

000097

Geheim

G 31

Deutsche Luftfahrtforschung

Forschungsbericht Nr. 912

*Die Bestimmung der thermischen Beständigkeit von verschiedenen
Flugmotorenölen
M. Richter*

Verfaßt bei

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V.

Institut für Betriebstofforschung

Berlin-Adlershof

**Zentrale für wissenschaftliches Berichtswesen bei
der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E. V.,
Berlin-Adlershof. Fernruf: 63 82 11**

000098

Dieser Bericht ist geheim zu behandeln.
Wer diese Geheimhaltungspflicht verletzt,
setzt sich der Gefahr strafrechtlicher Ver-
folgung und schwerer Bestrafung aus.
Panzerverschluß erforderlich!

**Die Bestimmung der thermischen Beständigkeit von
 =====
 verschiedenen Flugmotorenölen.
 =====**

Übersicht: Die gesteigerten Anforderungen an die Temperaturbeständigkeit der Schmierstoffe haben Veranlassung gegeben, von einigen mineralölbasischen und synthetischen Flugmotorenölen die thermische Beständigkeit unter Ausschluß von Sauerstoff (in Stickstoffatmosphäre) zu bestimmen. Die durch die rein thermische Einwirkung auftretenden Veränderungen der behandelten Schmierstoffe werden untersucht und besprochen.

- Gliederung:
- I. Literaturbesprechung
 - A. Bedeutung der thermischen Beständigkeit
 - B. Mögliche Vorgänge
 - C. Bisherige Versuche
 1. Thermische Beständigkeit
 - a) von reinen Kohlenwasserstoffen
 - b) von chemischen
 2. Thermisch-oxydative Beständigkeit
 3. Bisherige Prüfverfahren
 - II. Eigene Versuche
 - A. Beschreibung der Apparatur
 - B. Versuchsdurchführung
 - C. Versuchsergebnisse
 - III. Besprechung der Versuchsergebnisse
 - IV. Zusammenfassung
 - V. Ausblick

Der Bericht umfaßt:

37 Seiten mit
 8 Abbildungen und
 3 Zahlentafeln.

Institut für Betriebstofforschung
 der
 Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E.V.

Der Bearbeiter:

M. Richter

M. Richter

I. Literaturbesprechung.

Die Bestrebungen, bei geringem Gewicht mehr Leistung zu erzielen, haben bei den Flugmotoren zu einer ständigen Erhöhung der Betriebstemperaturen geführt und somit auch eine entsprechende Temperaturbeständigkeit der Schmierstoffe erforderlich gemacht. Wie hoch ein Flugmotorenöl bei der Kolbensmierung thermisch beansprucht wird, kann noch nicht eindeutig festgelegt werden. Die Zylinderwandtemperaturen liegen bei luftgekühlten Motoren zwischen 220 bis 270°C und bei flüssigkeitsgekühlten Motoren zwischen 130 bis 220°C, teilweise bei glykolgekühlten sogar bis zu 300°C, je nach Konstruktion und Belastung.

A. Bedeutung der thermischen Beständigkeit.

Welche Bedeutung die thermische Beständigkeit von Flugmotorenölen allmählich erlangt hat, kann am besten aus den neueren Arbeiten, ganz gleich, ob dieselben Entwicklungsfragen von Schmierstoffen oder von Motoren behandeln, entnommen werden. So kommt Pye ¹⁾ auf Grund der letzten Arbeiten von Bowden ²⁾ zu der Feststellung, daß es notwendig ist, Untersuchungen durchzuführen, die Aufschluß über die Widerstandsfähigkeit von Schmierölen bei höheren Temperaturen geben. Ebenso hat Rosen ³⁾ der eingehende Studien über den Einfluß der Betriebstemperaturen auf den Schmiervorgang und das Kolbenringverkleben bei naphthenischen und paraffinischen Schmierölen durchgeführt hat, nachgewiesen, daß die Stabilität des Schmieröles an den Ringpartien entscheidend durch die Temperatur beeinflusst wird. - Auf die Notwendigkeit von thermisch beständigen Flugmotorenölen wird auch von Bass ⁴⁾ hingewiesen, da insbesondere beim Höhenflug gesteigerte Anforderungen an den Schmierstoff hinsichtlich Temperaturbeständigkeit gestellt werden. - Da die üblichen chemisch-physikalischen Versuchsdaten allein nicht ausreichen, um Schlüsse auf das thermische Verhalten der verschiedenen Schmierstoffe zu ziehen, ist es notwendig, für die Laboratoriumsprüfung entsprechende Prüfverfahren heranzuziehen, die in engere Anlehnung an die prakti-

schon Bedingungen ausgearbeitet sind. Die Unzulässigkeit einer Bewertung nur nach den bisherigen chemisch-physikalischen Daten betont insbesondere Beall⁵⁾ in seiner Arbeit "Anforderungen an Hochleistungsmotoren". Der Vorfasser bringt darin eine graphische Darstellung, aus der dies zu ersehen ist. Zu einer ähnlichen Beurteilung kommt auch Kyropoulos⁶⁾ F.J.Slee⁷⁾ bringt ebenfalls in einer umfassenden Arbeit mit entsprechenden Beispielen seine Bedenken gegen die allzu häufige Anwendung der gewöhnlichen chemisch-physikalischen Versuchsdaten für die motorische Verwendbarkeit eines Schmierstoffes zum Ausdruck.- Alle diese Angaben zeigen, daß es notwendig ist, Versuche über die thermische Beständigkeit von Schmierölen zur Kennzeichnung ihrer praktischen Eignung mit-heranzuziehen.

B. Mögliche Vorgänge

Unter thermischer Beständigkeit soll die chemische Stabilität der Schmierstoffmoleküle, d.h. ihre Widerstandsfähigkeit gegenüber hohen Temperaturen verstanden werden. Das Öl zersetzt sich bekanntlich in geringem Umfange schon bei gewöhnlicher Destillation, dabei werden die niedrigsiedenden Bestandteile nur wenig, die höhersiedenden jedoch stärker verändert. Durch die Erhitzung werden die Moleküle der verschiedenen Bestandteile des Öles in gesättigte und ungesättigte Spaltstücke zerlegt. Ein Teil der letzteren vereinigt sich wieder zu größeren Molekülen, die ihrerseits auch wieder dem Zerfallsprozeß unterliegen können. Außerdem sind noch zahlreiche andere Zerfalls- und Zwischenreaktionen möglich. Der Verlauf dieses Abbau- und Aufbauprozesses hängt einerseits von der Natur der Kohlenwasserstoffe ab und andererseits von den Bedingungen, unter denen die Spaltung erfolgt. Die Natur der Kohlenwasserstoffe spielt insofern eine Rolle, als die hochmolekularen leichter als die niedrigmolekularen gespalten werden, und bei niedrigen Temperaturen die ungesättigten leichter als die gesättigten. Der Einfluß der Temperatur auf die Beständigkeit von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist von Francis⁸⁾ eingehend studiert worden. Der Ver-

fasser konnte feststellen, daß bei niedrigen Temperaturen, d.h. unter 500°C , die Paraffine stabiler sind als die Olefine, daß aber oberhalb 500°C ein umgekehrtes Verhältnis besteht. - Die Anwesenheit von tertiären Kohlenstoff, (d.s. Kohlenstoffatome, die nur an ein Wasserstoffatom gebunden sind) die nach Versuchen von Tschernoschukow und Kreyn⁹⁾ die Oxydation begünstigt, dürfte auch für das thermische Verhalten der Schmierstoffe von Interesse sein. Oxydation und thermischer Zerfall der Kohlenwasserstoffe hängen von dem chemischen Aufbau ab, wobei anzunehmen ist, daß der thermische Vorgang als "Primärreaktion" in der flüssigen Phase stattfindet - die Oxydation der Spaltstücke dagegen in der Gasphase oder zumindest in der Grenzschicht zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase. Das würde besagen, daß die Oxydation teilweise als "Sekundärreaktion" anzusprechen ist. - Die Zersetzung hochmolekularer Kohlenwasserstoffe beginnt schon etwa bei 200 bis 250°C und zwar im allgemeinen umso leichter, je höher molekular die Kohlenwasserstoffe sind. Die Beständigkeit des Moleküles nimmt mit zunehmender Länge der Kette ab. Die entstandenen Spaltstücke können mit neuen Kohlenwasserstoffmolekülen zusammentreffen und darin ein Wasserstoffatom ersetzen, auf diese Weise kann eine weitlaufende Reaktion beginnen. Daß die Oxydation im stärksten Maße von einer thermischen Zersetzung begleitet ist, fand auch F.O. Rice¹⁰⁾ in seinen Versuchen. Kolomazki und Stepanzoff¹¹⁾, die sich eingehend mit den Analysendaten von gebrauchten Ölen befaßt haben, führen die Anwesenheit von asphaltartigen und harzigen Verbindungen, sowie Kohlestoffteilchen im gebrauchten Öl nicht auf Oxydationsprozesse, sondern in erster Linie auf gewisse Crackprozesse zurück, die in jenen Teilen des Motors auftreten, in denen das Öl hohen Temperaturen ausgesetzt ist. Die Verfasser haben ein entsprechendes Prüfverfahren ausgearbeitet, auf das weiter unten noch eingegangen werden soll. Da die chemische und physikalische Stabilität der Schmierstoffe gleichfalls in stärkstem Maße von der thermischen Einwirkung erfaßt wird, dürften im Rahmen dieser Arbeit auch die Veröffentlichungen von Hugel¹²⁾, Mikeska¹³⁾ u.

Zorn¹⁴⁾ von Bedeutung sein. Die Verfasser geben in zahlreichen Beispielen eine umfassende Übersicht über die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Viskositätsverlauf verschiedener Kohlenwasserstoffe. Von diesen Arbeiten ist der Aufsatz von Zorn besonders erwähnenswert, denn der Verfasser gibt in seiner Zusammenfassung für die praktische Anwendung recht wertvolle Anregungen zur Verbesserung der Schmieröleigenschaften durch Veränderung der chemischen Konstitution. Es sei weiterhin auch die Arbeit von H. Koch u. G. Ibing¹⁵⁾ angeführt, die eingehend die chemische Konstitution, sowie die Eigenschaften von synthetischen Schmierölen aus Kogasin behandelt.

C. 1) Thermische Beständigkeit
a) von reinen Kohlenwasserstoffen

Theoretische Erwägungen und auch Versuche über die Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe bei hohen Temperaturen sind von einer Anzahl von Forschern angestellt worden, insbesondere bei Besprechung von Crackversuchen. Sava¹⁶⁾ kommt in einer zusammenfassenden Arbeit über Crackversuche und Crackvorgänge auch auf die Veränderung der Kohlenwasserstoffgruppen zu sprechen und stellt u. a. fest, daß Paraffinkohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten unbeständiger als jene mit linearen Ketten sind; das Gleiche gilt von den Naphthenen mit Seitenketten, insbesondere wenn letztere nicht gesättigt sind. Am widerstandsfähigsten gegen Wärme sind die aromatischen Kohlenwasserstoffe, besonders jene, welche keine langen Seitenketten haben. Die Olefine sind weniger temperaturbeständig als die Paraffine von ungefähr gleichem Molekulargewicht. Auf die engen Zusammenhänge zwischen den Bedingungen des Crackprozesses und den Arbeitsbedingungen im Zylinder eines Verbrennungsmotors wird von Bestushew¹⁷⁾ besonders hingewiesen. Der Chemismus des Crackvorganges ist auch von Sachanen und Tilitschew¹⁸⁾ auf Grund ihrer Versuchsergebnisse eingehend behandelt worden. Die Forscher haben gefunden, daß sich Paraffine beim Spalten in ungesättigte und Methankohlenwasserstoffe zersetzen. Aus den ungesättigten Verbindungen können unter den

gegebenen Reaktionsbedingungen höher siedende Polymerisationsprodukte entstehen, die sich aus Naphthenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Paraffinen und vielleicht auch aus Aromaten zusammensetzen. Die kondensierten Ringsysteme können sich bei weiterem Cracken zum Teil in Koks umwandeln. Bei normalem schnellem Cracken wird indes die Polymerisation der Olefine in Naphtene nur eine untergeordnete Rolle spielen. Die thermische Zersetzung der aromatischen Kohlenwasserstoffe setzt zunächst durch Abspaltung längerer Seitenketten ein, während die Methylgruppen unter gewöhnlichen Spaltbedingungen kaum angegriffen werden. Die Naphthene zeigen je nach Größe des Ringes wechselndes Verhalten. Das thermische Verhalten der Naphthene ist auch von Ipatiew u. Petrow¹⁹⁾ eingehend studiert worden, die dabei zu ähnlichen Ergebnissen kommen. Schultze²⁰⁾ kommt in einer kurzen Zusammenfassung seiner wissenschaftlichen Versuchsergebnisse über das Wesen der Spaltprozesse zu folgender Beurteilung:

Die Zerfallsneigung nimmt für alle Paraffine mit steigender Temperatur rasch zu. Sie ist bei gleicher Temperatur umso größer, je größer das Paraffinmolekül ist. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist die Zerfallsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur gegenüber den Paraffinen unmeßbar klein. Olefine, Naphthene u. Aromaten mit Seitenketten stehen zwischen den Paraffinen und Aromaten. Je länger bei den Aromaten, sowie bei den Naphthenen die aliphatischen Seitenketten werden, umso mehr ist ihr Verhalten demjenigen der aliphatischen Verbindungen angeglichen.

