

Rheologisches Tieftemperaturverhalten von Schmierölen und -fetten

Prof. Dr. Karl-Heinz Jacob
Jonas Eck, M. Sc.
Fakultät Angewandte Chemie
Institut OHM-CMP
Technische Hochschule Nürnberg

Wesentliche Projektziele

In der Rheologie wird das Verformungs- und Fließverhalten eines Materials untersucht. Rheologische Messungen an Schmierstoffen (Schmieröle und Schmierfette) als komplexe „Flüssigkeiten“ sind durch zwei parallel ablaufende Prozesse gekennzeichnet: Ölbestandteile gefrieren aus und zugleich verfestigen sich Verdickerstrukturen. Deshalb sind die Messungen vor allem bei tiefen Temperaturen schwer zu interpretieren. Um beurteilen zu können, in welchem Maße die Bildung von Kristallen und / oder die Verfestigung die Fließfähigkeit eines Schmierfettes beeinträchtigt, wird ein Mikroskop an ein Rheometer angekoppelt. Damit lässt sich unter Verwendung von polarisiertem Licht die Kristallisation verfolgen und mit der gemessenen Viskosität verknüpfen. Die Beobachtung der „Beweglichkeit“ eingebrachter Partikel in einem oszillierenden Scherfeld ermöglicht Rückschlüsse auf die Festigkeit von Verdickerstrukturen.

1. Projektdaten

Fördersumme	30.000 Euro
Laufzeit	Mai bis Dezember 2016
Fakultät / Institut / Kompetenzzentrum	Fakultät Angewandte Chemie / Institut OHM-CMP
Projektleitung	Prof. Dr. Karl-Heinz Jacob
Kontaktdaten	E-Mail: karl-heinz.jacob@th-nuernberg.de

2. Ausgangslage

Die räumliche Mobilität ist eine zentrale Säule einer modernen Gesellschaft. Alle für die Mobilität notwendigen Verkehrsmittel wie Fahrräder, Automobile, Züge, Schiffe oder Flugzeuge haben in ihren Antrieben und Motoren bewegliche Teile, die zur Gewährleistung eines störungsfreien Betriebs geschmiert werden müssen. Aber nicht nur für Verkehrsmittel ist die Schmierung beweglicher Teile von Bedeutung, sondern auch für Antriebe und Generatoren, beispielsweise in der Energieerzeugung oder in der Rohstoffgewinnung. In vielen Anwendungsfällen stehen Schmierstoffe unter stark schwankenden klimatischen Bedingungen. So sind Offshore-Windparks im Sommer Temperaturen bis über + 40 °C und im Winter bis unter - 30 °C ausgesetzt. Sie müssen bei diesen tiefen Temperaturen ihre Aufgabe genauso gut erfüllen wie bei moderaten 25 °C. Schmiermittel haben als viskoelastisches Material naturgemäß ein stark temperaturabhängiges rheologisches Verhalten und versteifen bzw. verspröden bei tiefen Temperaturen. Um dieses Problem zu lösen, greifen viele Firmen für eine erste Beurteilung des Tieftemperaturverhaltens von Schmierölen und -fetten auf die Ergebnisse genormter „Tieftemperatur“-Prüfverfahren zurück. Dazu gehören z. B. Pour Point (ISO 3016, ASTM D5985), Drehmoment in Lagern (ASTM D 4693-97) oder Fließdruck (DIN 51805). Deren Ergebnisse können aber nur selten auf reale Anwendungsfälle übertragen werden, da diese Methoden immer nur einen Aspekt des komplexen rheologischen Verhaltens bei tiefen Temperaturen erfassen. Deshalb unterwerfen viele Unternehmen die Schmiermittel, die sie bei tiefen Tem-

