

Additive und ihre Wirkungsweise

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4 Additive und ihre Wirkungsweise

Allgemeines

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4 Additive und ihre Wirkungsweise

- **Die Reibstelle oder der Anwendungsfall definiert die Anforderungen an den Schmierstoff**
- **Diese Anforderungen hängen von den Betriebsbedingungen, den Umgebungsbedingungen sowie speziellen Vorgaben, z.B. Umwelt-, Entsorgungs- und Sicherheitsaspekten ab**
- **Hieraus ergeben sich die unterschiedlichen Schmierstofftypen, optimal formuliert für den vorgesehenen Anwendungsfall**
- **Unter der Formulierung eines Schmierstoffs versteht man die Anpassung an den Anwendungsfall**
- **Für die Anpassung an den Anwendungsfall müssen dem Grundschmierstoff (Schmieröl oder Schmierfett) Additive zugesetzt werden.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4

Additive und ihre Wirkungsweise

Allgemeines

- **Die Zugabe von Additiven / Zusätzen / Wirkstoffen zu einem Grundschmierstoff wird auch als Legierung bezeichnet**
- **Hierunter versteht man die Zugabe (relativ) kleiner Mengen eines Stoffes zu einer großen Menge eines Grundstoffes, welche dessen Eigenschaften erheblich verändert**
- **Beispiel: Eisen + andere Elemente → Stahl**
- **Die Eigenschaften des Schmierstoffs können in Auswahlwerte und Güterwerte unterteilt werden. Bei den Güterwerten kann zwischen Sekundär- und Primäreigenschaften unterschieden werden. Letztere sind charakteristisch für einen bestimmten Anwendungsfall**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4

Additive und ihre Wirkungsweise

Allgemeines

Wichtige Eigenschaften von Schmierstoffen und Betriebsstoffen

Auswahlwerte	Gütwerte	
	Sekundäreigenschaften	Primäreigenschaften
Viskosität Dichte Flammpunkt Anilinpunkt Toxizität	Asche Viskosität/Temperatur-Verhalten (Fressverhalten) Viskosität/Druck-Verhalten Fließverhalten bei tiefen Temperaturen Fließverhalten bei hohen Temperaturen Kälteverhalten Chemisches Verhalten (Korrosion, Angriff auf NE-Metalle) Beständigkeit (thermisch, oxidativ) Wasser und Luftabscheidevermögen Verträglichkeit mit Dichtungswerkstoffen Verkokungsneigung Verdampfungsverhalten Cloudpoint/Pourpoint	Reibungsverhalten Verschleißverhalten Einlaufverhalten Detergent/Dispersant-Verhalten Entflammbarkeit Strahlenbeständigkeit

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4
Additive und ihre Wirkungsweise

Allgemeines

Zu den wichtigsten Additivtypen gehören:

- **Viskositätsindex-Verbesserer**
- **Oxidationsinhibitoren**
- **Korrosionsinhibitoren, Deaktivatoren**
- **Verschleiß- und Fressschutzwirkstoffe**
- **Reibungsveränderer**
- **Detergent-, Dispersantwirkstoffe**
- **Sonstige: Pourpointverbesserer, Schaumindikatoren, Haftverbesserer, usw.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4
Additive und ihre Wirkungsweise

Allgemeines

Viskositätsindex - Verbesserer

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

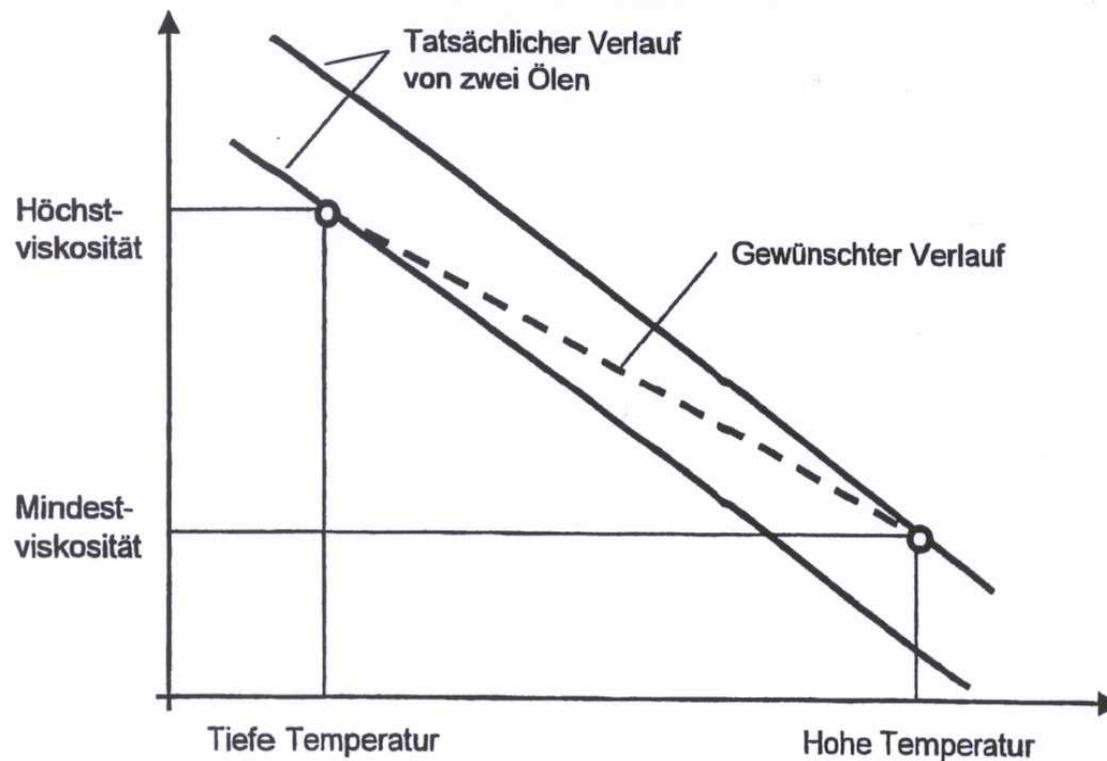
- Die Viskosität von Schmierstoffen verringert sich mit steigender Temperatur
- Als Maß für die Viskosität-Temperatur-Abhängigkeit dient der Viskositätsindex (VI), bestimmt aus den trinematrischen Viskositäten bei 40 und 100°C
- Um eine maximale Viskosität bei tiefen Temperaturen nicht zu überschreiten und eine Mindestviskosität bei hohen Temperaturen nicht zu unterschreiten, ist eine möglichst kleine VT-Abhängigkeit, also ein großer VI nötig
- Diese Forderung ist für bei Mehrbereichsölen von besonderer Bedeutung

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

**Tatsächlicher und gewünschter Viskosität-Temperatur-Verlauf
von Mineralölen (schematisch)**



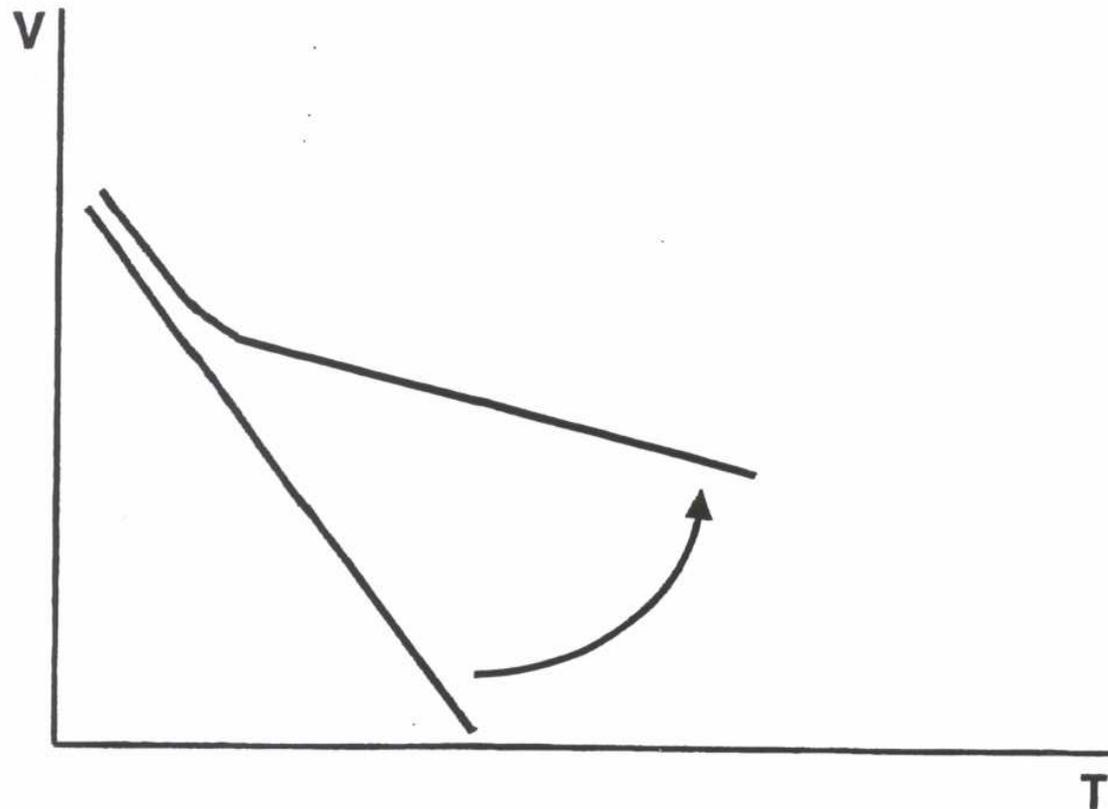
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Notwendig: Flacher Viskosität-Temperatur-Verlauf

2 Möglichkeiten:

- **Grundöl mit flacherem VT-Verlauf: Hydrocracköle, Syntheseöle**
- **Verwendung von Viskositätsindex-Verbesserern**

