------------|--------|--------|----------------|---------------------|-------------|--------------------------------|---------|------------|---------|-----------|----------|
| | Alkane und Cycloalkane | | Alkane | n-Alkane | iso und Cycloalkane | Cycloalkane | Aromaten | | mono-cycl. | bicycl. | tri-cycl. | Aromaten |
| | SC | DC | n-d-M | Harnst.-Addukt | Harnst.-Addukt | n-d-M | n-d-M | SC | DC | DC | DC | DC |
| | Masse% | Masse% | Mol% | Vol. % | Vol. % | Mol% | Mol% | Masse % | Masse% | Masse% | Masse % | Masse % |
| DK | | | | | | | | | | | | |
| Probe 1 | 49,8 | 54,2 | 43,1 | 15 | 31 | 39 | 17,15 | 47 | 42,3 | 3,1 | 0,4 | 45,8 |
| DK | | | | | | | | | | | | |
| Probe 2 | 67,2 | 68,4 | 69,2 | 27 | 33 | 14 | 17,21 | 30 | 16,7 | 12,6 | 2,3 | 31,6 |

Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, unterscheiden sich die beiden Dieselkraftstoffe nach der n-d-M-Methode, die die Anteile der C-Atome in % angibt, die paraffinisch, cycloalkanisch und aromatisch gebunden sind, vor allem in der größeren Anzahl der cycloalkanisch gebundenen C-Atome in den Kohlenwasserstoffen der Probe 1.

Die Ergebnisse der Säulenchromatographie und der Dünnschichtchromatographie für die einzelnen Strukturgruppen stimmen erwartungsgemäß gut überein und gestatten auch einen besseren Einblick in die Struktur der Kohlenwasserstoffe.

Nach den Werten dieser beiden Methoden unterscheiden sich beide Kraftstoffe durch einen unterschiedlichen Aromatengehalt. Probe 1 hat einen größeren Gesamt-Aromatengehalt und wesentlich mehr monocyclische Aromaten und weniger bicyclische Aromaten als Probe 2. Entsprechend ist der Anteil der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Probe 1 kleiner, aber der Anteil der Cycloalkane größer als der der Probe 2.

3. Untersuchung der reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften

3.1. Versuchsdurchführung in Kurzzeitprüfgeräten

3.1.1. Versuchsdurchführung in der Almen-Wieland-Ölprüfmaschine. In der Almen-Wieland-Ölprüfmaschine ist ein Gleitlager das Prüfelement (Abb. 2). Zwei Lagerschalen, deren Bohrung etwas kleiner als der Wellendurchmesser ist, werden hydraulisch gegen eine rotierende Welle gepreßt.

Die Prüfbedingungen waren folgende:

| | |
|----------------|---|
| Belastung | 50 bis 3000 kp |
| Drehzahl | 200 U/min |
| Prüftemperatur | Beginn 30°C |
| Prüfdauer | Standard: für eine Laststufe von 50 kp 30 sec (100 Umdrehungen) |
| Prüfmedium | Luft |
| Prüflager | Welle: Stahl 85 kg/mm ² Festigkeit |
| | Durchmesser 6,3 mm |
| | Länge 41,5 mm |
| | Schalen: Stahl 75 kg/mm ² Festigkeit |
| | Bohrung 6,6 mm |
| | Länge 13 mm |

Mit der Almen-Wieland-Maschine wurde der Reibungskoeffizient μ , die Bruchlast und die Last bestimmt, nach der bei einer Laufzeit von 15 Minuten ein Bruch der Welle erfolgte. Da der Antriebsmotor pendelnd aufgehängt ist,