peraturen verwenden wollen, internen praxisbezogenen Eignungsprüfungen. Auch die Hersteller von Schmiermitteln wissen um die sehr begrenzte Aussagekraft genormter „Tieftemperatur-Prüfverfahren“ und haben für die Entwicklung und Weiterentwicklung ihrer Produkte ebenfalls eigene Prüfmethoden etabliert. Es fehlen allgemeingültige Prüfverfahren, die Herstellern und Anwendern von Schmierölen und -fetten gleichermaßen eine praxisrelevante Beurteilung erlauben. Praxisrelevant ist es zu wissen, ob Schmiermittelbestandteile bei tiefen Temperaturen auskristallisieren und ob sich Schmiermittel bei tiefen Temperaturen wie viskoelastische Flüssigkeiten oder eher wie glasartig erstarrte Feststoffe verhalten. Die gewünschten Informationen können prinzipiell über rheologische Messungen nach DIN 51810-1 und DIN 51810-2 gewonnen werden. Da diese Normen noch im Entstehungsprozess sind, ist aktuell noch nicht geklärt, welche Rückschlüsse sie hinsichtlich des tatsächlichen Fließ- und Schmierverhaltens von Ölen und Fetten bei tiefen Temperaturen (bis - 40 °C) ermöglichen.

3. Ziele des Forschungsprojekts

Das Fließverhalten von Schmierölen und -fetten wird bei tiefen Temperaturen durch Strukturbildungsphänomene bestimmt, die von der Zusammensetzung (Typ und Zusammensetzung des Grundöls, Verdicker, Additive etc.) des jeweiligen Schmiermittels bestimmt werden. Bei tiefen Temperaturen bilden sich Strukturen über die Kristallisation von Ölbestandteilen und / oder durch die Versteifung von Verdickern (vgl. Abbildung 1). Um rheologische Tieftemperaturmessungen an Schmierölen und -fetten korrekt auswerten und beurteilen zu können, ist die Voraussetzung die Erarbeitung eines grundlegenden Verständnisses und eine modellhafte Beschreibung der Strukturbildung in verschiedenen Öl- und Schmierfettklassen. Insbesondere ist zu klären, welchen Einfluss Grundöl, Verdicker und Additive auf die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bzw. der Nachgeb- und Fließgrenze haben und wie sich die Wahl der Messparameter bei unterschiedlichen Öl- und Schmierfettzusammensetzungen auf die Bestimmung der rheologischen Größen auswirkt (vgl. Abbildung 2).

Rheologische Messungen geben Auskunft darüber, wie sich viskose und / oder viskoelastische Proben unter einem äußeren Zwang verhalten. Sie lassen bei komplexen Proben wie Schmierfette keine Rückschlüsse darauf zu, welche Vorgänge (z. B. Kristallisation, Bildung von Überstrukturen, Versteifung von Strukturen etc.) für das beobachtbare viskoelastische Verhalten verantwortlich sind. Bislang werden aufgrund von Erkenntnissen, die an einfachen Ölen oder viskoelastischen Modellschubstoffen gewonnen worden sind, rheologische Messergebnisse bestmöglich interpretiert. Um Kenntnisse über die tatsächlichen stofflichen Vorgänge an Proben zu gewinnen, sind mikroskopische Untersuchungen während rheologischer Messungen von entscheidender Bedeutung. Die Koppelung von Rheologie und Mikroskopie ermöglicht erst eine Korrelation messbarer Änderungen rheologischer Größen (Schubspannung, Schubmodul, Verlustmodul etc.) mit Strukturänderungen in Proben. Solche gekoppelten Experimente sind in diesem Zusammenhang noch nicht veröffentlicht.



Abbildung 1: Die REM-Aufnahme (5000-fache Vergrößerung) eines Lithium-Komplexfettes zeigt ein „Geflecht“ aus Lithiumhydroxystearat; das eigentliche Schmieröl befindet sich dazwischen (J.E. Martin-Alfonso, et. al.; Development of new lubricating grease formulations using recycled LDPE as rheology modifier additive, European Polymer Journal; 43; 2006).