- C. 1) Thermische Beständigkeit
b) von Gemischen

Die grundlegende Bedeutung der beiden Hauptfaktoren: Temperatur und Zeit bei der Zersetzung von Schmierölen wird von Ubbelohde²¹⁾ und Mitarbeitern in mehreren Arbeiten an Hand von zahlreichen Versuchen besonders hervorgehoben. Um den Einfluß der Temperatur auf den Schmierstoff kennen zu lernen, hat Evers²²⁾ Schalteröle dem elektrischen Lichtbogen ausgesetzt und konnte vermittels einer Vacuumdestillation der Öle

vor und nach der Wärmebehandlung feststellen, daß thermischer Zerfall eintritt und zwar insbesondere bei den Kohlenwasserstoffen von mittlerem Molekular-Gewicht. Ähnliche Versuche sind auch von Maillard²³⁾ mittels eines erhitzten Kohlefadens durchgeführt worden. Von den sonstigen in der Literatur behandelten Arbeiten auf dem Gebiet der Temperaturbeständigkeit von Mineralölen erscheinen die Versuche von Koetschau²⁴⁾, Woog²⁵⁾, Freund und Thamm²⁶⁾ besonders erwähnenswert. Koetschau gibt eine ausführliche Zusammenstellung einer Anzahl von Schmierölen (hauptsächlich Autoöle), die bei verschiedener Zeitdauer und Temperatur auf ihr thermisches Verhalten geprüft worden sind. Auf Grund von zahlreichen Versuchsergebnissen kommt Koetschau zu dem Schluß, daß bei einer achtstündigen Erhitzung auf 380°C Autoöle weit über ihre praktische Verwendung beansprucht werden. Zur Feststellung der Temperaturbeständigkeit eines Autoöles hält Koetschau eine zweistündige Behandlung bei 380°C für ausreichend. Iso-paraffinkohlenwasserstoffe, die als Seitenketten vermutlich in gemischtbasischen Ölen überwiegen, haben eine größere Beständigkeit als Normal-Paraffine. Normalparaffinseitenketten von Naphthenen oder Polynaphthenen in paraffinbasischen Ölen werden dagegen bei thermischer Beanspruchung leicht abgespalten. Nach seinen eigenen Beobachtungen dürfte dagegen die Spaltung von naphthenaromatischen Ölen zu niedrigmolekularen, ringförmigen Gebilden führen. Woog²⁵⁾ benötigt für seine Thermostabilitätsversuche 25 ccm Schmierstoff (hauptsächlich Autoöle), der in einem Zeitraum von 60 Minuten, entsprechend einem bestimmten Zeittemperaturdiagramm erhitzt wird. Die Temperaturablesung erfolgt an einem Thermometer, das in einem dem Kochkolben ausgesetzten Kühler sorgfältig eingehängt worden ist, so daß es die Wände nicht berührt. Die aufsteigenden Dämpfe werden durch den Kühler kondensiert und fallen als Tropfen wieder in den Kochkolben zurück. Durch diesen Kondensationsvorgang wird mit der Zeit ein Punkt erreicht, bei dem die Temperatur zeitweilig stehen bleibt, um dann langsam wieder abzufallen. Dieser Temperaturhöchstpunkt und die Zeit in welcher dieses Maximum erreicht wurde, gelten als besonderes

Kriterium für die Versuche. Woog konnte auf diese Weise feststellen, daß ein Öl mit hohem Molekulargewicht ein Maximum der Siedetemperatur hat, das viel niedriger liegt als bei einem Öl mit niedrigem Molekulargewicht. Freund u. Thanms²⁶⁾ stellen zwei Faktoren beim Erhitzen von Motorschmierölen in den Vordergrund und zwar die oxydierende Einwirkung von Sauerstoff und die rein thermische Wirkung. Die Verfasser haben dementsprechend zwei getrennte Versuchsreihen durchgeführt, einmal die Thermostabilität der Öle unter vollständigem Ausschluß von Sauerstoff und dann die gleichen Versuche im Sauerstoffstrom. Es werden etwa 13 Öle in 100 ccm Proben in einem Zeitraum von 60 Std. mit 8 Unterbrechungen auf 325°C erhitzt. Zur Prüfung auf Thermostabilität wurden die entsprechenden Versuche in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Einige physikalisch-chemische Eigenschaften der frischen und der behandelten Schmieröle werden einander zum Vergleich gegenübergestellt. Insbesondere lag Verfassern daran, durch diese Versuchsanordnung zu erkennen, ob bei der thermischen Behandlung in Stickstoffatmosphäre Schlamm- bzw. Neubildung von asphaltischen Stoffen zu erwarten ist. Die Verfasser kommen auf Grund ihrer Ergebnisse zu dem Schluß, daß eine Neubildung von Asphalt, sowie Schlammstoffen durch die rein thermische Einwirkung nicht stattfindet. Von Kolomazki und Stepanzoff²⁷⁾ ist ein Laboratoriumsverfahren zur Prüfung der Beständigkeit von Flugmotorenölen entwickelt worden, das in erster Linie die im Motor vor sich gehende Spaltung des Schmierstoffes berücksichtigen soll. Der geackerte Rückstand im Kolben wird auf Benzin-Unlösliches, Säure- und Verseifungszahl untersucht und den gleichen Daten des betreffenden Altöles aus einem Prüflauf gegenübergestellt.

C. 2) Thermisch-Oxydative Beständigkeit

Die Anwesenheit von Sauerstoff bei der Erhitzung von Ölen führt infolge der überaus reaktionsfähigen Spaltprodukte zur Bildung von flüchtigen Sauerstoffverbindungen oder Harzen (Polymerisaten); rein äußerlich geht sie Hand in Hand mit einem ständig zunehmenden Dunklerwerden und mit

einer Verdickung des Schmierstoffes. Die Widerstandsfähigkeit der Schmieröle gegenüber der Einwirkung von Luft, bezw. Sauerstoff ist eine recht wichtige Eigenschaft, insbesondere bei höheren Temperaturen.- Derartige Versuche sind bereits in dem Bericht PB 654²⁸⁾ behandelt worden und werden z.Zt. noch fortgesetzt. Die Oxydationsbeständigkeit von reinen Kohlenwasserstoffen ist in letzter Zeit der Anlaß zahlreicher Veröffentlichungen gewesen. Aufschlußreich erscheinen in diesem Zusammenhang die Versuche von Tschernoshukow²⁹⁾, über die er anlässlich des Pariser Welterdölkongresses berichtet hat. Tschernoshukow behandelt in seinen Arbeiten die Frage der Alterungsneigung von reinen chemischen Verbindungen, sowie von komplexen Gemischen. Aus dieser Arbeit ist zu entnehmen, daß die Oxydation der naphthenischen Kohlenwasserstoffe an den Stellen des Kernes erfolgt, die Seitenketten substituiert haben; dagegen werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe nur in ihren Seitenketten angegriffen. Bei Gemischen von Naphthenen mit Aromaten konnte eine gewisse Oxydationsbeständigkeit beobachtet werden. Tschernoshukow folgert daraus, daß die Anwesenheit von Aromaten die Oxydation der Naphthene herabsetzt und Schlamm und Harzbildung vermindert. Die von Tschernoshukow durchgeführten Versuche dürften somit bei weiterer, intensiver Bearbeitung interessante Aufschlüsse über die Schutzwirkung verschiedener Kohlenwasserstoffe auf die anderen Inhaltsstoffe eines Schmierstoffes ergeben. Den Einfluß der Temperatur auf den Oxydationsvorgang und auf die Bildung der verschiedenen Oxydationsprodukte stellt Staeger¹³⁾ in den Vordergrund seiner Betrachtungen. Daß Naphthenkohlenwasserstoffe sehr leicht oxydieren, konnte von Bestushev³⁰⁾ und auch von Tschernoshukow³¹⁾ festgestellt werden und zwar werden bei höheren Temperaturen die gebildeten Polymerisationsprodukte in asphaltartige Substanzen übergehen. Daß dagegen die sich leicht zersetzenden paraffinbasischen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sauerstoff relativ widerstandsfähig sind, konnte Koetschau³²⁾ in eigenen Versuchen bestätigen. - Estradère³³⁾ hat sich mit den Beziehungen zwischen

Aufspaltung und Oxydation einiger niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe befaßt und konnte dabei feststellen, daß bei unverzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen, hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen und Benzol die Oxydation der Spaltung vorausgeht. Bei den verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen verlaufen dagegen Oxydation und Spaltung gleichzeitig. Während die Oxydation bei den gradkettigen Paraffinen, den hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen und dem Benzol praktisch unabhängig ist von der Spaltung, ist sie bei verzweigten Paraffinen sehr eng damit verbunden und scheint es, als ob die Spaltprodukte in diesem Falle leichter oxydierbar wären als das Ausgangsmolekül. Die von Estradère durchgeführten Versuche ergeben nur teilweise eine Bestätigung der eigenen Überlegungen. Damit dürfte aber die prinzipielle Frage, ob die thermische Einwirkung in der Hauptsache als Primär- oder Sekundärreaktion anzusprechen ist, noch keine restlose Klärung gefunden haben. Es ist anzunehmen, daß bei Verwendung von Schmierölen, die bekanntlich ein Gemisch von verschiedenen Kohlenwasserstoffen darstellen, das Untersuchungsergebnis die aufgestellten Überlegungen größtenteils bestätigen wird. Es ist zu hoffen und zu wünschen, daß diese Arbeiten durch eingehende Versuche ergänzt werden. — Alle diese Oxydations- bzw. Alterungsversuche beruhen auf der Verfolgung einer Oxydationsreaktion, die immer unter ganz bestimmten Verhältnissen durchgeführt und nach einer willkürlich gewählten Zeit beendet wird. Der Fortschritt der Oxydation wird durch die Menge eines oder mehrerer der entstandenen flüssigen und festen Oxydationsprodukte bestimmt, kann dagegen über die Thermostabilität eines Öles nur wenig aussagen. Es ist außerordentlich schwierig, in Anwesenheit von Sauerstoff die rein thermischen Veränderungsprodukte der Schmierstoffe kennen zu lernen.

