

Laboratoriumsprüfverfahren für die Schmieröl-
alterung.

Von Dr. Mayer-Bugström, DVL, Inst. BS.

A. Grundsätzliches zur Laboratoriumsalterung in Prüfgeräten.

In Zahlentafel 1 sind die Versuchsbedingungen zusammengestellt, welchen die Öle bei verschiedenen Alterungsverfahren unterworfen werden. Vergleicht man sie mit den Verhältnissen, denen die Öle beim Motorbetrieb ausgesetzt sind, so sind große Unterschiede festzustellen. Vor allem sind die Alterungstemperaturen im Vergleich zu den am Kolben herrschenden Temperaturen meist viel niedriger. Reiner Sauerstoff

Zahlentafel 1

Versuchsbedingungen von Ölalterungsverfahren.

Verfahren	Angew. Menge		Vers. zeit h	Temp. °C	Oxy- dations- mittel	Metall	Ermittelte Kennzahlen
	g	ccm					
Verf. d. engl. Luftf. Minist. 1) 2)	-	40	2x6	200	15 Luft/h	-	Erhöhung d. spez. Gew., der Viskosität und der Verkekung
Verf. d. franz. Luftf. Minist. 3)	-	200	120	140	Luftstrom über be- wegtem Öl	Kupfer- streifen	dass., dazu Zunahme des Asphaltgehaltes
Indiana- Verfahren 4)	-	300	wird ermitt.	172	10 Luft/h	-	Zeit bis zur Bildung von 0,1 u. 1 v. H. As- phalt u. bis zur Er- höhung d. Viskosität um 25 v. H.
Slight-Test 5)	10	-	2 1/2	200	Sauerstoff	-	Asphalt
Wers und Schmidt 6)	15,5	-	1 h 40 min	100	"	Schwer- metall- oxyde auf Silicagel	Sauerstoffverbrauch; Zunahme der Säureschl., der Verseifungszahl, des Asphaltgehaltes
DVL-Schalen- Verf. 7) 8)	10	-	4	285 (unkorr. 275)	Luft	-	Flüchtigkeit; Asphalt im Restöl
DAC-Verf. 9)	10x 3,5	-	5	288 (unkorr.)	"	Al- Schale	Benzinlösliches u. Asphalt (Chloroform- lösliches)

1,011

wirkt auf die Öle beim praktischen Betrieb natürlich nicht ein, und die Luft nicht in der Form, wie bei einigen Alterungsverfahren, die Luftblasen in dem erhitzten Öl aufsteigen lassen. Ferner kommt das Öl beim Betrieb nur mit Metallen in Berührung, während die Alterungsverfahren meist mit Glasgefäßen arbeiten. Die einzelnen Verfahren unterscheiden sich auch voneinander sehr wesentlich in allen Versuchsbedingungen, wenn auch ein gewisses Verhältnis besteht, wie zwischen Zeit und Temperatur. So zeigt sich in der Reihenfolge der mit Luft als Oxydationsmittel arbeitenden Verfahren: des französischen, des englischen und des DVL-(oder WAC-)Verfahrens: ansteigende Versuchstemperatur und abnehmende Versuchszeit. Der Sligh-Test wird zwar bei derselben Temperatur bestimmt, die auch das Air-Ministry-Verfahren anwendet, kann aber wegen des Arbeitens in Sauerstoff-Atmosphäre mit einer viel geringeren Versuchszeit auskommen. Beim Verfahren nach Evers und Schmidt ist sowohl die Oxydationszeit als auch die Temperatur noch geringer als beim Sligh-Test; dafür arbeitet das Verfahren aber nicht nur in Sauerstoff-Atmosphäre, sondern breitet die Öle auch noch in dünner Schicht auf einer Kontaksubstanz aus. Die Verfahren gleichen also die Schärfe der einzelnen Oxydationsbedingungen teilweise untereinander aus. Damit soll selbstverständlich nicht gesagt sein, daß die nach den einzelnen Verfahren gealterten Öle auch nur annähernd dieselben Eigenschaften zeigen müßten. Im Gegenteil wird immer wieder darauf hingewiesen, daß schon eine geringe Änderung der Versuchsbedingungen die Alterungsbeständigkeit erheblich verändern kann. Wie sich die vergleichende Bewertung von Ölen durch Veränderung der Versuchsbedingungen auch unter Anwendung desselben Verfahrens (Noack) verschieben kann, sei an einem Beispiel von Marder ¹⁰⁾ gezeigt (s. Abb. 1). Hier sind die nach Alterung unter verschiedenen Prüfbedingungen gemessenen Asphalt- + Harzwerte der untersuchten Öle nebeneinander aufgetragen und die bei Alterung unter gleichen Bedingungen erhaltenen Harz- + Asphaltwerte

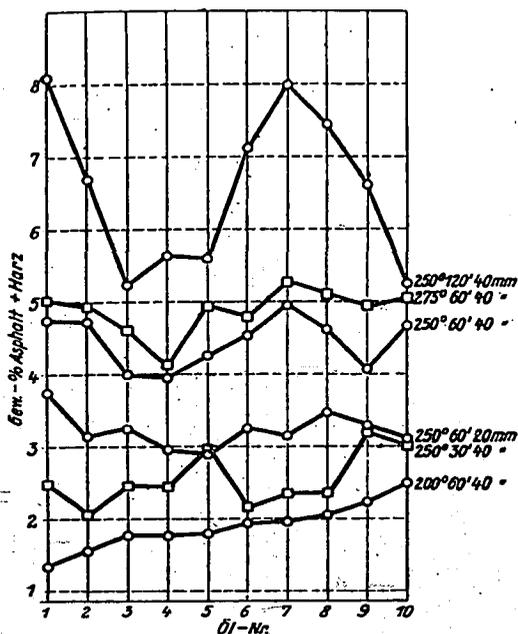


Abb. 1: Asphalt- + Harzgehalt von 10 Ölen nach Alterung unter verschiedenen Bedingungen (nach Marder)

miteinander verbunden. Die sich dabei für die einzelnen Prüfweisen ergebenden Linien laufen in keinem Falle parallel oder proportional zueinander. Aber nicht nur die Alterungsbedingungen, sondern auch die weiteren Maßnahmen bei der Aufarbeitung (Dauer der Abkühlung, Zeit zwischen der Beendigung des Alterungsvorganges und der Bestimmung der Alterungsstoffe) sind von großem Einfluß auf die gefundene Veränderung des Öles, wie von Seufert¹¹⁾, ebenfalls an Hand des Noack'schen Verfahrens, dargelegt wurde. Wie sich der Gehalt an Alterungsstoffen nach verschieden langem Stehen der gealterten Öle ändern kann, zeigt Abb. 2 (nach Seufert). Es ist deshalb die Festlegung einer genauen Arbeitsweise notwendig.

Über die Wahl der Alterungstemperatur gehen die Ansichten, wie schon aus der Zusammenstellung der wenigen Verfahren in Zahlent. 1 ersichtlich, um mehrere 100°C auseinander. Suida¹²⁾ nähert die Bedingungen bei der Alterung möglichst dem nachzuahmenden praktischen Fall an. Wo sich die praktischen Verhältnisse nicht genau nachbilden lassen, will Suida sie möglichst übertrieben nachgeahmt wissen. In

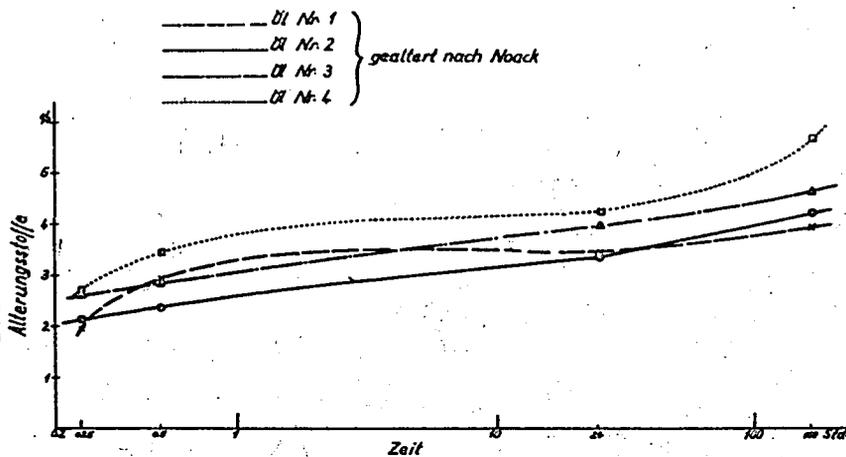


Abb.2: Gehalt an Alterungsstoffen nach verschiedenen langem Stehen an der Luft (nach Seufert).