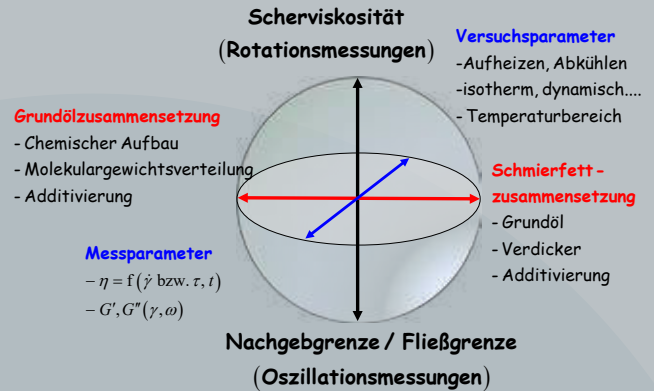


Abbildung 2: Rheologische Messungen an Schmiermitteln sind einem komplexen Beziehungsgeflecht von Messmethoden (Rotation und Oszillation), Mess- und Versuchsparametern und dem Aufbau von Schmierölen und -fetten unterworfen.

Der Grundgedanke des vorliegenden Projekts ist, mithilfe der Mikroskopie Vorgänge wie die Kristallisation von Ölbestandteilen oder die Versteifung von Verdickerstrukturen direkt beobachtbar zu machen und die Beobachtungen mit zeitgleich erhobenen rheologischen Messergebnissen in Verbindung zu bringen. Damit können gemessene Änderungen rheologischer Messgrößen zweifelsfrei interpretiert werden. Dieses Projekt konzentriert sich auf die Sichtbarmachung der Kristallisation von Grundölbestandteilen und auf die Sichtbarmachung der Festigkeit von Verdickerstrukturen. Kristallisation und Verfestigung von Verdickerstrukturen sind die zwei wesentlichen Prozesse, die in Schmierfetten bei tiefen Temperaturen stattfinden.

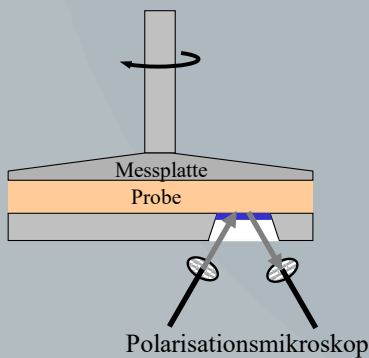


Abbildung 3: Schematische Darstellung einer gekoppelten rheologisch- en Messanordnung. Die Messplatte dreht sich mit einer vorgegebenen Winkelgeschwindigkeit und schert dadurch die im Spalt befindliche Probe. Kristallisationsvorgänge lassen sich durch ein digitales Polarisationsmikroskop optisch verfolgen.

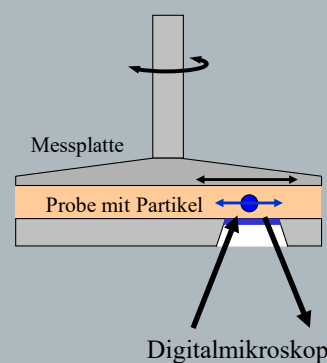


Abbildung 4: Schematische Darstellung einer gekoppelten rheologisch- en Messanordnung. Die Messplatte oszilliert mit einer vorgegebenen Kreisfrequenz und schert die im Spalt befindliche Probe. Die Bewegungen von „Tracerpartikel“ und obere Messplatte lassen sich durch ein digitales Mikroskop aufzeichnen und miteinander ins Verhältnis setzen..

Kristallisationsvorgänge lassen sich mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie verfolgen. Solange beim Abkühlen einer Probe keine Kristallisation erfolgt, bleibt bei der Polarisationsmikroskopie das Bild dunkel, weil eine anisotrope Probe keinen Einfluss auf die Polarisationsebene des polarisierten Lichts nimmt. Erst wenn Kristalle entstehen, ändert sich durch die anisotrope Kristallstruktur die Polarisationsebene des Lichts. Erreichen die Kristallite einen Durchmesser von $0,4\mu\text{m}$ und mehr werden sie optisch sichtbar, wodurch sich das Kristallwachstum verfolgen lässt. Bei tiefen Temperaturen ist vor allem eine Versteifung von Verdickerstrukturen innerhalb eines Schmierfettes zu erwarten. Diese Versteifung lässt sich optisch nicht direkt beobachten. Indirekt lässt sie sich aber sicht-

