

## Über die Alterung von Öl und seine Veränderung im Gebrauch.

Von Dr. v. Philippovich, DVL, Institut BS.

1. Begriffsbestimmung: Altern heißt nach dem üblichen, dem Leben entnommenen Sprachgebrauch sein Wesen durch den Zeitablauf verändern und ist deshalb auch meist mit dem Sinne einer Abnahme der Leistungsfähigkeit verbunden. Einzelheiten der Veränderung werden dabei nicht ins Auge gefaßt. Demgemäß spricht man von Alterung des Öles, wenn es sich durch Einflüsse irgendwelcher Art in seinem Gesamtwesen verändert hat, unterscheidet aber nicht zwischen wesenseigenen Veränderungen (rein stofflicher Art) und solchen, die infolge einer mehr oder weniger zufälligen Verunreinigung zustande kommen. Überträgt man den Begriff des Alterns sinngemäß auf Vorgänge der Ölverwendung, dann müßte man auch nur wesenseigene Veränderungen als Alterung betrachten, die mehr zufälligen Veränderungen des Öles aber ausschließen. Im Betrieb verändertes Öl enthält nun eine ganze Menge von Verunreinigungen, wie neben Ölkohle und Asphalt, die aus dem Öle stammen, Benzinreste, Bleioxyd, Abrieb, Korrosionsprodukte, Verbrennungswasser, Staub. <sup>1)</sup> Die praktische Veränderung des Öles im Gebrauch, die zu einer Beimengung von allen diesen Stoffen führt, hängt nun ganz von den Verhältnissen ab, unter denen das Öl verwendet wird, sodaß im Gegensatz zum Begriff der Alterung, bei dem man schon seit jeher eine vor allem thermisch oxydativ erfolgende, bleibende Wesensveränderung des Öles selbst versteht, der Begriff des im Gebrauch veränderten Öles außerordentlich schwankend und wenig abgegrenzt ist. Diese Unterscheidung erscheint aber dringend erforderlich, um endlich zu einer klareren Grundlage der Messung zu kommen und damit beurteilen zu können, was überhaupt erreichbar ist und was nicht.

Die Versuche, die thermisch oxydative Ölalterung im Laboratorium zur Veränderung des Öles im Gebrauch in Beziehung zu setzen, werden sehr verschieden beurteilt. Einerseits herrscht vollkommene Ablehnung, wie z.B. Moerbeck <sup>2)</sup>

960

sie ausspricht, andererseits sieht man, wie Vertreter der verschiedensten Fächer befriedigende Übereinstimmung zwischen dem sie interessierenden Motorverhalten und solchen Laboratoriumsverfahren auffinden, die sie selbst ausgearbeitet haben. Bezüglich der Prüfung auf Eignung für einen bestimmten Motor ist z.B. Nutt <sup>3)</sup> der Ansicht, daß Laboratorium und Praxis sehr gut übereinstimmen; Neely <sup>4)</sup> wiederum sagt, daß letzten Endes der Vollmotorversuch doch der ausschlaggebende Faktor sei, aber auch kleine Motoren interessante Hinweise ermöglichen. Für die Schlammbildung in Dieselmotoren gab nach Wilford <sup>5)</sup> der Air Ministrytest so gute Übereinstimmung mit der praktischen Erfahrung an Autobussen, daß er seit 1939 in England für diesen Zweck herangezogen wird. Die Versuchsunterlagen von Everett <sup>6)</sup> sind dagegen wenig befriedigend und auch die Shell (Moerbeck und Bouman) <sup>7)</sup> ist bezüglich der Möglichkeit einer Ölprüfung im Laboratorium sehr skeptisch. Die Continental Oil Co., Oklahoma, hält mindestens die Erprobung des Öles in je 4 Automotoren von 2 verschiedenen Bauarten für erforderlich, um es genau zu beurteilen. <sup>8)</sup> Versucht man, einen Leitfaden durch dieses hoffnungslos verworren erscheinende Gebiet zu finden, so kann er nur darin gesucht werden, daß eine allgemeine Übereinstimmung zwischen Laboratorien, Alterung und praktischem Verhalten des Öles nicht erreichbar ist, aber für bestimmte Fälle der Praxis eine oder mehrere sorgfältig ausgewählte Laboratoriumsuntersuchungen brauchbare Ergebnisse liefern können. Als Arbeitshypothese kann man annehmen, daß in diesen befriedigenden Fällen der Motor entweder wenig "zufälligen" Einflüssen ausgesetzt ist und wenig von den "zufälligen" Verunreinigungen ins Öl bringt, oder daß die "zufälligen" Einflüsse immer in der gleichen Weise einwirken, sodaß sie die weitere Veränderung des Öles auch stets in gleicher Weise beeinflussen.

Damit käme man zu einem Standpunkt zur Beurteilung der ganzen Frage, der sich kurz folgendermaßen zusammenfassen läßt:

(1) Alterung ist jene wesenseigene Veränderung des Öles, die vor allem eintritt, wenn es dem Einfluß von Temperatur und/oder Sauerstoff (Luft) ausgesetzt wird. Sie umfaßt also alle thermischen und thermisch-oxydativen Veränderungen des Öles, gegebenenfalls auch solche, die in Anwesenheit bestimmter Katalysatoren erfolgen; Alterungsprodukte sind die bei dieser Veränderung entstehenden Stoffe verschiedenster Art (Crackprodukte, Säuren, Seifen, Ölkohle, Asphalt usw.).

(2) Veränderung des Öles im Gebrauch ist die Gesamtheit aller Veränderungen, die das Öl im Betrieb erfährt, d.h. Alterung + Verschmutzung, gleichgültig, ob es sich um Verunreinigungen inaktiver Art (Ruß, Staub, Wasser, Restbenzin) oder solcher chemisch aktiver Art (Metallabrieb, Bleioxyd, Korrosionsprodukte) handelt, die die weitere Oxydation des Öles beeinflussen können. Bei der Erfassung der Ölveränderung im Gebrauch muß man auch jene Produkte miteinbeziehen, die im Laufe des Betriebes aus dem Öl entstanden, aber wieder abgesetzt worden sind (Ölkohle, Schlamm); gerade sie sind praktisch ausschlaggebend.