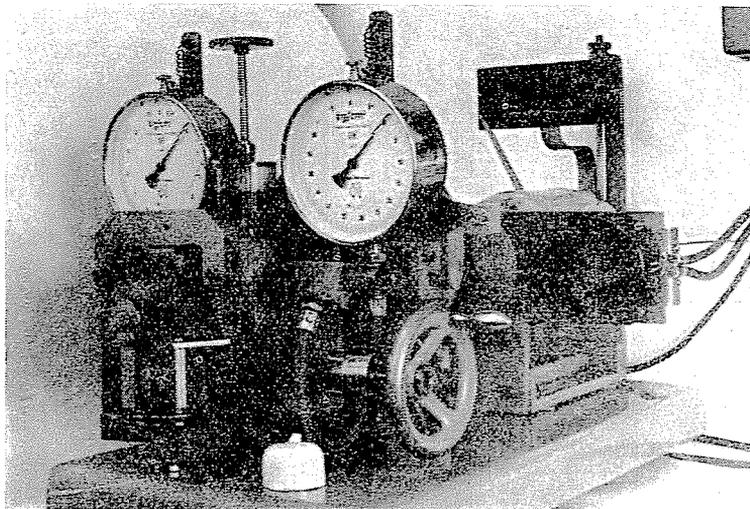


Abb. 1. Almen-Wieland-Maschine

bewirkt die an der Probewelle wirkende Reibkraft eine Verdrehung des Stators. Mit Hilfe eines am Stator befestigten Zeigers und einer Skala kann der jeweilige Wert der Reibkraft abgelesen werden. Der Reibungskoeffizient μ ergibt sich

durch Division der Reibkraft durch den Anpreßdruck, der an einem Manometer abgelesen wird. Die Reibungszahlen μ wurden bei Belastungen von 100 und 300 kp und einer Versuchsdauer von 1 Stunde ermittelt.

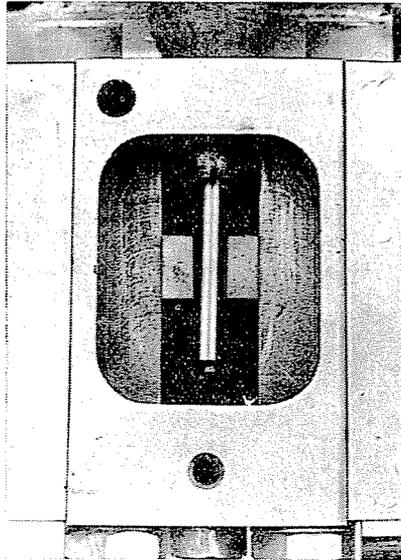


Abb. 2. Prüflager der Almen-Wicland-Maschine

3.1.2. *Versuchsdurchführung im Vier-Kugel-Apparat (VKA)*. Im VKA sind vier Kugeln die Prüfkörper. Die Kugeln sind tetraedrisch angeordnet, wobei 3 Kugeln in einer Ebene sich gegenseitig berührend eingespannt sind. Die vierte Kugel ist in der Mitte auf Lücke über den drei Kugeln drehbar angeordnet und wird von einem Elektromotor angetrieben. Der Kugeltopf, in dem sich der zu prüfende Kraftstoff befindet, ist so angeordnet, daß stets eine Selbstzentrierung der drei unteren auf die obere Kugel erfolgt (Abb. 4).

Die Prüfbedingungen waren:

| | |
|----------------|--|
| Belastung | 15 bis 1200 kp |
| Drehzahl | 1420 U/min |
| Prüftemperatur | Zimmertemperatur |
| Prüfmedium | Luft |
| Prüfkugeln | gehärteter Chromstahl, Durchmesser 1/2" |

Mit dem VKA wurde die Schweißlast und der Verschleiß bestimmt.

Die Schweißlast ist die niedrigste Last, bei welcher es innerhalb von 1 Minute Prüfdauer zum Verschweißen der Kugeln kommt.

Das Verschleißverhalten der Kraftstoffe wurde bei einer konstanten Belastung von 15 kp in Abhängigkeit von der Versuchsdauer durch Ausmessen der Verschleißkalotten an den Kugeln bestimmt.