bar machen, indem „Tracerpartikel“ (kugelförmige Partikel) mit einem Durchmesser $> 1\mu\text{m}$ eingebracht werden und ihre Bewegung im Scherfeld verfolgt wird. Entscheidend ist dabei die relative Bewegung der Tracerpartikel im Vergleich zur Messplatte. Solange eine strenge Korrelation beider Bewegungsamplituden beobachtet wird, liegt ein steifer Festkörper vor. Nimmt dagegen die Bewegungsamplitude der Tracerpartikel im Vergleich zu der der Messplatte ab und / oder beginnen die Partikel sich zu bewegen, verhält sich die Probe wie eine hochviskose Flüssigkeit.

4. Herangehensweise und Forschungsergebnisse

Um Kristallisationsvorgänge und die Versteifung von Verdickerstrukturen optisch verfolgen und mit rheologischen Messdaten verknüpfen zu können, werden drei Arbeitsschritte definiert:

- a. Koppelung eines Mikroskops mit einem Rheometer,
- b. Rheologische und Polarisationsmikroskop-Messungen zur Identifizierung der Kristallisation in einer abkühlenden Probe,
- c. Rheologische und Mikroskopie-Messungen zur Identifizierung der Steifheit von Verdickerstrukturen in einer Probe bei verschiedenen Temperaturen.

In den Arbeitsschritten b) und c) werden Modellsysteme und nicht reale Schmierfette verwendet, um in der „Einführungsphase“ eine zweifelsfreie Interpretation von Messdaten sicherstellen zu können.

■ Koppelung Mikroskop / Rheometer

Ein kommerzielles digitales Mikroskop (VHX-1000 mit einem Objektiv VH-Z50L und Polfiltern der Fa. Keyence) wurde an ein Rheometer (MCR 702 TwinDrive der Fa. Anton Paar) angebaut. Der Messaufbau ist zur Umgebung schwingungsentkoppelt. Eine untere Messplatte mit Fenstern ermöglicht die optische Beobachtung von Proben während rheologischer Messungen. Die Abkühlung der Proben erfolgt über einer „universell optischen Kammer“ (P-PTD120/GL) und einer dazugehörigen Haube (H-PTD200) mit Peltier-Temperierung. Die Kühlung der Peltier-Elemente übernimmt ein Thermostat (Unistat Tango Nuevo der Fa. Huber). Die Einleitung von technischer Luft in den Probenraum stellt sicher, dass auch bei Temperaturen weit unterhalb der Raumtemperatur die Luftfeuchte nicht kondensiert oder ausfriert. Alle Messungen erfolgen mit einem Platte-Platte-Messsystem (PP25) und einem Plattenabstand von 1,0 mm. Die exakte Temperaturführung des Probenraums wird über Kalibriermessungen mit einem PT100-Temperatursensor, der im Probenraum fixiert wird, sichergestellt.



Abbildung 5: Unterhalb des Rheometers wird das Mikroskop schwingungsentkoppelt angeflanscht (links). Durch zwei kreisförmige Öffnungen in der unteren Messplatte ist die Probe optisch zugänglich. Die Bilder bzw. Videos des Digitalmikroskops lassen sich während einer rheologischen Messung direkt mitverfolgen.

■ Identifizierung der Kristallisation in einer abkühlenden Probe

Im zweiten Arbeitsschritt wird Cyclohexan als Modellsubstanz eingesetzt. Diese Substanz hat den Vorteil, dass sie optisch isotrop ist und schon bei 6,7 °C gefriert, was kurze Messzeiten ermöglicht.