G. 3) Bisherige Prüfverfahren

Der Gedanke, die Thermische Beständigkeit als Prüfverfahren für die praktische Beurteilung der Schmierstoffe heranzuziehen, hat bereits Veranlassung zu verschiedenen Arbeiten auf diesem Gebiete gegeben, von denen nur die bekanntesten hier erwähnt werden sollen. So ist von Koetschau²⁴⁾ zur Prüfung der Beständigkeit von Autoschmierölen ein 2-Stunden-Cracktest bei 380°C vorgeschlagen worden, der aber für die praktische Eignung der Öle keine Auskunft gibt. Freund u. Thamms²⁶⁾, die ähnliche Versuche in Stickstoff- und Sauerstoffatmosphäre durchgeführt haben, kommen zu einer negativen Beurteilung ihres eigenen Prüfverfahrens. Auch die Untersuchungen von Woog²⁵⁾ lassen in ihrer Auswertung keine praktischen Vergleichsmöglichkeiten erkennen. Eine neuere Laboratoriumsmethode zur Beständigkeitsprüfung von Flugmotorenölen wird von Kolomazki und Stepanzoff¹¹⁾ in Vorschlag gebracht. Der zu prüfende Schmierstoff wird im Verlauf von 15 Minuten auf 415°C gebracht und eine Stunde auf dieser Temperatur belassen. Die Verfasser untersuchen den gecrackten Rückstand auf Benzin-Unlösliches und errechnen aus den erhaltenen Prozentgehalten an Benzin-Unlöslichen multipliziert mit 100 eine Beständigkeitsziffer, die mit den anderen Ölen dann verglichen wird. Nach Aussagen der Verfasser soll zwischen den Analysendaten eines gebrauchten Öles und dem entsprechenden thermisch behandelten Frischöl eine gute Übereinstimmung bestehen. Dixmier und Lion³⁴⁾ haben versucht, durch Verschärfung der Temperaturbedingungen der laboratoriumsmäßigen Alterung von Schmierölen einen Zusammenhang zu finden zwischen den Alterungsprodukten (Chloroform-Unlöslichen) des Schmierstoffes im Motor und denjenigen der Laboratoriumsverfahren. Nur durch eine vorausgehende Anoxydierung des betreffenden Schmieröles (120h bei 140°C konnten bei hohen Temperaturen durch das Laboratoriumsverfahren ähnliche sauerstoffhaltige Alterungsprodukte, gleich den motorisch gebildeten Rückständen, erhalten werden. Die Verfasser nehmen an, daß der Temperaturübergang des anoxydierten Öles auf 350 bis 460°C eine entsprechende Verände-

rung des Schmierstoffes bewirkt. Zur Beurteilung wird der Sauerstoffgehalt der erhaltenen Oxydationsprodukte der mit denjenigen der motorisch gebildeten Rückstände verglichen. Es ist anzunehmen, dass bei weiterer Verfolgung dieser Versuche - d.h. der Anwendung von verschärften thermischen Bedingungen bei der laboratoriums-mässigen Alterungsprüfung der Schmierstoffe - die Möglichkeit einer weitgehenden praktischen Annäherung gegeben sein kann, wobei aber bei vergleichenden Versuchen die Betriebsbedingungen der verschiedenen Motore besonders berücksichtigt werden müssen. Die sonstigen Verfahren lassen bei näherer Betrachtung Mängel erkennen, die eine eindeutige Beurteilungsmöglichkeit der Schmierstoffe erschweren. So ist einerseits die Einwaage zu gering, um überhaupt die Veränderung des behandelten Öles genauer verfolgen zu können; andererseits lassen die verschiedenen Verfahren in ihrer Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung jegliche Annäherung an die praktischen Verhältnisse vermissen. Des weiteren darf die Untersuchung der behandelten Schmierstoffe in manchen Fällen als unzulänglich bezeichnet werden; denn wenn schon eine praktische Beurteilung erstrebt wird, dann müssen in erster Linie solche chemischen-physikalischen Eigenschaften im thermisch behandelten Schmieröl untersucht werden, die für die Schmierölqualität maßgeblich sind. Aus den Arbeiten ist zu entnehmen, daß gerade solche Eigenschaften, wie Viskositäts- u. Molekulargewichtsveränderung, die doch für die praktische Verwendung sehr aufschlußreich sind, zu wenig Beachtung gefunden haben. Zum Teil werden diese Erkenntnisse auch durch eine unsachgemäße Versuchsdurchführung erschwert. Alle diese Erwägungen haben dazu beigetragen, für die Prüfung der thermischen Beständigkeit ein einfaches Prüfverfahren zu entwickeln, das die Möglichkeit gibt, Flugmotorenöl verschiedener Herkunft einer vergleichenden Prüfung zu unterziehen.

II. Eigene Versuche.

Die Wärmebeständigkeit eines Öles enthält zwei wichtige Komponenten und zwar den Widerstand:

- a) gegen Zersetzung durch Temperaturerhöhung
- b) " Verdickung (dabei ist die Flüchtigkeit zu berücksichtigen)

Die Temperatur, bei der die Beständigkeitsprüfung durchgeführt wird, ist von wesentlicher Bedeutung für den Vorgang. Bei niedriger Temperatur bilden sich mehr Spaltstücke mittlerer Molekulargröße. Mit steigender Temperatur dagegen entstehen bei Ausschaltung von Luft flüssige Produkte und Gase und bei Anwesenheit von Luft hochmolekulare Stoffe und Koks. Eine weitere Größe bei der thermischen Beständigkeitsprüfung ist die Einwirkungsdauer. Die beiden maßgeblichen Faktoren, wie Zeit und Temperatur, wurden für alle Versuche einheitlich festgelegt. Als Ausgangsstoffe wurden 11 Flugmotorenöle verschiedener Herkunft genommen.

a) Beschreibung der Apparatur.

Die Versuchsapparatur (Abb.1) besteht im wesentlichen aus einem Rundkolben (500 ccm Jenaer Glas), dessen Kolbenhals 330 mm lang und mit einem Normalschliff versehen ist. Dieser Kolbenhals erfüllt gleichzeitig die Funktionen eines Luftkühlers für die Rückflußkondensation. Der Kolben wird durch ein gebogenes Schliffverbindungsstück mit einem geeichten Auffanggefäß verbunden. Die Erwärmung erfolgt durch einen mit Gas beheizten Aluminiumblock. Der Wärmeübergang von Metallblock zum Glaskolben dürfte infolge des guten Leitvermögens des Aluminiums als günstig anzusprechen sein. Eine Überhitzung der gebildeten Dämpfe ist dank der Ausführung des Aluminiumblockes nicht anzunehmen. Der Aluminiumheizblock ist zur Temperaturkontrolle mit einem Thermometer versehen. Der Glaskolben hat seitlich 2 kleine Normalschliffstutzen, von denen einer zur Einführung eines geeichten Thermometers zur Kontrolle der Reaktionstemperatur im Öl und der andere zur anfänglichen Einleitung von Stickstoff dienen. Nach der Einführung des Stickstoffes wird dieser Einleitungsstutzen mit einem Normalschliffstopfen verschlossen. Die bei der Erhitzung entweichenden Gase werden in einem Auffangbehälter gesammelt, der aus zwei 5 Ltr.-Tubusflaschen zusammengestellt wird. Dieses Gassammelgefäß ist geeicht und zur Regulierung des jeweiligen Gasdruckes mit einem Flüssigkeitsmanometer versehen. Der

+) Wobei zu berücksichtigen ist, daß die Aushöhlung des Aluminiumblockes genau der Form des Kolbens angepaßt ist.

zum Durchspülen der Apparatur verwendete Stickstoff war praktisch sauerstofffrei. Die Apparatur wird vor dem eigentlichen Versuchsbeginn auf Dichtigkeit geprüft.

b) Versuchsdurchführung.

Für jeden Versuch werden 150g Öl benötigt und zwar werden Kolben, Öl und Siedesteinchen vor Versuchsbeginn gewogen. Nach dem Zusammensetzen der Apparatur wird der Kolben unter Durchleiten von Stickstoff innerhalb $\frac{1}{2}$ Std. gleichmäßig für jedes Öl auf 300°C erhitzt, sodaß praktisch alle vorhandene Luft aus der gesamten Apparatur entfernt ist. Der für die Beheizung des Aluminiumblockes benötigte Gasstrom für den Brenner wird so reguliert, daß alle Öle gleichmäßig erhitzt werden, sodaß die eigentliche Versuchstemperatur von 400°C (korrigiert) innerhalb 1 Std. (einschl. der Einleitungszeit) bei allen Ölen erreicht wird. Als Reaktionszeit wurden 6 Std. gewählt, einschließlich der Zeitdauer, in welcher das Öl mit Stickstoff durchgeblasen und die Apparatur mit Stickstoff gefüllt wird. Die Temperatur wird während des Versuches auf 400°C (korrigiert) $\pm 5^{\circ}\text{C}$ gehalten. Bei der Erhitzung muß insbesondere darauf geachtet werden, daß ein Temperaturrückgang, der bei einer außerordentlich starken Zersetzung mancher Öle eintreten kann, durch stärkere Beheizung vermieden wird. Das Auftreten von dichten, weißen Nebeln dürfte den eigentlichen Beginn der Zersetzung anzeigen. Nach der 6-stündigen Wärmebehandlung wird der Kolben auf Zimmertemperatur abgekühlt, zurückgewogen und der Erhitzungsverlust bestimmt. Bei der Wärmebehandlung entstehen bei etwa 300°C auch permanente Gase, i.h. nicht kondensierbare Kohlenwasserstoffe, die in dem nachgeschalteten Auffanggefäß gesammelt, gemessen und untersucht werden. Die gesamte gebildete Gasmenge wird zur besseren Vergleichsmöglichkeit auf $0^{\circ}/760$ mm QS umgerechnet. Die flüssigen Produkte werden auf verschiedene chemisch-physikalische Eigenschaften untersucht und mit den Ausgangsprodukten verglichen. Neben den allgemein üblichen chemisch-physikalischen Kennzahlen wie Dichte, Refraktion, Viskosität, Säure- und Verseifungszahl wurden zur Beurteilung der Verän-

derung des Öles durch die thermische Behandlung noch die Verkokungszahlen nach Conradson u. Ransbottom, sowie die Molekulargewichte und die Bromzahl nach Mc. Ilhiney in das Untersuchungsprogramm einbezogen. Infolge ihres Gehaltes an zwei- und dreifachen Bindungen sind die durch die thermische Behandlung gebildeten, ungesättigten Stoffe äußerst reaktionsfähige Körper, die sich namentlich unter dem Einfluß von Luft- und Sauerstoff bei der Verwendung im Motor leicht nachteilig verändern. Zur Charakterisierung dient unter anderem ihr Halogenadditionsvermögen. Es ist gelungen, mit Hilfe der Bromzahl nach Mc. Ilhiney bei Anwendung eines entsprechend großen Bromüberschusses brauchbare, reproduzierbare Versuchswerte zu erhalten. Das Verfahren zur Bestimmung der Bromzahl nach Mc. Ilhiney wird im folgenden beschrieben und die wichtigsten Einzelheiten kurz besprochen.

Bromzahlbestimmung nach Mc. Ilhiney:

Eine gewogene Menge Öl (etwa 1g, bei stark ungesättigten Ölen etwa 0,2 g) wird in einen trockenen, mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyer gebracht und 10 ccm CCl_4 zugesetzt. Hierzu werden 10 ccm $\frac{1}{3}$ n-Bromlösung in CCl_4 (also je ltr. 26,64g Br) gegeben. Die Mischung wird 15 Minuten stehen gelassen. Dann werden 10 ccm 10%ige KJ-Lösung und 25 ccm Wasser und etwa 2 Tropfen Stärkelösung zugesetzt und der Kolben geschüttelt. Es wird mit $\frac{1}{10}$ n-Thiosulfat titriert. Nach Beendigung der Titration werden 5 ccm einer neutralen, 2%igen Lösung von KJO_3 zugefügt. Hierdurch wird soviel Jod in Freiheit gesetzt als dem gebildeten Bromwasserstoff äquivalent ist und durch Titrieren dieses Jods wird das substituierende Brom festgestellt. Die Lösung des KJO_3 soll durch Zusatz einer abgemessenen Menge zu einer KJ-Lösung auf Säuregehalt untersucht werden; wenn Jod in Freiheit gesetzt wird, so titriert man es mit Thiosulfat und berichtigt die Ausrechnung entsprechend. Das KJ, das Thiosulfat und das Wasser werden auf Neutralität geprüft. Durch einen Blindversuch wird der Titer der Br-Lösung festgestellt.

Berechnung:

Werden a ccm für den Blindversuch, b ccm für die Titration, a ccm für die 2. Titration (nach Zusatz des H_2O_2) verbraucht, so beträgt die Menge des addierten Br im Öl: $0,008(a-b-2c)$ g; die Menge des substituierenden Br beträgt: $0,008 a$ g. Die Bromzahl bedeutet die Anzahl g Br, die 100 g Öl aufnehmen.