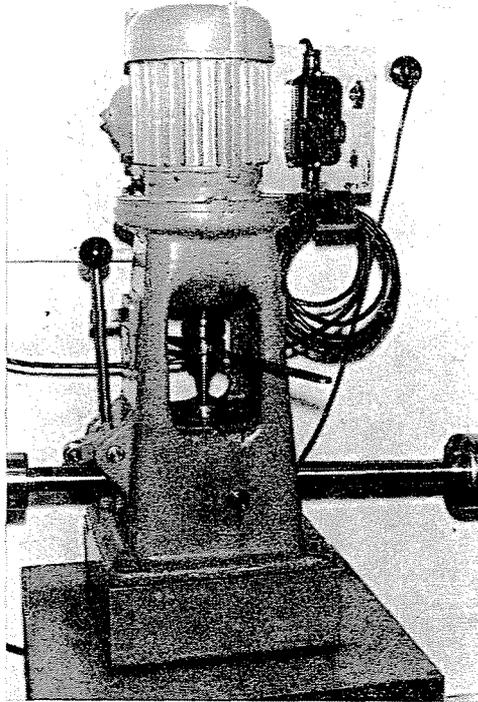


Abb. 3. VKA Gesamtansicht

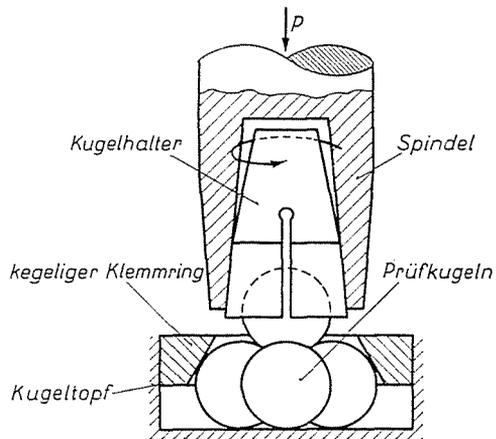


Abb. 4. VKA Ordnung der Prüfkugeln

4. Untersuchungsergebnisse

4.1. Modellkohlenwasserstoffe

Von den Modellkohlenwasserstoffen wurde zur Ermittlung ihrer reibungs- und verschleißmindernden Eigenschaften die Bruchlast in der Almen-Wieland-Ölprüfmaschine bestimmt.

In Abb. 5 ist die Bruchlast der Modellkohlenwasserstoffe über der Molmasse aufgetragen. Es sind Mittelwerte aus mindestens 3 Messungen.

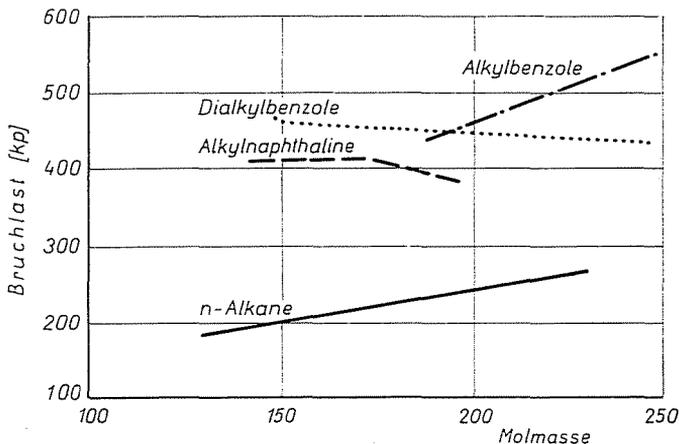


Abb. 5. Bruchlast der Modellkohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der Molmasse

Aus der Darstellung ist ersichtlich, daß die n-Alkane die niedrigste, die Alkylbenzole die höchste (monocyclische Aromaten) und die Alkyl-naphthalene (bicyclische Aromaten) eine etwas niedrigere Bruchlast als die Alkylbenzole haben.