**Wirkungsweise von Polymer-Zusätzen als
Viskositätsindex-Verbesserer (schematisch)**



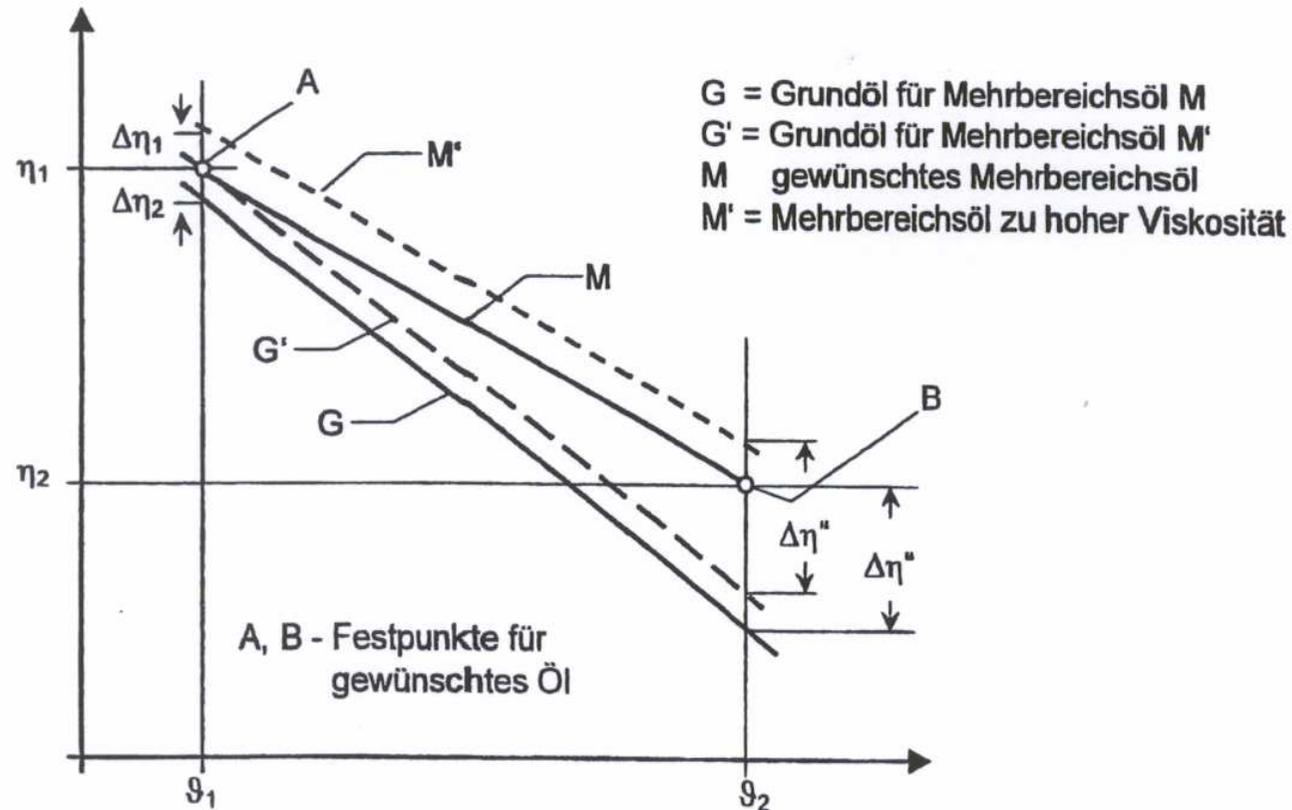
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Wirkungsmechanismus von VI-Verbesserern

- VI-Verbesserer sind im Öl nur kolloidal „gelöst“
- somit ist ihr hydrodynamisches Volumen, d.h. ihre Ausdehnung, klein
- Als Folge ist ihr Beitrag zur Viskositätserhöhung gering
- Mit steigender Temperatur verbessert sich das Lösungsvermögen der VI-Verbesserer mit der Folge, dass sich ihr Volumen ausdehnt
- Damit kommen sie in größeren Kontakt mit Nachbarmolekülen, die innere Reibung steigt an
- Trotz sinkender Grundölviskosität steigt der Beitrag der VI-Verbesserer zur Viskositätserhöhung
→ Verflachung der VT-Kurve

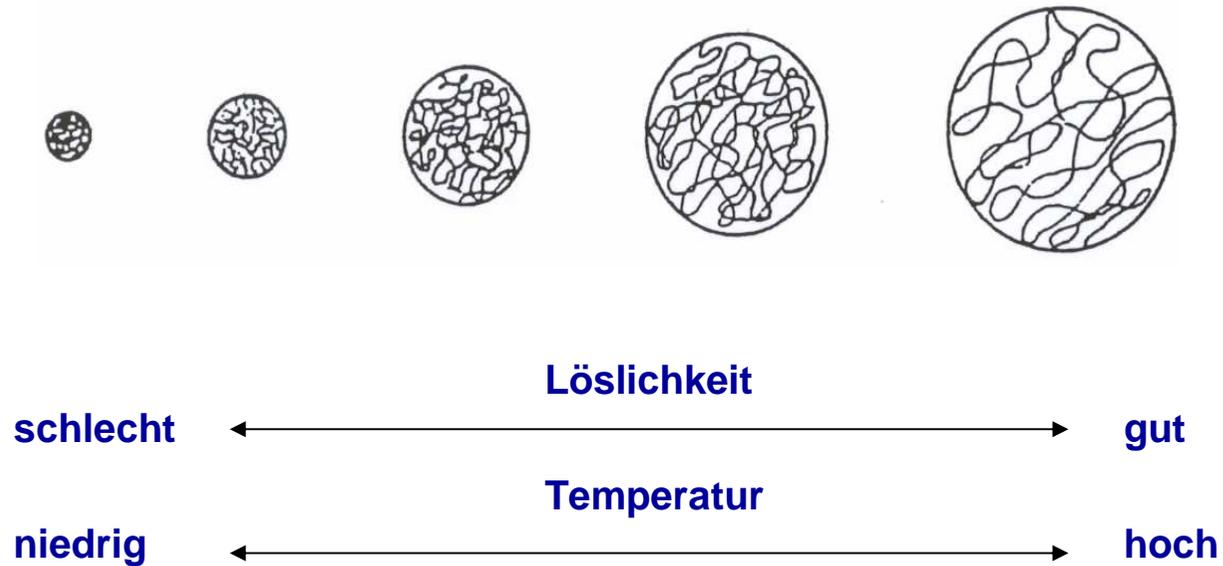
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Verringerung der Viskosität-Temperatur-Abhängigkeit durch Viskositätsindex-Verbesserer (schematisch)



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
 Additive und ihre Wirkungsweise
 Viskositätsindex-Verbesserer

**Wirkungsmechanismus von Viskositätsindex-
Verbesserern
Viskosität-Temperaturverhalten**



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

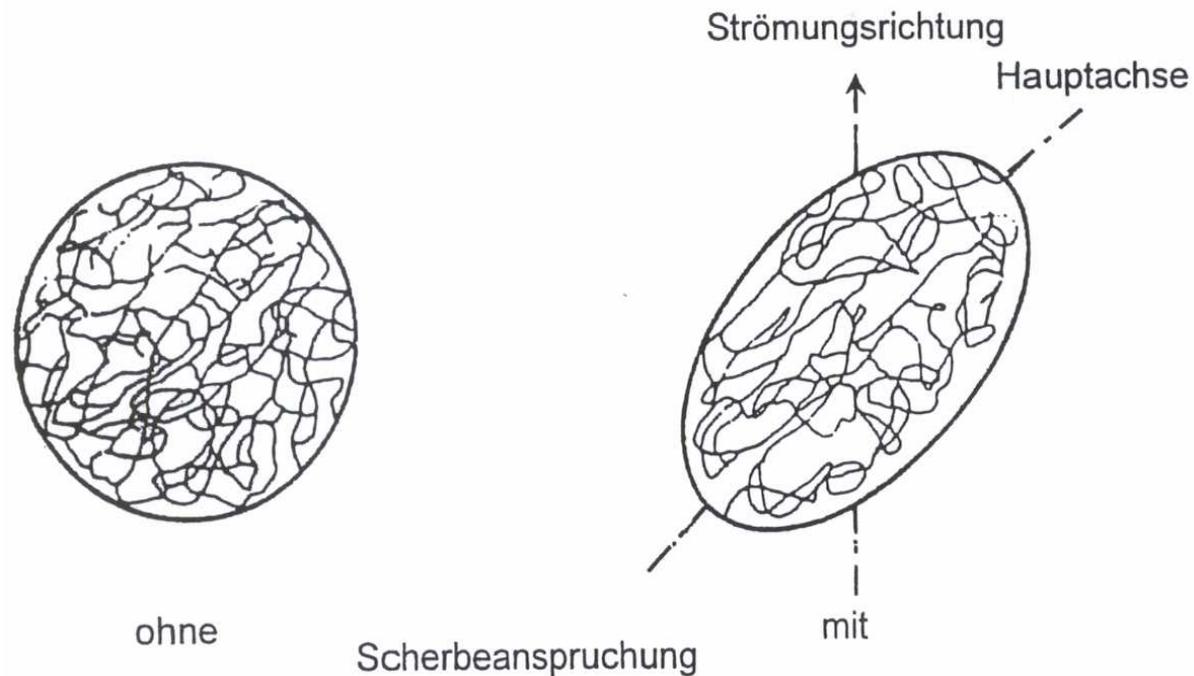
- Das sich mit der Temperatur vergrößernde Volumen der verknäulten Makromoleküle bewirkt auch, dass sich diese beim Anlegen einer Schubspannung in Bewegungsrichtung deformieren/orientieren
- Dadurch ergibt sich weniger Reibungskontakt mit Nachbarmolekülen und die Viskosität sinkt
- Diese reversible, Schergefälle-abhängige Viskositätssenkung wird als Strukturviskosität bezeichnet
- VI-Verbesserer-enthaltende Öle sind nicht - Newtonsche Öle

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

**Wirkungsmechanismus von Viskositätsindex-Verbesserern
Viskosität-Schergefälle-Verhalten**



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Typen

- Polyisobutene
- Olefin-Copolymere
- dispergierende Olefin-Copolymere
- Styrol-Olefin-Copolymere
- Polymethacrylate, Polyacrylate
- Polyester
- dispergierende Polymethacrylate oder Polyester

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer**Typen**

<i>Beschreibung / Zusammensetzung</i>	<i>Abkürzung</i>
Polyisobutylene	PIB
Polyolefine; Olefin-Copolymere	OCP
Hydrierte Poly-1,3-diene	
Hydrierte Dien-Styrol-Copolymere	SBC, SIC
Hydrierte Sternpolymere	u.a. PIP
Polyalkylmethacrylate	PAMA
Mixed Polymers	PAMA-OCP (MP)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer – 2

Eigenschaften

- **Monofunktionell** - Viskositätsindex-Erhöhung
- **Bifunktionell** - Viskositätsindex-Erhöhung
Pourpoint-Senkung
- **Trifunktionell** - Viskositätsindex-Erhöhung
Pourpoint-Senkung
Dispergierwirkung
(Detergierwirkung)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Wirkungsspektrum

<i>Wirkungsspektrum</i>	<i>Wirkung</i>	<i>Beispiele</i>
monofunktionell	nur VI	OCP, PIB, SBC
bifunktionell	VI und Pourpoint	PAMA
trifunktionell	VI, Pourpoint Dispergierwirkung	disp. PAMA, MP

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Beschreibung der Typen

Polyisobutylene oder Polyisobuten (PIB) ist ein reiner Kohlenwasserstoff mit vergleichbar einfacher Struktur, der nur aus den beiden Elementen Kohlenstoff (C) und Wasserstoff (H) aufgebaut ist. Aus der chemischen Struktur lassen sich zu den Kohlenwasserstoffen - z. B. Paraffinen (= stellvertretend für Grundöle) - verwandte Eigenschaften erwarten.