Nach Untersuchungen von Casimir u. Dimitriu ³⁵⁾ können die nach der Mc. Ilhiney'schen Methode bestimmten Bromindexe von Mineralölen mitunter kleiner sein als die wirklichen, weil neben der Bromwasserstoffsäure, die aus den Substitutionsreaktionen herrührt, noch ein Überschuss an dieser Säure titriert wird, welcher der Unbeständigkeit der Halogen-derivate der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe (sei es den Additions- oder den Substitutionsderivaten), sowie der hydrolytischen Wirkung des Wassers der Reagenzien gegenüber diesen Derivaten zuzuschreiben ist.

Casimir und Dimitriu schlagen vor, daß folgende zusätzliche Bedingungen erfüllt werden:

- 1) Ein nicht zu großer Überschuss an Halogen (150-170% der theoretisch nötigen Menge)
- 2) kurze Reaktionszeiten (15 bis 30 Minuten)
- 3) Arbeit im Dunkeln und bei niedriger Temperatur
- 4) Titration des der Bromwasserstoffsäure entsprechenden Jods sofort nach Zugabe der Jodatlösung und nur bis zur ersten, einige Sekunden dauernden Entfärbung der Lösung.

Diese Vorschläge von Casimir und Dimitriu sind in der oben erwähnten Arbeitsweise bereits berücksichtigt.

c) Versuchsergebnisse:

Die Versuchsergebnisse sind in der Zahlentafel 1 aufgeführt, die Veränderungen verschiedener Eigenschaften in den Abb. 2, 3 u. 4 graphisch dargestellt.

Zur besseren Übersicht wurden die Öle nach ihrer Herkunft in die graphischen Darstellungen eingeordnet. Je nach ihrer Herkunft waren die behandelten Öle mehr oder weniger nachgedunkelt, ohne daß aber Schlammabscheidungen bei

einer Probe festgestellt werden konnten. Die Veränderungen in der Refraktion (Abb.2) sind als sehr gering anzusprechen, außer bei einigen synthetischen Ölen, die gegenüber den mineralischen Ölen eine etwas größere Abnahme zeigen. Es dürfte sich aber erübrigen, auf diese Veränderungen näher einzugehen, zumal diesen Eigenschaften eine praktisch geringere Bedeutung zuerkannt wird.

Ein wesentlich anderes Bild ergibt schon der Vergleich der Viskosität bei 50°C der Ausgangsstoffe mit den thermisch behandelten Ölen (Abb.2). Hier kann man bereits beträchtliche Differenzen feststellen. Die günstigste thermische Beständigkeit zeigt das Öl Nr.6 (naphthenbasisch), während die Öle 7,8, 9 u.10 (synthetisch) gegenüber den anderen mineralischen Ölen teilweise bis zu 80% Viskositätsabnahme bei 50°C erkennen lassen. Das Öl 11 (synthetisch) zeigt dagegen die gleiche Viskositätsabnahme wie ein paraffinbasisches Öl. Ein ähnliches Verhalten ist auch aus der Molekulargewichtsabnahme der behandelten Öle zu entnehmen (s.Abb.3). Übereinstimmend mit der Viskositätsabnahme zeigt auch hier das Öl 6 (naphthenbasisch) die geringste Molekulargewichtsabnahme. Während die anderen mineralölbasischen Öle Molekulargewichtsabnahmen aufweisen, die innerhalb gleicher Grenzen liegen, haben die synthetischen Öle übereinstimmend mit der Viskositätsabnahme auch die größte Molekulargewichtsabnahme. In der Abb.4 ist die Beziehung zwischen prozentualer Viskositätsabnahme der Öle und prozentualer Molekulargewichtsabnahme graphisch aufgetragen worden. Diese Darstellung läßt eine einigermaßen brauchbare Beziehung derjenigen Schmierstoffe erkennen, die in ihren Ausgangsstoffen etwa die gleiche Viskosität bei 50°C haben. Die in der graphischen Darstellung herausfallenden Punkte entsprechen Ausgangsstoffen mit starken Viskositätsabweichungen vom Durchschnitt.

Entsprechend der Viskositäts- und Molekulargewichtsabnahme müßte auch der Gehalt an ungesättigten Stoffen steigen. Diese Feststellung konnte im allgemeinen nicht gemacht werden, denn es bestand keine Beziehung zwischen Molekular-

gewicht und Bromzahl oder Viskosität bei 50°C und Bromzahl (s. Abb. 5 u. 6). Die teilweise Veränderung der Säure- und Verseifungszahlen dürfte bei den gefetteten Ölen 4 und 5 auf Zersetzung von zugegebenen pflanzlichen oder tierischen Netzungsstoffen zurückzuführen sein.

Die Conradson- und Ramsbottomverkokungswerte (Abb. 7) zeigen Übereinstimmung bei allen Ölen bis auf die Öle 3 und 9 nur geringe Zunahmen gegenüber den Ausgangsstoffen. Öl 3 ist ein Flugmotorenöl auf Bright-Stockbasis, das infolge seiner Herkunft gegen Temperaturzunahme besonders empfindlich ist. Das Öl 9 ist ein synthetisches Produkt, das auch entsprechend den anderen Untersuchungsdaten sehr wenig stabil gegen erhöhte Temperatur ist. Die Gasmenge wurde auf stickstoffreies Gas umgerechnet, um etwaige Fehler auszuscheiden und um bessere Vergleichsmöglichkeiten zu erzielen. Wenn auch diese Aufstellung nur bedingten Wert hat, so gestattet sie doch immerhin eine Übersicht über die Größe der auftretenden Verluste. Die Untersuchungsergebnisse der aufgefangenen Gase (auf luftfreien Zustand umgerechnet) sind aus der Zahlentafel 2 zu ersehen. In der Abb. 8 sind die bei der Wärmebehandlung auftretenden Verluste und die erhaltenen Gasmengen gegenübergestellt.

III. Besprechung der Versuchsergebnisse.

=====

Das Verhalten von synthetischen und mineralölbasischen Flugmotorenölen bei rein thermischer Einwirkung wurde an der Veränderung ihrer Eigenschaften mit Hilfe der hierfür gebräuchlichen chemischen und physikalischen Untersuchungsmethoden verfolgt. Von allen Kennzahlen ist für das rein thermische Verhalten eines Flugmotorenöles die Veränderung der Viskosität bei 50°C, das Molekulargewicht und die Bromzahl besonders kennzeichnend. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse war zu erkennen, daß Öle mit hohem Molekulargewicht (in diesem Falle fast alle synthetischen) gegen erhöhte Temperatur weniger beständig sind als die Flugmotorenöle mit niedrigerem Molekulargewicht

(mineralölbasisch). Zu der gleichen Feststellung kommt auch Wong⁶⁾ in seinen Versuchen über Thermostabilität von Ölen, über die in der Literaturbesprechung bereits berichtet wurde.

Die Veränderung der Schmierstoffe durch die thermische Einwirkung kommt am stärksten in der Viskositätsabnahme zum Ausdruck. Die größte Viskositätsabnahme zeigt mit 80% das Öl 9 (synthetisch), dem die anderen synthetischen Öle in geringen Abständen folgen, ausgenommen das Öl 11 (gleichfalls synthetisch), das in der Viskositätsabnahme, sowie auch in den anderen Eigenschaften das gleiche Verhalten erkennen läßt, wie die mineralölbasischen Flugmotorenöle, deren Viskositätsabnahme zwischen 45 bis 68% liegen. Auch die Zunahme der Bromzahl, d.h. die Bildung von additionsfähigen Produkten ist bei den synthetischen Ölen höher als bei den Ölen auf Mineralölbasis.

Der Einfluß der rein thermischen Einwirkung auf die Viskosität der Öle dürfte für ihre motorische Bewährung von grundsätzlicher Bedeutung sein. Entsprechende Hinweise über das Viskositätsverhalten sind aus den bereits erwähnten Veröffentlichungen von Hugel, Mikeska und Zorn^{12), 13), 14)} zu entnehmen. In der vorliegenden Arbeit konnten die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Viskositätsverhalten verschiedener Kohlenwasserstoffe nicht untersucht werden, immerhin wäre, im Hinblick auf die Viskositätseigenschaften, die Kenntnis der strukturellen Veränderung der thermisch behandelten Schmierstoffe von besonderem Interesse. Die chemischen Folgen dieser thermischen Veränderung dürften nämlich praktisch ausschlaggebend sein. Bei Verringerung der Viskosität ist z.B. mit einer Steigerung des Ölverbrauches zu rechnen. Für die Schmierung bei höheren Temperaturen muß eine ausreichende Menge genügend stabiler Moleküle zurückbleiben, die einen tragfähigen Schmierfilm gewährleisten. Bei der vorliegenden Arbeit war die Annahme zu Grunde gelegt worden, daß durch Verdampfung oder Crackung bestimmte Ölanteile verschwinden, während der Rest die Schmierung übernehmen muß.

Man sollte annehmen, daß die in Stickstoffatmosphäre stabilsten Öle auch das günstigste motorische Verhalten erkennen lassen. Diese Annahme konnte durch die motorische Prüfung der Schmierstoffe im Einzylinderprüfmotor nicht immer bestätigt werden, denn es wurde festgestellt, daß gerade die thermisch instabilen Schmieröle - in diesen Falle die synthetischen Flugmotorenöle - ein günstigeres Verhalten zeigen als die teilweise sehr stabilen mineralischen Flugmotorenöle. Eine mögliche Erklärung dafür bestünde in der Annahme, daß bei solchen Ölen unter der Einwirkung von Temperatur und verdichteter Luft - vielleicht auch anoxydierte - Kraftstoffmoleküle und primär aufgespaltene Schmierölmoleküle sich zu thermisch beständigen, hochsiedenden und nicht verkokenden Molekülen zusammenlagern. Welchen Reaktionen die verschiedenen Schmierstoffe bei der praktischen Verwendung im einzelnen unterworfen sind, kann wegen der Unkenntnis der Beschaffenheit der im Motor entstehenden Veränderungsprodukte nicht gesagt werden. Die Verschiedenheit des chemischen und des motorischen Verhaltens der Schmierstoffe wird am besten durch die Gegenüberstellung der Untersuchungsergebnisse von zwei Flugmotorenölen verschiedener Herkunft gekennzeichnet. Wenn man die Flugmotorenöle 6 (naphthenisch) und 7 (synthetisch), von denen das laboratoriumsmäßige Verhalten gegen Oxydation, sowie die motorische Prüfung bekannt ist, auf Grund ihrer Versuchsergebnisse miteinander vergleicht (Zahlent. 3), so erkennt man, daß das Öl 6 (naphthenbasisch) gegenüber dem Öl 7 (synthetisch) in allen Untersuchungsergebnissen ein günstigeres thermisches Verhalten in Stickstoffatmosphäre zeigt. In Gegenwart von Luft liegen die Verhältnisse, nach den bisherigen Ergebnissen aus der Alterungsprüfung und dem motorischen Verhalten ganz anders, denn es konnte durch Prüfläufe in einem Einzylinder-Prüfmotor bei etwa gleichen Betriebstemperaturen festgestellt werden, daß das Öl 7 (synthetisch) sich motorisch viel besser bewährt als das Öl 6. Die Alterungsprüfung, bei 275°C durchgeführt, bestätigt die motorischen Ergebnisse; allerdings ist zu berück-

sichtigen, daß die vielfach größere Asphaltmenge bei der Oxydation des naphthenischen Öles im Motor einen so großen Einfluß haben kann, daß der Wert des Prüflaufes für die Beurteilung der rein thermischen Beständigkeit verringert bzw. vollkommen annulliert wird.