einer Entgegnung weist Baader ¹³⁾ darauf hin, daß eine solche Verschärfung der Bedingungen (Verwendung von Sauerstoff statt Luft, erhöhte Temperaturen) zu Fehlschlüssen führen kann. Besser als die Formulierung von Suida dürfte die von Marder ¹⁴⁾ gewählte sein, der zwar nicht übertriebene, aber doch die schärfsten im Motor gerade noch auftretenden Bedingungen bei der Alterung solcher Öle für angebracht hält, die den höchsten Anforderungen genügen müssen, wie Flugmotorenöle. Hierbei muß man allerdings in Kauf nehmen, daß manche unter diesen scharfen Bedingungen schlecht bewertete Öle sich unter den normal im Motor herrschenden Verhältnissen besser verhalten. Deshalb läßt Marder auch für den Fall, daß es sich nicht um Prüfung unter Ausnahmebedingungen handelt, die Möglichkeit offen, die bei der Laboratoriumsalterung einzuhaltenden Bedingungen den in der Praxis gefundenen anzugleichen und die Alterungsprüfung so durchzuführen, daß Art und Menge der Alterungsstoffe den im praktischen Betrieb gefundenen Werten entsprechen. Hierbei wird aber zu unterscheiden sein zwischen dem Gesamt-Umlauföl und

den örtlich überbeanspruchten Teilen desselben. Nach Kadmer ¹⁵⁾ sind Mineralöle nach künstlicher Alterung bei Temperaturen über 125°C im Gegensatz zu den praktisch beanspruchten Ölen nicht mehr regenerierbar, da sie durch die ganze Masse hindurch chemisch verändert erscheinen, während es bei dem praktischen Gebrauch nur zu örtlicher Überbeanspruchung kommt, wie in den Kolbenringnuten. Demgemäß geben fast alle Alterungsverfahren einen zu hohen Gehalt an Alterungsstoffen, wenn man das Gesamt-Umlauföl zum Vergleich heranzieht, während andererseits nur die Verfahren zum Vergleich mit der örtlichen Überbeanspruchung dienen können, die bei ähnlich hohen Temperaturen arbeiten. Zur genaueren Charakterisierung des Alterungsverhaltens der Öle wäre die Feststellung seiner Abhängigkeit von der Temperatur für jedes einzelne erwünscht, ein Verfahren, auf das in verschiedenen Arbeiten (v. Philippovich ¹⁶⁾, Marder ¹⁴⁾) bereits hingewiesen wurde, das sich aber wegen seiner Umständlichkeit noch nicht durchgesetzt hat.

Will man die Verfahren, die zur Messung der Ölveränderung dienen, nach ihrer Beziehung zum Motorverhalten gruppieren, so dürfte folgende von Philippovich ¹⁶⁾ gegebene Einteilung zweckmäßig sein; sie ist in dieser Arbeit durchgeführt:

Motorverhalten

Kolbenringfestsitzen

Verschlammung im Kurbelgehäuse

Rückstandsbildung auf Kolben und Ventilen

Laboratoriumsversuche

Oxydation (Asphaltneubildung u. Flüchtigkeitsmessung, Suspension, Asphaltlöslichkeit)

Oxydationsverfahren und Suspensionsfähigkeit, aber auch Verkokungsverfahren

Verkokungsverfahren (und Reaktionsfähigkeit bzw. Haftfestigkeit)

B. Oxydative Veränderung und Ringstecken.

Das Ringstecken ist wohl in erster Linie, wenigstens beim Flugmotor, durch Veränderungsprodukte des Öles hervorgerufen, nicht aber des Kraftstoffs. Das Öl gelangt aus dem Kurbelgehäuse in den Verbrennungsraum, wird dort oxydiert und führt die Oxydationsprodukte teils gelöst, teils im Öl aufgeschlämmt den Kolbenringnuten zu, wo sie allmählich Ablagerungen bilden. ¹⁶⁾ Dieser Auffassung entspricht auch, daß durch erhöhte Frischölauführung zu den Nuten (verstärkten Verbrauch) das Ringstecken verzögert wird.

Daß die Oxydation vorwiegend im Verbrennungsraum stattfindet, geht u.a. aus den großen Mengen Sauerstoff, die in den Ölkohlen des Verbrennungsraumes gefunden wurden (s. Zahlentafel 2 nach Versuchen der DVL), hervor. Auch Weiß u. Mailland ¹⁹⁾ sind der Ansicht, daß die Temperatur im Kurbelgehäuse zu niedrig und die Atmosphäre zu arm an O₂ ist, als daß eine nennenswerte Oxydation dort stattfinden könnte. Im Verbrennungsraum dagegen tritt - neben thermischer Zersetzung - eine starke Oxydation ein; unvollständige Verbrennung führt zur Bildung harter Kohleabscheidungen. Die Wanderung des anoxydierten Öles vom Verbrennungsraum zu den Ringnuten läßt sich gut an den bei DVL-Versuchen ¹⁷⁾ in den Ringnuten gefundenen Bleimengen (bei Verbrennung bleihaltiger Kraftstoffe) verfolgen. Diese zeigen von oben nach unten abnehmende Bleimengen. Auch das Umlauföl enthält Blei, das offenbar mit dem Restöl dorthin gelangt ist.

Es ist die Frage, wie weit an dem Vorgang des Ringsteckens Veränderungsprodukte des Kraftstoffes beteiligt sind. Weiß und Maillard haben auch diese Frage untersucht und nachgewiesen, daß unvollständige Verbrennungsprodukte des Kraftstoffes im Öl gelöst sind, und zwar ungesättigte Verbindungen und Säuren, wie Ameisen und Essigsäure, sowie Phenole und Aldehyde. Diese Stoffe beteiligen sich zwar infolge ihrer Verharzungseigung auch am Ringstecken, sollen aber doch nicht die Hauptsache desselben bilden,

6016

Zahlentafel 2

Zusammensetzung von Ölkohlen aus dem Verbrennungsraum, dem Kolbeninnern und den Ringnuten.

	H vH	C vH	O vH	Asche vH	S vH
1. Kolbenboden	2,52	70,0	27,48	8,42	0,0
(bleifreie	2,5	73,6	23,9	4,9	0,8
Läufe)	2,5	75,5	22,0	6,9	0,0
	1,7	71,3	27,0	4,6	0,0
	3,2	75,4	21,4	14,04	-
2. Kolbeninneres	4,60	77,8	17,77	8,83	
3. Umlauföl (zentrifugiert)	4,47	77,8	17,73	40,94	
	2,6	82,8	14,55	3,1	
4. Ringnuten					
Nut 1	3,35	75,51	21,14	8,96	
2	3,61	75,29	21,10	6,51	
3	3,59	75,03	21,38	14,27	
4	4,38	75,31	20,31	11,14	

insbesondere da sie sich nur zum geringsten Teil an der Bildung unlöslicher Stoffe beteiligen. Versuche mit Wasserstoff, Leuchtgas und Benzin als Treibstoffen zeigten, daß die Abscheidungen größtenteils ihren Ursprung in der Oxydation hatten und nicht in Produkten einer unvollständigen Kraftstoffverbrennung. Allerdings gibt es auch Stimmen, die dem Kraftstoff einen wesentlich größeren Anteil an der Rückstandsbildung zuerkennen. So meint Kadmer,²⁰⁾²¹⁾ daß diese überwiegend der unvollständigen Kraftstoffverbrennung entspringe und der gebildete Asphalt und Ruß außerdem vom C:H-Verhältnis des Kraftstoffes abhängen.

Bei der Alterungsprüfung im Laboratorium ist der Kraftstoff ausgeschaltet. Es wird aber notwendig sein, um die Neigung des Oles zum Ringstecken zu prüfen, die sonstigen Versuchsbedingungen so zu wählen, daß sie möglichst den am Kolbenring herrschenden Verhältnissen entsprechen. Als Maß der zu einem Ringstecken führenden Veränderung des Oles unter diesen Bedingungen kommt wohl vor allem die Asphaltbildung in Betracht. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß im Laboratorium durch Fällung mit Benzin der Gesamtasphalt bestimmt wird, also auch der öllösliche. Für das Ringstecken ist aber nur der Asphalt von Bedeutung, der im Kolbenring nicht gelöst oder suspendiert bleibt. Das Asphaltlösungsvermögen der Öle ist deshalb von Wichtigkeit, und zwar nicht nur bei einer Temperatur, sondern bei mehreren, da das Öl je auf seinem Weg vom Verbrennungsraum zum Kurbelgehäuse seine Temperatur verringert und daher je nach der Temperaturabhängigkeit des Asphaltlösungsvermögens größere oder geringere Mengen Asphalt abscheiden kann. Versuche über die Asphaltlöslichkeit wurden in der DVL angestellt, allerdings bisher nur an Frischölen; wie aus Abb. 3 zu ersehen, tritt erst ab 100°C bei den meisten Ölen eine nennenswerte Lösung von Asphalt auf, die dann aber bis zu der höchsten gemessenen Temperatur von 250°C ziemlich steil ansteigt.¹⁶⁾ Ähnliches gilt von der

5072

Ölkohlesuspension. Daß die Öle sehr verschiedene Suspensionsvermögen haben, steht fest. Insbesondere in den Gruppen der fetten, gefetteten und rein mineralischen Öle zeigen sich hierin Unterschiede. Auch hier kommt es darauf an,