Viskositätsindex-Verbesserer

Beschreibung der Typen

Als Polyolefine oder OCP im Sinne der VII werden Olefin-Copolymere aus Ethylen (Ethen) und Propylen (Propen) behandelt, in bestimmten Fällen können auch weitere (nicht-konjugierte) Diene (z. B. Norbornen, Dicyclopentadien) als Comonomere verwendet werden, dann spricht man von Terpolymeren. Die OCP sind statistische Polymere. Chemisch betrachtet sind die OCP ebenfalls wie die PIB reine Kohlenwasserstoffe, auch hier sind grundsätzlich „Paraffinverwandte“ Eigenschaften zu erwarten.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Beschreibung der Typen

Die hydrierten Poly-1,3-diene sind Kohlenwasserstoff-VII, die im wesentlichen auf Monomeren mit konjugierten Doppelbindungen basieren wie das Isopren oder Butadien. Das Eigenschaftsbild dieser Klasse wird durch die jeweilige Polymerstruktur geprägt, wobei die Kohlenwasserstoff-typischen Eigenschaften ebenfalls dominierend sind. Durch die Hydrierung der ungesättigten Doppelbindungen wird eine Stabilisierung in Richtung der Paraffinchemie erreicht.

Viskositätsindex-Verbesserer

Beschreibung der Typen

Hydrierte Dien-Styrol-Copolymere (z. B. Styrol-Butadien-Copolymer = SBC) sind den hydrierten Poly-1,3-Dienen ähnlich. Als 1,3-Diene kommen im wesentlichen Butadien und Isopren in Frage. Es sind sowohl statistische Copolymere als auch Blockcopolymere möglich. Als Besonderheit gibt es weiterhin „tapered“ oder „overlap“ Copolymere, bei denen sich ein Monomertyp als Blockeinheit am Ende der Polymerkette konzentriert.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Beschreibung der Typen

Hydrierte Sternpolymere sind als Weiterentwicklung der hydrierten Poly-1,3-Diene als auch der hydrierten Dien-Styrol-Copolymere zu betrachten. Sie setzen sich als „Stern“ aus einem „Kern“ und „Armen“ zusammen. Der Kern ist üblicherweise ein Poly-(polyalkenyl)-Kupplungsagens (wie Divinylbenzol). Die Arme (typische Anzahl: 7 oder mehr) bestehen aus Homo- oder Copolymeren von konjugierten Dienem (wie Butadien, Isopren) oder Monoalkenylarenen (Styrol). Trotz der recht komplizierten Struktur lassen sich auch diese Produkte auf das Prinzip der reinen Kohlenwasserstoffe mit den entsprechenden Eigenschaften beziehen.

Viskositätsindex-Verbesserer

Beschreibung der Typen

Die chemische Struktur der Polyalkylmethacrylate ist grundlegend komplizierter als die der bisher besprochenen VII. Bei den PAMA handelt sich um Polymere, die aus Estern der Methacrylsäure aufgebaut sind. Es handelt sich also um polymere Ester, die aber nicht mit Polyestern verwechselt werden dürfen. Bei den PAMA erfolgt der Polymeraufbau über C-C-Bindungen während bei den Polyestern die Polymerisation über die Estergruppe erfolgt. Die Variationsbreite der PAMA-VII resultiert neben der Einstellung unterschiedlicher Molekulargewichte besonders auch aus der Möglichkeit, unterschiedlichste Alkohole in den Estern zu verwenden. Im Vergleich zu den bisher besprochenen VII enthalten nun die PAMA-Produkte neben C und H auch Sauerstoff (O) in der Esterfunktion, somit muss man eine – im Vergleich zu den bisher betrachteten VII - deutlich geänderte Polarität und Löslichkeit erwarten.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Beschreibung der Typen

Mixed Polymers

Mischt man - rein mechanisch - die konzentrierten Lösungen unterschiedlicher Polymere, trennen sich diese üblicherweise sehr bald wieder auf, man spricht dann von einer Unverträglichkeit von Polymeren. Durch die chemische Kombination von OCP und PAMA kann man dieses Problem jedoch überwinden und erhält die sog. Mixed Polymers. Für diese liegt damit eine weitergehende komplexe Struktur vor, die man sich durch das chemische Anbinden („Pfropfen“) der PAMA-Einheiten auf die OCP-Kette vorstellen kann. Die hierbei resultierenden Produkte versprechen ein sehr weites Wirkspektrum, da das Mixed Polymer-Molekül die Eigenschaften der PAMA- und der OCP-VII verbindet.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

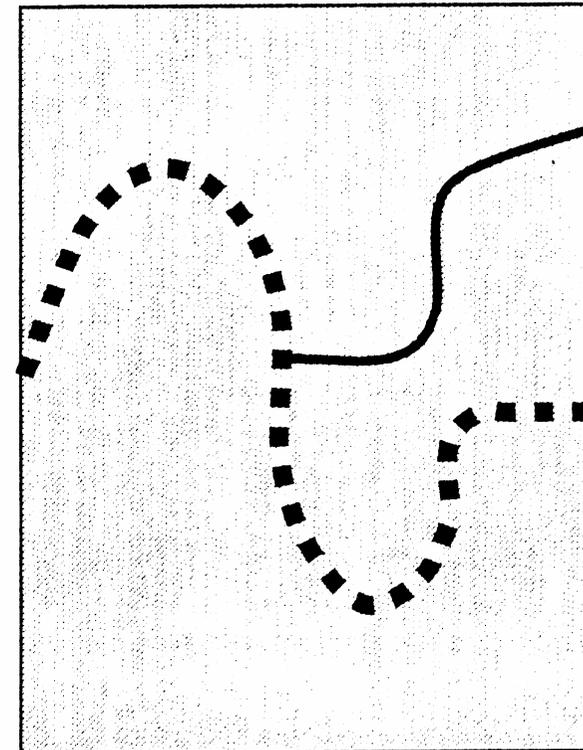
Viskositätsindex-Verbesserer

Strukturen

Vereinfachte Darstellung der Mixed Polymers

Pfropfmolekül PAMA auf OCP

■ ■ ■ ■ OCP- Kette
— PAMA-Kette



(nach Vetter, 2001)
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Grundeigenschaften - Löslichkeit

- Funktion der Struktur
- Hängt ab von der Temperatur
- PIB, Löslichkeit gut bei hohen + tiefen Temperaturen,
d.h. eher Verdicker als VI-Verbesserer
- OCP, Löslichkeit hängt vom Verhältnis Ethylen/Propylen ab
d.h. höhere Ethylenanteile → schlechtere Löslichkeit
- PAMA, Löslichkeit hängt ab von der Kettenlänge des verwendeten Alkohols.
kurzkettig: öllunlöslich, aber bessere VI-Wirkung
langkettig: öllöslich, aber schlechtere VI-Wirkung
Balance wichtig!

(Nach Vetter 2001)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Grundeigenschaften - Oxidationsbeständigkeit

- Funktion der Struktur
- Je paraffinähnlicher, umso oxidationsstabiler
- Durch Hydrierung der Doppelbindungen in OCP - und Diene – oder Olefin-Strukturen kann Oxidationsstabilität verbessert werden
- Oxidation führt zu Verlust der VI-Wirkung und zur Bildung höher- molekularer Verbindungen

(Nach Vetter 2001)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Grundeigenschaften - Tieftemperaturverhalten

- Einfluss des Tieftemperaturverhaltens ist zu beachten!
- Löslichkeit der VI-Verbesserer ist von Einfluss
- Optimal: Geringe Verdickungswirkung (schlechte Löslichkeit) bei tiefen Temperaturen/+ starke Verdickungswirkung (gute Löslichkeit) bei hohen Temperaturen
- Beeinflussung des Stockens paraffinischer Öle durch Stockpunktverbesserer.

PAMA, Fumerate, alkylierte Naphthaline (und Polysystrole)

Optimale Dosierung: min. 0,05 % - max. 1, 0 %

(Nach Vetter 2001)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer Grundeigenschaften - Scherstabilität

- Viskositätserhöhung durch hochmolekulare Anteile, diese sind scherinstabil.
- Optimale VI-Verbesserer
 - Enge Molekulargewichtsverteilung
 - Maximum unterhalb der Schergrenze
- OCP: Breite M-Gew.-Verteilung, d.h. „Vorscherung“ nötig.
Hydrierte Dien-Copolymere: Sehr enge M-Gew-Verteilung.
PAMA: Breite der M-Gew-Verteilung kann eingestellt werden

(nach Vetter 2001)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Grundeigenschaften - Dispergiervermögen

- Reinigungsvermögen, Schmutztragevermögens des Öls
- Detergierende und dispergierende Additive
- Dispergierende PAMA und OCP möglich
- Optimal: PAMA-D + OCP-D
- Noch optimaler: Mixed Polymers (MP), d.h. PAMA und OCP in einem Additiv!

(nach Vetter 2001)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Typische Einsatzgebiete

Anwendung	Motor	Hydraulik	Getriebe	ATF
VII				
PIB	(Zweitakt)	(X)	X	
OCP	X	(X)		
DOCP	X			
SBC	X			
SIC	X			
PIP	X			
PAMA	X	X	X	X
DPAMA	X	X	X	X
MP	X			

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Handelsformen

- **Flüssige Form:** Lösungen/Dispersionen in Mineralöl
selten in 100 %-iger Form
- **Feste Form:** Ballen oder Granulat
- **Trägeröle:** Hoch raffinierte Mineralöle mit folgenden
Eigenschaften:
 - Niedrige Flüchtigkeit
 - Chemisch inert
 - Niedriger Aromatengehalt

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Handelsformen

VII	typ. Feststoffgehalt (%)	typ. Viskosität (mm²/s) bei 100 0C
PIB	100 80	700 - 4500 1000
OCP	100 10 - 15	- 1200

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Handelsformen

VII	typ. Feststoffgehalt (%)	typ. Viskosität (mm²/s) bei 100 0C
Hydrierte Dien-Copolymere		
SBC	100	-
	10	1200
SIC	100	-
	6	1400
PIB	100	-
	90	-
	15	1400

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Handelsformen

VII	typ. Feststoffgehalt (%)	typ. Viskosität (mm²/s) bei 100 0C
PAMA	50 (20 - 90)	* 100 - 2000
Mixed Polymers PAMA-OCP (MP1) PAMA-OCP (MP2)	40 55	2000 1200

*Neben der Polymerkonzentration besteht ein sehr großer Einfluss des Molekulargewichtes (MW-Bereich 15 000 - 1 000 000)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Dosierungen – Hydrauliköle

Beispiel: PAMA, 0,5 % bis 15 %



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer

Dosierungen - Getriebeöle - 1

Getriebeöle (<i>automotive</i>)	Dosierungs- bereich (%)	Anmerkungen
allgemein (Handschaltgetriebe + Hinterachsen)	0,5 - 40 %	
SAE-Klassen		
80W-90 80W-140 85W-140	0,5 - 7,0 10,0 - 20,0 0,5 - 1,0	z.T. nur PPD-Zugabe formulierbar über PPD- Zugabe

Fortsetzung....!