Gemessen wird die dynamische Viskosität η des Cyclohexans bei einer konstanten Scherrate ($\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$) in Abhängigkeit der Temperatur. Die Temperatur wird in mehreren Experimenten von 25 °C auf 0 °C mit verschiedenen Abkühlraten (5, 2, 1 K min⁻¹) abgesenkt. Solange Cyclohexan nicht auskristallisiert, ist es auch bei Temperaturen unterhalb der Gefrieretemperatur (6,7 °C) so niedrigviskos wie Wasser. Setzt allerdings die Bildung von Kristallen ein (Gefrierprozess), nimmt die Viskosität in der Fließkurve sofort zu (Abbildung 6). Die Polarisationsmikroskopie liefert bei dieser Temperatur noch „schwarze“ Bilder. Die Ursache ist, dass die gebildeten Kristallite zu klein sind, um optisch erfasst werden zu können. Das Kristallwachstum lässt sich dagegen sehr gut mit der Polarisationsmikroskopie verfolgen. Das Wachstum der kristallinen Bereiche korreliert mit der Viskositätszunahme (Abbildung 7). Diese Experimente zeigen, dass die Interpretation eines Viskositätsanstiegs bei späteren Messungen an Schmierfetten durch die Polarisationsmikroskopie erleichtert wird, da ein Viskositätsanstieg durch Auskristallisieren von Ölbestandteilen eindeutig identifiziert werden kann.

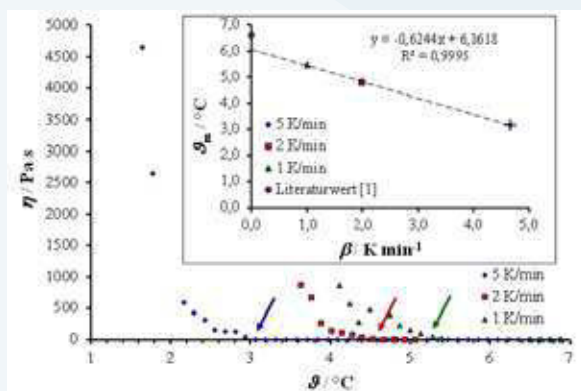


Abbildung 6: Cyclohexan wird bei Rotationsmessungen mit konstanter Scherrate ($\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$) mit definierten Abkühlraten (β) abgekühlt. Als Gefrierpunkte gelten die Temperaturen, bei denen die Viskosität merklich ansteigt. Die Auftragung der Gefrieremperaturen gegen die Abkühlraten führt zur „echten“ Gefrieretemperatur (Achsenabschnitt).

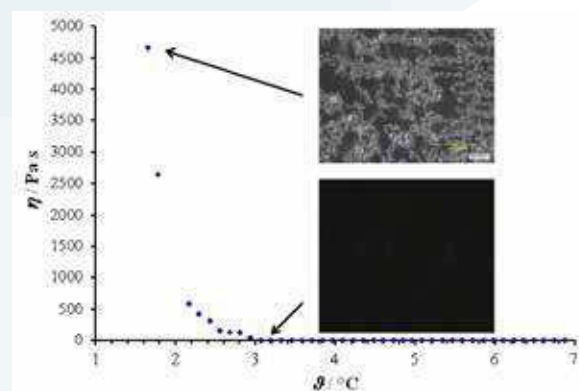


Abbildung 7: Während einer Rotationsmessung ($\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$) kühlt Cyclohexan mit einer konstanten Kühlrate von 5 K min⁻¹ ab. Die Viskosität steigt, wenn Cyclohexan zu kristallisieren beginnt. Die Bildung von Kristalliten ist optisch nicht zu sehen. Das Wachstum der Kristalle lässt sich Hilfe der Polarisationsmikroskopie verfolgen.

