

Alterung von Schmierölen.  
(Verhalten gegen Sauerstoff).

Die Oxydationsbeständigkeit eines Öles ist eine so wichtige Eigenschaft, da von ihr die Güte und Brauchbarkeit des Öles abhängig ist, daß auf ihre Untersuchung besonderer Wert gelegt werden muß. Man bestimmt die Oxydationsbeständigkeit eines Öles, indem man es künstlich zu altern versucht, d.h. man behandelt das Öl (entsprechend seinem späteren Verwendungszweck) unter mehr oder weniger extremen Bedingungen mit Luft oder reinem Sauerstoff.

Das Öl zeigt dabei gewisse Veränderungen, z.B. Neigung zur Asphaltbildung o.ä., die man der Untersuchung als Maßstab für die Alterung zugrunde legen kann. Oder man untersucht die Veränderungen sekundärer Natur, die das Öl bei der Behandlung mit Luft oder Sauerstoff zeigt, indem man den Einfluß dieser Behandlung auf eine Reihe charakteristischer Faktoren verfolgt wie z.B. Veränderung der Viskosität, der Neutralisations- und Verseifungszahl, des Aschegehaltes, des Conradsontestes, der Jodzahl, des Gehaltes an festen Fremdstoffen wie Benzin- oder Benzol-Unlöslichem, Hartasphalt, wie Harzasphalt, u.a.m.

Da die künstliche Alterung jedoch eine mehr oder weniger willkürlich festgelegte Methode ist, die von einer Anzahl von Faktoren leicht beeinflusst werden kann, so ist die genaue Beschreibung und die Einhaltung der Versuchsbedingungen insofern sehr wichtig, als das Verfahren der Alterung keine absoluten Werte, sondern nur Vergleichswerte liefert und man daher nur unter sorgfältiger Beobachtung der einmal festgelegten Bedingungen vergleichbare Resultate erhält. Im folgenden werden zwei Methoden zur Untersuchung der Alterung von Schmierölen beschrieben.

A. Indiana - Oxydationstest.  
 =====

1. Literatur. T.H. Rogers und B.H. Shoemaker, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 6,419-20 (1934); C.1935, II, 3735.

2. Allgemeines.

Oxydiert man ein Öl bei relativ hohen Temperaturen, so bilden sich anfangs keine unlöslichen Oxydationsprodukte: erst nach einiger Zeit setzt die Asphaltbildung, dann aber mit steigender Geschwindigkeit, ein. Dieser Zustand wird als Schlamm-bildung („sludging“) bezeichnet. Der Indianatest gibt nun an

a) die Schlammbildungszeit („sludgingtime“) d.h. die Zeit (in Std.) bis zur beginnenden raschen Asphaltbildung, wofür ein Asphaltgehalt von 10 mg/10 g Öl zugrunde gelegt wird, und

b) die Schlammbildungsgeschwindigkeit („rate of sludging“), d.h. die Zeit (in Std.), nach der sich eine größere Asphaltmenge gebildet hat. Dafür wird ein Asphaltgehalt von 100 mg/10 g Öl zugrunde gelegt.

Die Öle verhalten sich entsprechend ihrer Herkunft hinsichtlich ihrer Oxydationsbeständigkeit ganz verschieden - von 10 oder 15 bis zu mehreren hundert Stunden Schlamm-bildungszeit. Bei gewissen Ölsorten, die geringe oder gar keine Asphaltbildungsneigung zeigen, ist es aber oft angebrachter, wenn man die Zunahme der Viskosität bestimmt, da diese durch den Test beeinflusst wird. Denn im allgemeinen ist bei Ölen mit einer Schlammbildungszeit von über 100 Stunden die Erhöhung der Viskositätszunahme charakteristischer als die Schlamm-bildungszeit bzw. -geschwindigkeit nach dem Indianatest.

Im übrigen wird bei der Ausführung des Indianatestes das zu untersuchende Öl in einem besonders konstruierten Ölbad auf 172° erhitzt und mit einem Luftstrom von konstanter Geschwindigkeit behandelt. Von Zeit zu Zeit werden dem Öl kleine Proben entnommen, die mit Normalbenzin versetzt und dann auf einem Goochtiegel über Asbest abfiltriert werden. Der auf dem Filter verbleibende Rückstand stellt nach dem Trocknen und Wiegen den Schlammgehalt des Öles dar. Man trägt die Resultate kurvenmäßig auf und erfährt so die für den Test maßgebende Zeitdauer, in der sich 10 bzw. 100 mg Asphalt/10 g Öl gebildet haben.

### 3. Apparatur.

Man verwendet einen elektrisch geheizten Ölbadthermostaten mit einer Eintauchtiefe von 30 cm für die Proberohre. Als Heizbadflüssigkeit dient ein oxydationsbeständiges Zylinderöl. Die Heizung muß so einreguliert werden können, daß die Versuchstemperatur von 172°C innerhalb  $\pm 0,5^\circ$  eingehalten werden kann. Fig. 1 zeigt die Anordnung von 8 Proberohren in dem Ölbad, Fig. 2 ein einzelnes Proberohr mit den genauen Abmessungen. Die Proberohre sind symmetrisch zum Rührer und zur Heizung anzuordnen. Der Luftdurchgang durch die einzelnen Rohre wird durch acht, in l/h geeichte Strömungsmesser geregelt. Zur Konstanthaltung des Druckes schaltet man zweckmäßig einen Druckregler davor, der aus einer etwa 1 m hohen wassersäule mit Tauchrohr besteht.