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer**Dosierungen - Getriebeöle - 2**

Getriebeöle (automotive)	Dosierungs- bereich (%)	Anmerkungen
allgemein (Handschaltgetriebe + Hinterachsen)	0,5 - 40 %	
SAE-Klassen		
75W-90	15,0 - 35,0	sehr vom Grundöl + der Scherstabilität abhängig. Moderne VII übernehmen die Aufgabe von einem Grundöl

Fortsetzung .../

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a
Additive und ihre Wirkungsweise
Viskositätsindex-Verbesserer

Viskositätsindex-Verbesserer: Dosierungen - Getriebeöle - 3

Getriebeöle (automotive)	Dosierungs- bereich (%)	Anmerkungen
allgemein (Handschaltgetriebe + Hinterachsen)	0,5 - 40 %	
SAE-Klassen		
75W-140	-40,0	(s. 75W-90)
75W-80W (Korrekte Bez: 75W-80)	4,0 - 15,0	ist in vielen Fällen mit einer ATF gleichzusetzen
75W-85	10,0 - 15,0	
ATF	4,0 - 15,0 7,0 - 8,0	Bevorzugter Einsatz von dispergierenden VII Typische Dosierung für „heutige“ DEXRON III- Formulierungen

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4a

Additive und ihre Wirkungsweise

Viskositätsindex-Verbesserer

Oxidationsinhibitoren

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Alterung des Schmierstoffs

Veränderung der Eigenschaften, die zum Unbrauchbarwerden führen

Unterscheidung

Ölfremde Alterung, z.B. durch Verunreinigung

Öleigene Alterung, z.B. durch Oxidation

Oxidation

Umsetzung mit Sauerstoff

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b

Additive und ihre Wirkungsweise

Oxidationsinhibitoren

Einfluss des Grundöls auf die Oxidation

- Doppelbindungen, mit weniger Energiezufuhr zu öffnen, deshalb leichter zu oxidieren
- Moleküle / Substanzen mit mehr Widerstand gegen Oxidationen

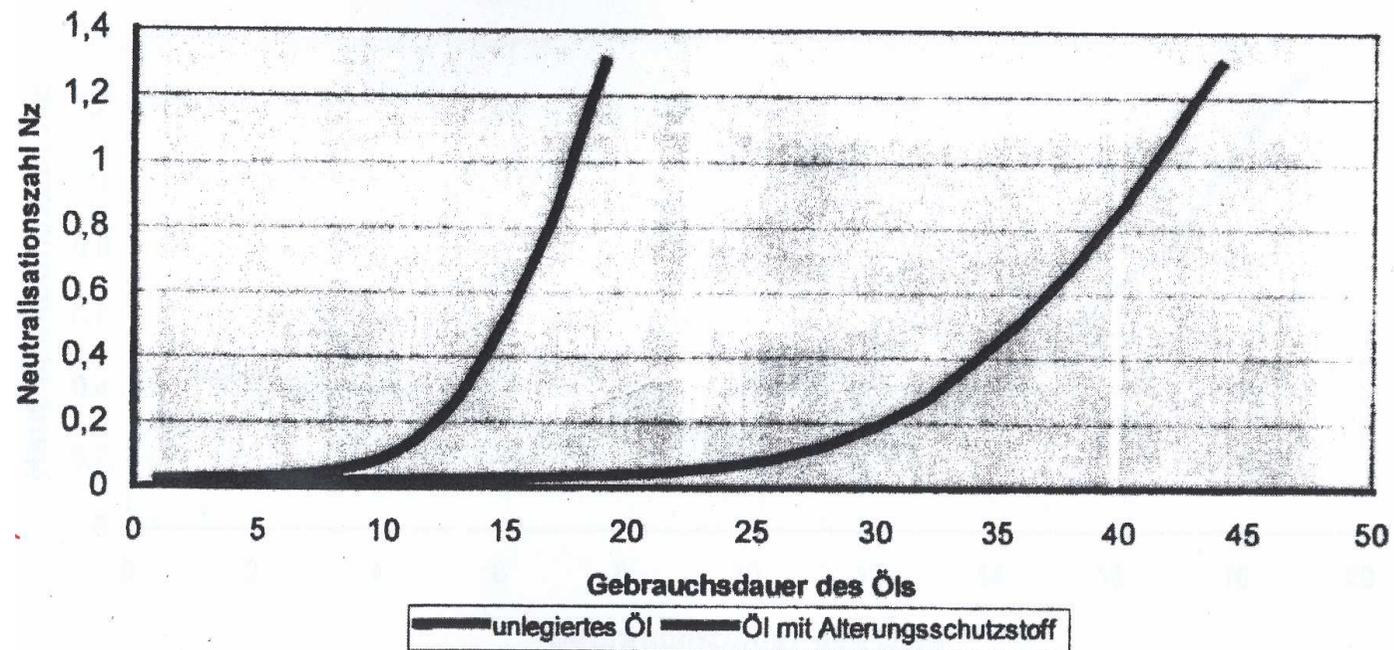
Einfluss von Additiven

- Inhibieren bedeutet nicht verhindern, sondern
 - späterer Beginn
 - langsamer verlaufender Prozess

Achtung

- Oxidation
- Verbrennung
- Explosion

Oxidationsinhibitoren



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b

Additive und ihre Wirkungsweise

Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

- **Definition**

- **Chemische Vereinigung von Elementen mit Sauerstoff,**
—————→ **Bildung von Oxiden, z. B. Rosten von Eisenmetallen**

- **Allgemein (Bohr'sches Atommodell): Oxidierender Stoff gibt Elektronen an Oxidationsmittel**
—————→ **Oxidation bedeutet Aufnahme von Elektronen.**
Anderes Element muss Elektronen abgeben
= Reduktion —————→ Oxidation und Reduktion gehören zusammen

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

- **Ölalterung**
 - Oxidation des Öls mit dem Luftsauerstoff
 - +
 - Thermische Zersetzung bei hohen Temperaturen
- **Sauerstoffbedingte Alterung = Radialkettenreaktion**
- **Prozess = Autooxidation, weil automatisch beginnt, wenn Berührung mit Sauerstoff**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Mechanismus und Ablauf der Oxidation

4 Stufen

- **Initiierung**
- **Fortschreitung**
- **Kettenverzweigung**
- **Beendigung**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

1. Initiierung

Durch Einwirkung von hohen Temperaturen, Licht und / oder Metallkatalysatoren erfolgt Zersetzung, wobei freie Radikale entstehen (langsamer Prozess)

2. Fortschreitung

Die freien Radikale reagieren schnell mit Sauerstoff und bilden Peroxidradikale. Diese reagieren mit den Ölmolekülen, wobei Hydroperoxide und erneut freie Radikale entstehen. Diese reagieren wieder mit Sauerstoff.

Kettenreaktion.

Oxidationsinhibitoren

3. Kettenverzweigung

Bei Temperaturen $>120^{\circ}\text{C}$ zerfallen die Hydroperoxide in Alkoxy- und Hydro-Radikale. Diese reagieren erneut und erzeugen wieder freie Radikale.

4. Beendigung

Der Oxidationsprozess wird durch die Bildung von Säuren und Schlamm beendet.

Die Kombination von zwei Radikalen beendet die Kettenreaktion.

Oxidationsinhibitoren

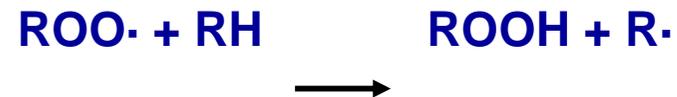


Bildung eines freien Alkylradikal R·

Kettenreaktion



instabiles Peroxidradikal

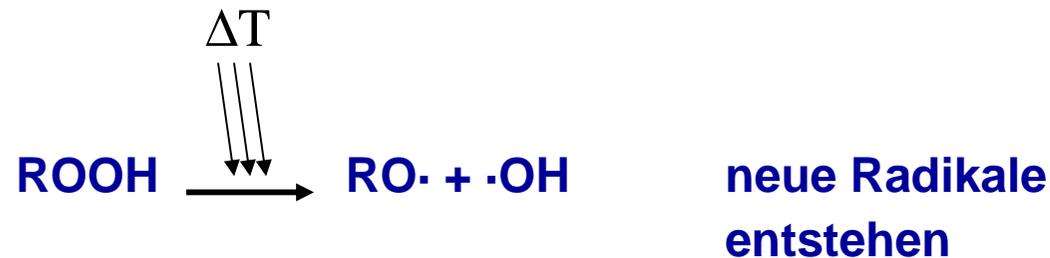


Hydroperoxid ROOH entsteht

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Kettenverzweigung



Der monomolekulare Zerfall der Hydroperoxide benötigt hohe Wärmeenergie (> 150°C).

Oxidationsinhibitoren

Kettenabbruch



Bildung von nicht länger aktiven Reaktionsprodukten

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Oxidationsprozess führt zu

- **Bildung organischer Säuren** → **korrosionsfördernd**
- **Schlamm** → **Verstopfen der Filter**
- **Anstieg der Viskosität**
- **verstärkter Neigung zu Schaum**
- **Dunkelfärbung des Öls**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Wirkungsmechanismus

a. Radikalfänger

Diese sind primäre Inhibitoren und unterbrechen den Fortschreitungsprozess

b. Hydroperoxidzersetzer

Diese sind sekundäre Inhibitoren und inhibieren den Kettenverzweigungsprozess

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Abhängig von ihrer Wirkungsweise, lassen sich AO unterteilen in

primäre Antioxidantien

sekundäre Antioxidantien

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Primäre Antioxidantien - Radikalfänger fangen freie Peroxidradikal (ROO·) ein:



Radikalfänger wirken unter Abgabe eines Wasserstoffradikals H· an das Peroxidradikal ROO·. Durch seine sterische Hinderung wirkt das Antioxidantsradikal selbst nicht oxidierend auf das Mineralöl.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Typen primärer Antioxidantien

- Sterisch gehinderte Phenole
- Aromatische Amine

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Sekundäre Antioxidantien - Hydroperoxidzersetzer

Zersetzung des Hydroperoxid durch Oxidation des eigenen Moleküls:

ROOH + sek AO ROH + oxidiertes sekundäres AO

ROO· + sek AO RO· + oxidiertes sekundäres AO

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Typen sekundärer Antioxidantien

- Organische Phosphate
- Zink/Molybdän/Dialkyldithiophosphat (Zn/Mo DDP)
- Zinkdialkyldithiocarbonat

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren

Oxidationsinhibitoren (Antioxidantien AO)

- a. Kettenabbrechende oder primäre AO = Radikalfänger
- b. Sekundäre AO = Hydroperoxidzersetzer

- a. Sterisch geminderte Phenole
Sekundäre aromatische Amine } Radikalfänger
- b. Schwefel-, Phosphorverbindungen wie
organische Phosphate oder Thioäther } Peroxidzersetzer

(Nach Gegner)

Oxidationsinhibitoren

Wirkungsmechanismus

Formulierung

- **Meistens Kombinationen aus primären und sekundären Inhibitoren**
- **Konzentration: 0,3 – 1,0 %**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4b
Additive und ihre Wirkungsweise
Oxidationsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Einführung

- **Während Herstellung und Anwendung ist jeder Werkstoff den Einflüssen der Umgebung ausgesetzt**
- **Diese Einflüsse beeinträchtigen Gebrauchsdauer und Funktionstüchtigkeit.**
- **Wichtigster Einflussfaktor ist die umgebende Atmosphäre. Rosten und Korrodieren von Metalloberflächen.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Definition - 1

DIN 50900 – Unter Korrosion versteht man die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung dieses Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion des Bauteils oder des ganzen Systems führen.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

DIN 50900 – Teil 1

Korrosion ist die nicht beabsichtigte, von der Oberfläche ausgehende, durch chemischen oder elektrochemischen Angriff entstehende Veränderung eines metallischen Werkstoffes.