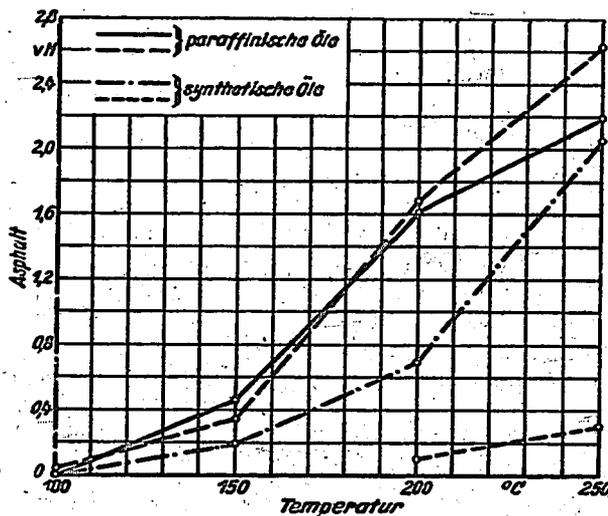


Abb. 3: Asphaltlöslichkeit in Frischölen.

ob die Suspension in ihrem Zustand am Kolbenring beständig ist. Auch die Flüchtigkeit ist in diesem Zusammenhang zu erwähnen, da von ihr die Konzentration der gelösten Alterungsprodukte abhängig ist. Im allgemeinen kann man sagen, daß weniger flüchtige, ebenso wie auch weniger viskose Öle unter sonst gleichen Verhältnissen geringere Neigung zum Ringstecken haben. 16) Einmal gebildete Rückstände in den Nuten können durch mechanische oder chemische Einflüsse wieder verringert werden; letztere dürften weniger wirkungsvoll sein, da die Reaktionsfähigkeit der Kohle hier eine geringere Rolle spielt als an Stellen, wo die vorbeistreichende Luft einen höheren Sauerstoffgehalt hat. 17)

Unter den Alterungsverfahren für Schmieröle gibt es eine Reihe, die von einem Temperaturgebiet von 275-300°C arbeiten, in welchem sich auch das Öl an den Ringen befindet, die also in diesem Zusammenhang zu nennen sind.

1, 2, 1, 7

Das Verfahren der Wright Aeronautical Corporation (WAC)⁹⁾ verwendet als Oxydationsgefäß eine Aluminiumschale, die auf 315°C erhitzt wird. In diese werden 10mal je 35cm Öl in Abständen von je 1/2 Std. hineinpipettiert. Das Öl kommt dabei auf Temperaturen über 288°C (unkorr., daher wohl noch höher). Nach 5 Std. Versuchszeit wird das Benzin-unlösliche bestimmt, in diesem das Chloroformlösliche. Offenbar erwiesen sich die genannten Versuchsbedingungen noch als zu milde, denn nach neueren Mitteilungen soll die Versuchstemperatur auf 338°, die Zeit auf 742 Std. erhöht werden, wodurch bessere Unterschiede zwischen den stabilen Ölen erhalten wurden. Beim DVL-Verfahren findet die Alterung in Glasschalen statt. 10g Öl wurden in dünner Schicht ausgebreitet und 4 Std. einer Temperatur von ca. 285°C (im Öl) ausgesetzt. Die Flüchtigkeit (Gewichtsverlust) und die in Benzin unlöslichen, in Benzol löslichen Oxydationsprodukte werden bestimmt. Das Verfahren eignet sich (wie wahrscheinlich auch das der WAC) wegen seiner kurzen Oxydationszeit zur Aufnahme von Temperaturkurven und wurde auch hierzu verwendet. Ein weiteres DVL-Verfahren, über das demnächst von A.v. Philippovich berichtet wird, hat als Grundgedanken die Darstellung des Ringsteckens, soweit sie sich laboratoriumsmäßig einfach (ohne Schmieröl- und Kraftstoffverbrennung) bewerkstelligen läßt. Hierbei wird das Öl in einer Aluminiumschale auf 300°C erhitzt, während darin eine Segmentscheibe mit geringem Spiel gegen den Schalenboden bewegt wird. Das Öl verdickt sich allmählich und übt einen wachsenden Widerstand auf die Scheibe aus, der durch einen Ausschlag im Drehmomentschreiber angezeigt wird. Dieses Verfahren ergab in der Hauptsache, daß die Konsistenz des Asphalts nicht ausreichend ist, um Unterschiede im Verhalten der Öle zu begründen. Weiß und Maillard²²⁾ haben ihre Versuchstemperatur ebenfalls auf 300°C festgesetzt. Bei dieser Temperatur entsprach der chloroformunlösliche Teil der Leichtbenzinfällung dem bei praktischen Versuchen gefundenen. Das Öl wird

1020

unter Luftdurchblasen in einem Kolben erhitzt, die flüchtigen Oxydationsprodukte werden aufgefangen und auf Säure untersucht. Mit steigenden Dichten der Öle fiel dieser Säuregehalt, während die Asphaltmenge zunahm. Die Sauerstoffaufnahme war, abgesehen von einer anfänglichen Verzögerung, der Zeit proportional und betrug über 50% der angewandten Menge. Vermehrte Luftzufuhr oder erhöhte Versuchsdauer vermehrte die Abscheidung unlöslicher Produkte, ohne deren Charakter zu verändern. Fette und gefettete Öle zeigten schlechtes Verhalten. Vergleiche mit motorischen Ergebnissen bringen die Verfasser nicht. Daß sie die Versuchsbedingungen noch nicht als ideale ansehen, geht daraus hervor, daß eine weitere Annäherung derselben an die der Praxis in einem noch zu entwickelnden Versuchsmotor für notwendig gehalten wird.

C. Oxydative Veränderung und Verschlämmung.

Als Ölschlamm sollen hier Gemenge aus Öl und in Öl abgesetzten Stoffen verstanden werden, soweit diese nicht feste Ablagerungen bilden.

Über die Zusammensetzung von Ölschlamm gibt Zahlentafel 3 Auskunft. 16)

Bezeichnung Entnahme Betriebszeit Motor	A Zentrifuge 200 Std. BMW 6	B Zentrifuge 94 Std. BMW 132	C Zentrifuge (Labor.) 35 Std. SAM 22 B ₂ (JPEE)
Wasser %	1,5	3,0	0,5
Benzin-Lösl. %	64,8	84,9	77,6
Chloroform-Lösl. %	4,2	1,3	11,4
	(2,6% Asph. vom CHCl ₃ -Lösl.)	(0,8% Asph. vom CHCl ₃ -Lösl.)	(2,3% Asph. vom CHCl ₃ -Lösl.)
Kohlenstoff %	84,6	83,1	83,2
Wasserstoff %	11,8	8,5	11,1
Sauerstoff + Stickst. %	3,4	7,4	5,65
Asche %	0,2	1,0	0,05
Chloroform-Unlösl. %	29,5	10,8	10,5
	(aschefr.)	(aschefr.)	(aschefr.)
Kohlenstoff %	38,9	51,2	69,6
Wasserstoff %	1,9	2,1	3,1
Sauerstoff + Stickst. %	15,6	24,3	3,1
Asche %	43,6	22,4	26,4
Zusammensetzung d. Asche			
SiO ₂ etwa %	1,3	1,1	0,1
Fe " %	18,5	14,6	1,0
Al " %	6,5	1,1	0,1
Pb " %	17,3	5,6	0

Zahlent. 3: Zusammensetzung von Ölschlamm.

Die Zusammensetzung der festen Kohleteilchen im Schlamm und im Öl ist ähnlich wie die der Ölkohle, insbesondere erreicht der Sauerstoffgehalt der Ölkohleteilchen aus dem Schlamm den gleichen Betrag wie in der Ölkohle vom Kolbenboden, ²⁴⁾ während Ölkohlen von der Unterseite des Kolbens um 4 bis 5 v.H. weniger Sauerstoff haben. ⁸⁾ Ist hiernach die Herkunft der festen Schlamnteilchen aus dem Kurbelgehäuse schon nicht sehr wahrscheinlich, so lassen auch die im Kurbelgehäuse herrschenden Bedingungen die Bildung von Asphaltprodukten kaum zu, wie auch durch Laboratoriumsversuche der DVL ²⁵⁾ gezeigt wurde, in denen das Öl in einem nur aus Metallen verschiedener Art bestehenden Apparat umgepumpt und fein zerstäubt wurde, ohne bei 198°C in Luftatmosphäre innerhalb von 50 Std. Asphalt zu bilden. Kadmer nimmt auch für die Schlammbildung, wie für die Bildung kohligter Rückstände (s.o.) eine weitgehende Beteiligung des Kraftstoffes durch unvollkommene Verbrennung - Bildung saurer, verseifbarer und weiterhin asphaltartiger Produkte - an. ²¹⁾

Für die motorische Bildung von Ölschlamm bildet das Eindringen von Wasser in das Schmieresystem einen wichtigen Faktor. Mit zunehmender Alterung des Schmieröles wächst seine Neigung zur Emulsionsbildung und so kommt es zur Bildung außerordentlich beständiger Wasser-in-Öl-Emulsionen. Andrews ²⁶⁾ hat hierauf ein Alterungsverfahren aufgebaut, bei dem das Öl nach Alterung (150°C, Luftatmosphäre, Kupferkatalysator) auf seine Emulgierbarkeit mit Wasser geprüft und hieraus ein Schluß auf den Alterungsgrad gezogen wird. Die Schmieröloxydationsverfahren verzichten sonst üblicherweise auf die Einbeziehung von Feuchtigkeit in die Versuchsbedingungen, wodurch sich ein gewisser Gegensatz zur Praxis ergibt.