## 2. Wesen der Ölalterung.

a) Thermische Reaktionen: Die thermische Zersetzung der Ölkohlenwasserstoffe beginnt bei etwa 250 C. Die Auswirkung der Zersetzung ist einerseits eine Verkleinerung des Moleküles, andererseits eine Zusammenlagerung der Bruchstücke zu größeren Molekülen, wie die Verkokung zeigt. Der Ort der Spaltung ist bei den Aromaten und den Aliphaten verschieden. Aromaten neigen dazu, eher Wasserstoff abzugeben als im Kern aufzubrechen und daher mehr Kohle zu bilden als Aliphaten, die leichter in der Kohlenstoffkette auseinanderbrechen. Die thermische Zersetzung ist keine Gleichgewichtsreaktion, sondern verläuft nur in einer Richtung. Für einheitliche Stoffe ist der Zerfall über Radikale nachgewiesen worden, der bei der Einleitung der Oxydation eine Rolle spielen dürfte. <sup>9)</sup> Wenn auch damit eine Beeinflussbarkeit der Zersetzung durch Zusätze denkbar erscheint,

962

dürfte es praktisch doch nicht möglich sein, den Beginn des Zerfalles zu verschieben. Das Ergebnis der rein thermischen Zersetzung einiger Flugmotorenöle zeigt Zahlentafel 1. Es sei darauf hingewiesen, daß gefettete und fette Öle bei der thermischen Zersetzung  $\text{CO}_2$  abspalten, d.h. ihren chemischen Charakter grundlegend verändern, wenn die Einwirkung bei höherer Temperatur oder über längere Zeit erfolgt. Das Gleiche trifft für die heute oft verwendeten Zusätze zu, die vielfach thermisch wenig beständig sind, sodaß sie durch Erhitzung zerstört werden können. Derartige Öle können deshalb die ihnen durch die Zusätze verliehenen Eigenschaften infolge der Erhitzung wieder verlieren, und zwar verschieden in den einzelnen Motoren, je nach den darin herrschenden Verhältnissen.

Zahlentafel 1

Thermische Zersetzung von Flugmotorenölen.

Öl Nr.	Verl. %	D <sub>20</sub> g/l	E 50 %	V.Z. mg/KOH	Conradson % d. Öles	Ramsb. % des Öles	Bromo. g/100g (Mc Ilhiney)	Mol.-Gew. %	Gasbildung je 100g Öl ccm
1	3,1	-7	-68,9	+0,05	+0,08	+0,07	+7,1	-27,7	70
2	3,9	-7	-61,0	-0,16	+0,06	+0,10	+7,1	-26,7	58
3	4,5	-6	-67,9	+0,15	+0,24	+0,20	+5,3	-32,3	58
4	3,5	-6	-65,0	-2,60	+0,05	+0,05	-1,5	-20,4	76
5	4,5	-6	-62,0	-1,26	+0,02	+0,03	+5,8	-20,7	75
6	2,3	-4	-45,5	+0,05	+0,01	+0,10	+5,2	-11,1	45
7	21,2	-2	-77,5	+0,16	+0,11	+0,13	+9,4	-36,3	158
8	13,8	-6	-77,7	-0,05	+0,08	-0,01	+7,6	-31,3	140
9	12,9	-7	-80,0	-0,10	+0,17	+0,57	+9,0	-39,3	93
10	8,3	-7	-71,0	-0,29	+0,01	+0,01	+4,5	-31,1	78
11	8,4	-3	-60,2	-0,02	+0,01	+0,02	+6,0	-18,4	41

b) Thermisch-oxydative Reaktionen:

Die rein thermische Reaktion ohne Sauerstoffeinwirkung dürfte im Motor keine große Rolle spielen. Wichtiger ist die thermisch-oxydative Veränderung des Öles, die bei allen Temperaturen vor sich geht, die im Ölkreislauf (Verbrennungsraum eingeschlossen) auftreten. Das Temperaturgebiet überschneidet das der thermischen Zersetzung etwas; daß über den gesamten Temperaturbereich gleichartige Reaktionen vor sich gehen, ist nicht anzunehmen; bei etwa 120° ist eine Temperaturgrenze, unter der die Reaktion monomolekular verlaufen soll, während sie darüber als bi- oder mehrmolekular angenommen wird.<sup>10)</sup> Für den monomolekularen Bereich ist ein älteres Schema von Schlaepfer aufschlußreich, das im folgenden gezeigt wird.

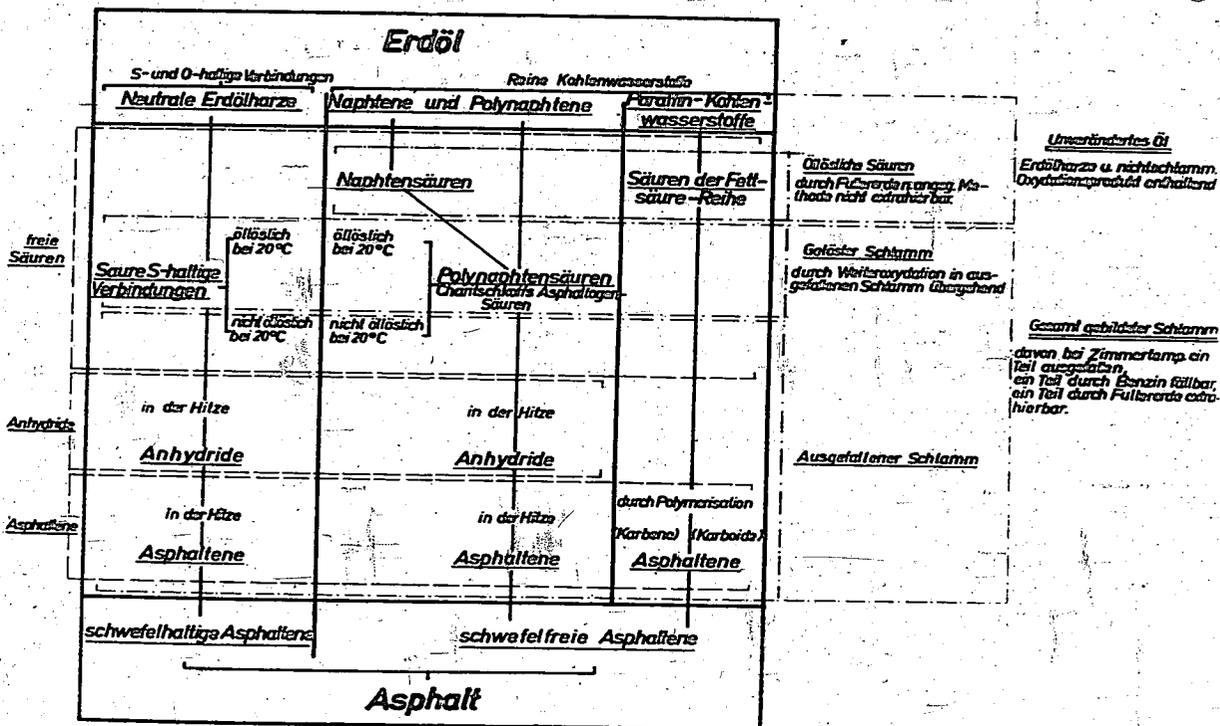


Abb. 1: Oxydations-Schema von Erdöl nach Schlaepfer.