### 4. Ausführung.

Nach dem Aufheizen des Ölbadest bestimmt man zunächst die Temperatur im Heizbad, die man später einhalten muß, um das zu untersuchende Öl in den Testrohren auf einer konstanten Temperatur von 172°C  $\pm 0,5^\circ$  zu halten. Diesem Zweck dient ein besonderes Testrohr, das zwar den vorgeschriebenen Abmessungen genau entspricht, aber mit einem Korkstopfen verschlossen ist, der die Einführung des Einleitungsrohres für die Luft und eines Thermometers gestattet. Man füllt dieses Rohr mit etwa 300 cm<sup>3</sup> Öl genau bis zur Marke und setzt es in das Bad ein. Nach einer halben Stunde beginnt man mit dem Einleiten von Luft einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/h ( $\pm 1$  l/h).

Darauf stellt man die genaue Versuchstemperatur von 172°C in dem Testrohr ein und vergleicht sie mit der Temperatur des Heizbades. Die so ermittelte Badtemperatur ist nun maßgebend während des ganzen Versuchs und kann solange als richtig angenommen werden, als sich die Rührgeschwindigkeit im Bad nicht merklich ändert und die Zähigkeit des Öles im Ölbad nicht zu hoch gestiegen ist.

Nach dem Einstellen der Versuchstemperatur werden nunmehr die Testrohre genau bis zur Marke (23 cm) mit etwa 300 cm<sup>3</sup> Öl gefüllt und in das Ölbad eingesetzt. Der Spiegel des Ölbadest soll 5 cm über dem des Testöles liegen. Nach dem Temperatúrausgleich, der nach etwa 30 Minuten eingetreten ist, beginnt man mit dem Einleiten der Luft mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 10 l/h ( $\pm 1$  l/h). Dieser Zeitpunkt wird als Versuchsbeginn festgelegt.

Zur Schlamm-Bildung wird aus dem seitlich angebrachten Proberohr eine Probe von etwa  $25 \text{ cm}^3$  Testöl entnommen. 10 g (auf 0,1 g genau) dieser Probe werden unmittelbar in einem  $300 \text{ cm}^3$  fassenden Erlenmeyerkolben eingewogen und mit  $100 \text{ cm}^3$  A.S.T.M. - Fällungsbenzin („Naphta“) versetzt. Dieses entspricht dem „Normalbenzin“ von C.A.F. Kahlbaum (s. Abschnitt 7). Dann verschließt man den Kolben und läßt die Lösung drei bis dreieinhalb Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Inzwischen hat man sich einen Goochtiegel von etwa 35 mm Durchmesser auf folgende Weise hergerichtet: 0,5 - 0,65 g mittlere Asbestfasern werden in dem Tiegel zu einer dichten Schicht zusammengepreßt, worauf der Goochtiegel zwei Stunden bei  $150^\circ$  getrocknet und nach dem Erkalten im Exsikator gewogen wird. Die mit Benzin verdünnte Ölprobe wird jetzt durch den Tiegel filtriert, mit Fällungsnaphtha ausgewaschen,  $\frac{1}{2}$  Stunde bei  $150^\circ$  getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikator gewogen. Der so ermittelte Schlammgehalt wird in  $\text{mg}/10\text{-g Öl}$  angegeben und mit der entsprechenden Versuchszeit in ein Diagramm eingetragen.

Solche Proben für die Schlamm-Bestimmung werden alle 24 Stunden, bevor die eigentliche Schlamm-Bildung beginnt, genommen und untersucht. Es müssen im ganzen aber wenigstens drei Proben mit einem Gehalt zwischen 5 und 125 mg Schlamm dabei sein, von denen eine zwischen 5 und 20 mg und die andere zwischen 50 und 125 mg liegen soll. Diese Werte (in  $\text{mg}/10\text{g Öl}$ ) trägt man gegen die Zeit (in Std.) auf Logarithmenpapier auf und liest die Zeit für die Bildung von 10- bzw. 100-mg-Schlamm ab, d.h. die Schlamm-Bildungszeit bzw. die Schlamm-Bildungs-geschwindigkeit (s. Abschnitt 2).

Zeigt der Barometerstand bei einer Testprobe gegenüber dem Normalbarometerstand von 760 mm eine größere Abweichung als 5 %, so ist die betreffende Zeit für die Testprobe durch Multiplikation mit dem Faktor  $\frac{\text{beob. Barometerstand}}{760}$  zu korrigieren.

Um die Zunahme der Viskosität zu ermitteln, entnimmt man dem Testrohr alle 50 Stunden eine Probe von etwa  $75 \text{ cm}^3$  und verwendet sie zur Bestimmung der Saybolt-Viskosität. Das Öl wird dann aber sofort wieder in das Testrohr zurückgegeben.