- **Buntmetallkorrosion**
- **Eisenkorrosion (Rost)**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Prozess der Stahl-/Eisen-Korrosion

- Volkswirtschaftlicher Schaden durch Korrosion etwa 3 % jährlich des Bruttoinlandproduktes
- Elementares Eisen wird aus Eisenerz durch Reduktion, d.h., durch Entzug von Sauerstoff gewonnen = instabiler Zustand.
- Durch Oxidation soll der ursprünglich stabile Zustand wiederhergestellt werden.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Definition - 2

Häufiger Sprachgebrauch

Rosten - Eisenwerkstoffe
(z.B. Stahl)

Korrodieren - Nicht-Eisenwerkstoffe
(z.B. Messing, Leichtmetalle)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Definition - 3

Beispiele

- „Rostige“ Eisenbahnschiene
 - Keine „Korrosion“, weil keine Funktionsbeeinträchtigung
 - Rostflecken auf Karosserieblechen
 - Rostflecken auf zerspannten Werkstücken
 - Rostflecken auf Innenflächen von Gehäusen
- 
- Rost, Korrosion

Korrosionsinhibitoren

Eisen-Korrosion

Reaktion der Metalloberfläche mit Sauerstoff und Wasser (elektrochemischer Prozess) unter folgenden Bedingungen:

- Grundvoraussetzung ist das Vorhandensein zweier Pole mit unterschiedlichem elektrischen Potential. Je weiter etwa die Metalle in der elektrochemischen Spannungsreihe auseinander stehen, desto höher die elektromotorische Kraft, gemessen in Volt.
- Zwischen beiden Polen muss eine leitende Verbindung, etwa durch einen Elektrolyt, vorhanden sein. Ein Elektrolyt ist ein Stoff, der im gelösten Zustand den elektrischen Strom leitet. Die Ladungsträger sind die Ionen, die in der Lösung vorliegen. Es liegt also ein galvanisches Element vor.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Eisen-Korrosion

- **Wasser mit gelösten Salzen bildet Ionen → Elektrolyt (Selbst destilliertes Wasser ist schwacher Elektrolyt).**
- **Legierungsbestandteile der Gebrauchsmetalle bilden Lokalelemente (kleinste Anoden- und Kathodenbereiche)**
- **Feuchte Umgebungsluft oder Schwitz- und Kondenswasser → Voraussetzung für Beginn der Korrosion gegeben.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Eisen-Korrosion

- Galvanisches Element \longrightarrow positive Ionen gehen vom unedlen Element (Anode) in Lösung
- Dabei wird Anode „aufgezehrt“, sie korrodiert.
- Dabei werden Elektroden frei \longrightarrow wandern durch Elektrolyten zur Kathode \longrightarrow bilden dort mit Luftsauerstoff und Wasser Hydroxidionen.
- Zusammentreffen von Eisenionen Fe^{2+} und Hydroxidionen OH^- \longrightarrow Entstehung von Eisen-II-Hydroxid ($\text{Fe}(\text{OH})_2$)
= Rost
- Stabiler Zustand wieder hergestellt

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Elektrolytische Spannungsreihe

Unedel = Anode



Edel = Kathode

Magnesium, Mg-Legierungen

Zink

Aluminium

Niedriglegierter Stahl

Gusseisen, unlegiert

Rostbeständiger Stahl

Zinn

Kupfer

Silber

Platin

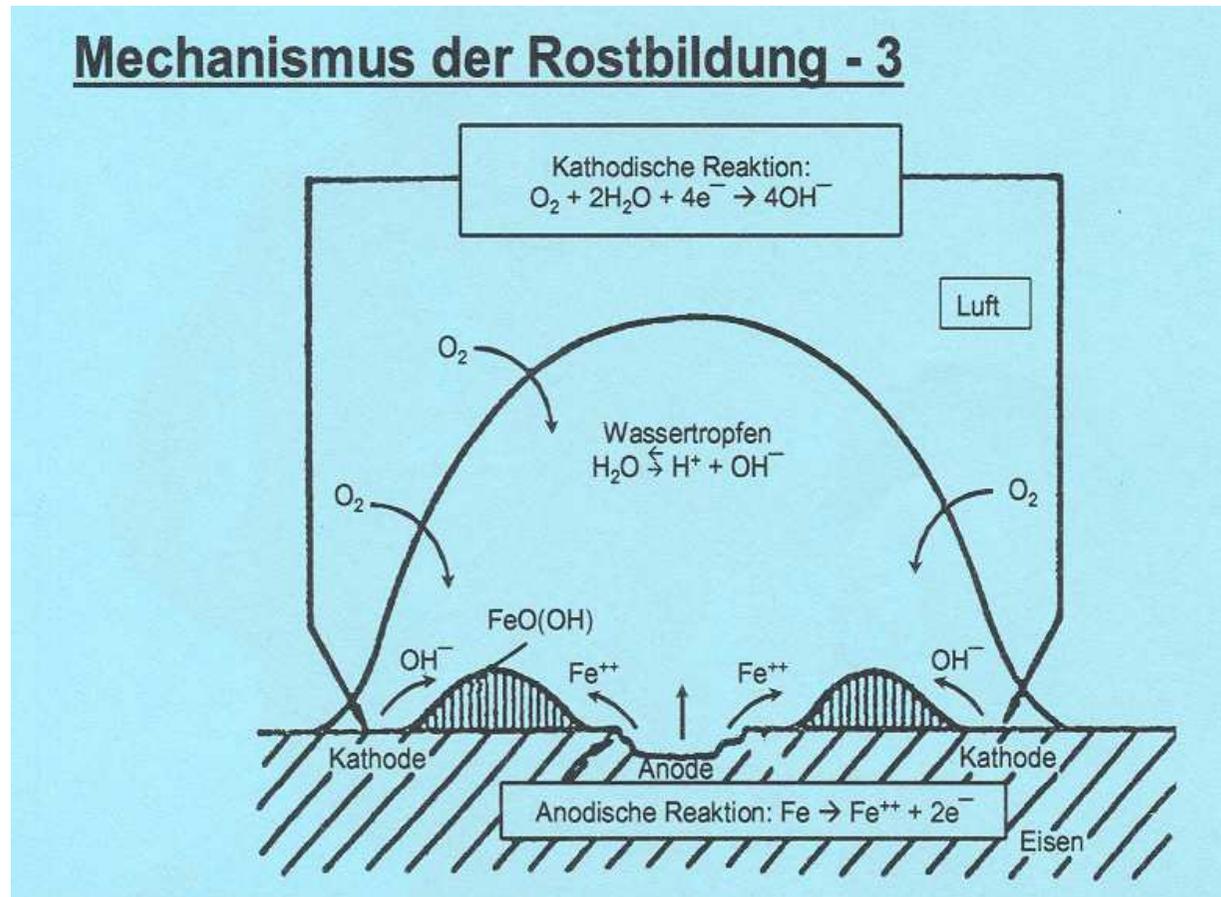
Gold

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c

Additive und ihre Wirkungsweise

Korrosionsinhibitoren

Mechanismus der Rostbildung - 3



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c

Additive und ihre Wirkungsweise

Korrosionsinhibitoren

Mechanismen – 5

Weitere Mechanismen

- Einwirkung schwefelhaltiger Schmierstoffe auf kupferhaltige Werkstoffe
- Einwirkung „saurer“ Bestandteile im Öl auf die Werkstoffe
 - Alterungsprodukte
 - Verbrennungsprodukte schwefelhaltiger Kraftstoffe

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutzmaßnahmen - 1

Unterscheidung in

- **Permanenter Korrosionsschutz,
z.B. Lackierung, galvanische Beschichtungen**
- **Temporärer Korrosionsschutz,
z.B. Korrosionsschutzöle, -fette**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutzmaßnahmen - 2

- **Korrosionsschutzgerechte Konstruktion**
- **Elektrischer Eingriff in die (Korrosions) Reaktion**
- **Schutzmaßnahmen am Werkstoff
(z.B. durch Beschichtung mit Ölfilmen)**
- **Schutzmaßnahmen am Korrosionsmedium
(Inhibierung)**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutzmaßnahmen - 3

Temporärer Korrosionsschutz

- Innenflächen von Öl- und fettgeschmierten Anlagen
- Außenflächen von Werkstücken und Blechen zum Transport und bei Lagerung

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutz - 1

Grundsätzlich zwei Mechanismen

- **Inhibierung, Unschädlichmachen korrodierender / rostender Bestandteile im Öl**
- **Schutz der Oberfläche vor dem Angriff korrodierender / rostender Bestandteile**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutz – 2

Temporärer Korrosionsschutz durch

- Korrosionsschutzöle und –fette
- Korrosionsschutzemulsionen
- Lösungsmittelhaltige Korrosionsöle und –fette
→ enthalten Rost- / Korrosionsschutzadditive

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutz – 3

Grundsubstanzen für den Korrosionsschutz durch Filmbildung

Gruppe	Beispiel
Ölig	Mineralöle
Ölig-Thixotrop	Thixotrope Mineralöle
Vaselineartig, fettig	Vaseline, Wollfett, Ca-Seifenfette
Wachsartig	Wachse, Harze, Bitumen
Lackartig	Klarlacke, trockene Öle
Elastisch, abziehbar	Abziehlacke und -folien
Nicht filmbildend	Dampfphasen-Inhibitoren

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c

Additive und ihre Wirkungsweise

Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Buntmetallkorrosion:

Schwefel (lose gebunden, aktiv)
führt durch Sulfidbildung zu
einem Angriff der Oberflächen

Kupferdesaktivatoren:

- a. Chelatbildner
- b. Filmbildner
- c. Schwefelfänger

Konzentration:

Unter 0,3 Gew.-%

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Chelatbildner, z.B. N,N'-Disalicyliden -1,2-Propylendiamin

Durch Umschließen (Chelatbildung) der
Metallionen (Fe, Cu)

werden diese passiviert

→ Schutz vor Sulfidbildung + Verringerung
katalytischer Aktivität auf Oxidation

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Filmbildner, z.B. Benzotriazol

Durch Filmbildung auf der Oberfläche wird
Sulfidbildung unterbunden

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Schwefelfänger, z.B 2,5-Dimercapto -1,3,4-Thiadizol

Durch Abfangen des korrosiven Schwefels und Einbau in seine Molekülstruktur wird Sulfidbildung unterbunden. Keine Komplex-/Filmbildung mit Metalloberfläche.