Die schon eingangs betonte Zunahme der Viskosität mit fortschreitender Bildung von Oxydationsprodukten wird von verschiedenen Verfahren als Kennzeichen der Alterung herangezogen, so von dem Verfahren des englischen Luft-

fahrtministeriums und - für sehr oxydationsbeständige Öle - von Indiana-Verfahren. Evans und Kelman²⁷⁾ erhitzen die Öle in Petrischalen in Gegenwart von Eisen auf 180°C. Sie gehen dabei von der Annahme aus, daß die Alterung sich an den heißen Zylinderwänden vollzieht. Die bei diesem Alterungstest auftretenden Viskositätsänderungen sollen in enger Beziehung zum Verhalten im Motor stehen. Jedenfalls erhalten sie besser übereinstimmende Werte, als wenn das Öl unter Luftdurchblasen gealtert wird - wenigstens für Öle, die Metallseifen enthalten. Damerell²⁸⁾ beschreibt ein Verfahren der Viskositätsmessung in der Glasschale selbst, die zur Oxydation des Öles dient (z.B. 2,5 Std., 150°C). Das Verfahren beruht auf der Messung der Zeit, die das Öl beim Kippen der Schale braucht, um von einer Seite auf die andere zu fließen.

Abgesehen von vereinzelten Fällen, wie dem letztgenannten, wird aber auf die Bestimmung der Viskosität von den Alterungsverfahren meist weniger Gewicht gelegt als auf die direkte Erfassung der Alterungsstoffe, da die Erhöhung der Viskosität - wie auch der Dichte - ja nur eine Folgeerscheinung der Bildung dieser Stoffe ist und eine einfache Abhängigkeit nicht besteht. Die Bestimmung der Viskosität allein erfolgt daher nur als Notbehelf (wie beim Indiana-Verfahren, wenn keine Alterungsstoffe zu erfassen sind) sonst aber in Verbindung mit solchen Verfahren, die die Alterungsstoffe zu erfassen trachten, sei es durch direkte Isolierung mit Lösungsmitteln oder vorherige Bindung an Adsorptionsmittel wie bei Suida, Pöll u.a.

Wie groß der Einfluß der Temperatur auf die Bildung derartiger Alterungsstoffe ist, geht aus Versuchen von Mardles und Ramsbottom²⁹⁾ hervor, die fanden, daß Mineralöle zur Bildung von 1% Schlamm ("Sludge") bei 200°C im allgemeinen nicht weniger als 24 Stunden brauchen, bei 225°C dagegen nur wenige Stunden und bei 250°C nur wenige Minuten. Dieser schnellen Steigerung der Schlammbildung

entspricht auch das Anwachsen der Sauerstoffaufnahme mit zunehmender Temperatur; so brauchte ein Öl zur Aufnahme von 1 mg Sauerstoff je g Öl bei 110°C 300 Stunden, bei 125°C 48 Stunden, bei 200°C aber nur wenige Minuten. Ähnliche Verhältnisse finden die Autoren beim Oxydieren bis zu festen Substanzen. Sie können jedoch keine Beziehung zwischen Sauerstoffaufnahme einerseits, Schlamm- und Viskositäts-erhöhung, Säurebildung usw. andererseits auffinden und fordern deshalb die Ergänzung von Alterungsverfahren, die auf Messung der Sauerstoffaufnahme beruhen, durch Bestimmung der Alterungsstoffe. Zu einem ähnlichen Schluß gelangte die DVL bei einer Untersuchung des Evers- und Schmidt-Verfahrens.³⁰⁾

Den erwähnten großen Einfluß der Temperaturerhöhung auf die Bildung der Alterungsstoffe scheint man allerdings nicht ohne weiteres verallgemeinern zu dürfen. So fand Marder¹⁰⁾ für die durch Steigerung der Versuchstemperatur von 250°C auf 275°C eintretende Erhöhung der Alterungswerte nur einen geringen Bruchteil der bei der Temperaturänderung von 200 auf 250°C gemessenen Zunahme (s. Abb. 1); er schließt daraus, daß die von van t'Hoff geforderte logarithmische Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit für die bei der Alterung von Ölen stattfindenden Umsetzungen keine Gültigkeit besitzt.

In dem Bereich um 250°C liegen die Temperaturen, bei denen lebhafte Destruktion der Öle unter auch äußerlich erkennbaren Zersetzungserscheinungen einsetzt (Mardless u. Ramsbottom,²⁹⁾ Suida³¹⁾ u.a.). Die über diesem Temperaturbereich arbeitenden Verfahren wurden bereits im Zusammenhang mit dem Kolbenringstecken erwähnt. Die darunter arbeitenden wollen mehr die Neigung zur Verschlamung feststellen, suchen aber doch auch nach Beziehungen zum Ringstecken.

Auch Barnard³²⁾ findet z.B. bei den Versuchen mit seinem Indiana-Test nur allgemeine Hinweise auf das Ring-

stecken und kommt zu dem Schluß, daß dieses noch von anderen Öleigenschaften als der Verschlammungsneigung abhängen müsse. Dagegen findet er eine gute Übereinstimmung der im Motor und bei den Indiana-Versuchen gefundenen Verschlammungsneigung, wie auch der Viskositätszunahme der Öle. Nach Ramaija und Waldman ³³⁾ kennzeichnet das Indiana-Verfahren das Verhalten des Öles im Motor ziemlich genau, während das Air Ministry-Verfahren und der Sligh-Test in dieser Hinsicht unbefriedigend sind. Jostes und Hann ³⁴⁾ machten zwar keine motorischen Vergleichsversuche, finden den Indiana-Test aber brauchbar zur vergleichenden Prüfung und Klassifizierung der Schmieröle. Den Fehler der meisten üblichen Alterungsverfahren sehen sie darin, daß diese die Alterungszeit willkürlich und für alle untersuchten Öle gleich festlegen, ohne zu bedenken, daß die Alterung eines Öles keine lineare Funktion der Zeit ist. Dies führt zu Schmierölen verschiedener Alterungszustände und bringt große Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen mit sich. Diesen Nachteil vermeidet man, wenn man als Maßstab die Alterungszeiten benützt, die erforderlich sind, um bei allen untersuchten Ölen den gleichen oder zumindest einen ähnlichen Alterungszustand zu erreichen. Dieser Forderung entspricht der Indiana-Test, für den eine modifizierte Ausführungsform (mit nur 20 ccm Ausgangsöl) beschrieben wird. Die hiernach erfolgte Prüfung von 10 Ölen ergab weitgehende Unabhängigkeit der Bewertung von den äußeren Bedingungen (Temperatur und Luftmenge).

Diese Vorteile des Indiana-Verfahrens können allerdings nicht bei Ölen mit sehr geringer Neigung zur Asphaltbildung in Erscheinung treten, wie für manche synthetischen Öle und auch Flugmotorenöle auf Erdölbasis. Mehrere derartige Öle gaben bei den DVL-Versuchen auch nach 400 Stunden noch keinen Asphalt. Ähnliches teilen Jostes und Henn, sowie auch Kadmer ³⁵⁾ betreffs der synthetischen Öle mit, wobei Kadmer noch auf die starke Eindickung, sowie starke Bildung von sauren und verseifbaren Produkten des

synthetischen Öles hinweist, das sich damit im Gegensatz zu anderen spezifisch leichten Ölen befindet. Daß die starke Verringerung der Ölmenge durch die fortwährende Probenahme besonders bei beständigen Ölen ein Nachteil des Indiana-Verfahrens ist, sei ebenfalls bemerkt. Dieser Nachteil könnte aber vermieden werden, wenn es gelänge, den Eintritt der Asphaltbildung durch optische Verfahren an einer geringen Ölmenge festzustellen. Es sei in diesem Zusammenhang auf ein Verfahren von Weiland ³⁶⁾ hingewiesen, der die Färbung eines gealterten (154°C, 5 Min. Luftdurchleiten) Öles mißt und neben guter Reproduzierbarkeit auch Übereinstimmung mit dem Indiana-Test festgestellt hat. Nach Weiland ist die Ölalterung innerhalb gewisser Grenzen eine Exponentialfunktion der Temperatur.