### 5. Besondere Hinweise.

Einige im Folgenden aufgezählte Faktoren beeinflussen den Test besonders stark, so daß ihnen erhöhte Aufmerksamkeit zu schenken ist.

a) Temperatur. Der verhältnismäßig steil ansteigende Temperaturkoeffizient der Reaktion macht eine genaue Einhaltung der Temperatur unbedingt erforderlich. Ferner ist die Verwendung eines geeichten Thermometers und die Anbringung einer geeigneten Korrektur für den herausragenden Faden wichtig. Außer durch mangelhafte Badüberwachung können Unregelmäßigkeiten noch dadurch entstehen, daß das Badöl zu viskos wird und infolgedessen ein größerer Unterschied zwischen Badöl- und Testöl-Temperatur auftritt.

b) Luftgeschwindigkeit. Der Indianatest arbeitet mit einem Überschuß an Sauerstoff. Eine genaue Messung der Luftgeschwindigkeit ist daher nicht so notwendig. Jedoch beeinflusst eine starke Abweichung von der Standardluftgeschwindigkeit die Schlambildungszeit beträchtlich, besonders wenn die Strömungsgeschwindigkeit zu klein wird.

c) Barometerstand. Die folgende Tabelle zeigt, daß sich die Schlambildungszeit umgekehrt dem Sauerstoffpartialdruck ändert:

Druck mm	Sauerstoffzufuhr l/h	gebild. Asphaltmenge in Stunden	
		für 10 mg	für 100 mg
750	Luft	64,5	95,5
750	80 % Luft+20% N <sub>2</sub>	81	115
840	Luft	58	88

Diese Beziehung gilt jedoch nur innerhalb enger Grenzen, da man bei Anwendung von reinem Sauerstoff Ergebnisse erhält, die bei den verschiedensten Ölen in keinerlei fester Beziehung zu den mit Luft erhaltenen Ergebnissen stehen.

#### d) Absitzenlassen des Schlammes im Testrohr.

Man muß darauf achten, daß man bei der Entnahme der Ölprobe auch tatsächlich eine gleichmäßige Durchschnittsprobe erhält, was man durch Rühren mit der durchgel-eiteten Luft erreicht. Aus diesem Grunde ist es wichtig, daß das Lufteinleitungsrohr (wie vorgeschrieben) bis zum Boden des Testrohres reicht.

e) Fällungsbenzin („Naphta“).

Trotz der Unvollständigkeit der Daten für Fällungsbenzin können Abweichungen innerhalb der A.S.T.M.-Vorschriften für Fällungsbenzin merkliche Fehler bei den Asphaltbestimmungen hervorrufen. Man erhält z.B. mit zwei Sorten von Fällungsbenzin, von denen jede zwar das geforderte spez. Gewicht und die Siedegrenzen, jedoch Anilinpunkte von  $59,0^{\circ}$  und  $57,6^{\circ}$  (A.S.T.M. - Forderung  $58-60^{\circ}$ ) hat, Unterschiede an ein und demselben Öl, die bei der Asphaltbestimmung um ein Vielfaches abweichen. Das bedeutet z.B. einen Unterschied von 5 Std. (= 7%) in der scheinbaren Schlambildungszeit. Aus diesem Grunde ist eine Standardisierung des Fällungsbenzins erforderlich (vergl. Abschnitt 7).

f) Standzeit. Änderungen in der Standzeit der Lösung vor dem Filtrieren kann bemerkenswerte Unterschiede bei stabilen Ölen, besonders bei solchen mit niedrigem Asphaltgehalt, hervorrufen. Die Schlambildungszeit kann beispielsweise um nicht weniger als 5 Stunden herabgesetzt werden, wenn man die Standzeit von 3 auf 18 Stunden erhöht.

g) Asbestfilter im Goochtiegel. Änderungen in der Schichtdicke und Oberfläche des Asbestfilters können ebenfalls den Asphaltgehalt beeinflussen. Das ist offenbar auf Adsorption sowie auf unvollständige Abtrennung der fein verteilten Feststoffe zurückzuführen. Deshalb ist stets die gleiche Menge Asbest zu verwenden, wie andererseits darauf zu achten ist, daß bei der Herstellung des Filters (Zusammenpressen der Asbestfasern) stets in gleicher Weise verfahren wird.

6. Fehlergrenze.

Unter genauer Beobachtung der oben angegebenen Vorschriften dürfen die Werte bei verschiedenen Beobachtern im allgemeinen bei demselben Öl um höchstens 10 % voneinander abweichen. Parallelbestimmungen desselben Beobachters sollen eine weitaus kleinere Fehlergrenze haben. Nachfolgende Tabelle zeigt eine Reihe von Beobachtungen an zwei verschiedenen Ölen mit verschiedenen Apparaten und verschiedenen Beobachtern.