964

Zur Ergänzung der Übersicht von Schlaepfer sei aber darauf hingewiesen, daß die Asphaltbildung aus reinen Kohlenwasserstoffen, auch solchen, wie sie in synthetischen Schmierölen vorkommen, zugunsten der Säurebildung zurücktritt. Erst wenn Harze zu solchen Ölen zugegeben werden, treten Asphaltverbindungen auf. Dem entspricht, daß auch im Motor synthetische Öle sehr wenig Asphalt bilden, dafür aber höhere Säurezahlen geben als Mineralöle. Der gesamte Mechanismus der Ölalterung muß aber noch weitgehend verfolgt werden, um ein klareres Bild der Verhältnisse zu liefern. Tatsache ist, daß Harze sowohl bei der laboratoriumsmäßigen Alterung als auch bei der Veränderung der Öle im Betrieb auftreten, und zwar in größerem oder kleineren Umfange, je nach der Art des Öles. Die Harze selbst sind zuerst nur um wenig von den Kohlenwasserstoffen im Molekulargewicht unterschieden, neigen aber zur Kondensation, wie die folgende Übersicht zeigt.

Zahlentafel 2

Molekulargewichte von Erdöl und Erdölharzen. <sup>1)</sup>

	<u>Frischöl</u>	<u>Alkohollösl. Harze</u>	<u>Bo-lösl. Harze</u>
Aero H	730 13,23% H <sub>2</sub> 0,64% O <sub>2</sub>	683 10,68% H <sub>2</sub> 7,78% O <sub>2</sub>	1940 11,92% H <sub>2</sub> 3,06% O <sub>2</sub>
Deropol schwer	560 12,18% H <sub>2</sub> 1,28% O <sub>2</sub>	630 11,37% H <sub>2</sub> 5,74% O <sub>2</sub>	1224 11,84% H <sub>2</sub> 3,41% O <sub>2</sub>
Aero Shell schwer	570 12,9% H <sub>2</sub> 0,6% O <sub>2</sub>	555 10,82% H <sub>2</sub> 7,22% O <sub>2</sub>	1660 10,25% H <sub>2</sub> 4,48% O <sub>2</sub>

1) in siedendem Benzol bestimmt

Die Oxydationsprodukte führen zu Lackablagerung, Schlamm-  
bildung und verursachen Verstopfungen der Ölleitungen, Wärme-  
stau usw. Auch wird anoxydiertes Öl an allen jenen Stel-  
len stärker als Frischöl zu koksartigen Produkten umgewan-  
delt, wo die erforderlichen Temperaturen und Zeiten verfügbar  
sind, wie an Kolbenringen, Ventilschäften usw.

c) Einflüsse auf die thermische Zersetzung und Oxydation:  
(1) Temperatur: Die thermische Zersetzung läuft mit steigender Temperatur immer rascher ab; dabei werden die Rückstände immer wasserstoffärmer, kohlenstoffreicher und weniger reaktionsfähig. Bei hohen Temperaturen wirkt der Neigung zur Rückstandsbildung die Verbrennungsreaktion entgegen, sodaß praktisch eine Temperatur existiert, bei der ein Maximum an Rückständen auftritt.

Die Oxydation wird ebenfalls mit steigender Temperatur stärker, sodaß die Asphaltbildung schon nach sehr kurzer Zeit einsetzt, während sie bei niedrigen Temperaturen außerordentlich lange dauert. Der Temperatureinfluß ist sehr stark, sodaß schon wenige Grade sich bemerkbar machen können. (Vgl. Abb.2)

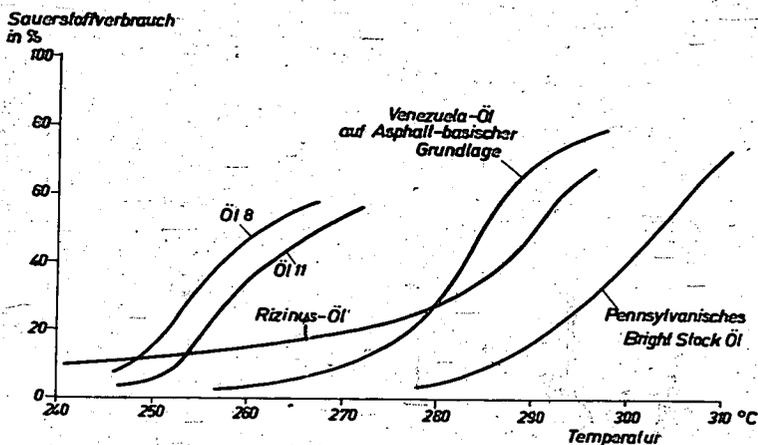


Abb.2: Temperatureinfluß auf die Oxydation.

(2) Zeit: Die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ablaufende autokatalytische Reaktion zeigt eine Einleitungszeit, während welcher offenbar im Öl oder Kohlenwasserstoff vorhandene Inhibitoren unwirksam gemacht werden, um dann erst in voller Stärke abzulaufen. Infolge dieser Einleitungszeit kann schon durch verschiedene Wahl der Versuchszeit eine Verschiebung der Bewertung der Öle erfolgen, weil sich die Kurven eines Öles mit kurzer Einleitungszeit, aber geringer Oxydationsgeschwindigkeit und jene eines Öles mit

langer Einleitungszeit, aber großer Oxydationsgeschwindigkeit überschneiden können. Je nach der Reaktionstemperatur verändern sich aber die Verhältnisse wieder, sodaß die Öle möglichst bei Temperaturen untersucht werden müssen, die den Verhältnissen der Praxis angepaßt sind. Die Einpunktbewertung ist ebenso wie bei Klopfuntersuchungen nicht möglich, wenn man nicht von anderen Untersuchungen die Zeit- und Temperaturabhängigkeit des untersuchten Stoffes kennt. Da die im Motor herrschenden Temperaturen sehr verschieden sind und die Bedeutung der verschiedenen Temperaturen im Einzelfall ebenfalls eine verschiedene ist, bereitet die richtige Wahl der Versuchstemperatur, die zur Beurteilung dienen soll, erhebliche Schwierigkeiten.<sup>11)</sup>

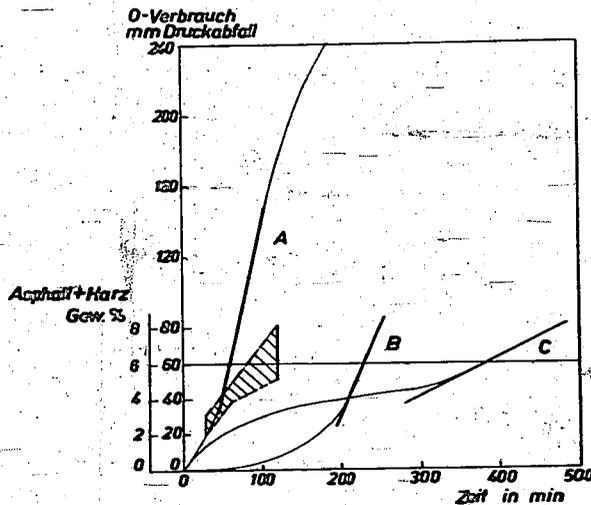


Abb. 3: Zeiteinfluß auf die Oxydation

(3) Katalysatoren: Jede Oxydation kann durch Katalysatoren im richtigen Temperaturbereich günstig oder ungünstig beeinflusst werden. Die Hauptrolle spielen dabei Metalle, die entweder als solche oder als fettsäure oder naphthensäure Salze wirken können. Besonders wirksam sind Eisen, Blei und Kupfer, aber auch andere Metalle, wie Kadmium, fördern die Oxydation. Praktische Werte für ein Dampfturbinen- und ein Flugmotoren-

967

öl (?) zeigt die Zahlentafel 3.