Die größte Verbreitung neben dem Indiana-Verfahren dürfte das englische (Air Ministry-)Verfahren¹⁾ haben. Die Anforderungen dieses Verfahrens betr. der Verkokungszahl nach Ramsbottom (höchstens 1 für die Verkokungszahl des Frischöles, höchstens 0,70 für die Zunahme der Verkokungszahl) dürften nach Versuchen der DVL ²⁵⁾ etwas zu scharf sein, während die verlangte Viskositätszunahme (höchstens 100%) von den üblichen Flugmotorenölen, ausgenommen gefetteten und synthetischen, erfüllt werden kann. Das Verfahren wird auch in der Abänderung der I.G. ausgeführt, wobei ein Vergleichsversuch in Stickstoffatmosphäre gemacht und die Verdickung des mit Luft gealterten Öles auf diesen Vergleichsversuch bezogen wird, um den Einfluß des Verdampfungsverlustes auszuschalten. Ein Beispiel für die Bewahrung des Air-Ministry-Tests sind die Versuche von Mielnikowa und Dziewonski, ³⁷⁾ die gleiche Bewertung der Öle beim praktischen Verhalten in einem Jupiter-Flugmotor und nach dem Air Ministry-Verfahren für eine allerdings nur geringe Zahl von Ölen erhielten. Redgrove ³⁸⁾ dagegen findet, daß man ein Öl nach dem Indiana- besser als nach dem Air-Ministry-Verfahren beurteilen kann. Auld ³⁹⁾ empfiehlt, die Air-Ministry-Oxydation bei höheren Temperaturen vorzunehmen (250 statt 200°C).

Die gleiche Tendenz des Übergehens zu höheren Temperaturen gilt auch für die Verfahren, die Damian im Auftrage des französischen Luftfahrtministeriums ausarbeitete. Es sei hier nur das Verfahren erwähnt, nach dem die Öle 120 Stunden bei 140°C einer Schaukelbewegung in schwach bewegter Luft ausgesetzt werden, wobei sie über Kupferstreifen fließen. ³⁾ Die Kupferstreifen wurden von Damian in der Absicht eingefügt, die Schärfe der Auswahl möglichst der geforderten Betriebssicherheit anzupassen. ⁴⁰⁾ Tatsächlich beansprucht das französische Alterungsverfahren - nach DVL-Versuchen ²⁵⁾ - die Öle stärker als das englische. Von den Feststellungen Damians ⁴¹⁾, daß Öle mit motorisch gutem Verhalten bei der Alterung in Kupfergefäßen weniger als 0,2 v.H. Abscheidungen und eine Erhöhung der Verkokungszahl nach Conradson von weniger als 200 v.H. geben, wurde nur die erstere durch DVL-Versuche bestätigt; dagegen betrug die Zunahme des Conradsonwertes durch die Alterung bei vielen sonst guten Ölen mehr als 200 v.H. Daß das Verfahren Damians in der genannten Form nicht als gut befunden wurde, geht aus dem Urteil Martinets ⁴²⁾ hervor, der meint, daß die danach gefundenen Werte nicht mit den bei der Zylinderschmierung erhaltenen übereinstimmen. Ein weiteres Verfahren Damians soll noch im Zusammenhang mit den Verkokungsverfahren genannt werden.

Vergleiche dieser und anderer Ölalterungsverfahren untereinander wurden verschiedentlich vorgenommen, meist mit dem Ergebnis, daß eine sehr geringe oder keine Übereinstimmung besteht. Zu berücksichtigen ist hierbei, welche Eigenschaftsänderungen miteinander verglichen werden und für welche Gruppe von Ölen der Vergleich gilt. Nach Versuchen der DVL ²⁵⁾ wurde hierbei eine bessere Übereinstimmung der Bewertung gefunden, wenn man die Einzelbestimmungen eines Verfahrens (Viskositäts- und Verkokungszahlzunahme) miteinander vergleicht, als wenn gleiche Einzelbestimmungen verschiedener Verfahren verglichen werden (Viskositätszunahme beim Air-Ministry- und Indiana-Verfahren). Ähnliche Versuche wurden mit Transformatorenölen von

Martinet⁴³⁾ gemacht, der wohl eine Unterscheidung zwischen schlechten und den Anforderungen entsprechenden Ölen, jedoch für letztere nicht dieselbe Reihenfolge nach den verschiedenen Verfahren erhielt, und für Autoöle von Noack⁴⁴⁾, der zu verschiedenartigen Klassifizierungen der Öle kam, auch wenn er die gleichen Kennzahlen der Öle ermittelte, die er nach verschiedenen Verfahren gealtert hatte (darunter auch einem eigenen, das gute Übereinstimmung mit Prüfstandsversuchen gab). Redgrove³⁸⁾ möchte auf Grund seiner Versuche die Alterungsverfahren nicht zur Beurteilung des Verhaltens im Motor heranziehen, sondern nur als Hinweis für die Herkunft bzw. Raffination neuer Öle benutzen. Trotz dieser teilweise sehr ablehnenden Urteile werden aber nach wie vor die Alterungsverfahren auch zur Beurteilung der Verschlämmungsneigung gebraucht, einerseits um wenigstens Anhaltspunkte hierfür zu bekommen, andererseits um genügend Versuchsmaterial für die weitere Auswahl der heranzuziehenden Verfahren und ihre Verbesserung zu erhalten.

D. Oxydative Veränderung und Rückstandsbildung.

Unter dem Einfluß der hohen Temperatur und des Sauerstoffs im Motor verschwindet ein Teil des Öles durch Verdampfung und Verbrennung. Im zurückbleibenden Öl bilden sich unlösliche Oxydationsprodukte, für die die Sammelbezeichnungen "Ölkohle" und "Asphalt" gebräuchlich sind; insoweit diese Oxydationsprodukte sich vom Öl trennen und auf Maschinenteilen mehr oder minder fest haftende Beläge bilden, werden sie als "Rückstände" bezeichnet.

Als Bildungswert dieser Rückstände kommt insbesondere der Verbrennungsraum in Betracht, da dort der höchste Sauerstoffgehalt und die höchsten Temperaturen herrschen; Kolbenring und Kurbelgehäuse (Unterseite der Kolben) kommen erst in zweiter Linie in Frage.⁸⁾¹⁹⁾ Auch der Kraftstoff kann, falls seine Beschaffenheit oder die Bedingungen bei der Verbrennung es begünstigen, zur Kohlebildung beitragen; doch geht der überwiegende Teil der Meinungen über den Ursprung

der Kohle dahin, daß die Beteiligung des Kraftstoffes im Verhältnis zu der des Öles hieran unbedeutend ist.⁸⁾

Zur Messung der Rückstandsbildung dienen allgemein die Verkokungsverfahren. Erwähnt sei auch ein Vorschlag von Bahlke u. Mitarb.⁴⁵⁾, zur Beurteilung der Rückstandsbildung die Flüchtigkeit (90% - Punkt bei 1mm Hg) heranzuziehen; geringe Flüchtigkeit begünstigt nach ihrer Ansicht die Rückstandsbildung. Ebenso besteht zwischen Viskosität und Rückstandsbildung eine gewisse Beziehung, die sehr zähflüssige Mineral-schmieröle, wie Brightstocks und Zylinderöle, viel höhere Verkokungswerte als leichtflüssige Öle haben.⁴⁶⁾ Auf den Einfluß der Struktur der Öle auf die Verkokungsneigung sei ebenfalls hingewiesen; so haben bei gleicher Zähigkeit paraffinbasierte Öle (soweit sie nicht durch Lösungsmittelraffination an Isoparaffinen angereichert wurden) höhere Verkokungszahlen als asphaltbasierte). Von besonderer Bedeutung für die Rückstandsbildung ist aber die Reaktionsfähigkeit der entstandenen Ölkohle. Auch hierbei ist die Struktur der Öle von Einfluß, wie Versuche in der DVL bewiesen.¹⁶⁾ Diese Versuche, welche den Abbrand der Ölkohle bei verschiedenen Temperaturen feststellten, zeigten zunehmende Reaktionsfähigkeit der Ölkohle nach folgender Reihenfolge der zugehörigen Öle: Paraffinische, gefettete, naphthenische und fette Öle (s. Abb. 4).

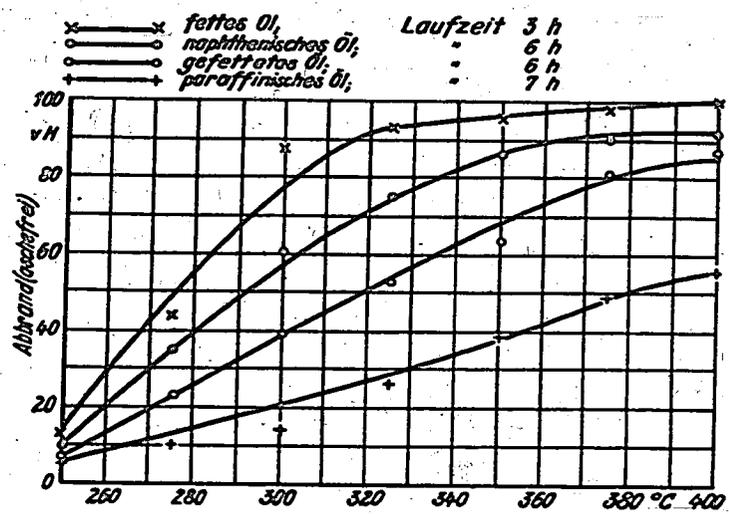


Abb. 4: Reaktionsfähigkeit von Ölkohlen.

Neben der Struktur des Schmieröles sind noch andere Faktoren auf die Reaktionsfähigkeit von Einfluß, wie die Zusammensetzung des Kraftstoffes, die Betriebsbedingungen (Temperatur, Laufzeit) und die Motorenbauart.