- 7 -

## Ölprobe I

Apparat Nr.	gebild. Asphaltmenge in Stunden					
	10 mg			100 mg		
1	62,5	63		93	93	
2	64,5	65	62,5	99	99	96
3	66	66				
4	65			95		
5	65,5	65				
Mittel =	64,5			96		

## Ölprobe II

1	56	--
2	56	--
3	54	--
5	60	--
Mittel =	56,5	--

7. Anmerkung.

Synthetische Öle haben im allgemeinen so niedrige Werte für die Schlamm-bildung, daß es zweckmäßig<sup>er</sup> ist, nicht den Indianatest anzuwenden, sondern (wie oben bereits erwähnt) die Veränderung einiger charakteristischer Konstanten an dem gealterten (mit Luft behandelten) Öl zu untersuchen, wie Veränderung der Dichte, der Viskosität, Verseifungszahl u.s.w.

An Stelle des Fällungsbenzins nach A.S.T.M.-Vorschriften („Precipitation Naphta“, Am. Soc. Testing Materials, Section 6(a), Method D 91-33, A.S.T.M.-Standards, Part II, 1933) kann man mit gleichem Erfolg auch das Normalbenzin von C.A.F. Kahlbaum verwenden, das nicht nur den Vorschriften des A.S.T.M. entspricht, sondern dessen Siedegrenzen noch etwas enger gezogen sind. Es steht ferner unter der Kontrolle des staatlichen Materialprüfungsamtes in Berlin und wird in Deutschland als Fällungsbenzin für Schlamm und Asphalt verwendet (vergl. D. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Aufl. 1933 S. 225, 226).

400

	Fällungsnaphtha A.S.T.M.	Normalbenzin C.A.F. Kahlbaum
D <sub>15,6°</sub>	0,692 - 0,702	
D <sub>20°</sub>	0,695 - 0,705	0,7000
Anilinpunkt:	58 - 60°C	59,5°C
Siedebeginn	nicht unter 50°C	65°C
50 % - Punkt	70 - 80°C	71°C
Siedeschluß	nicht über 130°C	104°C