Zahlentafel 3

Einfluß von Katalysatoren auf die Oxydation.

Oxydations- bedingungen	Glas	Eisen (Vz.Glas - Vz.Metall)	Cu	Ni	Al	Pb	Bemerkung
95°C 48 h <sup>1)</sup>							
Öl 1	-	0,35	0,69	-	-	0,33	Dampftur-
Öl 2	-	0,09	0,30	-	-	0,20	binenöl
Öl 3	-	0,06	0,06	-	-		Flugmotoren öl ?
125°C 48 h <sup>2)</sup>							
O-Verbrauch mg O <sub>2</sub> /g Öl :	1,7	11,5	9,8	3,0	3,5	8,6	5 cm <sup>2</sup> Me- tall/g Öl

- 1) nach Baader
- 2) nach Mardles u. Ramsbottom

Wasser spielt bei der Alterung, wie sie im Laboratorium durchgeföhrt wird, keine nennenswerte Rolle, wenn es auch im Motor einen erheblichen Einfluß hat. Stickstoffdioxyd, das in Otto-Motoren beim Klopfen auftreten kann<sup>12)</sup>, fördert die Oxydation sehr stark, dürfte aber im Flugmotor nur eine untergeordnete Rolle spielen, was die Ölalterung anbelangt.

Hemmstoffe, die die Oxydation verzögern, werden nunmehr vielfach angewendet. Sie wirken derart, daß sie entweder unmittelbar die Reaktion von Sauerstoff mit Kohlenwasserstoff verhindern oder verzögern oder dadurch, daß sie metallische Katalysatoren komplex binden, die im Öl enthalten sind. Für die thermische Zersetzung gibt es, wie für die Oxydation Stoffe, die fördernd, aber weniger solche, die verzögernd wirken. Im Sinne einer erhöhten Koksbildung wirken z.B. - vielleicht dank ihrer Neigung zur Carbiddbildung - Eisen, Kobalt, Nickel, hemmend dagegen Zinn.

(4) Mischung von Ölen verschiedener Art ergibt stärkere Oxydationsneigung als sie nach der Mischungsregel der Komponenten erwartet würde! <sup>13)</sup>

### 3. Wesen der motorischen Ölveränderung.

Die Auswirkung der "Ölkohle" ist bekanntlich eine Wärmestauung, die bei der Verbrennung in der Folge zu Glühzündungen, damit zu weiterer Erwärmung und endlich zum Klopfen führen kann, wenn das verdichtete Endgas auf die kritische Temperatur erwärmt wird. Die Ansammlung von Ölkohle ist folgendermaßen zu unterteilen:

- 1) Konstante Einflüsse des Motors für jeden bestimmten Augenblick.
  - (a) Konstruktionseinflüsse
  - (b) Einflüsse, die vom momentanen Zustand des Motors abhängen, wie Spiel der Kolbenringe, Betriebszeit seit letzter Reinigung usw.
- 2) Betriebsmäßige Einflüsse, vor allem:
  - (a) Temperatur, Drehzahl und Belastung
  - (b) Luft-Kraftstoffverhältnis
- 3) Einflüsse der Betriebsstoffe:
  - (a) Kraftstoff
  - (b) Schmieröl
  - (c) Staubgehalt der Luft

Die Rückstände nehmen mit steigendem Ölverbrauch bis zu einem Maximum zu, das auch bei weiterer Steigerung des Verbrauches nicht überschritten wird; Steigerung der Betriebstemperatur führt hingegen nach Erreichung eines Höchstwertes wieder zur Abnahme der Ölkohle. Motoren mit starker Ansammlung von Ölkohle brauchen klopffestere Kraftstoffe.

Alle Störungen im Motorbetrieb infolge Ölveränderung sind durch die Ausscheidung fester Stoffe verursacht, die dabei entweder unmittelbar die Störung bewirken oder sich erst allmählich ablagern. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung der verschiedenen Ölausscheidungen bei Automobilen findet sich bei W.A.Gruse und C.J.Livingstone,<sup>14)</sup> deren Einteilung und Ansichten im folgenden weitgehend zugrunde gelegt sind. Bei dem Flugmotor sind allerdings die Verhältnisse z.T. andere. Die Auswirkung der Ölveränderung auf den Motor ist verschieden, je nach dem Bauteil, sodaß es am besten ist, diese Vorgänge zu besprechen, ohne den Einfluß des Motors auf das

sionsartiger Gemenge ausgeschieden wird, ist je nach den Betriebstemperaturen verschieden zusammengesetzt. Sind diese niedrig, so ist vor allem mit wasserhaltigem Schlamm zu rechnen; in denen die Oxydationsprodukte als Emulgatoren wirken. Solche Schlämme treten auf, wenn die Außentemperaturen niedrig sind oder die Beanspruchung des Motors gering ist, indem Ölkohle mit Wasser im Öl suspendiert wird.

(b) bei hoher Betriebstemperatur: Schlämme, die bei hoher Temperatur entstehen, enthalten kein Wasser, sondern nur asphaltartige Stoffe, die auch feste Körper, wie Bleioxyd, Ölkohle usw. in Suspension halten können. Ihre Form ist entweder rein pastos, ohne daß Einzelteilchen sichtbar sind oder mehr körnig, wie Kaffeesatz ("coffeeground").

Bei mittleren Temperaturen kann auch Schlamm entstehen, der aber wohl durch das Zutreten von Wasser zu bei höherer Temperatur gebildeten Oxydationsprodukten ausgefällt wird.

#### f) Lackbildung:

In Automobilmotoren zeigt sich jetzt mehr als vorher Lackbildung, d.h. gelblich-bräunliche Verfärbung der Oberflächen durch glatte Filme von Oxydationsprodukten. Ursachen sind die höheren Betriebstemperaturen der thermisch höher beanspruchten Motoren, die gerade bei den jetzt üblichen beständigeren Ölen verlängerten Überholungszeiten, sowie der verringerte Ölverbrauch, der dünnere Ölfilme ergibt usw. Diese Lacke sind zu Beginn in Aceton löslich, d.h. noch niedermolekular, werden aber mit der Zeit unlöslich.