→ Kein „Wettbewerb“ mit anderen Additiven auf der Oberfläche

Aber: Wirksamkeit auf Temperaturen unter 120°C beschränkt!

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutz

Temporärer Korrosionsschutz durch ölige oder fettige Schutzfilme

- **Wirkungsvolle Barrierschichten durch Additive.**
Bestehen aus polarer Gruppe und öllöslichem Alkylrest
- **Bilden dichte, pelzartige und rein physikalische Schutzfilme**
mit hydrophober Wirkung
- **Wettbewerb mit polaren AW-Additiven**
- **Spätere Entfernbarekeit wichtig, z. B. Karosseriebleche**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsschutz

Temporärer Korrosionsschutz durch ölige und fettige Schutzfilme

- Formulierung: Grundöl → naphthenbasisch mit höherer Polarität und besserem Benetzungsvermögen
- Konzentration der Additive im Grundöl: 0,05-10 Gew.-%
- Additive: 2 Typen
 - Aschebildend
 - Nicht-aschebildend

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Aschebildende Korrosionsinhibitoren

- **Metallsalze höhermolekularer Sulfon- und Naphthensäuren**
 - **Korrosionsinhibitoren: Sulfonsäuren (M-Gew. über 450)**
 - **Multifunktionsadditiv in Motorenölen: Überbasische Sulfonate**
 - **Korrosionsschutz + Detergierwirkung**
 - **EP-Additive zur Umformung: Überbasische Calciumsulfonate**
 - **Korrosionsschutz + EP-Wirkung**
- **Unterscheidung zwischen natürlichen und synthetischen Sulfonaten**
- **Sonderstellung: Salze der Dinonylnaphthalinsulfonsäure (DNNS)**
- **Korrosionsschutz + gutes Demulgierverhalten (für Hydraulik-, Turbinen-, Getriebeöle)**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c

Additive und ihre Wirkungsweise

Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Nicht-aschebildende Korrosionsinhibitoren

- **Durch Neutralisation der Sulfonsäuren, z. B. mit Aminderivaten entstehen metallfreie Inhibitoren**
- **Derivate der Dodecylbernsteinsäure
Entsprechende Halbestere und Halbamine**
- **Aminsalze der Phosphorsäurepartialester
Korrosionsschutz + leichte EP-Wirkung**
- **Also: Bernsteinsäurehalbester, Aminphosphate, Aminosulfonate,
Imidzolderivate**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Metalldesaktivatoren

Definition

Vermeidung der Korrosion sog. Buntmetalle (engl. yellow metals) wie Kupfer, Bronze und Messing durch Angriff von Säuren aus der Öloxidation.

Korrosion: Gewichtsreduzierung des Metalls durch Reaktion der Säure mit der Oberfläche

Zwei verschiedene Metalldesaktivator-Typen:

- Oberflächenpassivatoren
- Chelatbildner

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Metalldesaktivatoren

Wirkungsmechanismen

- **Oberflächenpassivatoren:** Ausbildung eines Schutzfilmes auf der Oberfläche
- **Chaltbildner:** „Einfangen“ der Metallionen
(keine Unterbindung der Ionen-Bildung)
- **Konzentrationen:** 0,05 – 1,00 %

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Bestimmung der Wirksamkeit des Korrosionsschutzes

Problematik

- Labor-Kurzteste oft fehlender Bezug zur Praxis
- Praxisnahe Tests sind langwierig und weniger genau

Teste

- Feuchtigkeitskammer nach DIN 51359
 - Schwitzwasser-Wechselklima nach DIN 50017
 - Salznebel nach DIN 50021
 - Freibewitterung in Anlehnung an DIN 50917
- } Kurzzeit
- } Langzeit

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Korrosionsteste

EMCOR-Test nach DIN 51802 und ASTM D 6138

Der Korrosionsschutz von Fetten in Gegenwart von Wasser wird in einem einwöchigen, dynamischen Testlauf überprüft.

Acht doppelreihige Pendelkugellager in Kunststoffgehäusen durchlaufen den Test zeitgleich (je 10 g Fett/20 ml Wasser). Bei Doppelbestimmung werden so 4 Rezepturen überprüft.

Nach dem letzten Lauf bleibt das Lager 108 h in Ruhe. Erst danach werden die Lager gereinigt und der Korrosionsgrad der Lageraußenringe an Hand von Referenzlagern beurteilt.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Korrosionsteste

EMCOR-Test nach DIN 51802 und ASTM D 6138

Bewertung der Lager

„0“	-	kein Rost
„1“	-	Anfangsrost, < 3 Punkte
„2“	-	bis 1 % der Oberfläche verrostet
„3“	-	1 % bis 5 % der Oberfläche verrostet
„4“	-	5 % bis 10 % der Oberfläche verrostet
„5“	-	über 10 % der Oberfläche verrostet

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Korrosionsteste

Stahlkorrosion nach DIN 51585 und ASTM D 665

Der Korrosionsschutz von Ölen in Gegenwart von Wasser wird in einem über 24 h laufenden Test überprüft.

Ein Stahlstift wird in ein Bad aus 300 ml Öl und 30 ml Wasser (dest. oder syn. Meerwasser) getaucht. Das Bad wird bei 60 0C kontinuierlich gerührt.

Sichtbarer Rost nach Testende bedeutet „nicht bestanden“.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Dampfförmige Inhibitoren

- Auch als Volatile Corrosion Inhibitors (VCI) bezeichnet
- Aus Trägermaterial dampfen Wirkstoffe aus und bilden monomolekularen Schutzfilm
- Gesättigte Atmosphäre in geschlossener Umgebung (Verpackung)
- Trägermaterialien: Papier, Plastikfolien, dünnflüssige Öle
- Wirkstoffe: Diverse Amine, z. B. Dicyclohexylamin
Niedrigmolekulare, öllösliche Carbonsäuren (C₈ - C₁₀)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Korrosionsinhibitoren

Formulierungsbeispiel für ein Korrosionsschutzöl

90	-	95 %	paraffinbasische Grundölmischung V40 = 40 mm²/s
2	-	5 %	Na-Sulfonat
3	-	6 %	CA-Sulfonat
<	-	1 %	Benzotriazol
<	-	1 %	Carbonsäureester

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Formulierungsbeispiel für ein Getrieböl CLP 150

50	-	60 %	paraffinisches Grundöl V40 = 100 mm²/s
25	-	35 %	paraffinisches Grundöl V40 = 38 mm²/s
4	-	8 %	S, P-Performancepaket (30 % S, 2 % P)
<	<	0,5 %	nicht aschebildendes Sulfonat
<	<	0,3 %	VI-Verbesserer
<	<	0,2 %	aminische Antioxidants
<	<	0,2 %	phenolische Antioxidants
<	<	0,1 %	Dimercapto - 1,3,4 - thiadiazol
<	<	0,1 %	Entschäumer

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c
Additive und ihre Wirkungsweise
Korrosionsinhibitoren

Anwendungsschwerpunkte - 1

Hydrauliköle

Getriebeöle

Kompressorenöle

Turbinenöle

Motorenöle

Karosseriebleche



Schutz gegen Kondenswasser und
Alterungsprodukte

Schutz gegen Kondenswasser,
Alterungsprodukte und Produkte der
Kraftstoffverbrennung

Schutz gegen atmosphärische Korrosion.
Zusatzanforderungen:

Leichte Entfernbarkeit oder Verträglichkeit
mit Lacken oder Oberflächenbeschich-
tungen Eignung als Umformschmierstoff

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4c

Additive und ihre Wirkungsweise

Korrosionsinhibitoren

Verschleiß- und Freßschutz-Additive

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

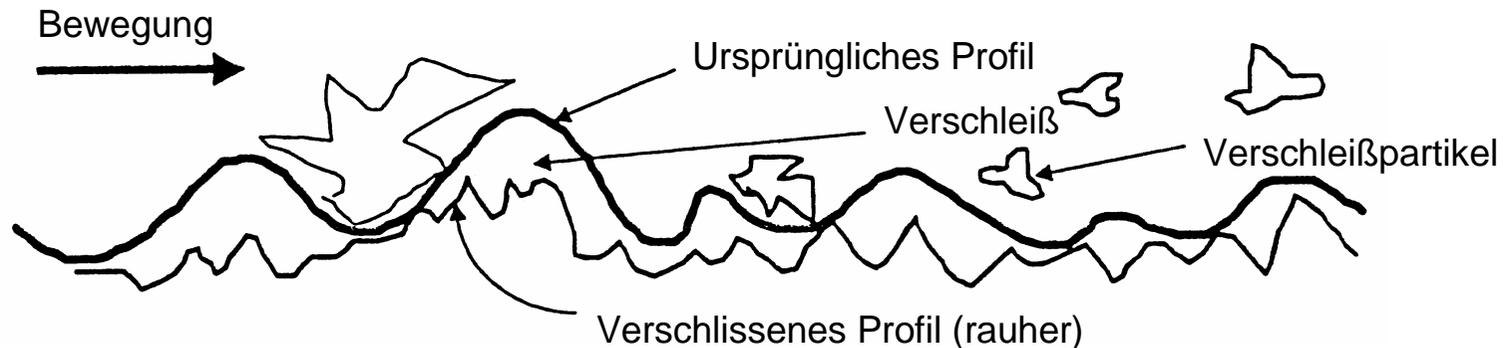
- **Im Bereich der Mischverarbeitung gibt es metallischen Kontakt zwischen den sich berührenden, relativ zu einander bewegten Oberflächen**
- **Dabei entsteht Abrieb oder Verschleiß nach folgenden wichtigsten Mechanismen:**
 - **Abrasiver Verschleiß**
 - **Adhäsiver Verschleiß, Fressverschleiß**
 - **Korrosiver Verschleiß**
 - **Ermüdungserscheinungen**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

- **Schmierstoffeinfluss auf den Verschleiß**
 - Viskosität, Trennung der Oberflächen
 - Reaktionsfilme
- **Reaktionsfilme durch Schmierstoffadditive**
 - physikalische Adsorption
 - chemische Reaktion
- **Physikalische Adsorption durch polare Additive**
 - Unterer Temperaturbereich
 - Wirkung als Anti-Wear-(AW)-Additive
- **chemische Reaktion**
 - oberer Temperaturbereich
 - Wirkung als Extreme-Pressure-(EP)-Additive

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Unkontrollierter Verschleiß im Oberflächenkontakt