gez.: Bay

redigiert: gez. Dr. Tramm      gez. Dr. Henke-Stark

---

1601

# Ölbad für Indiana-Test

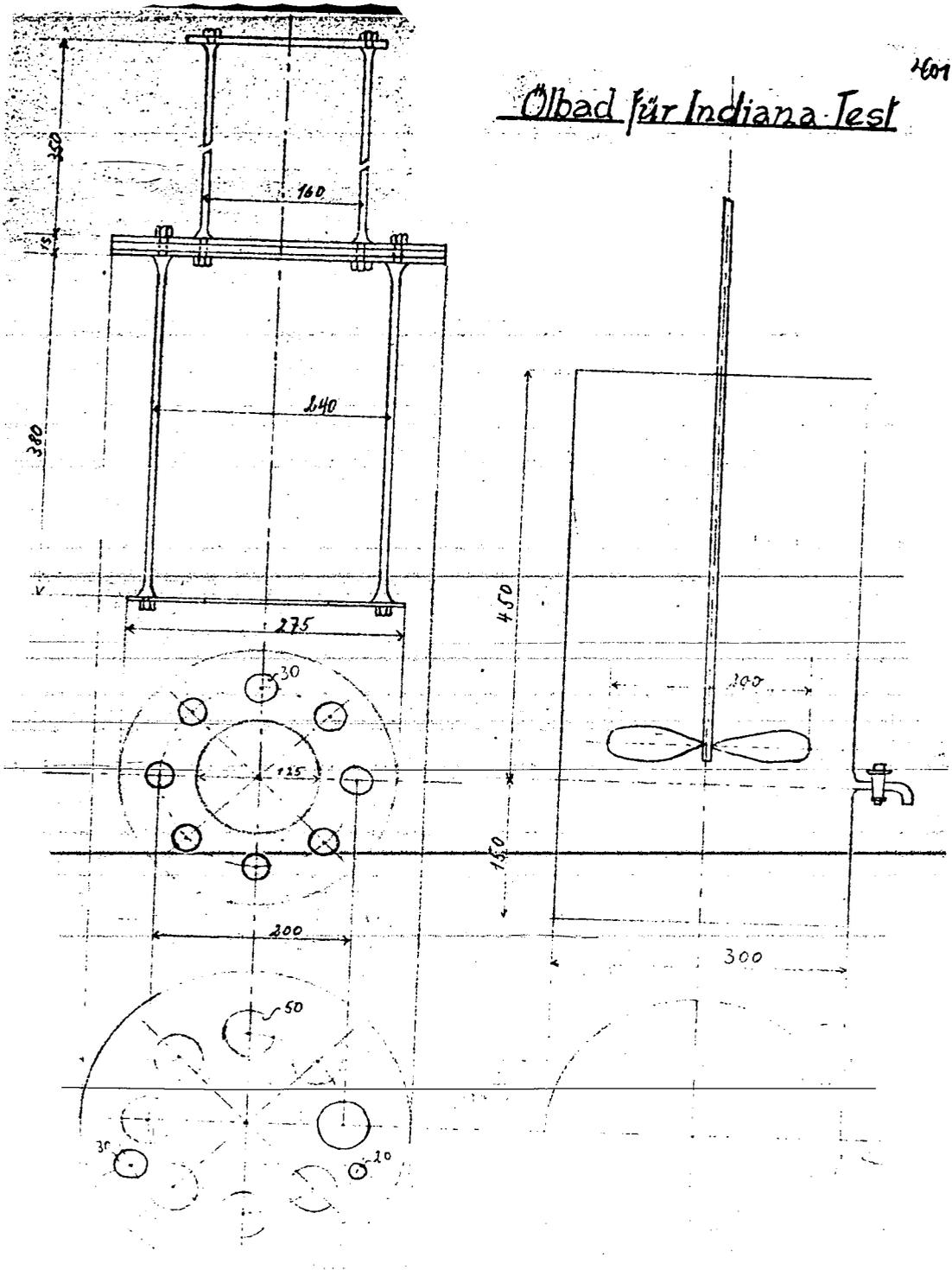
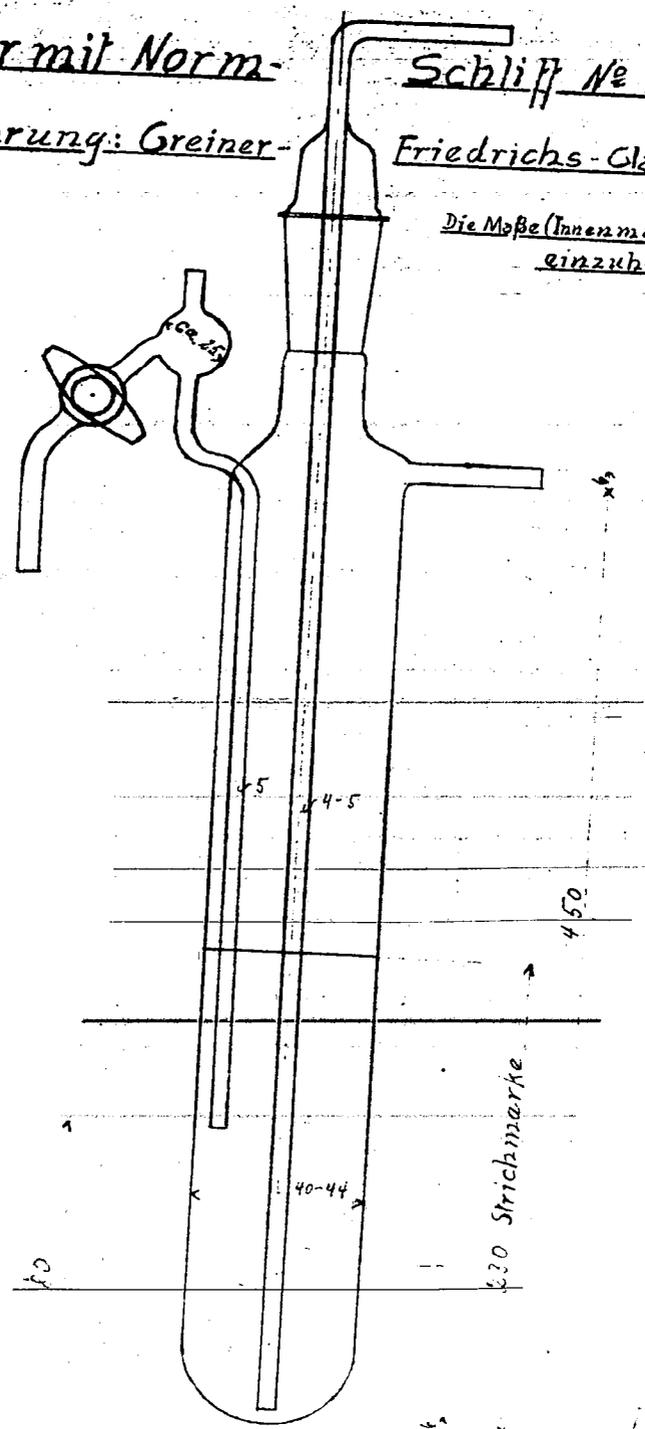


Fig. 1

Rohr mit Norm-  
Ausführung: Greiner-

Schliff № 15.  
Friedrichs-Glas.

Die Maße (Innenmaße) sind genau  
einzubehalten.



40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100

## B. Ruhrchemie - Methode.

### 1. Allgemeines.

Das Wesen der Methode besteht darin, daß man das in einem isolierten Gefäß auf  $140^{\circ}$  erhitzte Öl mit Sauerstoff behandelt und nun in bestimmten Zeitabständen den Temperaturanstieg mißt, den das Öl infolge seiner chemischen Veränderung durch den Sauerstoff zeigt. Man erhält dann eine Temperatur-Zeit-Kurve (Vergl. Anl. 3), die mit anderen Faktoren zur Beurteilung der Eigenschaften eines Öles herangezogen werden kann. Steil ansteigende Kurven sind charakteristisch für wenig stabile Öle, während die Kurve andererseits um so flacher verläuft, je stabiler das Öl ist.