#### g) Einflüsse auf die Ölveränderung im Motor:

Außer den eigentlichen Betriebsbedingungen, wie Luft-Kraftstoffverhältnis, Temperatur, Dauer, Belastung, Kraftstoffart usw. haben noch einige Umstände Einfluß auf die Ölveränderung, auf die hingewiesen werden soll.

(1) Angewendete Ölmenge: Je größer die Ölmenge ist, umso geringer wird die Alterung.

Öl oder des Öles auf den Motor streng auseinander zu halten.

a) Zylinderkopf (Verbrennungsraum): Die Rückstände bilden sich zum größten Teil während jeder einzelnen Verbrennung und sammeln sich mit der Zeit an. Dabei tritt weitere Abspaltung von Wasserstoff und Kohlendioxyd - eine Art Inkohlung - ein, die zu immer kohlenstoffreicheren Produkten führt. Je Hub gelangt nur etwa 0,005 ccm Öl in den Verbrennungsraum!

b) Ventile: Ablagerungen an den Ventilen finden sich vor allem am Schaft, wo sie die Ventilbewegungen hindern können, andererseits auf dem Ventilteller, wo sie durch Zwischenklemmen zwischen Ventil und Sitz zum Ausbrennen der Ventile führen können. Störungen am Einlaßventil kommen nur beim Vergasermotor vor, aber auch da selten, weil die Flugkraftstoffe viel besser, d.h. harzfreier sind als die Autokraftstoffe. Auf dem Schaft lagert sich der Rückstand aus dem Öl ab, das gegebenenfalls durch Oxydationswärme empfindlicher geworden ist; schlechter Zustand der Motoren (Überölung) fördert die Rückstandsbildung. Bei stark verbleiten Benzin kann auch Bleioxyd aus dem Kraftstoff sich hier, ebenso wie auf dem Ventilteller, ablagern. Auch die Ablagerung auf den Ventilen ist, wie jede im Verbrennungsraum, vor allem eine thermische Reaktion, d.h. Zersetzung des anoxydierten Öles.

c) Kolbenunterseite: Im Gegensatz zur Oberseite des Kolbens, wo das Öl sich nur ganz kurze Zeit unverändert hält und dann verkocht, wird es auf der Unterseite längere Zeit auf hohe Temperaturen erhitzt, die bis zu 260°C ansteigen können, so daß sich eine koksartige Ablagerung bilden kann. Dort, wo die Temperaturen niedriger sind, entsteht ein Lacküberzug, der mehr harzartiger Natur ist. Die Menge der Ablagerungen ist stark von der Zeit und von der Temperatur abhängig. Vom Kolben abplatzende Rückstände können im Ölkreislauf weitere

Störungen verursachen, während sie an Ort und Stelle durch Verschlechterung des Wärmeüberganges schädlich sind.

d) Kolbenringe: In den Ringnuten lagert sich stets eine gewisse Menge fester Rückstände ab, die die Ringe mit der Zeit festhalten können. Im Flugmotor treten wegen seiner höheren Temperaturen selten lackartige, harzige Produkte auf, sondern meist koksartige. Bei den Temperaturen der Kolbenringe (rund 260-280°C) ist es nicht wahrscheinlich, daß eine Verkokung des Frischöles an Ort und Stelle die Ursache der Ablagerung ist. Man könnte höchstens annehmen, daß voroxydierte Ölmoleküle aus dem Verbrennungsraum oder aus dem Kurbelgehäuse schon bei diesen verhältnismäßig niedrigen Temperaturen zersetzt werden; dazu muß man aber die Annahme machen, daß eine genügend starke Oxydation des Öles vor Erreichung der Kolbenringnuten eintritt. Tatsache ist, daß die Ablagerungen in Kolbenringnuten viel Sauerstoff enthalten (bis zu etwa 20%). Gegen die Oxydation an Ort und Stelle spricht die Wahrscheinlichkeit, daß nur wenig Sauerstoff Zutritt zu dem Öl erhält. Für die Annahme einer O-reichen Atmosphäre spricht, daß die Ringsteckversuche der DVL mit den einzelnen Ölen eindeutig ein Minimum der Laufzeit (bei verschiedenen Temperaturen) ergaben. Auch Gruse und Livingstone erwähnen diese Tatsache, führen sie jedoch nicht auf Wegbrennen von Ölkohle in den Nuten, sondern darauf zurück, daß bei höheren Temperaturen der Übergang des zuerst flüssigen, dann koksartig festen Rückstandes in eine leicht zerbröckelnde Form erfolge.

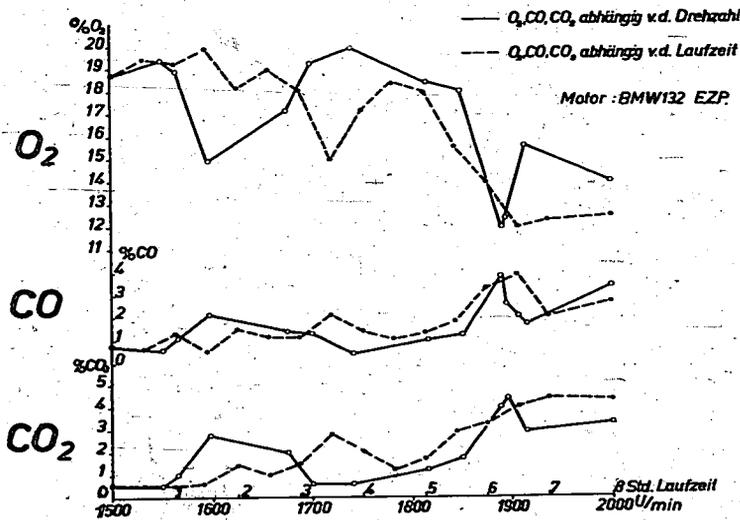
Faßt man die Erscheinungen zusammen, so läßt sich sagen, daß das Ringstecken durch die Verkokung voroxydierter Ölbestandteile in der Nut verursacht wird. Daß die Voroxydation des Öles auch an dieser Stelle erfolgt, ist unwahrscheinlich, aber möglich.

e) Schlammbildung:

(a) bei niedriger Betriebstemperatur: Schlamm, als alles das, was aus dem Öl in Form fester, halbfester und emul-

(2) Ölwechsel: Bei gleich langer Betriebszeit kann Ringstecken mit demselben Öl eintreten, wenn es lange nicht gewechselt wird, während bei öfterem Ölwechsel alle Ringe frei bleiben. (Dies gilt vor allem für Automobilmotoren). Vermischung verschiedener Öle kann ebenfalls unter Umständen zu verstärktem Ringstecken führen, weil die Alterungsneigung von Gemischen größer ist, als es dem Mittel der beiden Komponenten der Mischung entspricht.