Von den Untersuchungsergebnissen der aus der thermischen Behandlung gewonnenen Gase erscheinen die in manchen Fällen größeren Anteile an Kohlenmonoxyd und Methan besonders auffällig. Die größten Mengen Kohlenmonoxyd zeigen die Öle 4 und 5. Es handelt sich hier um zwei gefettete Öle, von denen das erstere einer inländischen und das zweite einer ausländischen Produktion entstammt. Die hohen Kohlenmonoxydgehalte dieser Öle sind als Spaltprodukte von anwesenden, freien Fettsäuren (Netzungsmittel) anzusprechen, wobei entweder primär abgespaltenes Kohlendioxyd größtenteils reduziert (in Gegenwart von naszierendem Wasserstoff) oder aber gleich Kohlenmonoxyd abgespalten wird. Dieselben Erwägungen gelten für ungefettete Öle in bezug auf dort vorkommende Naphthensäuren. - Bei den Versuchen war auch eine Abspaltung von Wasserstoff festzustellen, insbesondere zeigen sämtliche mineralölbasischen Öle - im Gegensatz zu den synthetischen Flugmotorenölen 8, 9 und 10 - geringe Mengen Wasserstoff. Daß "labiler" Wasserstoff zugegen war, konnte am Ende der entsprechenden Versuche durch die Anwesenheit von kleinsten Wassertröpfchen am Kolbenhals bestätigt werden. Die gleichen Feststellungen haben Engler u. Spanier³⁷⁾ bei ähnlichen Versuchen gemacht. - Die höchsten Methanwerte haben die synthetischen Öle 8 und 9. Es ist auf Grund des höheren Methangehaltes im Zersetzungsgas anzunehmen, daß diese synthetischen Öle einen stärkeren aliphatischen Charakter besitzen.

IV. Zusammenfassung.

=====

Es wurden 11 Flugmotorenöle verschiedener Herkunft in Stickstoffatmosphäre auf ihr thermisches Verhalten untersucht und ihre Veränderung gegenüber den Ausgangswerten festgestellt. Von den untersuchten chemisch-phy-

sikalischen Eigenschaften gestattet die Veränderung der Viskosität bei 50°C, der Bronzzahl und dem Molekulargewicht Schlüsse auf das thermische Verhalten der untersuchten Schmierstoffe zu ziehen. Die Gegenüberstellung von mineralölbasischen und synthetischen Flugmotorenölen läßt erkennen, daß die synthetischen Flugmotorenöle, soweit dieselben hier behandelt worden sind, trotz guter Alterungsbeständigkeit chemisch den mineralölbasischen Ölen unterlegen sind. Es muß daraus geschlossen werden, daß die synthetischen Flugmotorenöle Zersetzungprodukte bilden, die unter dem Einfluß der Luft bzw. Sauerstoff sich günstiger verhalten als diejenigen der mineralölbasischen Flugmotorenöle.

Die größte thermische Beständigkeit von allen behandelten Ölen hatte ein naphthenbasisches Flugmotorenöl. In der Reihenfolge gefolgt, paraffinbasisch, synthetisch nimmt die Beständigkeit ab, wobei besonders die letzteren sich gegenüber den anderen als sehr instabil erwiesen haben.

Auf Grund der Versuchsergebnisse wird vorgeschlagen, die Prüfung der thermischen Beständigkeit von Flugmotorenölen unter folgenden Bedingungen in Stickstoff-Atmosphäre durchzuführen:

- Reaktionszeit absehl. der Einleitungszeit 6 Std.
- Temperatur in Öl 400°C (korrigiert)
- Substrantmenge Ölmenge: 150 g

Das behandelte Öl wird auf die Veränderung des spezifischen Gewichtes bei 20°C, der Viskosität bei 50°C, der Bronzzahl nach H. Köhler und dem Molekulargewicht untersucht und der gleichen Untersuchungsdaten des Frischöles gegenübergestellt.

F. Ausblick

Bei Betrachtung der Versuchsergebnisse ist festzustellen, daß die verschiedenen Flugmotorenöle bei der Prüfung in Stickstoff-Atmosphäre verschiedenes thermisches Verhalten haben.

- 2) daß zur Beurteilung eines Schmierstoffes die Kenntnis der rein thermischen Einwirkung allein nicht ausreicht, sondern daß es notwendig ist, das thermisch-oxydative Verhalten mitheranzusiehen,
- 3) daß die synthetischen Flugmotorenöle, trotz ihres größtenteils bedeutend besseren Alterungs- und motorischen Verhaltens eine geringere thermische Beständigkeit aufweisen.

Werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit auf motorische Verhältnisse übertragen, so sind für die Beurteilung des Verhaltens der verschiedenen Schmierstoffe noch folgende Fragen zu klären:

- a) Welche Reaktion tritt primär ein, Spaltung oder Oxydation?
- b) Gibt es eine Kohlenwasserstoffgruppe, die eine Schutzwirkung gegenüber den anderen Inhaltsstoffen des Schmieröles bei der Oxydation ausübt?
- c) Welche Produkte bilden sich bei der thermisch-oxydativen Einwirkung und welche Beständigkeit haben dieselben gegenüber weiteren Temperatur- und Oxydationseinflüssen?

Es ist möglich, daß primär infolge der thermischen Einwirkung in den oberen Kolbenringen eine teilweise erhebliche Viskositätsverringerung eintritt, die aber sofort durch die gleichzeitig auftretenden Oxydations- und Polymerisationserscheinungen je nach der Art der Schmieröle abgelagert wird. Um die gewonnenen Erkenntnisse auszubauen, ist es deshalb notwendig, die untersuchten Schmierstoffe unter gleichen Bedingungen der thermisch-oxydativen Einwirkung aussetzen. Ferner ist beabsichtigt, das motorische Verhalten der thermisch-oxydativ behandelten Flugmotorenöle eingehend zu untersuchen und in seinen Einzelheiten mit der laboratoriumsmäßigen Untersuchung in Beziehung zu bringen.

Es ist zu erwarten, daß mit diesen ergänzenden Untersuchungen das beschriebene Prüfverfahren eine verlässlichere Beurteilung des motorischen Verhaltens der Schmierstoffe ermöglichen wird. Insbesondere ist anzunehmen, daß aus dieser Arbeit weitere Erkenntnisse über den Vorgang des Kolbenringverklebens gezogen werden können.

Literaturübersicht

- 1) Pys; Surface Films and Lubrication; Roy.Soc. Okt.36, S.754
- 2) Bowden and Riddler; Roy.Soc. Bd.154, S.640
- 3) Rosen; SAE 40 (1937) Heft 4, S.165/172
- 4) Bass; Shell-Aviation-News; Okt.36
- 5) Doall; Selections of oils for high output engines; SAE Okt.36
- 6) Kyropoulus; Automobiltechn.Ztg. 32, S.619

- 7) P.J.Sicc; Ind.Eng.Chem. Bd.54, 1935, S.809/14
- 8) Francis; Ind.Eng.Chem.1928; 20, 277
- 9) Tschernoschukow u. Krejn, Neftjanoje Chostjaistwo 23, 285
(1932)
- 10) P.O.Rice; Ind.Eng.Chem.1934
- 11) Kolomazki u.Stepanzoff, Neftjanoje Chostjaistwo 10, "1936;
Übersetzung: Motorenbetrieb u.Maschinenschmierung Nr.12,
Petroleum X.Jahrgang, 1937

- 12) Hugel; Chimie et Industrie (26), 1932, S.1282
- 13) Mikeška; Ind.Eng.Chem.28, 1936, S.970/984
- 14) Zorn; Angew.Chemie (50) 1937), S.791/797
- 15) H.Koch u.G.Ibing, Brennstoff-Chemie, Bd.16, 1935; S.261/68
- 16) Sava, Petroleum (27) 1931, S.130
- 17) Bestushew; Erdöl u.Teer, 1931, S.208
- 18) Sachanen u.Tilitschejew, Berichte d.dtsch.chem.Ges.1929,
S.593

- 19) Ipatiew u.Petrow, Berichte d.dtsch.chem.Ges.1930,S,329/331
- 20) Schultze, Angew.Chemie (49) 1936, S.284

- 21) Ubbelohde u. St.Philippide, Diss.Karlsruhe 1914
u. Schülke " " Tübingen 1916

- 22) Evers; wissenschaftl.Veröffentl.Siemens Konzern 4; 1925,
S.324

- 23) Maillard; Congrès du Graissage, Straßburg, 1931,S.308
- 24) Koetschau; Von den Kohlen u.Mineralölen III, Bd.1930,
S.110

- 25) Woog; Contribution à l'étude du Graissage, Onctuosité
Influence Moleculaires, 1926, S.140
- 26) Freund u.Thamms, Petroleum 1933, Bd.41, S.6
- 27) s.unter 11)

- 28) M.Richter; Entwicklung eines neuen Oxydationsverfahrens,
DVL-Forschungsbericht 654
- 29) Tschernoschukow, Welterdölkongreß Paris 1937; Ref.Angew.
Chemie (50) 1937, S.877

- 30) Bestuschew s. unter 17)
- 31) Tschernoshukow; Petrol. Ind. Nr. 7, 1928
- 32) Koetschau; s. unter 24)
- 33) Estradère, Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences Nr. 1, Jan. 37, S. 46-48
- 34) Fixmier u. Lion; Vortrag, Welt Erdöl Kongress Paris 1937
- 35) Casimir u. Dimitriu, Petroleum 1933, Nr. 33
- 36) Koog; s. 7)
- 37) Engler u. Spanier, Dissertation Karlsruhe 1910

Bezeichnung	Zahlentafel 1										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Eingangs-...	136/37	69/37	LS-5	183/34	17/37	192/34	20a/37	56a/37	78/37	414a/36	414B/36
Finwaage											
ursprünglich	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0	150,0
nach Erhitzen	145,3	144,2	143,3	144,6	143,3	146,5	149,2	147,83	130,5	150,0	150,0
Verlust	4,7	5,8	6,7	5,4	6,7	3,5	31,8	20,7	19,5	137,1	137,1
Gasmenge von 150g Öl											
N ₂ -frei 0/760 mm QS	0,105	0,087	0,087	0,115	0,106	0,067	0,236	0,210	0,139	0,117	0,061
Refraktion											
n _D 20											
ursprünglich	1,4878	1,4900	1,4969	1,4987	1,4885	1,5018	1,4782	1,4783	1,4808	1,4736	1,4727
nach Erhitzen	1,4841	1,4874	1,4949	1,4962	1,4866	1,4992	1,4777	1,4763	1,4783	1,4710	1,4712
Spez. Gew. bei 20°C	0,882	0,887	0,893	0,902	0,883	0,906	0,861	0,861	0,863	0,854	0,851
(ursprünglich)	0,875	0,880	0,887	0,896	0,877	0,902	0,859	0,855	0,856	0,847	0,848
nach Erhitzen	0,007	0,007	0,006	0,006	0,006	0,004	0,002	0,006	0,007	0,007	0,003
Abnahme											
Viskosität											
b. 50°C											
ursprünglich	23,2	17,0	28,1	22,0	22,4	21,9	21,5	21,6	21,4	20,6	21,1
nach Erhitzen	7,21	6,63	9,1	7,66	8,5	11,9	4,8	4,9	4,3	5,98	8,4
Abnahme	68,9	61,0	67,9	65,0	62,0	45,5	77,5	77,7	80,0	71,0	60,2
Säurezahl											
mg KOH/g											
ursprünglich	0,0	0,0	0,0	0,0	0,04	0,03	0,0	0,05	0,0	0,23	0,0
nach Erhitzen	0,0	0,0	0,0	0,0	1,30	0,0	0,03	0,03	0,0	0,0	0,0
Änderung	± 0	± 0	± 0	± 0	+1,26	-0,03	+0,03	-0,02	± 0	0,0	± 0
Verseifungszahl											
mg KOH/g											
ursprünglich	0,06	0,25	0,17	4,84	3,81	0,17	0,0	0,22	0,24	0,61	0,16
nach Erhitzen	0,11	0,09	0,32	2,24	2,24	0,22	0,16	0,17	0,14	0,32	0,14
Änderung	+0,05	-0,16	+0,15	-2,60	-1,26	+0,05	+0,16	-0,05	-0,10	-0,29	-0,02
Conradsonverkokung											
%											
ursprünglich	0,25	0,20	1,27	0,77	0,43	0,73	0,03	0,05	0,13	0,13	0,13
n. Erhitzen	0,33	0,26	1,47	0,81	0,45	0,74	0,14	0,13	0,30	0,14	0,14
Änderung	+0,08	+0,06	+0,24	+0,05	+0,02	+0,01	+0,11	+0,08	+0,17	+0,01	+0,01
Ramsbottomverkokung											
ursprünglich	0,26	0,29	1,03	0,76	0,49	0,63	0,07	0,16	0,22	0,18	0,17
n. Erhitzen	0,33	0,39	1,23	0,91	0,52	0,76	0,20	0,15	0,79	0,19	0,19
Änderung	+0,07	+0,10	+0,20	+0,15	+0,03	+0,10	+0,13	-0,01	+0,57	+0,01	+0,02
Bromzahl (McC. Whiney)											
g/100 g											
ursprünglich	1,3	1,1	5,2	10,4	5,1	1,1	0,0	1,8	2,2	3,7	4,6
n. Erhitzen	8,4	8,2	10,5	8,9	10,9	6,3	9,4	9,4	11,2	8,2	10,6
Änderung	+7,1	+7,1	+5,3	-1,5	+5,8	+5,2	+9,4	+7,6	+9,0	+4,5	+6,0
Molekulargewichtsbestimmung											
ursprünglich	691	635	665	567	697	569	734	719	758	730	668
n. Erhitzen	499	465	450	451	553	506	468	478	460	503	545
Änderung	-192	-170	-215	-116	-144	-63	-266	-241	-298	-227	-123

Zahlentafel 2

Thermische Beständigkeit von Flugmotorenölen:
Untersuchungsergebnisse der aufgefangenen Gase.