### 2. Apparatur.

(Anlage 1). Die Apparatur besteht im wesentlichen aus der Thermoflasche (1) von  $400 \text{ cm}^3$  Inhalt, in der sich ein Schottisches Gasverteilungsrohr 33 c G 1 (2), ein Stockthermometer (3), dessen herausragender Teil vom  $100 - 200^{\circ}$  in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  eingeteilt ist, sowie ein Heizkörper (4) befinden, ferner aus den elektrischen Widerständen (5) für die Heizung des Öles und aus einem vorgeschalteten Strömungsmesser (6).

Der Heizkörper (Anl. 2) besteht aus zwei Aluminiumdrähte (a u. b) für die Stromzuführung, die so gebogen sind, daß sie an den Enden einen kurzen Glasstab (c) fest umschließen, auf dem ein dünner Widerstandsdraht (d) aufgewickelt ist. Ein beiderseitig offenes Glasrohr (e) ist so über den Heizdraht geschoben, daß es möglich eng anliegt. Dadurch ist der Heizdraht zwar nicht vollkommen abgeschlossen, doch verhindert das Glasrohr weitgehend die direkte Berührung des Öles mit dem heißen Draht.

Gasverteilungsrohr (2), Gasableitungsrohr (7), Thermometer (3) und Heizkörper (4) werden im Halse der Thermoflasche durch einen durchbohrten Korkstopfen gehalten.

### 3. Ausführung.

Das zu untersuchende Öl wird in einem Becherglas zunächst auf etwa  $50^{\circ}$  angewärmt, worauf die Thermoflasche mit dem Öl ausgespült wird, um sie langsam anzuwärmen. Man wiederholt dies noch einmal mit  $100^{\circ}$  heißem Öl und erhitzt dieses anschließend auf  $150^{\circ}$  und füllt davon  $150 \text{ g}$  in die Flasche.

Würde man die Flasche nicht in dieser Weise langsam anwärmen, so würde sie beim direkten Einfüllen des 150° heißen Öles nicht nur leicht springen, sondern das Öl würde sich auch weit abkühlen. So kühlt es sich nur auf etwas unter 140° ab. Man schließt nun die Flasche und leitet reinen Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15/ l/h durch das Öl, wobei man Schaltschema 1 (Anl. 2) wählt. Ist die Temperatur von 140° erreicht, schaltet man auf die zweite Schaltung (Anl. 2) um und reguliert nun die Heizung mit Hilfe des Regulierwiderstandes (f) so ein, daß sie den Wärmeverlust des Öles durch Abstrahlung und Gasdurchgang ausgleicht, daß also die Temperatur 10 - 20 Minuten lang konstant auf 140° bleibt.

Jetzt leitet man durch Umstellen des Dreiweghahnes (g) (Anl. 1) Sauerstoff mit derselben Strömungsgeschwindigkeit in die Flasche ein und setzt gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang, nach der man regelmäßig alle zehn Minuten (gegebenenfalls auch alle 5 Minuten) die Temperatur abliest und notiert. Man beobachtet sofort nach Beginn des Einleitens von Sauerstoff ein Ansteigen des Thermometers und führt nun die Ablesungen so lange durch, bis die Temperaturdifferenz zwischen zwei Ablesungen auf 7 - 10° oder die Temperatur selbst bis auf 160° gestiegen ist.