(3) Zusammensetzung des Kurbelgehäusegases: Der Sauerstoffgehalt des Kurbelgehäusegases ist je nach Motorbauart und Betriebsweise verschieden, schwankt darüber hinaus, aber auch noch in unkontrollierbarer Weise. Da der hauptsächlich wirkende Einfluß der des Sauerstoffes ist, hat die Zusammensetzung des Kurbelgehäusegases große Bedeutung. Sie schwankt nicht nur bei den verschiedenen Motorentypen, sondern auch bei ein und demselben Motor während desselben Laufes, wie die Abbildungen zeigen.



**Abb. 4:** Änderung der Gaszusammensetzung im Kurbelgehäuse mit Laufzeit und Drehzahl.

Die Zusammensetzung des Kurbelgehäuses und des Auspuffgases zeigt die folgende Abbildung, nach Angaben von Williams<sup>15)</sup>, Weiß und Maillard<sup>16)</sup> und Versuchen der DVL.

% O <sub>2</sub>					Kurbelgehäuse % CO					% CO <sub>2</sub>				
					Motor-Nr.									
1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.	1.	2.	3.	4.	5.
16,0	16,3	13,2	10,2	12,2	0,4	1,6	-	3,8	3,2	1,4	2,4	1,6	5,0	3,8
Abgas														
0	-	-	0,3	-	1,6	-	-	3,9	-	13,0	-	-	12,0	-

1. wassergekühlter Kleiner E.Z.-Motor (Williams)
2. luftgekühlter Rennradmotor
3. Peugeot 201 6 PS (Weiss u. Maillard)
4. BMW 132 E.Z.-Motor (DVL)
5. BMW - Flugmotor (800; DVL, Inst.f. Betriebstofforschung)

**Abb. 5: Gaszusammensetzung im Kurbelgehäuse und im Abgas.**

Die Analyse beweist, daß der Sauerstoff während des Verdichtungshubes und zu Beginn des Arbeitshubes ins Kurbelgehäuse gelangt; ein anderer Zutritt ist ihm ja nicht möglich. Die Oxydation des Öles im Kurbelgehäuse wird wesentlich durch die O-Konzentration daselbst bestimmt werden; ob der Alterungsgrad des Öles auf die Ringsteckzeiten keinen Einfluß hat, muß wohl noch erhärtet werden. Da es notwendig ist, für das streuende Verhalten der Motoren beim Ringstecken eine Ursache zu finden, könnte man z.B. daran denken, daß die Unterschiede der Ergebnisse im Sauerstoffgehalt des Kurbelgases begründet sind. Wie stark der O-Gehalt auf die Laufzeiten wirkt, zeigt die Tatsache, daß Durchleiten von CO<sub>2</sub> durch das Kurbelgehäuse starke Laufzeiterhöhung gab. Die Gründe für diese Wirkung müssen sicher noch eingehender untersucht werden. Zweifellos ist aber der Sauerstoffgehalt im Kurbelgehäuse einer jener Einflüsse, die bisher am wenigsten beherrscht und überprüft werden, sodaß hierin eine der Ursachen für das Schwanken der Ergebnisse gesucht werden muß. Allerdings wird es selber wieder durch motorische Elemente bestimmt, wie die Kolbenringe, die auf

974

ihre Wirkung noch weiter untersucht werden müssen.

#### 4. Katalytische Einflüsse.

Metallischer Abrieb, Korrosionsprodukte von Lagern, Leitungen und Bleioxyd aus dem Kraftstoff wirken je nach dem Typ des Motors verschieden stark auf das Öl ein. Die Bedeckung der ölbenetzten Flächen durch Schutzüberzüge kann vielfach gute Abhilfe bringen, sei es, daß man den Motor vorbehandelt oder dem Öl Zusätze beifügt, die solche Überzüge im Betrieb bilden. - Wasser - nach Volumen gemessen - fördert anscheinend die Schlamm-bildung im Motor erheblich. - Stickoxyde, die beim Klopfen auftreten können<sup>12)</sup>, sollen auch eine Beschleunigung des Ringsteckens bewirken, doch haben dahingehende Versuche der DVL gezeigt, daß kein Einfluß bemerkbar war, der über den der reinen Temperaturerhöhung hinausgegangen wäre. Davon abgesehen, kannwohl beim Flugmotor kein längeres Klopfen ohne stärker schädigende andere Auswirkungen auftreten als das Ringstecken. Staub aus der Luft wird wohl keine eigentlich katalytische Wirkung ausüben, sondern nur entsprechend seinem Aschegehalt die Ölkohle bei der Verbrennung vermehren.

#### 5. Verteilungsgrad des Öles:

Je nach dem Grad der Verteilung des Öles in der Luft oder in dünnen Schichten kann bei gleichen Temperaturen und Atmosphären eine verschieden starke Oxydation eintreten. Unterlagen über diese Verhältnisse im Motor gibt es nur sehr wenige.

#### 6. Ladedruck:

Der Einfluß des Ladedruckes dürfte gegenüber dem Einfluß der Temperatur zurückstehen, doch steht die Kontrolle durch Versuche mit Messung der Kolbentemperaturen während des Laufes noch aus; gegebenenfalls müßte die Schmierölprüfung diesen Einfluß berücksichtigen.

#### 4. Möglichkeiten zur Verbesserung der Alterungsbeständigkeit.

##### a) Motorische Maßnahmen.

(a) konstruktiv: Senkung der Temperaturen, denen das Öl ausgesetzt wird, ist die erste Forderung, die an den Konstrukteur gestellt wird. Als Musterbeispiel, was hier erreicht werden kann, sei auf die Arbeiten von Gosslau<sup>17)</sup> hingewiesen, der durch geeignete Formgebung der Kühlrippen beim Argusmotor das Ringstecken überwand. Innenkühlung von Kolben, Anspritzen mit Öl durch eigene Düsen, Verbesserung der Kühlung durch entsprechende Leitung des Kühlmittels sind weitere Maßnahmen.

(b) betriebsmäßig: Verringerung der Belüftung des Kurbelgehäuses bzw. des Sauerstoffgehaltes daselbst, rechtzeitige Erneuerung des Schmieröles, Zugabe von Frischöl in gleichmäßiger Menge. Anwendung genügend großer Ölmengen verhindern zu einem gewissen Grade betriebsmäßig die Alterung; die Anwendbarkeit dieser Möglichkeiten wird von den Einzelfällen abhängig sein.