Von der Reaktionsfähigkeit und der Haftfestigkeit hängt es ab, wieweit einmal gebildete Ölkohle durch Verbrennen oder Abblättern wieder verschwindet. Die Menge der gebildeten Ölkohle wird also bestimmt durch die Temperaturabhängigkeit der Ölkohlebildung einerseits, der Reaktionsfähigkeit und Haftfestigkeit andererseits. 16)

Man kann die Verkokungsverfahren nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen. Am zweckmäßigsten ist es vielleicht, zwischen solchen Verfahren zu unterscheiden, die unter Luftabschluß bzw. vermindertem Luftzutritt und solchen, die unter ungehindertem Luftzutritt arbeiten. Als Vorstufe zu den erstgenannten wären die Verfahren zu erwähnen, die das Öl nicht bis zur Kohlebildung, immerhin aber so hoch erhitzen, daß es zum Cracken kommt und Destillationsprodukte erhalten werden, die untersucht werden können. Hierher gehört der von Koetschau 47) angegebene Cracktest (zweistündiges Erhitzen von 300g Öl auf 380°C in einer Glasretorte, Untersuchung von Rückstand und Destillat), ferner Versuche von Maillard, 48) der für mineralische Öle Zusatzungstemperaturen (unter Atmosphärendruck) von 380-400°C, für Rizinusöl 250°C fand, und ein Verfahren der DVL zur Ermittlung der thermischen Beständigkeit von Flugmotorenölen. 49) Nach letzterem wird das in einem Glaskolben befindliche Öl (150g) in einer Stickstoffatmosphäre 6 Stunden auf 400°C erhitzt und dann auf Veränderung seiner Eigenschaften (spez. Gewicht, Viskosität, Bromzahl, Molekulargewicht) untersucht. Hierbei hatte ein naphthen-basisches Öl die größte thermische Beständigkeit, die weiter in der Reihenfolge gefettet - paraffinbasisch - synthetisch abnahm. Bemerkenswert hierbei war, daß die synthetischen Flugmotorenöle trotz ihres besseren Alterungs- und motorischen Verhaltens eine geringere thermische Beständigkeit hatten.

Verkokungsverfahren, die unter Luftabschluß arbeiten, sind die bekannten Verfahren von Conradson ⁵⁰⁾ und Ramsbottom ¹⁾. Beide Verfahren schwelen das Öl bei so hoher Temperatur ab, daß die Dämpfe sich außerhalb des Verkokungsgefäßes entzünden, und setzen das Gewicht des Rückstandes zur Ölwaage in Beziehung. Über die Bewährung dieser Verfahren hinsichtlich der Übereinstimmung mit praktischen Ergebnissen ist nicht viel in positivem Sinne berichtet worden. Immerhin ergab eine Versuchsreihe in der DVL ⁵¹⁾ eine relativ günstige Bewertung wenigstens des Conradson-Testes, insofern als dieser die geprüften Öle hinsichtlich ihrer Koksbildungs- und Verschlammungsneigung im Motor richtiger beurteilte als mehrere gleichzeitig laufende Oxydationsverfahren (Abb. 5). Dieses Ergebnis kann aber wegen der geringen Zahl der geprüften Öle nicht verallgemeinert werden. Werden die Verfahren für gebrauchte Öle verwendet, so ist zu berücksichtigen, daß Fremdstoffe und Asphalt das Rückstandsgewicht erhöhen, so daß der Conradsonwert gebrauchter Öle sich meist um das Gewicht dieser Stoffe von dem des Frischöles unterscheidet. Auch zur Ergänzung der künstlichen Alterung werden die Verkokungsverfahren herangezogen; so ist das Verfahren nach Ramsbottom in Verbindung mit der englischen Air-Ministry-Oxydation zu nennen. Ein Verfahren, bei dem das bei Temperaturen zwischen 200°C und dem Selbstzündungspunkt mit Sauerstoff behandelte Öl Verkokungstemperaturen, z.B. 500°, ausgesetzt und dann der Verkokungsrückstand bestimmt wird, ließ Jentsch patentieren. ⁵²⁾ Im Apparat von Damian ⁵³⁾ tropft das auf 100° vorgewärmte Öl in einen Tiegel, dessen Temperatur zwischen 200 und 550°C einstellbar ist, wird dort ohne Flamme erwärmt und nach Beendigung des Tropfens noch 15 Minuten auf Versuchstemperatur gehalten. Vom Rückstand wird, nach Behandlung mit Petroläther, das Chloroform-Lösliche und -Unlösliche bestimmt. Durch diese Behandlung sollen die Verhältnisse bei der Zylinderschmierung nachgeahmt werden: rascher Übergang des Öles von niedriger zu höherer Temperatur, in sauerstoffreicher Umgebung, Ausbildung dünner Schichten und Wärmezufuhr zum ruhenden Öl bei

+) flammenlose Erhitzung

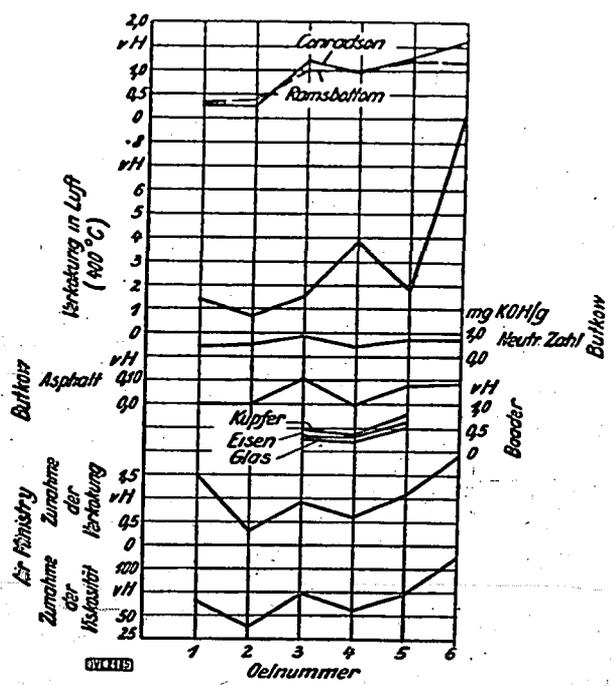


Abb. 5: Rückstandsbildung von Flugmotorenölen.

Stillstand des Motors (durch das Tropfen und nachfolgende Erwärmen nachgeahmt) und Bildung in heißem Öl unlöslicher Stoffe (Chloroform-Unlösliches). Die Auswertung erfolgt durch Aufstellung von Temperaturkurven, aus denen sich die Temperaturen beim ersten Auftreten und bei maximaler Bildung der Rückstände, sowie die Menge dieser Rückstände entnehmen lassen. (Abb. 6) Die Rückstandsmenge fällt nach Erreichung des Höchstwertes steil ab, um sich dem Conradson-Wert (der den Rückständen im Verbrennungsraum und auf dem Kolbenboden entsprechen soll) zu nähern. Bei schlechten Ölen wurde der Höchstwert des Chloroform-Unlöslichen (8%) schon bei 300°C gefunden. Auch das gebrauchte oder gealterte Öl wird so geprüft; je geringer die Unterschiede der Werte gegenüber dem Frischöl sind, umso besser fällt die Beurteilung des Öles aus.

Die letztgenannten beiden Verfahren arbeiten unter beschränktem Luftzutritt, leiten also zu den Verfahren über die das Öl unter reichlichem Luftzutritt bis zur

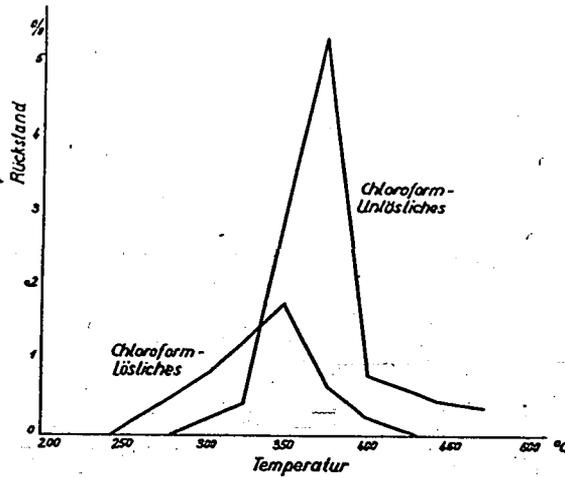


Abb. 6: Verkokungsrückstände nach Damian in Abhängigkeit von der Temperatur.