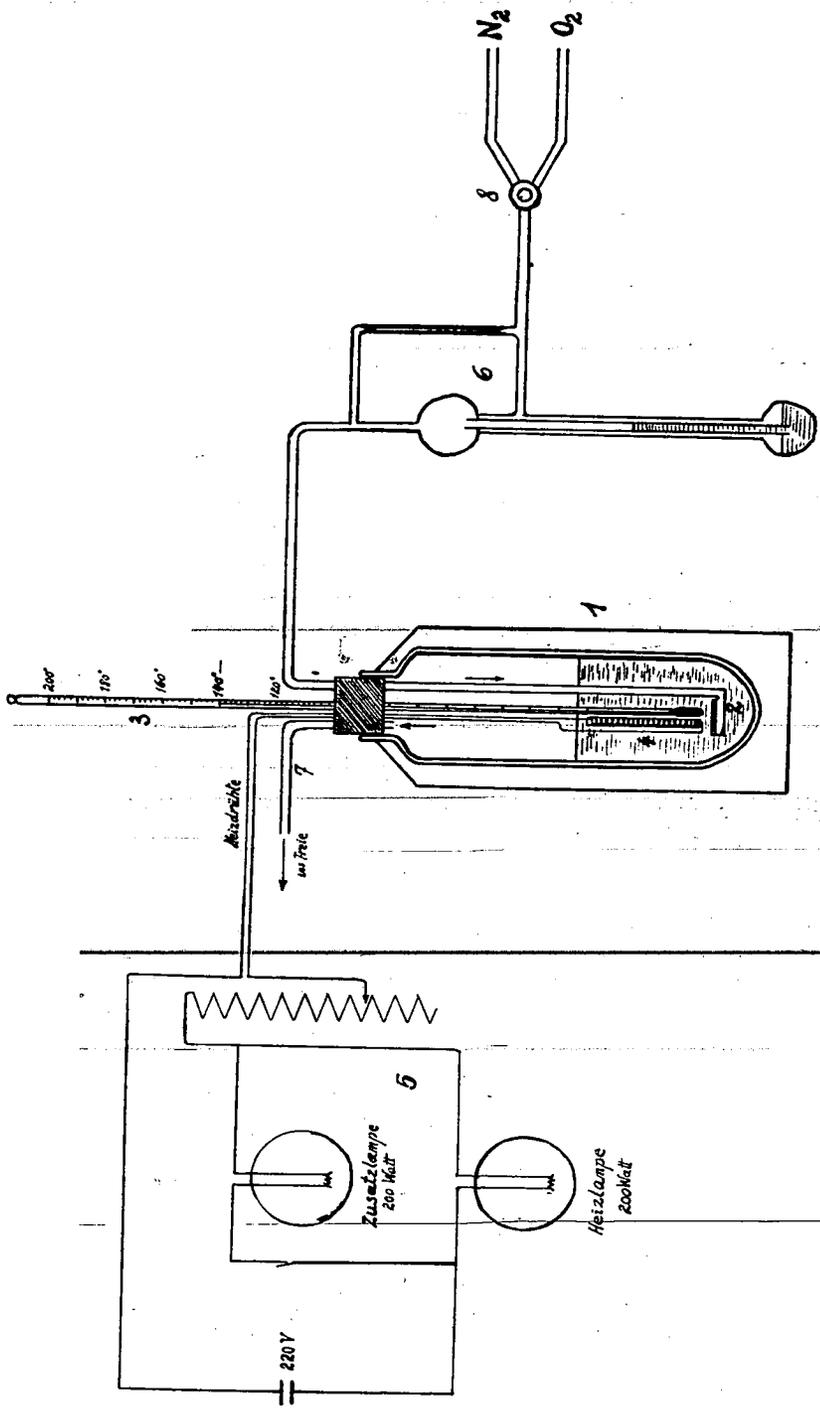
Dann sperrt man durch Umschalten des Dreiweghahnes (g) die Sauerstoffzufuhr ab und leitet noch 10 - 20 Minuten lang Stickstoff durch, während man weiterhin die Temperaturen abliest und einträgt, bis Temperaturkonstanz eingetreten ist. Damit ist der Versuch beendet.

- 3 -

## 4. Beispiel. (Anlage 3, Kurve 2 und 3).

Zeit in Min.	Temperaturen in °C.			
	Öl A. (Kurve 2)	Öl B. (Kurve 3)		
0	139,8	139,5	Einregulierung der Temperatur vor dem Versuch.	N <sub>2</sub> einge- leitet
5	139,9	139,9		
10	140,1	140,2		
12	140,0	140,0		
15	140,1	140,1		
18	140,0	140,0		
20	140,0	140,0		
25	140,0	140,0		
30	140,0	140,0		
35	140,0	140,0		
0 (5)	140,0 140,1	140,0 140,1	Versuchsbeginn	N <sub>2</sub> zu O <sub>2</sub> eingeleitet
10 (15)	140,2 140,3	140,1 140,2		
20	140,4	140,3		
30	140,6	140,4		
40	140,8	140,6		
50	141,6	140,8		
60	145,6	141,0		
70 (75)	160,0 162,0	141,4		O <sub>2</sub> für Öl A abgestellt
80 (85)	162,0	141,8		
90		142,2		
100	162,0	142,8	Ende für Öl A	
110		144,2		
120		148,8		
130 (135)		162,0 164,0		
140		164,0		
150		164,0		
				O <sub>2</sub> für Öl B abgestellt

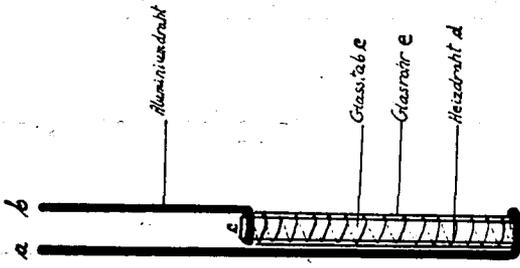
Kaufmann  
H. & C.



Apparatur.