■ Identifizierung der Steifheit von Verdickerstrukturen

Im dritten Arbeitsschritt wird mit einem Modellsystem aus Cyclohexan / o-Xylol als Lösemittel und Polystyrol als organischer „Verdicker“ gearbeitet. Dieses System hat den Vorteil, dass es optisch isotrop ist und der Gefrierpunkt bei -30 °C liegt. Damit kommen seine rheologischen Eigenschaften denen eines Schmierfetts nahe. Um die viskoelastischen Eigenschaften des Modellsystems visualisieren zu können, werden in die Proben kugelförmige Amberlit-Partikel gegeben. Es werden Oszillationsmessungen, bei gleichbleibender Kreisfrequenz (10 rad s^{-1}) und steigender Amplitude (0,001 - 1000 Prozent), bei drei verschiedenen Temperaturen durchgeführt: -15 °C , 0 °C und $+15\text{ °C}$. Die Oszillationsbewegungen der oberen Messplatte und der Partikel werden in Videofilmen aufgezeichnet. Mit einem Softwaretool der Fa. Keyence lassen sich die Bewegungsamplituden von Messplatte und Partikeln gleichzeitig erfassen.

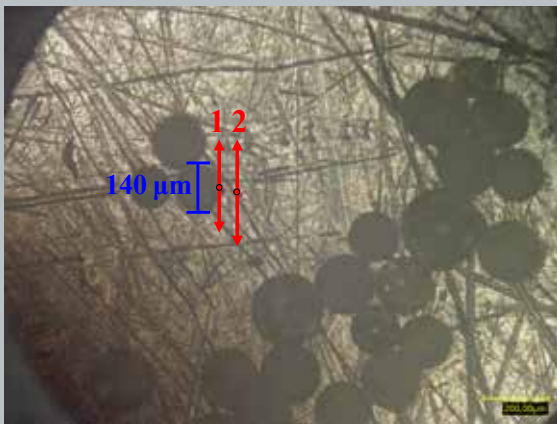


Abbildung 8: Das Bild zeigt kugelförmige Partikel in dem viskoelastischen Probenmaterial. Die obere Messplatte verrät sich durch ihre Rillen. Ein Softwaretool verfolgt die Oszillationsamplituden zuvor definierter Punkte auf Partikel (1) bzw. Messplatte (2).

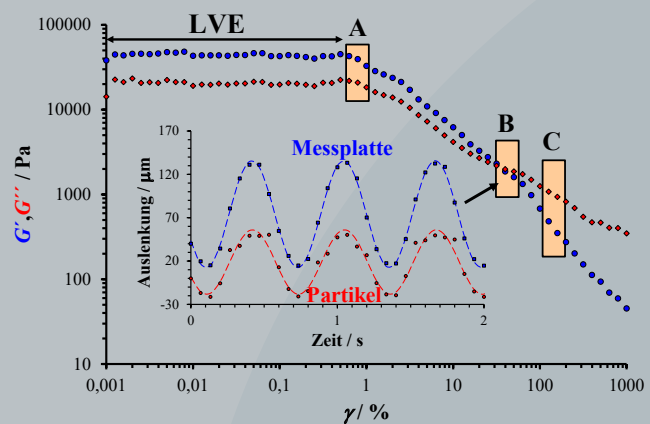


Abbildung 9: Bei -15 °C fängt das Modellsystem an steif zu werden ($G' > G''$). Bei kleinen Deformationen sind die Bewegungsamplituden von Partikel und Platte konstant zueinander (A), bei größeren Deformationen (B) nimmt die Bewegungsamplitude der Partikel ab; bei sehr großen Deformationen (C) fangen die Partikel an zu „wandern“. Die Bewegungsamplituden von Messplatte und Partikel können den rheologischen Daten zugeordnet werden.

Videoaufnahmen zeigen, dass im sogenannten linear-viskoelastischen Bereich (LVE - Abbildung 9) die Bewegungsamplituden von Messplatte und Partikel in einem konstanten Verhältnis zueinander bleiben, so wie es für elastische Festkörper zu erwarten ist. Erst wenn der Schubmodul (G') und der Verlustmodul (G'') abnehmen (Abbildung 9 – A), löst sich diese strenge Beziehung auf und die Bewegungsamplitude der Partikel wird im Vergleich zu der Bewegungsamplitude der Messplatte kleiner. Die Ursache dafür ist die Erweichung der Probe, die von einem viskoelastischen Feststoff in eine viskoelastische Flüssigkeit übergeht. Der Übergang erfolgt in dem Bereich, in dem Schubmodul (G') und Verlustmodul (G'') sich angleichen (Abbildung 9 – B). In den Videos sind in diesem Bereich die Verformungen von Luftblasen (B) zu erkennen. Bei weiter zunehmenden Deformationen (Abbildung 9 – C) bewegen sich die Partikel und ordnen sich zu Bändern an. Dies beweist, dass sich ein viskoelastisches Material bei großen mechanischen Beanspruchungen wie eine Flüssigkeit verhält.