Die Darstellung zeigt sehr deutlich die guten Schmiereigenschaften der Aromaten, insbesondere der monocyclischen Alkyl-Aromaten gegenüber den Alkanen.

Verschleißmessungen in der Almen-Wieland-Ölprüfmaschine und im VKA konnten auf Grund der geringen zur Verfügung stehenden Substanzmengen nicht durchgeführt werden.

4.2. Dieseldieselkraftstoffe

Von den beiden Dieseldieselkraftstoffen wurde die Bruchlast, die Last, bei der nach 15 Minuten Prüfdauer ein Bruch der Welle eintritt und die Reibungszahl bei 100 und 300 kp Belastung und einer Prüfdauer von einer Stunde in der Almen-Wieland-Ölprüfmaschine ermittelt.

Im Vierkugel-Apparat wurde die Schweißlast und das Verschleißverhalten der beiden Dieselmotoren bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4 und Abb. 6 zusammengestellt.

Alle Werte stellen Mittelwerte aus mindestens drei Messungen dar.

Tabelle 4

| Diesel-Kraftstoff | VKA | | Almen-Wieland-Ölprüfmaschine | | | |
|-------------------|----------------|---------------------------------------|------------------------------|------------------|------------------|---|
| | Bruchlast (kp) | Verschleißdurchmesser (mm) 15 kp, 1 h | Bruchlast (kp) | 100 kp, 1 h " | 300 kp, 1 h " | 600 kp Zeit bis Wellenbruch |
| Probe 1 | 130/140 | 0,56 | 1000 | 0,19 | 0,20 | 15 min |
| Probe 2 | 130/140 | 0,70 | 580 | 0,20 | 0,20 | Bei 15 min erfolgt Wellenbruch bereits bei 450 kp |

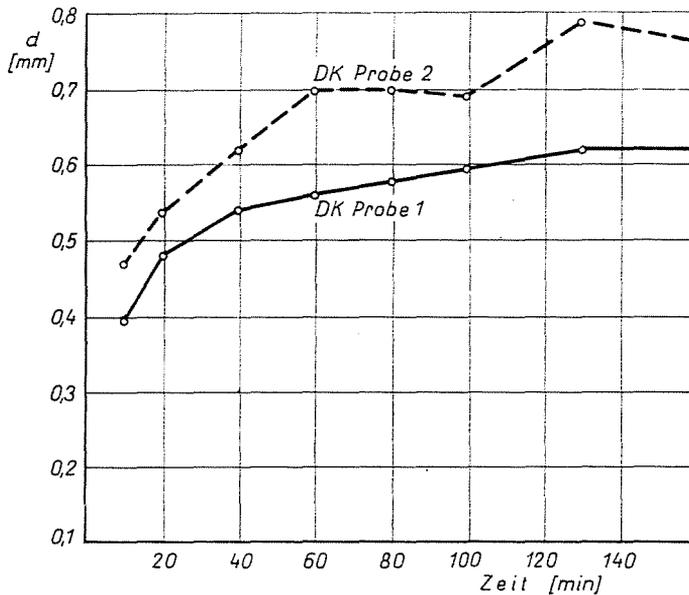


Abb. 6. Verschleißverhalten der Dieselmotoren in Abhängigkeit von der Prüfdauer

Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, eignet sich die Schweißlast im VKA nicht zur Differenzierung der Schmiereigenschaften der beiden Dieselmotoren. Das Verschleißverhalten von Probe 1 ist günstiger als das von Probe 2. Das

geht einmal aus Tabelle 4 hervor, wo der Verschleißdurchmesser der Kugeln bei einer Belastung von 15 kp und 1 Stunde Prüfdauer angegeben ist und aus Abb. 4, wo der Verschleißdurchmesser über der Prüfdauer bei 15 kp Belastung eingetragen ist.