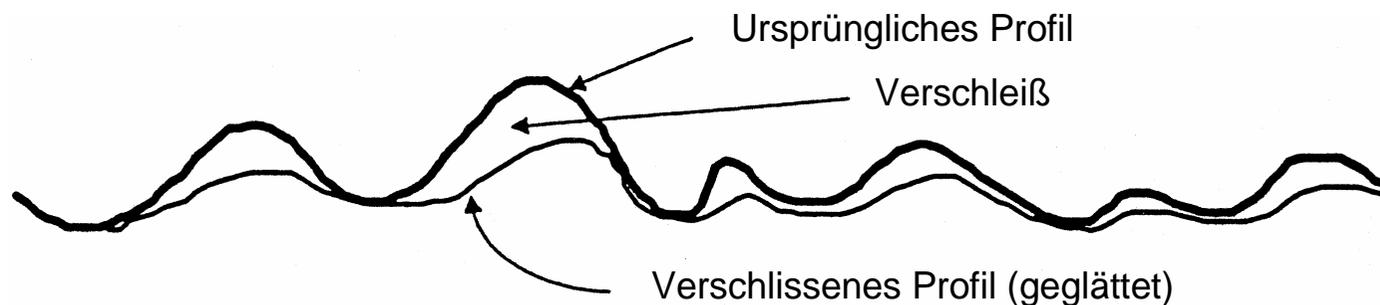


- Die entstehenden harten, unregelmäßig geformten, abrasiven Verschleißpartikel verursachen weiteren Verschleiß
- Verschleißpartikel können das Ergebnis abrasiver, korrosiver, adhäsiver oder ermüdungsbedingter Verschleißprozesse sein

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Kontrollierter Verschleiß im Oberflächenkontakt



- Das ursprüngliche Oberflächenprofil ist nicht glatt, sondern rauh (Oberflächenrauheit)
- Der kontrollierte Verschleiß/Abtrag der Rauheiten erzeugt mikro-feine Verschleißpartikel

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

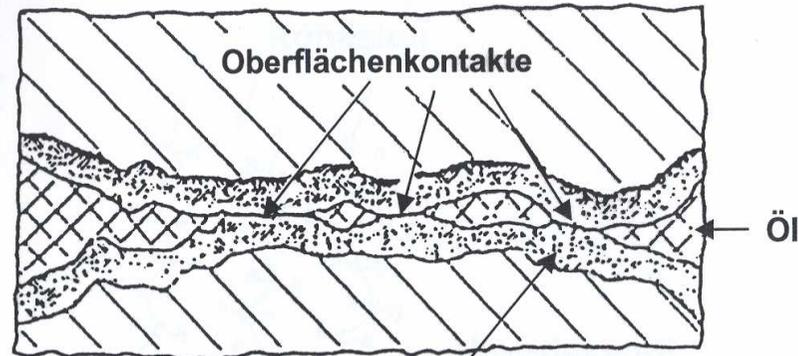
Mechanismus der AW- und EP-Wirkung Antiwear (AW)-Additive und Extreme Pressure (EP)-Additive

Vereinfachte Unterscheidung von 2 Wirkungsmechanismen

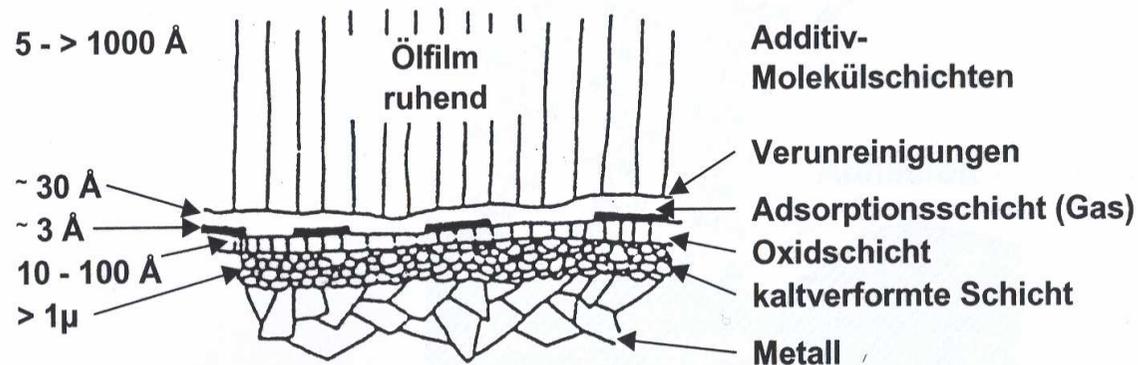
- | | | |
|------------------------|---|--------------------------|
| a) Milde Bedingungen | → | physikalische Adsorption |
| | → | Schutz gegen Verschleiß |
| b) Schwere Bedingungen | → | chemische Reaktion |
| | → | Schutz gegen Fressen |
| | → | |

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Reaktionsschichten



die dünne Reaktionsschicht schützt die darunterliegende Metallschicht



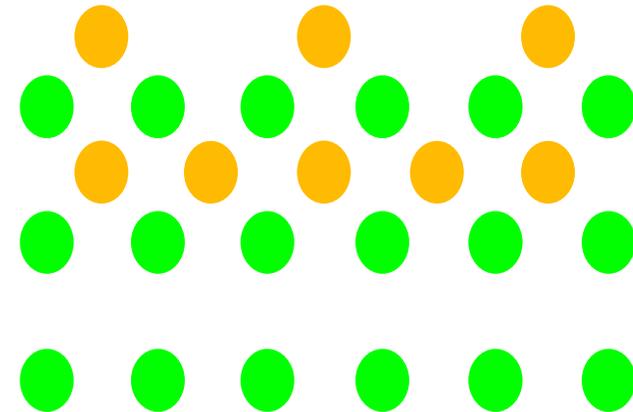
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Verschleißschutz Additive

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Verschleißschutz-Additive

- Sie verändern die Oberfläche der Bauteile:
 - Sie **verringern** den Abrieb
 - Sie bilden chemische Schichten auf der Oberfläche der Metallkomponenten
 - Sie benötigen höhere Temperaturen und / oder Belastungen um aktiviert zu werden

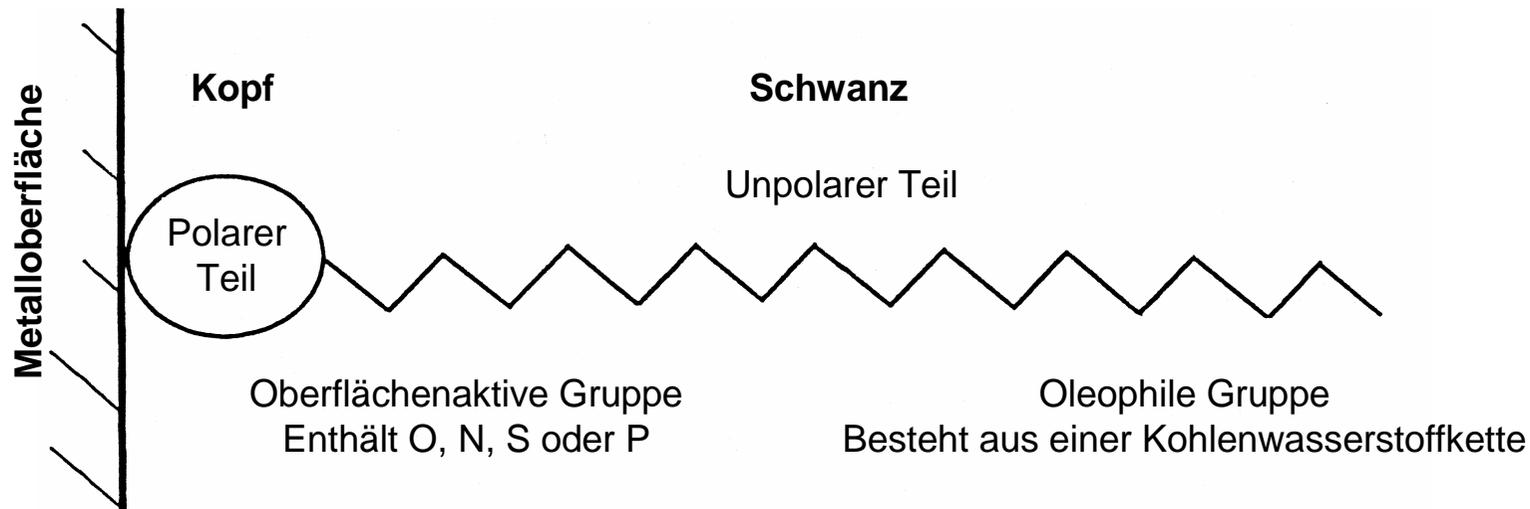


Chemische Reaktion

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Anti-Wear (AW)-Additive – Wirkungsmechanismus



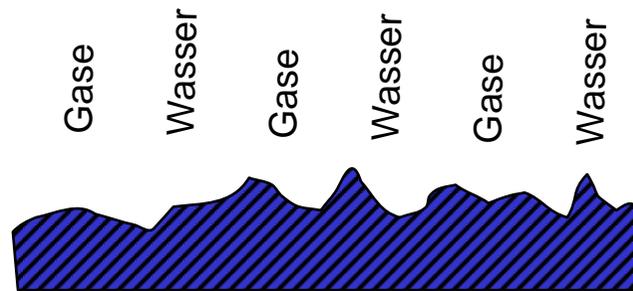
- **Wirkung durch Erzeugung glasiger und/oder hoch-viskoser Filme auf Metalloberflächen, die fester sind als der eigentliche Ölfilm**
- **Diese Filme können durch physikalische (oder chemische) Adsorption entstehen**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

**Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe**

Verschleißschutz-Mechanismus

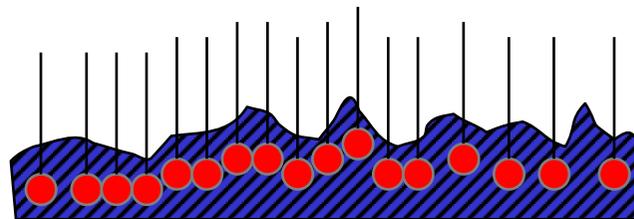
- Reagiert mit Metalloberflächen und bildet eine feste Schutzschicht
- 4-stufiger Prozess
 - Mechanismus setzt ein - Beseitigung von Gasen und Wasser



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Verschleißschutz-Mechanismus

- Reagiert mit Metalloberflächen und bildet eine feste Schutzschicht
- 4-stufiger Prozess
 - Mechanismus setzt ein - Beseitigung von Gasen und Wasser
 - Physikalische oder chemische Adsorption

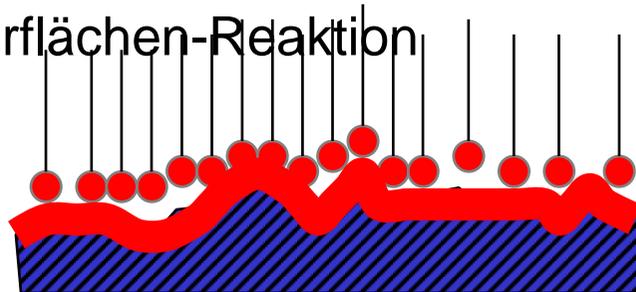


HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Verschleißschutz-Mechanismus

- Reagiert mit Metalloberflächen und bildet eine feste Schutzschicht
- 4-stufiger Prozess
 - Mechanismus setzt ein - Beseitigung von Gasen und Wasser
 - Physikalische oder chemische Adsorption
 - Additive/Oberflächen-Reaktion