Öl. Nr.	% ungerechnet auf luftfreien Zustand				
	-CO ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	OH ₄ +C ₂ H ₆
1	1,0	0	3,7	0,4	
2	1,2	0	4,3	0,2	3,5
3	1,2	0	4,4	0,2	3,3
4	1,6	0	7,5	0,5	4,2
5	1,5	0	8,2	0,2	3,4
6	1,2	0	4,5	0,2	3,8
8	1,8	0	4,7	0	1,2
9	1,7	0	3,8	0	6,9
10	1,1	0	3,9	0	5,6
11	1,0	0	5,2	0,1	3,9
					2,6

Zahlentafel 3

Thermische Beständigkeit von Flugmotorenölen:
Gegenüberstellung von 2 thermisch behandelten Ölen (6 Std.
400°C)

	Öl Nr. 6 naphthenisch	Öl Nr. 7 synthetisch
Erhitzungsverluste %	2,3	21,2
Gasmenge (N ₂ -frei) Ltr.	0,067	0,236
Abnahme d. Visk. bei 50°C %	45,5	77,5
" d. Molekular-Gew.	63	266
Zunahme d. Bromzahl g/100g	5,2	9,4
Laufzeit 1. Siemens- Prüfmotor h	5,5	12 (Eing. Nr. 1/36)
Kerzenringtemp. 380°C		
Alterungsverh. DVL-Verf. 4 Std. 275°C		
Flüchtigkeit %	80,0	80,0
Asphalt %	15,2	4,2

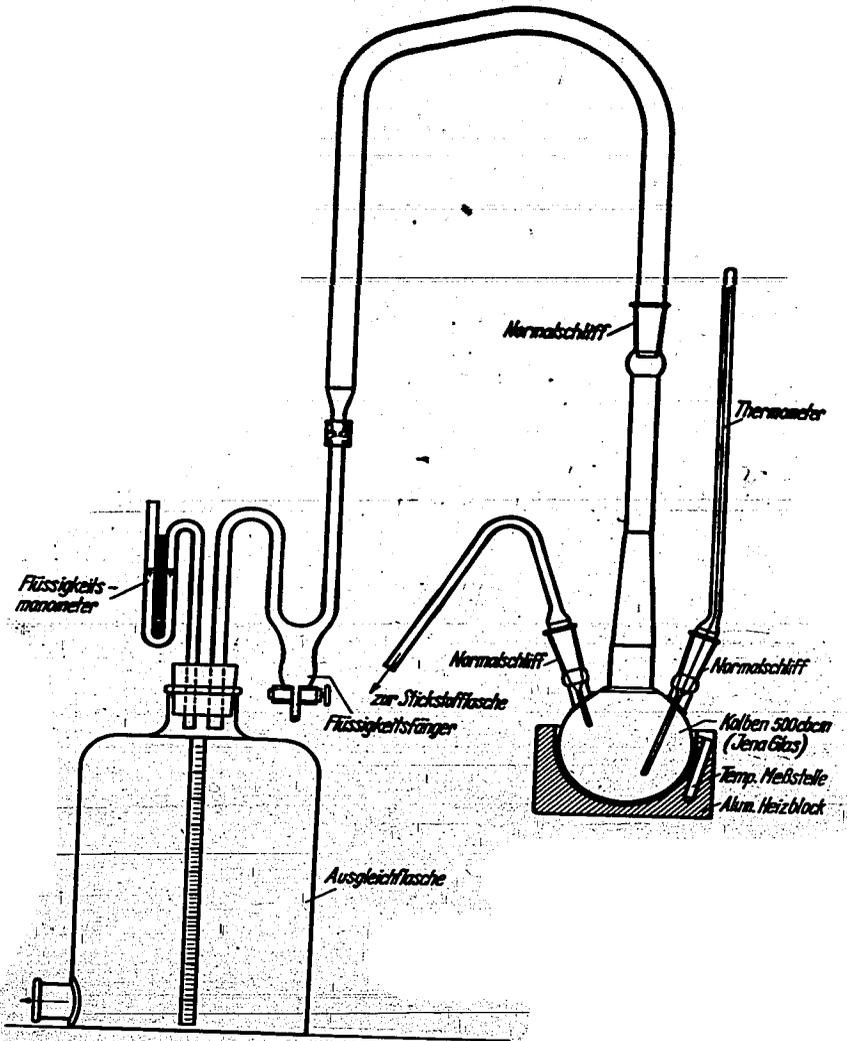


Abb.1: Thermische Beständigkeit von Ölen.
Versuchsapparatur.

M. 1:3,5

000114

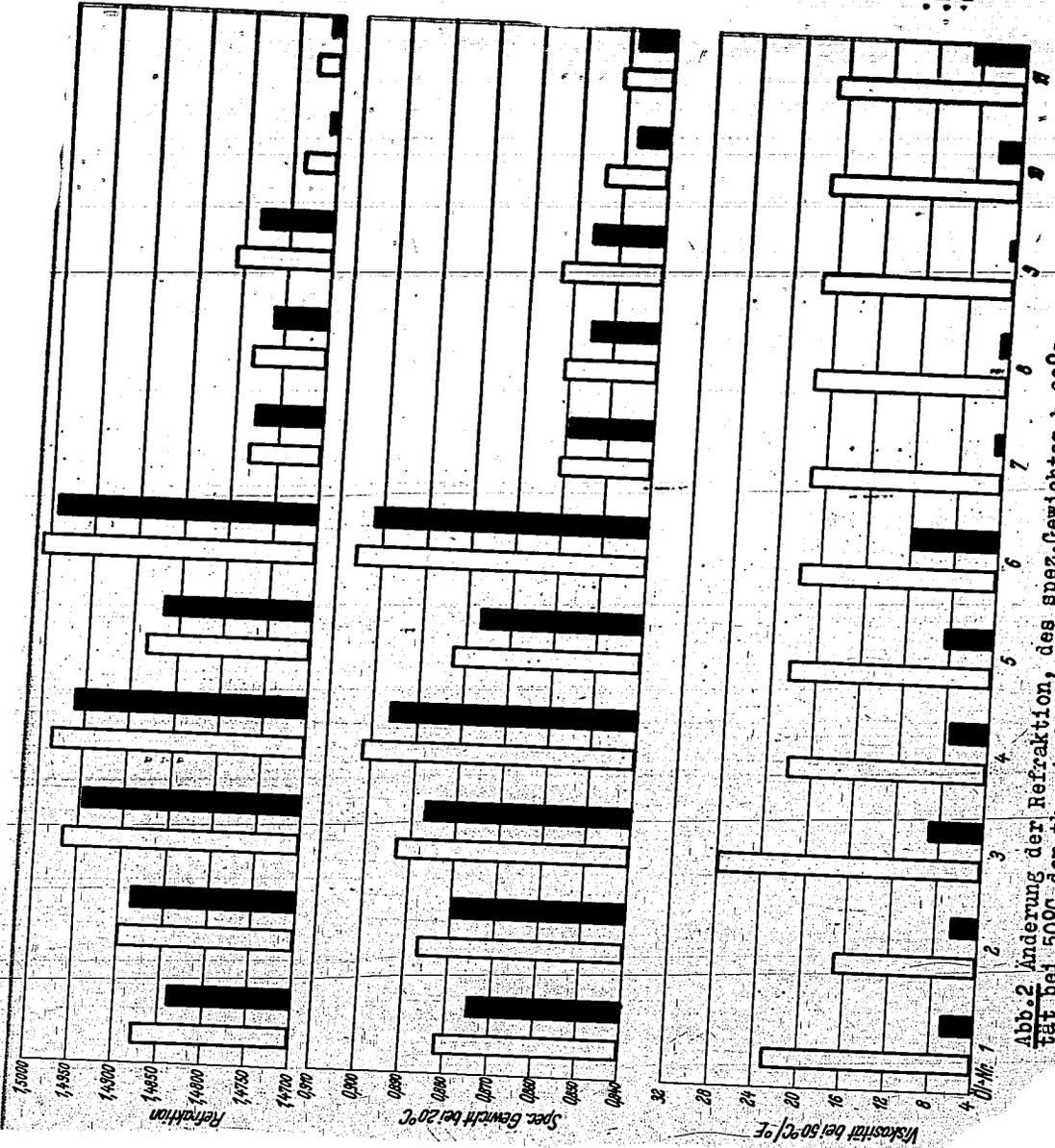


Abb. 2 Änderung der Refraktion, des spez. Gewichtes b. 20°C, der Viskosität bei 50°C der thermisch behandelten öle. SCHWARZ, behandeltes Öl

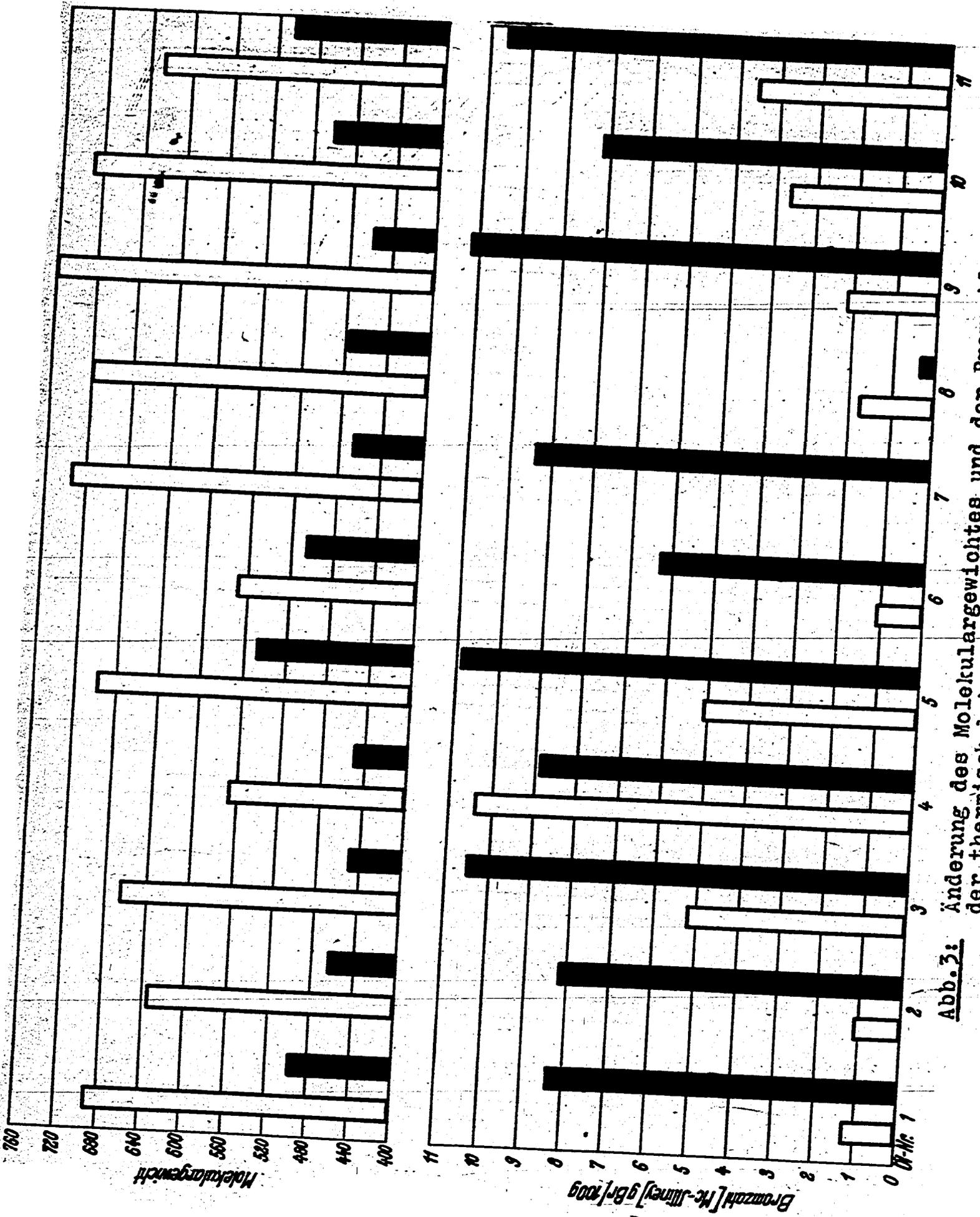


Abb. 3: Änderung des Molekulargewichtes und der Bromzahl der thermisch behandelten Öle.
schwarz: behandeltes Öl