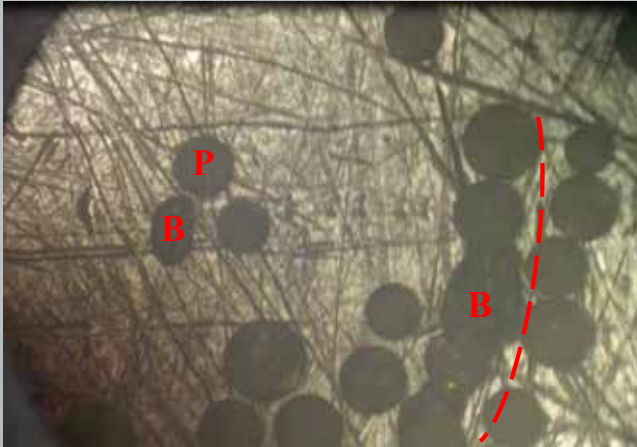


Abbildung 10: Bei großen Deformationen verformen sich Luftblasen (B) und Partikel (P) ordnen sich zu Bändern (--) an.

5. Nachhaltigkeit / Verwertung / wissenschaftliche Arbeiten

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen auf, dass die Kopplung von rheologischen und mikroskopischen Messungen zu einer sicheren Interpretation der Fließeigenschaften und viskoelastischen Eigenschaften von zähflüssigen Materialien mit Verdickerstrukturen führt. Die erarbeiteten Verfahren müssen hinsichtlich ihrer Aussagekraft noch robuster werden. Da die aufgebaute Messanordnung prinzipiell funktioniert, wird das in absehbarer Zeit zu erreichen sein. Ein verbesserter Messaufbau wird, wie in dem vorliegenden Projekt, zuerst an Modellsystemen geprüft, bevor reale Schmierfette damit untersucht werden.

Der Antragsteller hat während dieses Projektes zusammen mit Prof. Dr. Norbert Willenbacher auf dem Gebiet der rheologischen Tieftemperaturcharakterisierung von Schmierölen und -fetten einen Forschungsantrag über die Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V. (FVA) bei der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) eingereicht. Prof. Dr. Norbert Willenbacher ist Leiter des Bereiches Angewandte Mechanik im Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik am Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Der eingereichte Forschungsantrag ist geplant für die Zeitdauer von drei Jahren und beinhaltet zwei wissenschaftliche Mitarbeiterstellen. Eine der beiden Stellen ist für die TH Nürnberg vorgesehen. Die Forschungsvereinigung Antriebstechnik (FVA) unterstützt diesen Antrag bei der AiF.

Es ist geplant, die Ergebnisse des beantragten Forschungsprojektes sowohl über Dissertationen als über bekannte anwendungsorientierte Zeitschriften (z. B. Applied Rheology) zu veröffentlichen. Die Ergebnisse sollen in die Arbeit des Arbeitskreises DIN 51810 einfließen und damit auch in die Normen DIN 51810-1 (Prüfung von Schmierstoffen – Bestimmung der Scherviskosität von Schmierfetten mit dem Rotationsviskosimeter – Teil1: Messsystem Kegel / Platte) und DIN 51810-2 (Prüfung von Schmierstoffen – Prüfung der rheologischen Eigenschaften von Schmierfetten – Teil 2: Bestimmung der Fließgrenze mit dem Oszillationsrheometer und dem Messsystem Platte / Platte). Die genannten Normen werden zukünftig eine realitätsnähere Beurteilung der Fließeigenschaften sowie der viskoelastischen Eigenschaften von Schmierfetten bei tiefen Temperaturen ermöglichen.