In der Almen-Wieland-Ölprüfmaschine ist nach der Bruchlast ein wesentlicher Unterschied in der Druckaufnahmefähigkeit bzw. der Eigenschaft, das Fressen zu verhindern, festzustellen, denn Probe 1 hat fast eine doppelt so hohe Bruchlast als Probe 2. Das kommt auch in der Belastung zum Ausdruck, bei der nach 15 Minuten Laufzeit die Welle bricht. Sie beträgt bei Probe 1 600 kp, gegenüber 450 kp bei Probe 2. Die Reibungszahlen der beiden Dieselmotoren unter den angewandten Prüfbedingungen sind gleich groß.

5. Zusammenhänge zwischen den Schmiereigenschaften und der chemischen Struktur der Kohlenwasserstoffe im Kraftstoffbereich

Die Untersuchungen über die Schmiereigenschaften der Modellkohlenwasserstoffe, beurteilt nach der Bruchlast in der Almen-Wieland-Prüfmaschine ergaben, daß die alkylsubstituierten monocyclischen Aromaten die besten, die alkylsubstituierten bicyclischen Aromaten weniger gute und die Alkane die schlechtesten Schmiereigenschaften haben (Abb. 3).

Von den beiden untersuchten Dieselmotoren hat die Probe 1 nach der Bruchlast und der Last, bei der ein Wellenbruch nach 15 Minuten auftritt sowie nach ihrem Verschleißverhalten die besseren Schmiereigenschaften, während die Reibungszahl unter den angewandten Prüfbedingungen für beide etwa gleich groß ist. Obwohl der Dieselmotor Probe 2 die höhere Viskosität, den höheren Schwefelgehalt, die höhere Säurezahl und auch die höhere Siedelage besitzt (Tabelle 2), neigt er bei niedrigeren Drücken zum Fressen (Tabelle 4 Bruchlast), hat ein schlechteres Verschleißverhalten (Tabelle 4 und Abb. 6) und muß deshalb in seiner Schmiereigenschaft als schlechter bezeichnet werden.

Sehen wir uns jetzt die Tabelle 3 an, so ist die höhere Bruchlast und damit die bessere Schmiereigenschaft der Probe 1 eindeutig dem höheren Aromatengehalt und insbesondere dem höheren Anteil an monocyclischen Aromaten mit langen Alkylketten zuzuschreiben.

Der Anteil der aromatisch gebundenen C-Atome der beiden Dieselmotoren in Mol% nach der n-d-M-Methode ist etwa gleich groß, ihr Aromatengehalt nach der Säulen- und Dünnschichtchromatographie, wo die Alkylketten als Aromaten mitbestimmt werden, ist aber sehr unterschiedlich.

Bei dem höheren Aromatengehalt der Probe 1 muß es sich deshalb um monocyclische Aromaten mit langen Alkylketten, bei dem geringeren Aromatengehalt der Probe 2 um mono- und bicyclische Aromaten mit kurzen Alkylketten handeln.

Damit werden die Untersuchungsergebnisse an den Modellkohlenwasserstoffen, bei denen die monocyclischen Aromaten mit langen Alkylketten die höchste Bruchlast aufwiesen, auch bei den Dieselmotorkraftstoffen bestätigt.

Zusammenfassung

Die Verfasser untersuchten die Abhängigkeit der Schmiereigenschaften (reibung- und verschleißmindernde Eigenschaften) der Kohlenwasserstoffe im Kraftstoffbereich mit den Kurzzeitprüfgeräten Almen-Wieland-Prüfmaschine und Vier-Kugel-Apparat in Abhängigkeit von ihrer Struktur. Zusammenhänge zwischen Schmiereigenschaften und Struktur der Kohlenwasserstoffe werden angegeben.

| | | |
|-----------------------------|---|--|
| Prof. Dr. Heinrich REITH | } | 8020 Dresden, Zellescher Weg 41d, DDR |
| Dipl.-Chem. Violeta SCHMIDT | | |
| Dipl.-Chem. Peter HÜBNER | | |