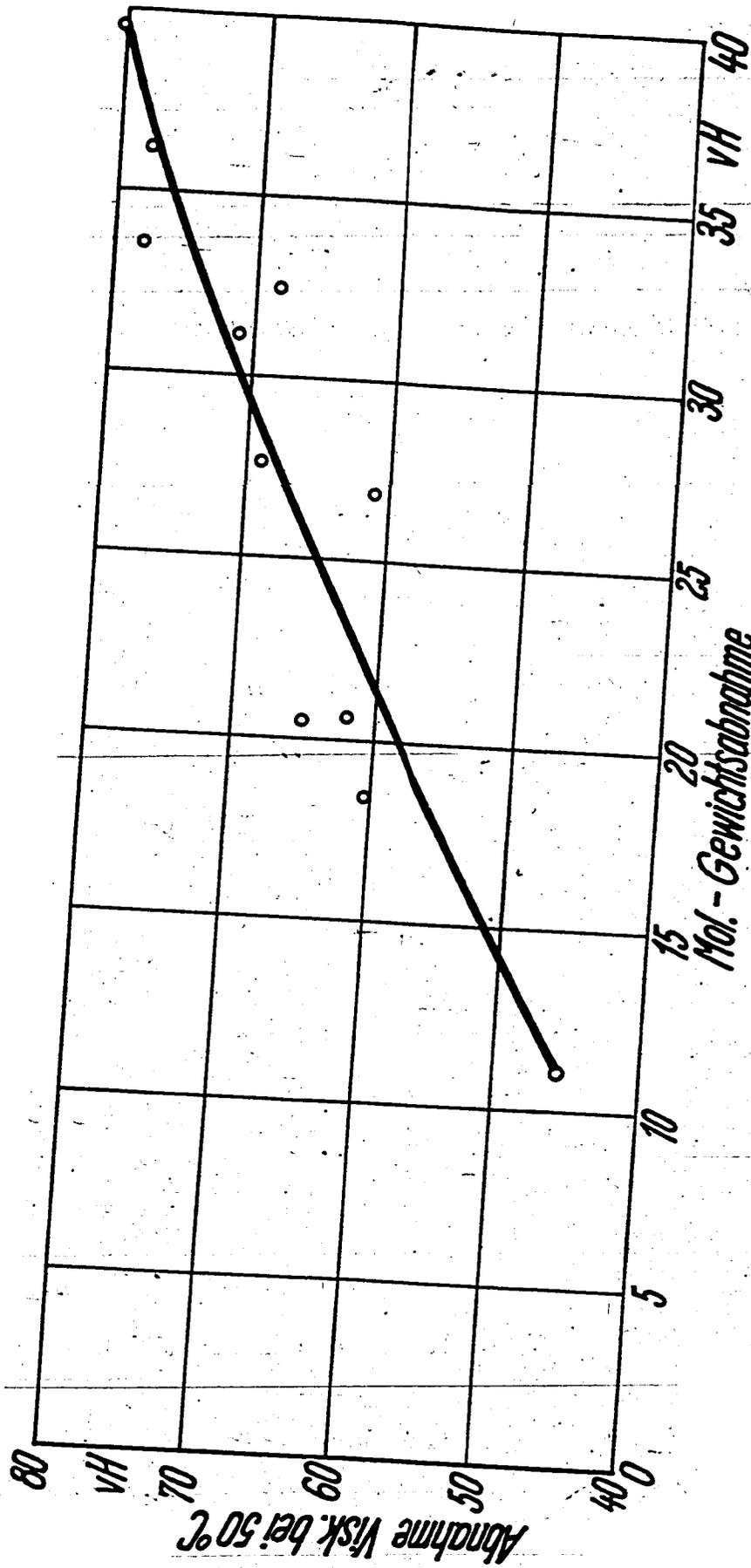


Abb.4: Abnahme der Viskosität bei 50°C und des Molekulargewichtes in % nach der thermischen Behandlung.

000116

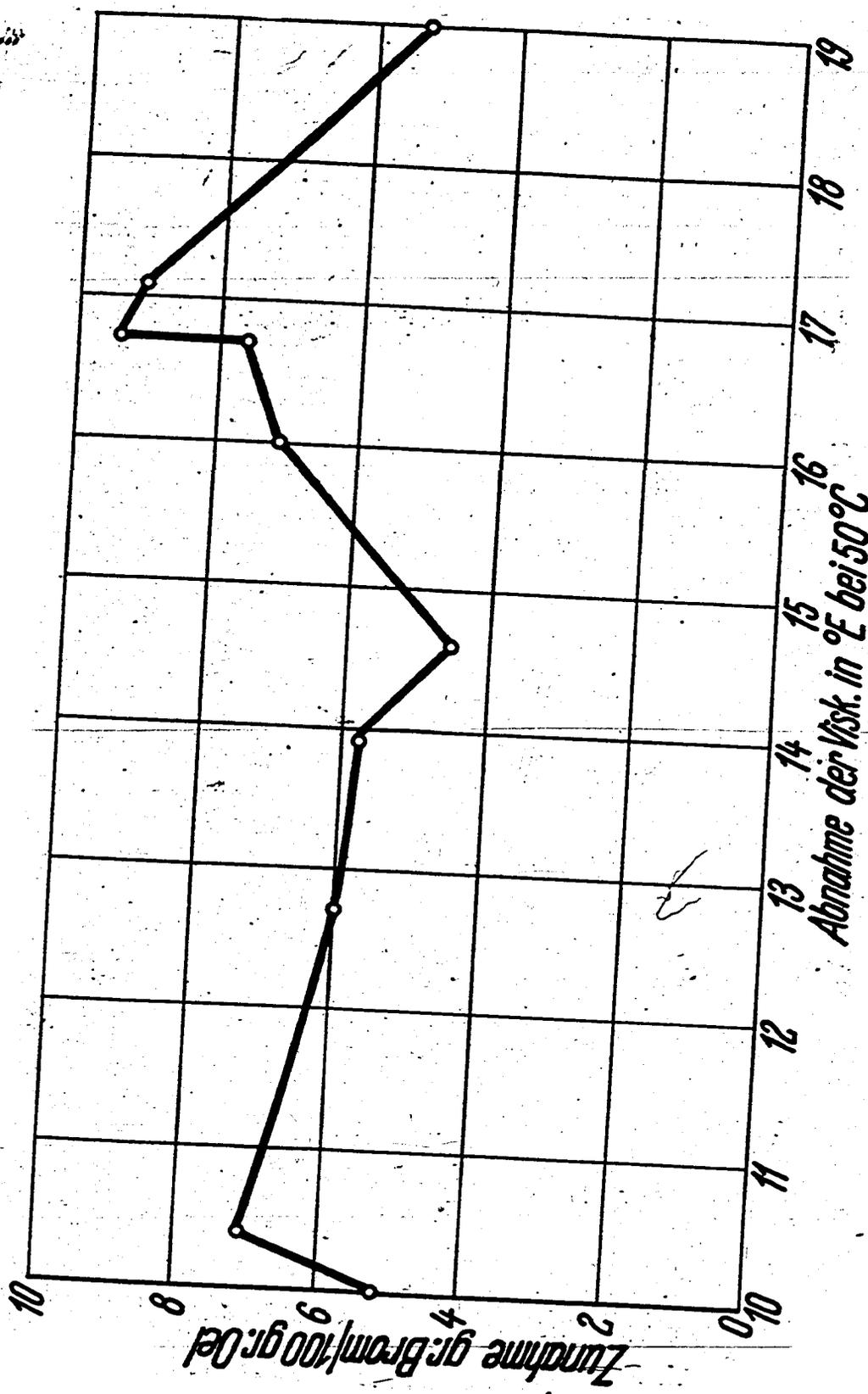


Abb. 5: Zunahme der Bromzahl und Abnahme der Viskosität bei 50°C in E nach der thermischen Behandlung.

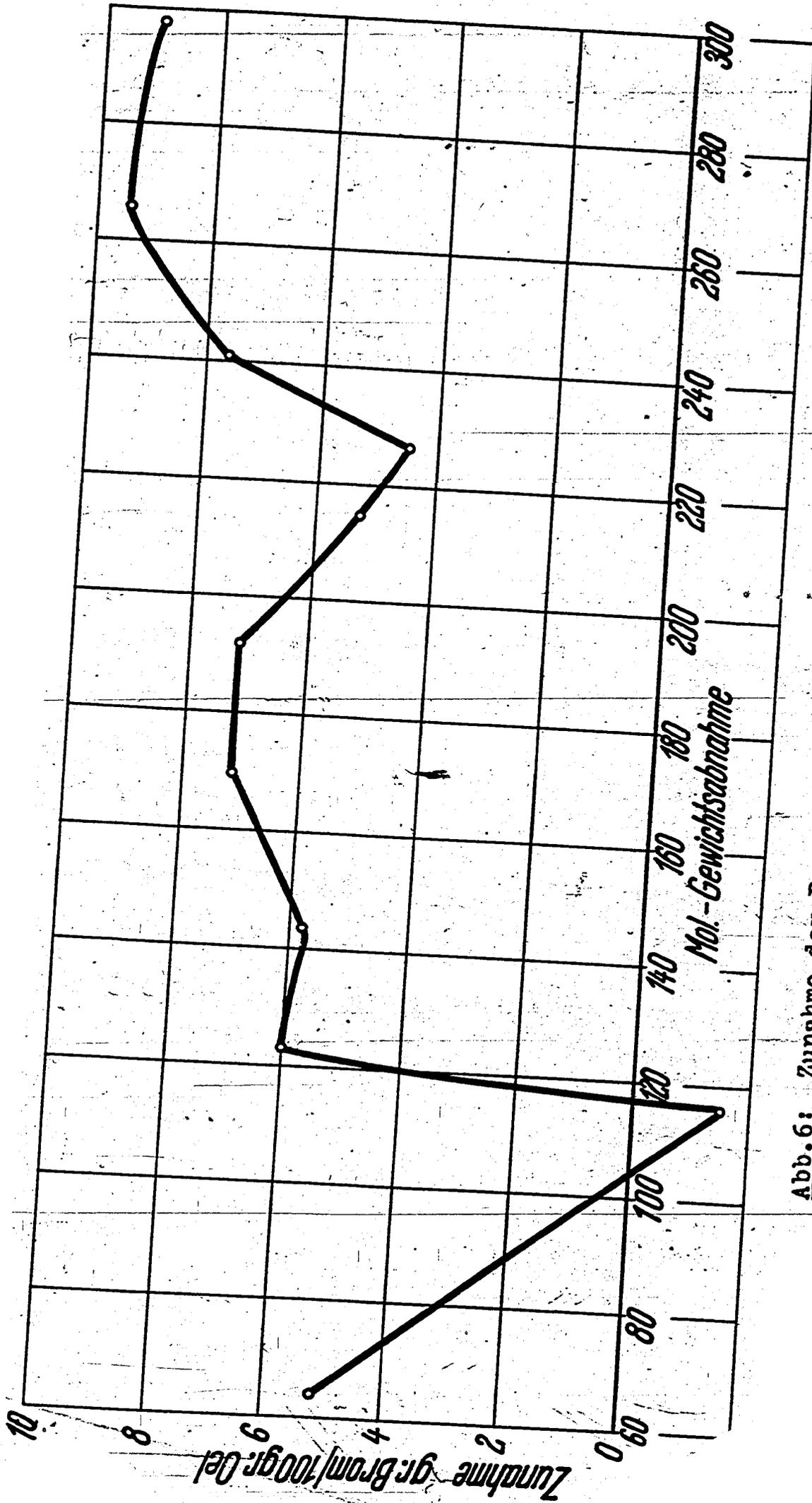


Abb. 6: Zunahme der Bromzahl und Abnahme des Molekulargewichtes nach der thermischen Behandlung.