##### b. Herstellungsmäßige Maßnahmen.

Bei der Herstellung des Schmieröles müssen in noch verstärktem Maße die Erfahrungen mit Schmierölen im Motor als Grundlage der chemischen Bearbeitung dienen. Zusammensetzung der verschiedenen hochsiedenden Fraktionen, Oxydationsempfindlichkeit der verschiedenen Schmierölkohlenwasserstoffe, Auswirkung der Zusätze zum Schmieröl auf die verschiedenen Eigenschaften des Öles während des Betriebes müssen dazu sehr eingehend untersucht werden. Bei den Zusätzen ist zu unterscheiden, welchem Zwecke sie dienen sollen. Was die Alterung anbelangt, sind wohl zwei Grundtypen von Zusätzen zu unterscheiden: solche, die unmittelbar die Oxydation verzögern (Oxydationshemmstoffe) und solche, die sekundär gebildete Metallsalze, die katalytisch die Oxydation fördern können, unschädlich machen, indem sie mit den Metallen Komplexverbindungen ergeben. Alle Zusätze verändern aber

nicht nur eine einzige Eigenschaft, sondern mehrere gleichzeitig, sodaß die Auswirkung der Zusätze jedesmal in den verschiedensten Richtungen geprüft werden muß. - Da die Zusätze sich bei den einzelnen Öltypen verschieden verhalten, ist es weiter erforderlich, daß man prüft, wie sich Gemische von mit Zusätzen versehenen Ölen verhalten. Die Notwendigkeit, in der Luftwaffe einheitlich Öle zu verwenden, die miteinander gemischt werden können, macht diese Forderung gebieterisch. - An Zusätzen sind weiter zu untersuchen solche, die Kohlebildung und solche, die das Absetzen von Schlamm verhindern.

5. Ausblick über die Möglichkeiten der Alterungsprüfung.

Die Besprechung der Vorgänge bei der Ölalterung und bei der Veränderung des Öles im Betrieb hat gezeigt, daß beide sehr komplexer Natur sind. Die Gesamtlage ist reichlich verworren, und es besteht wenig Hoffnung, daß es bald anders wird, so dringend eine solche Klärung auch erwünscht ist. Die folgende Übersicht soll dazu dienen, die wesentlichen Punkte beider Vorgänge besser zu überblicken.

**Chemisch-physikalisches Verhalten**

- Allerung** a) thermische Zersetzung: Cracken - Koks  
 Polymerisation - Zähigkeit  
 Verdampfung - Flüchtigkeit
- b) thermisch oxydative Zersetzung - Bildung v. Säuren, Erden, Lakonen u.s.w.  
 Harzbildung  
 Asphaltbildung  
 Kondensation  
 katalytischer Einfluß
- Asphalt-Lösungsvermögen (Schlammbildung)  
 Suspensionsvermögen (Schlammbildung)  
 Koksverbrennlichkeit (Rückstandsbildung)  
 Korrosion (Bildung katalytisch wirkender Verbindungen)  
 Haftvermögen an Metall (Abblättern der Kette)

**Veränderungen im Motor**

(werden durch Alterung weitgehend beeinflusst)

- Rückstandsbildung:** im Brennraum auf Ventilschiff und -teller auf Kolbenunterseite
- Kolbenringstecken** bei niedrigen und hohen Temperaturen
- Schlamm** bei niedrigen und hohen Temperaturen
- Lackbildung**
- Korrosion, Schmierverhalten und Schäumen** werden hier nicht berücksichtigt.

**Motorische Einflüsse**

- |   |  |   |   |
|---|--|---|---|
| <b>Dauernde Einflüsse:</b><br>Konstruktion - Motorzustand<br>Katalytische Metalle<br>Verfestigungsgrad des Öles<br>Gas im Kurbelgehäuse | <b>Betriebsbedingungen:</b><br>Temperatur<br>Drehzahl<br>Belastung<br>Ölverbrauch<br>Ölumlauft/h | <b>Wartungseinflüsse:</b><br>umlauftende Ölmenge<br>Öl-Nachfüllzeiten | <b>Betriebsstoffe:</b><br>Kraftstoff<br>Schmieröl<br>Luftreinheit |
|---|--|---|---|

Abb. 6: Ölalterung u. Veränderung der Öle im Betrieb.

Die laboratoriumsmäßige Kennzeichnung der Öle muß eine ganze Reihe von Eigenschaften erfassen, um allgemein gültige Urteile zu erlauben, da das thermische und das oxydative Verhalten des Öles selbst, ebenso wie die Verbrennlichkeit der Ölkohle, das Suspensionsvermögen, das Asphaltlösungsvermögen, die Korrosionsneigung für das praktische Verhalten ausschlaggebend sind. Jede dieser Eigenschaften muß über den wichtigsten Einfluß untersucht werden, der sich im Motor auswirkt, das sind vor allem über Temperatur und Zeit. Man erhält also, wie bei der Klopffprüfung Diagramme anstelle eines einzigen Prüfwertes. Eine solche Lösung ist zwar unerfreulich, aber wenn man Aussagen über das Verhalten der Öle unter sehr verschiedenartigen Bedingungen machen will, notwendig. Eine einfache Universalprüfung für alle Fälle der Praxis gibt es eben nicht. Für spezielle Anwendungsgebiete kann man allerdings an eine einfachere Prüfweise denken, die den betreffenden Verhältnissen angepaßt ist. Der Einfluß von Katalysatoren ist dabei nach Maßgabe der praktisch wirkenden Einflüsse zu prüfen; Konstruktions- und Betriebsbedingungen bestimmen die Wahl der Alterungsprüfung im Einzelfall.

Die Untersuchung im Vollmotor bleibt nach wie vor die einzige wirkliche Beurteilungsunterlage, ist aber teuer, zeitraubend und schwierig, sodaß verhältnismäßig wenig darüber bekannt ist. Deshalb wird der Einzylindermotor vorgezogen, der entweder einen Flugmotorenzylinder besitzt oder als Prüfmotor besonders gut geeignet erscheint. In beiden Fällen sind die Prüfbedingungen so zu variieren, daß man den gesamten interessierenden Bereich, z.B. der Temperatur erfaßt; die Bezugstemperaturen sind für die wichtigsten Teile des Prüfmotors so festzulegen, daß sie jenen des betreffenden Vollmotors entsprechen. Wenn verschiedentlich von biologischen Ähnlichkeiten gesprochen worden ist, so beruht dies auf einem inneren Zusammenhang, der ja schon in der Bezeichnung "altern" für die Veränderung des Öles zum Ausdruck kommt. Deshalb darf man vielleicht eine weitere Parallele

978

ziehen, die einen Hinweis für die Prüfmöglichkeit bildet. In Indien wurden Versuche angestellt, um zu prüfen, ob die verschiedene Ernährungsweise der Völkerstämme mit ihrer vom Norden nach Süden abnehmenden Körpergröße zusammenhängt. Tatsächlich ergab sich bei Ernährungsversuchen an je 500 bis 1000 Ratten, daß ähnliche Unterschiede, wie bei den Menschen, durch Fütterung mit der durchschnittlichen Volksnahrung der verschiedenen Stämme erreicht werden konnte. Darüber hinaus war die prozentuale Verteilung von Krankheiten dieselbe, wie bei den Menschen, und konnte z.B. durch diese Rattenversuche ein Weg gefunden werden, eine weitverbreitete Krankheit eines der Volksstämme zu heilen. Wenn ein so komplexer Vorgang, wie das Leben, mit einer derart unwahrscheinlichen Genauigkeit von einem großen auf einen kleinen Organismus übertragbar ist, sollte man hoffen können, beim Motor Ähnliches zu erreichen. Die Grundlage der Vergleichbarkeit bildete bei dem erwähnten Falle die gleiche Ernährungsweise von Mensch und Ratte, weil sie ähnliches biologisches Verhalten zur Folge hat. Bei der Wahl eines kleinen Versuchsmotors müßte man die Arbeitsweise und Betriebsbedingungen möglichst ähnlich wählen und könnte dann mit einer größeren Zahl von billigen Einzelversuchen vielleicht zum Ziele gelangen. Dahi gehende Versuche erscheinen sehr interessant.