Kohlebildung erhitzen und daher der Kohlebildung im Motor entsprechen, soweit sie in Luftatmosphäre vor sich geht. Zu diesen Verfahren, die also auf einer oxydativen Verkokung beruhen, ist ein bereits im Jahre 1933 von der DVL beschriebenes zu rechnen, bei dem das Öl aus einer Bürette in einen erhitzten, von Luft umspülten V_2A -Tiegel getropft wird.⁵¹⁾ Bei Temperaturen von $400^{\circ}C$ und mehr trat immer Selbstentzündung ein. Der Rückstand des verkokten bzw. verbrannten Öles wurde gewogen, auch nach Extraktion mit Benzol. (Abb. 7) Das Verfahren scheint keine grundsätzlich anderen Ergebnisse zu liefern als die Verkokungsverfahren nach Conradson und Ramsbottom (s.a. Abb. 5). Es ist möglich, daß die Bewegung des Öles während des Verkokungsvorganges bei diesem und ähnlichen Verfahren noch zu wenig berücksichtigt worden ist. Neuere Versuche der DVL bewirken Bewegung des Öles in der Weise, daß es auf eine erhitzte Metallschiene tropfen gelassen wird, die eine bestimmte Neigung hat, sodaß das Öl auf ihr herunter fließt. Es entstehen kohlige Überzüge, die gewogen werden können. Auf

Schienen aus verschiedenen Metallen ergeben die bei Temperaturen von 250 bis 400°C erhaltenen Rückstandsmengen unterschiedliche Kurven (s. Abb. 8). Ein anders konstruierter

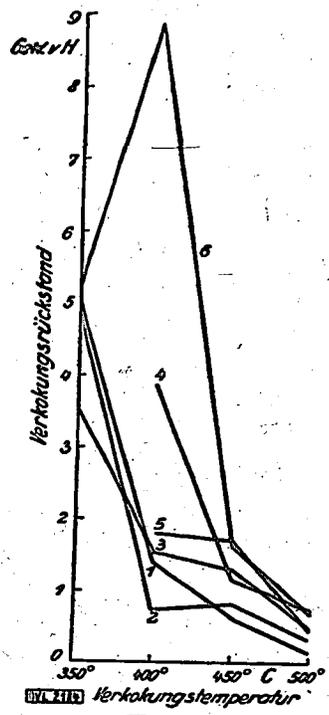


Abb. 7: Verkokung in Anwesenheit von Luft (DVL).

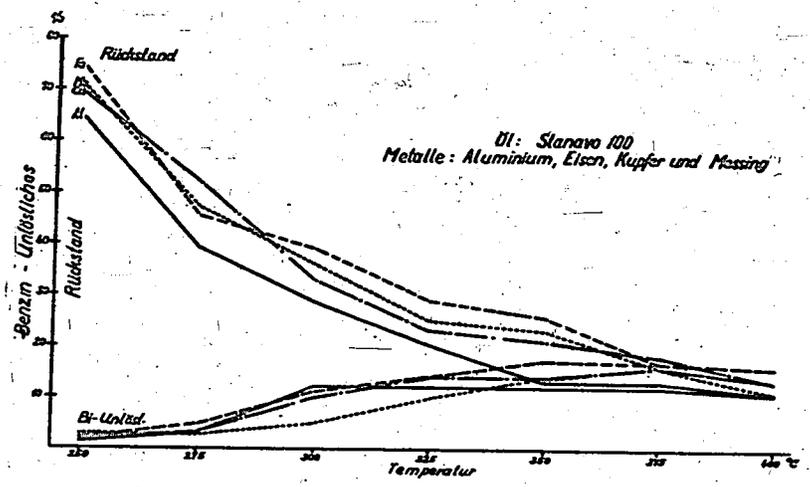


Abb. 8: Tropfverkokung (DVL-Schiene)

Apparat der Standard Oil Development Co (Thwaites)⁵⁴⁾ enthält als wesentlichen Bestandteil einen Trichter aus Metall, an dessen Innenwand eine spiralförmig gewundene Bahn angebracht ist, auf der das Öl langsam herabfließt. Der Trichter wird auf Temperaturen von 250 bis 350° geheizt und die Menge des gebildeten Kohlerückstandes aus der Gewichtszunahme des Trichters festgestellt. Thwaites erhielt hiermit eine brauchbare Beziehung zu Motorversuchen (Abb.9)

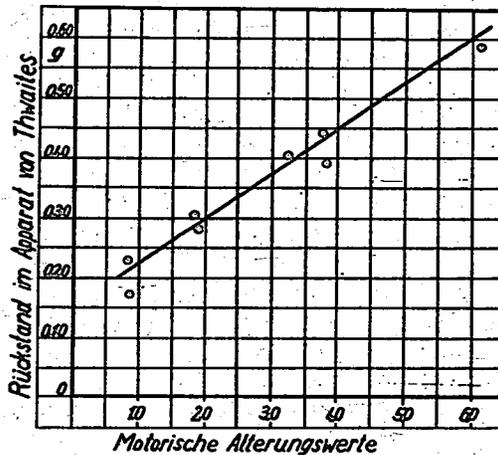


Abb.9: Beziehung zwischen Rückstandsbildung n. Thwaites und Alterung im CFR-Motor.

Die letztgenannten Verfahren schließen eng an die im Abschnitt über das Kolbenringfestsitzen besprochenen an, und tatsächlich ist auch die Messung der Ringsteckneigung von Ölen ihre wesentliche Aufgabe, denn das Ringstecken hängt ja in hohem Maße von der Rückstandsbildung ab. Eine strenge Unterscheidung zwischen Verfahren, die nur zur Messung der Ringsteckneigung und anderen, die nur zur Messung der sonstigen Rückstandsbildung dienen, besteht demgemäß nicht.

Zusammenfassung:

Für das Kolbenringfestsitzen und die Verschlammungsneigung ist die Rückstandsbildung im Verbrennungsraum ein wesentlicher Faktor. Die Verfahren, die zur Messung dieser Eigenschaften dienen sollen, dürfen sich also nicht zu weit von den Bedingungen bei der Rückstandsbildung entfernen.

Durch die Alterungsverfahren soll demnach nicht die durchschnittliche Veränderung des Gesamtöles, sondern die des überbeanspruchten Teiles derselben erfaßt werden. Ein großer Teil der Alterungsverfahren arbeitet jedoch nach Bedingungen, die zwar das Gesamtöl stärker verändern als im Betrieb, das überbeanspruchte Öl aber weniger.

Es muß, unter Berücksichtigung dieser Tatsache, getrachtet werden, möglichst nahe an die Verhältnisse der Praxis heranzukommen. Da hier ein gewisser Spielraum besteht, wird es, wenigstens für Flugmotorenöle, angebracht sein, von den im Motor auftretenden Bedingungen für die Laboratoriumsversuche die schärferen auszuwählen, ohne in das gegenteilige Extrem der Übertreibung zu verfallen.

Der Oxydationsversuch kann den praktisch auftretenden Verhältnissen insbesondere in folgenden Punkten gerecht werden:

1. Temperatur. Die Tendenz geht dahin, die Temperaturen höher als bisher üblich festzusetzen. Für die Nachbildung der Vorgänge in den Nuten wird eine Temperatur von 275 bis 300°C anzuwenden sein (wie beim DVL- oder WAC-Verfahren), für die des Verbrennungsraumes noch höhere (s. Verkockungsverfahren). Durch stufenweise Erhöhung der Temperatur kann noch näher an die Verhältnisse der Praxis herangekommen werden (Damian). Dasselbe gilt für die Aufnahme von Temperaturkurven (DVL-Tropfverkockung, Thwaites, Damian).
2. Luft. Auch hier ist zwischen Nuten- und Verbrennungsraum zu unterscheiden. Im ersteren Falle ist die Luft arm an Sauerstoff (Damian), im letzteren Falle reicher (DVL,

Thwaites, WAC). Die üblichen Verkokungsverfahren werden der Praxis insofern nicht gerecht, als sie wohl durch die sehr hohe Temperatur, nicht aber durch den Ausschluß von Sauerstoff den Verhältnissen im Verbrennungsraum nahe kommen. Völliger Ausschluß von Luft gibt - wie die thermische Behandlung von synthetischen Ölen zeigt - ein falsches Bild, ebenso ist die Verwendung von Sauerstoff statt Luft als der Praxis nicht entsprechend auszuschließen.

3. Gefäßmaterial. Alterung in Glasgefäßen entspricht der Praxis nicht. Besser sind Metallgefäße (WAC) oder Einlegung von Metallstreifen (Damian). Von der DVL wurde bereits versucht, durch Verwendung mehrerer Metalle der Praxis noch näher zu kommen. Weitere Versuche in dieser Richtung wären erstrebenswert.
4. Bewegungszustand des Öles während der Alterung. Hierin bestehen bei den einzelnen Verfahren große Unterschiede, je nachdem größerer Wert auf die Ausbildung dünner hoch erhitzter Schichten (a) oder gründliche Durchmischung mit Luft (b) gelegt wird.

Zu (a) kann man rechnen:

Das DVL-Schalen-Verfahren, das die Öle während des Versuches in Ruhe hält;

das WAC- und das Damian-Tropf-Verfahren, welche das Öl allmählich in das Alterungsgefäß einbringen. Damian erhitzt das ruhende Öl noch einige Zeit weiter, um die Wärmezufuhr bei Stillstand des Motors, wenn die Kühlung durch Öl, Wasser oder Luft fortfällt, nachzuahmen;

die Verfahren, bei denen das Öl über ein erhitztes Blech hinunter fließt (Thwaites, DVL) oder eine dünne Schicht zwischen bewegtem Metallscheiben bildet (DVL).