00000

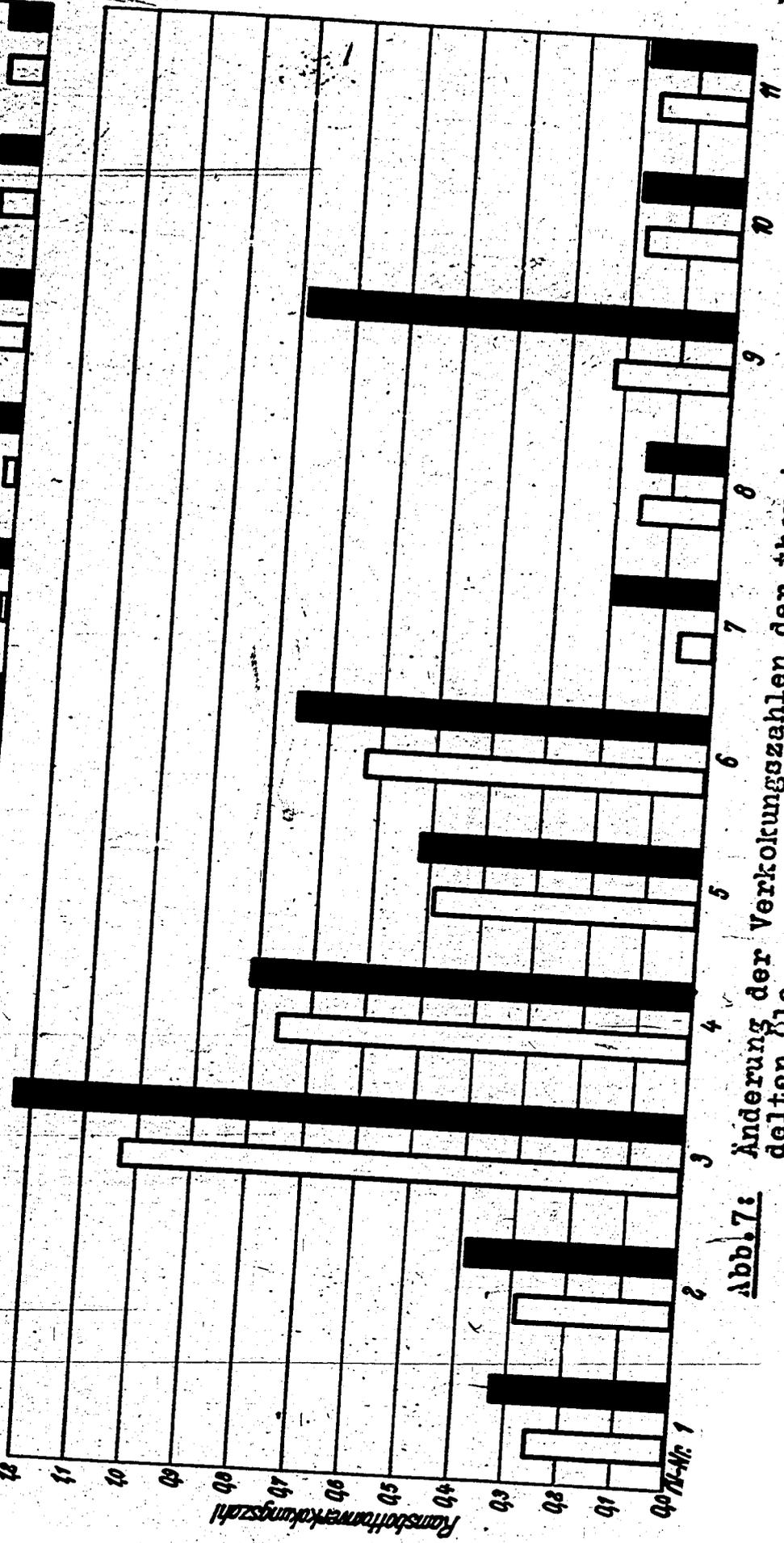
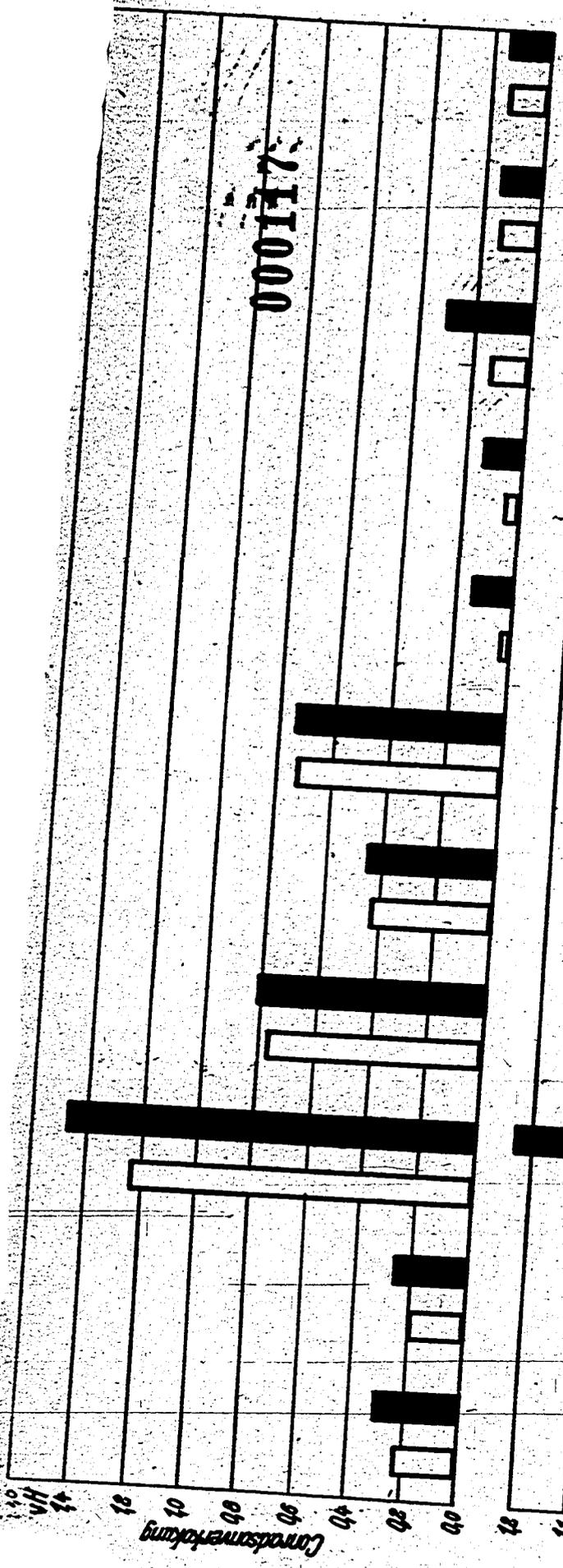
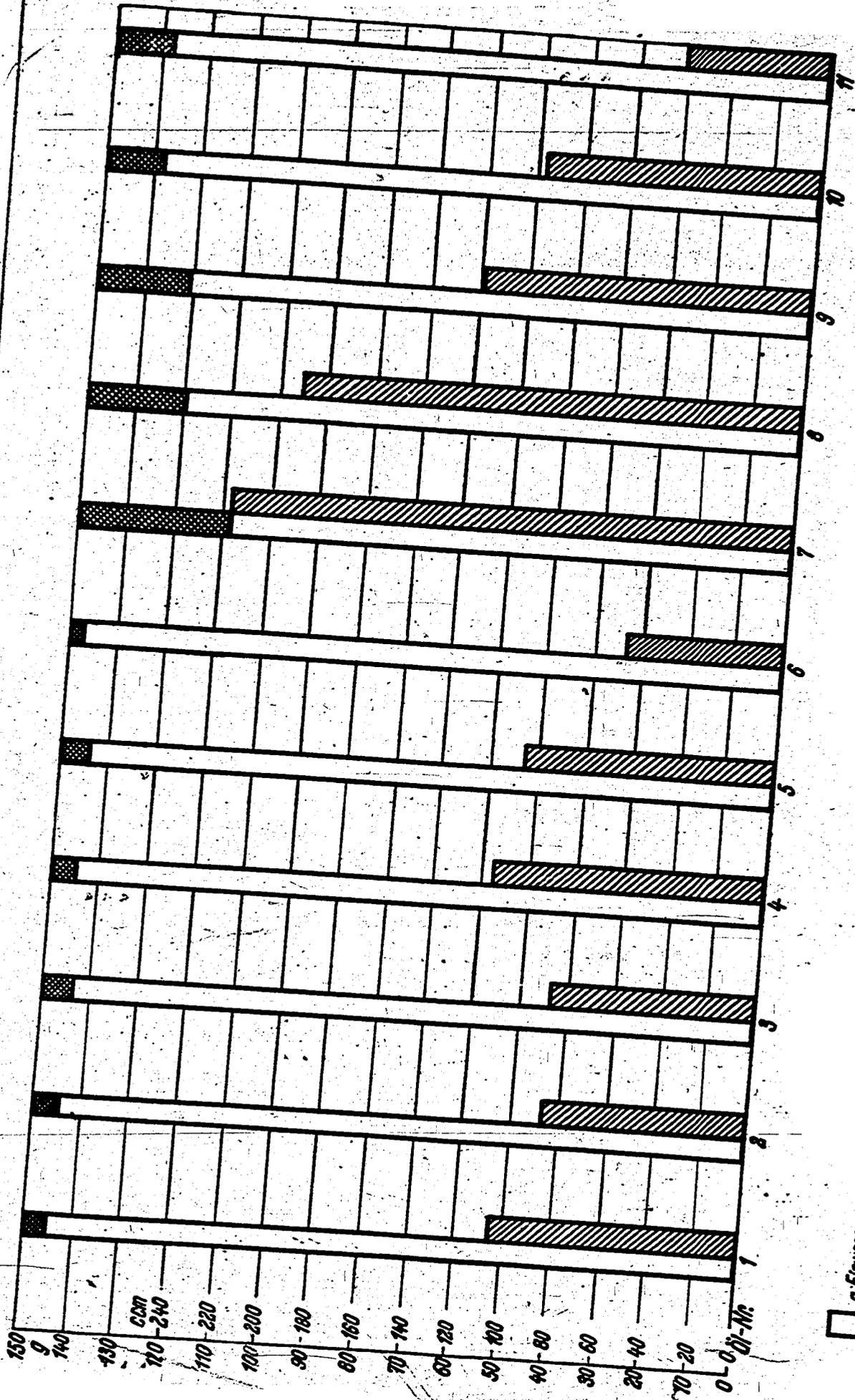


Abb. 7: Änderung der Verkokungszahlen der thermisch behandelten Öle.
 schwarz: behandeltes Öl

Abb. 7: Änderung der Verkokungszahlen der thermisch behandelten Öle.
 schwarz: behandeltes Öl



abgewogen

g/Verlust

CCM Gasmenge 0/150mm

Abb. 8: Reaktionsbilanz