Um die widerstreitenden Meinungen der verschiedenen Stellen über die Möglichkeiten einer zahlenmäßigen Erfassung des Alterungsverhaltens unter einen Hut zu bringen, erscheint es zweckmäßig, den früher besprochenen Unterschied zwischen der reinen Ölalterung und der Veränderung des Öles im Gebrauch festzuhalten. Während man mit Ölalterung demnach nur die gewissermaßen biologischen Veränderungen des Öles bezeichnet, würde die Veränderung im Gebrauch auch die mehr zufälligen Veränderungen umfassen, die während des Betriebes auf das Öl einwirken. Die reine Ölalterung kann man zweifellos reproduzierbar erfassen und zwar umso genauer, je exakter die Versuchsbedingungen eingehalten werden können, d.h. je weniger komplex der Vorgang ist. Die Veränderung des Öles im Gebrauch dagegen ist schwierig und nur für

einen bestimmten Motor meßbar, wenn man sorgfältig auf die Einhaltung der gleichen Versuchsbedingungen achtet. Der Grund, warum dies so schwierig ist, liegt in den zufälligen Veränderungen des Öles; diese sind so entscheidend für den gesamten Vorgang, daß man die Motoren einteilen könnte in solche, bei denen mit vielen und in solche, bei denen mit wenigen Veränderungen zufälliger Art zu rechnen ist. Noch charakteristischer würde diese Einteilung, wenn der Grad der Streuung den zufälligen Veränderungen zugrunde gelegt würde. Denn wahrscheinlich kann man folgende Annahme für die Möglichkeit der Alterungsprüfung machen:

Eine Laboratoriumsprüfung wird umso eher mit dem Verhalten im Motor (dies betrifft vor allem die Verschlamung!) übereinstimmen, je geringer hierbei der Anteil an zufälligen Veränderungen im Öl ist und je weniger diese bei den einzelnen Läufen streuen.

Der Motorversuch seinerseits wird umso eher reproduzierbar sein, je gleichmäßiger die zufälligen Veränderungen sind. Für Motoren derselben Bauart ist diese Gleichheit leichter erreichbar als für Motoren verschiedener Bauart, sodaß auch die Ergebnisse im ersten Falle leichter auf die Praxis angewendet werden können als im zweiten. - Sicherlich ist es vor der allgemeinen Anwendung dieses Prinzipes notwendig, zu prüfen, inwiefern die Voraussetzungen zutreffen.

Da aber eine ganze Reihe von vorteilhaften Folgen damit verknüpft sind, wäre es wohl wichtig, z.B. zu messen, ob tatsächlich der verschieden hohe Grad an zufälligen Einflüssen eine so beträchtliche Änderung der Reihenfolge der Öle bewirken kann, wie angenommen wird; dies wäre zuerst im Laboratorium, aber dann auch im Motor zu untersuchen. Die Motoren würden dann auch nach diesem Gesichtspunkt auf ihre praktische Brauchbarkeit hin besser beurteilt werden können als bisher. Außerdem wäre es dann leichter möglich, zu entscheiden, ob ein bestimmter Prüfmotor sich für die Beurtei-

180

lung der Öle auf ihr Verhalten im Flugmotor eignet oder nicht, mit anderen Worten, man könnte nach diesem Gesichtspunkt teure und langwierige Versuche ausschalten, die kein Ergebnis versprechen.

### Schrifttum

=====

- 1) G. Blank, Der gegenwärtige Stand der Untersuchung gebräuchter Motorenschmieröle nach ASTM-Methoden. Öl u.Kohle 15, 341 (1939)
- 2) B.H.Moerback, Oxydation Tests für Motor Oils, General Discussion on Lubrication and Lubricants, London, Inst.Mech.Engineers 1937
- 3) A.Nutt, Aircraft Engines and their lubrication, SAE-Tagung 45, 501 (1939)
- 4) G.L.Neely, Recent developments in diesel engine lubrication 45, 485 (1939)
- 5) A.F.Wilford, Service tests with lubricants for high-speed oil engines. J.P.T. Vorabdruck der Tagung in Birmingham, Mai 1939
- 6) H.A.Everett u. G.H.Kaller, A lubricating method for evaluating the influence of lubricating oils on carbon deposition, Engineering 148, 676 (1939)
- 7) C.A. Bouman, General Discussion on Lubrication and Lubricants, London, (1937) Bd.I, S.640, Diskussionsbemerkung
- 8) L.L.Davis, Bert H.Lincoln, G.D.Byrkit, W.A.Jones, Oxidation of lubricants, Ind.Eng.Chem. 33, 339 (1941)
- 9) Vgl. R.Moers, Die Rolle freier Radikale bei der Oxydation von n-Heptan. Öl u.Kohle, 15, 299(1939)
- 10) H.Staeger, Betriebserfahrungen mit Mineralölen, Österr-Petroleum Institut, Veröffentlichung Nr.5, Wien, 1937
- 11) Vgl. M.Marder u. V.Tolkmitt, Über den Wert von Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung der Alterungsneigung von Mineralölen. Öl u.Kohle 14, 615 (1938)
- 12) T.K.Hansen u.A.C.Egerton, Nitrogen Oxides in Internal combustion engine gases, Proc.Roy.Soc. London, 3d.163 (1937), S.90

- 13) F.Schick, Vorgänge beim Mischen von Mineralölen,  
Öl u.Kohle 13(1939)1139
- 14) W.A.Gruse u. C.J.Livingstone, Engine Deposits - Causes and  
Effects an Lubricants, Symposium 1937,  
Philadelphia;  
W.A.Gruse, Carbon forming tendencies of lubricating oils,  
Proceedings World Petr.Congress 1933, London  
Bd.II, 441(1934)
- 15) C.G.Williams, Piston Ring Blow-by in high speed gasoline  
engines, Automotiv Industrie 15.12.39
- 16) H.Weiss u.A.Maillard, Contribution to the study of the  
changes occurring in lubricating oils in  
internal combustion engines. J.Inst.Petr.  
Techn. 24, 407 (1938)
- 17) F.Gossiau, Entwicklung von Kolben für höhere Dauerleis-  
stungen auf Grund neuer Untersuchungen über  
den Wärmefluß. ATZ 44 (1941) 613