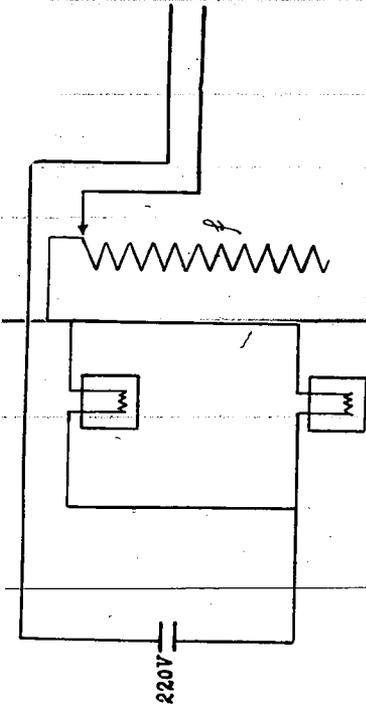
3. RCH-Methode  
Anlage 1

### 3. RCH-Methode Anlage 2

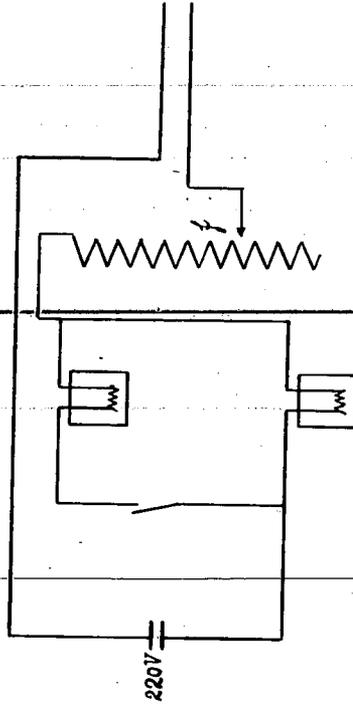


Heizkörper

Hand: feur  
2. 19



1. Anheizen des Öles und Einregulierung der Temp. vor d. Versuch.



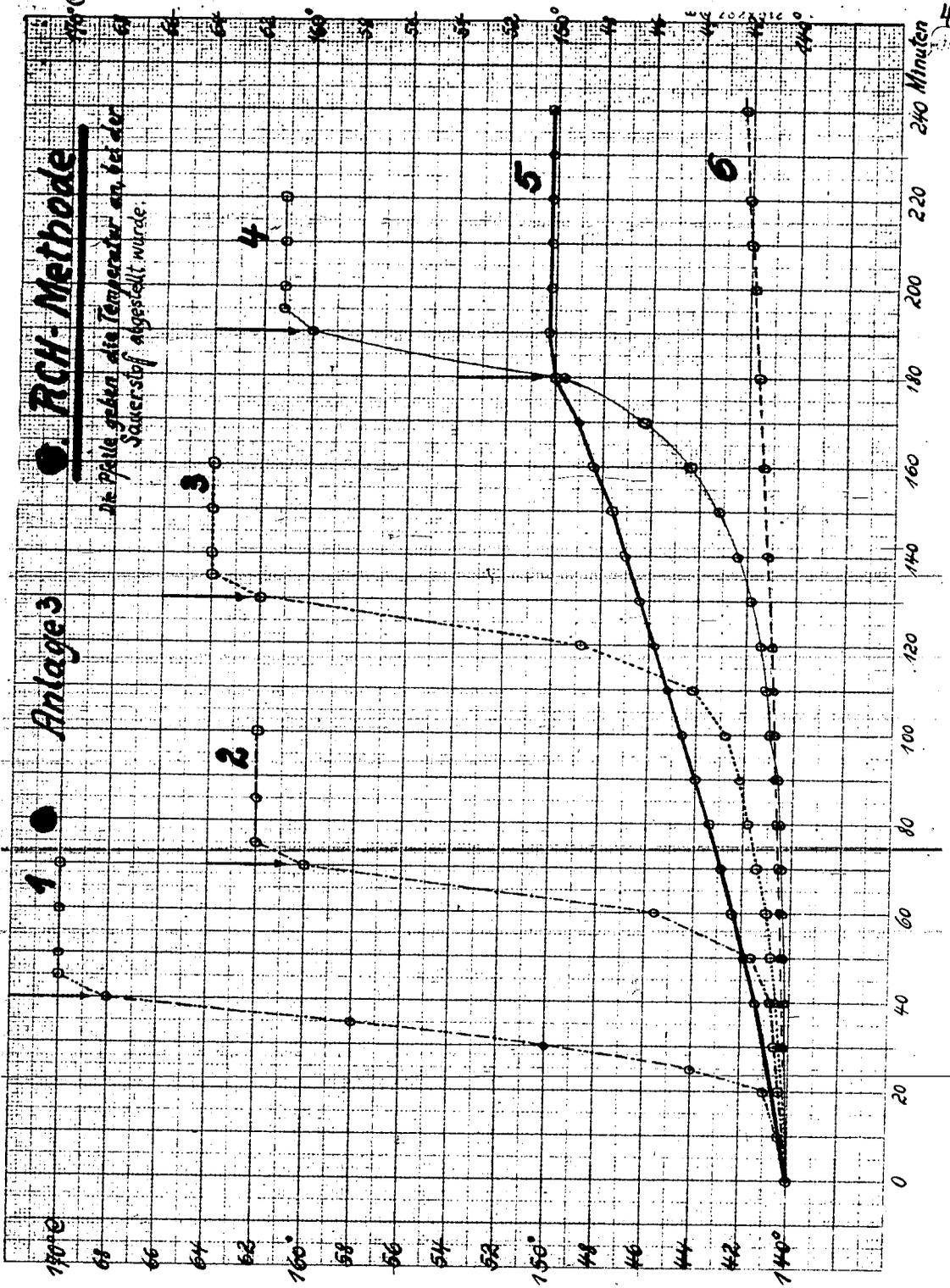
2. Schaltung während des Versuches.

### Schaltschema zur Heizung

# RGH-Methode

Die Pflanze geben die Temperatur an, bei der Sauerstoff abgestellt wurde.

## Anlage 3



400  
ausg.