Zu (b) gehören alle Verfahren, welche Luft in das Öl einblasen (Air Ministry, Indiana, Weiß und Maillard).

Eine Mittelstellung zwischen a) und b) nehmen die Verfahren ein, die das Öl durch Pumpen oder Schütteln in fließender Bewegung halten (Kupferstreifenverfahren von Damian, DVL-Turbine).

Es ist empfehlenswert, die Messung der Flüchtigkeit mit dem eigentlichen Oxydationsversuch zu verknüpfen und andere für die Ölveränderung im Motor maßgebliche Eigenschaften, wie Asphaltlösungs- und Suspensionsvermögen, Reaktionsfähigkeit der Ölkohle, in Sonderversuchen festzustellen.

Das Prinzip, die Alterungsneigung durch Messung der zum Eintreten eines bestimmten Alterungszustandes erforderlichen Zeit zu messen, scheint aussichtsreich. Von derartigen Verfahren hat jedoch bisher nur das Indiana-Verfahren eine weitere Verbreitung erlangt. Es wäre zu versuchen, dieses Prinzip auch für andere Verfahren, die unter schärferen Bedingungen arbeiten, anzuwenden, insbesondere im Hinblick auf die nur schwer Asphalt bildenden Flugmotorenöle.

Die Verfahren mit willkürlich festgelegter Alterungszeit bedürfen zur Erzielung größerer Reproduzierbarkeit einer genauen Festlegung der Versuchsbedingungen, nicht nur bei der Alterung selbst, sondern auch bei der Aufarbeitung. Besonders die Zeit und Temperatur des gealterten Öles zwischen dem Ende der Alterung und dem Beginn der Aufarbeitung ist festzulegen.

Schrifttum.

=====

- 1) Air Ministry General Specification Nr. DTD 109
- 2) F.H. Garner, C.J.Kelly u. J.L.Taylor, The British Air Ministry Oxydation Test for Lubricating Oils. World Petroleum Congress, Proceedings II (1933) S.448 bis 457.
- 3) Norme Air 1093 vom 16.11.1933
- 4) T.H. Rogers und B.H.Shoemaker, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.6 (1934) S.419 bis 420
- 5) ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants (1935) S.9
- 6) F.Evers u. R.Schmidt, Die künstliche Alterung von Mineralölen, Erdöl u. Teer 9 (1933) S.11, 27
- 7) M.Richter, Entwicklung eines neuen Oxydationsverfahrens für Schmieröle, FB 654 (1936)
- 8) A.v.Philippovich, Über die Beständigkeit von Flugmotorenöl und ihre Prüfung, Luftfahrt-Forschung 14 (1937), S.254/261
- 9) A.L. Beall, Auswahl von Ölen für Hochleistungs-Flugmotoren. Vortrag von der Nat.Product.Meeting der SAE (1936)
- 10) M.Marder u. V.Tolkmitt, Über den Wert von Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung der Alterungsneigung von Mineralölen. Öl u.Kohle 14 (1938) S.618
- 11) Seufert, Ermittlung der Alterungsneigung von Motorschmierölen. Öl und Kohle 14 (1938) S.239/241
- 12) H.Suida, Über Alterung von Schmierölen, Öl und Kohle 13 (1937) S.205
- 13) A.Baader, Über Alterung von Schmierölen, Öl u. Kohle 13 (1937), S.302
- 14) M.Marder u.Tolkmitt, l.c. S.637
- 15) E.H.Kadmer, Schmierstoffe u.Maschinenschmierung, Berlin 1940, S.169
- 16) A.v.Philippovich, Die Veränderung von Flugmotorenöl im Betrieb und ihre Prüfung. Öl und Kohle 13 (1937), S.1235 - 1245
- 17) M.Richter, Die laboratoriumsmäßige Prüfung von Schmierölen auf ihre Neigung zum Kolbenringverkleben. DVL-Jahrbuch 1937, S.543 bis 548.
- 18) C.G.A.Rosen, Einflüsse auf die Alterung von Dieselschmierölen, Nat.Petr.News 1940, S.152/55

- 19) H. Weiß u. A. Maillard, Contribution to the study of the changes occurring in lubricating oils in internal combustion engines, J.P.T.24 (1938) 416
- 20) E.H. Kadmer; l.c. S.156, 173, 177, 178
- 21) E.H. Kadmer, Über die natürliche und künstliche Alterung von Fahrzeugmotorenölen, Öl u. Kohle 13 (1937) S.101, 127
- 22) H. Weiß u. A. Maillard, l.c. S.419
- 23) H. Suida, l.c. S.227
- 24) E.A. Evans u. A.L. Kelman, Metallic soaps in lubricants. General Discussion on Lubricants Inst. of Mech. Eng. (London 1937) II, S.285
- 25) K. Mayer-Bugström, Prüfung von Alterungsverfahren für Schmieröle, FB 881 (1937)
- 26) W.O. Andrews, Sludge on deposits in turbine oils. Inst. of Mech. Eng. (London 1937) II S.202-208
- 27) E.A. Evans und A.L. Kelman; l.c. S.288
- 28) V.R. Damerell, Measuring Oxidation of Lubricants, Inst. Eng. Chem. Anal. Ed. 11 (1939), S.265
- 29) E.W.J. Mardles und J.C. Ramsbottom, The oxydation behaviour of internal combustion engine lubricants. Inst. of Mech. Eng. (London 1937) II S.354-366
- 30) A.v. Philippovich und K. Mayer-Bugström, Oxydationsbeständigkeit von Schmierölen. PB 38 (1934)
- 31) H. Suida, l.c. S.203
- 32) D.P. Barnard u. Mitarb., Causes and effects of sludge formation in motor oils. SAE-Journ. (1934) S.167
- 33) K.S. Ramaija und W.L. Waldman, Alterung von Schmierölen. Petrol. Ind. (russ. Neftjance Chosjaistwo) 1937 Nr.12, S.33/
- 34) F. Jostes und A. Hamm, Die Prüfung der Alterungsneigung von Schmierölen im Laboratorium. Öl u. Kohle 15(1939) S.515, 533
- 35) E.H. Kadmer, Über die künstliche Alterung von Kohlenwasserstoffölen. Chem. Zeitung 68/69 (1938) S.611-613
- 36) W.F. Weiland, Messung der Schlammbildungsneigung von Schmierölen. Oil Gas Journ. 36 Nr.36, 83-86.93.
- 37) B. Mielnikowa und J. Dziewonski, Essais de l'oxydabilité. Sprawozdania (1934) Nr.1 (13), S.39 bis 55
- 38) E.R. Redgrove, Alterungsversuche an Schmierölen. Petr. Times Bd. 32 (1934) S.583 bis 585
- 39) S.J.M. Auld, The susceptibility of mineral lubricating oils in use. Chem. and Ind. 55 (1936) S.1018; Characteristics of solvent-refined motor oils. J.P.T.22 (1936) S.57

0040

- 40) J.Damian, Influence des actions catalytiques sur le vieillissement des lubrifiants. Chimie et industrie 27 (1932) S.323.
- 41) J.Damian, Methode d'appréciation des lubrifiants. Publ.scie. et techn. du Min.de l'Air (1932) Nr.14 S.28
- 42) P.Martinet, Technique mod.28 (1936) S.472 bis 474
- 43) P.Martinet, Auswertung der Ergebnisse von Versuchen zur künstlichen Alterung von Mineralölen. Technique mod. 28 (1936) S.381/385
- 44) K.Noack, Über Methoden zur Ermittlung der Alterungsneigung von Schmierölen für Kraftfahrzeuge. Öl u.Kohle 13 (1937) S.965
- 45) W.H.Bahlke, D.P.Barnard, J.O.Eisinger und O.Fitz Simmons, Factors controlling Engine-Carbon Formation. SAE 29 (1931) II S.215
- 46) E.H.Kadmer, L.c.(16) S.135, 136
- 47) R.Koetschau, Über die thermische Beständigkeit hochsiedender Mineralöle. Von den Kohlen und den Mineralölen, III.Bd. 1930, S.110-168.
- 48) A.Maillard, Sur l'altération des huiles de graissage dans les moteurs à combustion interne. Ann.com.liq. 1936, S.965
- 49) M.Richter, Die Bestimmung der thermischen Beständigkeit von verschiedenen Flugmotorenölen. FB 912 (1938)
- 50) ASTM-Standards on petroleum products and lubricants(1937), S.53
- 51) A.v.Philippovich, Neuere Untersuchungsverfahren zur Bestimmung der Rückstandsbildung von Motorenölen. DVL-Jahrbuch 1933, VI, S.36/42
- 52) H.Jentzsch, Bestimmung der Alterungsneigung von Ölen, Fetten, flüssigen Brennstoffen. DRP 679 357 (ausg.3/8.1939)
- 53) J.Damian, Contribution au problème du graissage des moteurs à explosion et à combustion interne. La revue petrolifère (1937) Nr.726 S.337
- 54) Standard Oil Development Co (übert.von H.L.Thwaites) Method of and apparatus for testing lubricating oils. A.P. 2 174 021 vom 13.5.1936