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Anti-Wear (AW)-Additive - Beispiele

- Fettsäuren, Ester
- Zink-Dialkyldithiophosphate (ZnDDP)
- Metall-Dithiocarbonate
- Molybdän-Dithiocarbonate
- Geschwefelte Olefine (niedriger Schwefelgehalt)
- Metallische Detergentien, z. B. Kalzium-Sulfonate
- Phosphatester
- Phosphate
- Nicht aschegebende Dispersantien, z. B. Succinimide

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Extreme Pressure Additive

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
GRUNDLAGEN DER TRIBOLOGIE
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- Additive
FM-, AW- und EP-Additive (Wirkungsmechanismus)

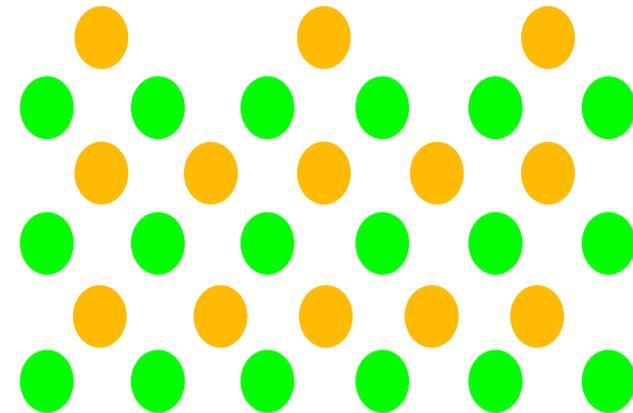
Extreme Pressure (EP)-Additive

- Werden zersetzt, um Schwefel an der Oberfläche freizusetzen. Entstehung einer FeS-Oberflächenschicht, die leicht abgeschert werden kann.
- Schwefel „durchdringt“ die Metalloberfläche, wodurch eine neue, chemische Schicht entsteht (im Gegensatz zu ZnDDP, das die Oberfläche beschichtet).
- Vorteilhafter Synergismus mit AW-Additiven (besonders mit ZnDDPs)
- Ideales Ergebnis der Verwendung von EP-Additiven ist ein „kontrollierter Abrieb“ durch Einebnung der Rauheiten.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Extreme-Pressure (EP)-Additive

- Sie verändern die Oberfläche der Bauteile:
 - Sie **kontrollieren** den Abrieb
 - Sie bilden chemische Oberflächenschichten auf Metallbauteilen
 - Sie benötigen höhere Temperaturen und / oder Belastungen um zu wirken
 - Hydrophobische Kettenlänge ist kleiner als bei FMs und AWs, so dass eine größere Oberflächenaktivität entsteht



Chemische Reaktion

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Extreme-Pressure (EP)-Additive

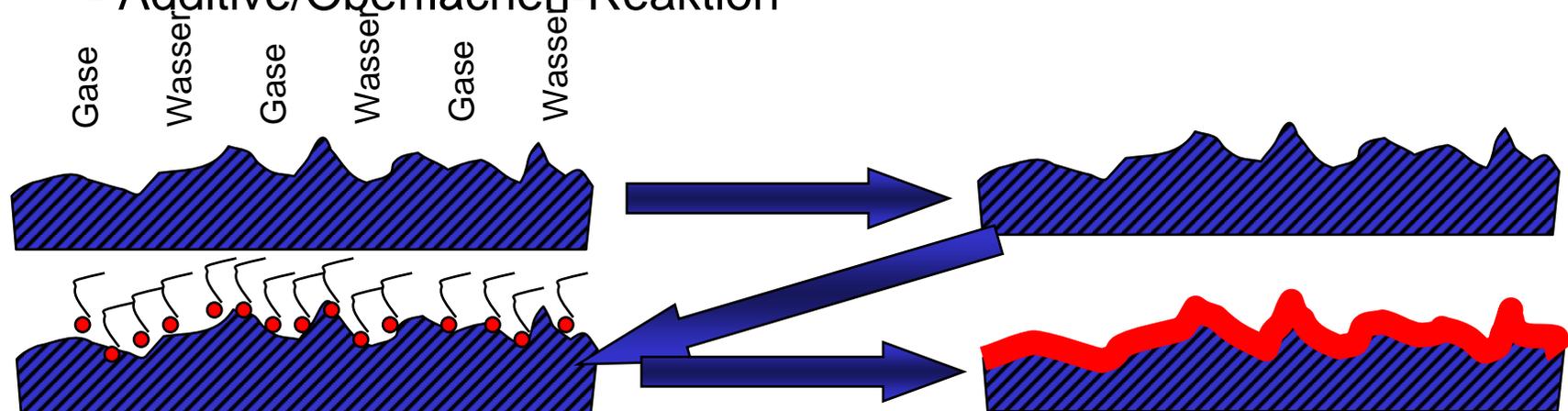
- Sie spalten sich auf und setzen Schwefel auf der Oberfläche frei, so dass eine FeS Oberflächenschicht entsteht, die abgeschert wird
- Schwefel dringt in die Metalloberfläche ein und bildet eine chemisch neue Oberfläche (im Gegensatz zu ZDDPs, die die Oberfläche nur beschichten)
- Vorteil durch Synergieeffekte mit Verschleißschutzadditiven (besonders ZDDPs)
- Das ideale Ergebnis bei Einsatz eines EP-Additives ist ein „Kontrollierter Verschleiß“-Prozess, der durch das Abflachen der Rauheiten möglich wird

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

EP-Mechanismus

- Reagiert mit Metalloberflächen und bildet eine abscherbare Reaktionsschicht aus
- 4-stufiger Prozess
 - Mechanismus setzt ein - Beseitigung von Gasen und Wasser
 - Physikalische oder chemische Adsorption
 - Additive/Oberflächen-Reaktion

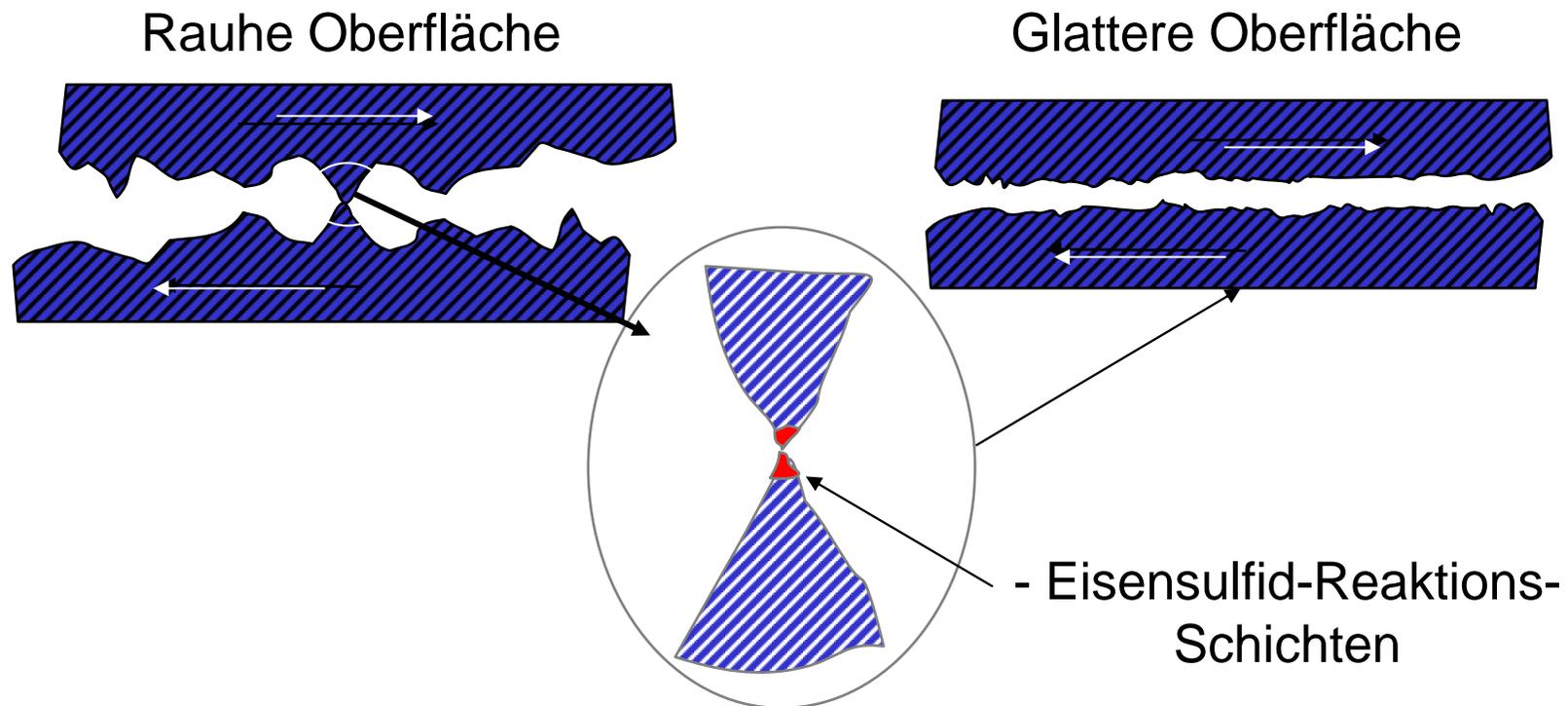


HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

EP-Wechselbeziehungen mit Oberflächen

- 4. Schritt - Kontrollierter Abrieb der Rauheiten



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Extreme Pressure (EP)-Additive

- **Typen**

- Polysulphide (alkyl oder aryl)
- Phosphite, Phosphate und Thiophosphate
- Dithiocarbonate (Zn, Pb*, Sb* oder entsprechende Ester)

* nicht umweltverträglich

- **Anwendungen**

- Getriebeöle
- Schmierfette
- Kühlschmierstoffe, nicht-wassermischbar
- (Einige) Hydrauliköle

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Extreme Pressure (EP)-Additive

- Wirken nur unter schweren Grenzreibungsbedingungen.
(hohe Belastung/niedrige Geschwindigkeit/hohe Temperatur)
- Im allgemeinen Schwefelträger (aber auch phosphor-, chlor-,borhaltig).
- Hydrophobe Kettenlänge kürzer als für FMs und AWs. Somit höhere Oberflächenaktivität.
- Reagieren chemisch mit der Metalloberfläche und benötigen zur Aktivierung Temperaturen höher als 200°C

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

EP/AW-Synergismus

Viele Formulierungen mit EP-Additiven enthalten
zusätzlich AW-Additive:

- Zur Ausnutzung synergistischer Effekte
- Zum Verschleißschutz über einen breiten Bereich von Betriebsbedingungen (Temperaturen, Belastungen, Geschwindigkeiten)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d
Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Extreme Pressure (EP)-Additive

Probleme mit EP-Additiven

- **Allgemein**
 - Polysulphide und Phosphortypen können unangenehm riechen
 - Polysulphide können bei höheren Temperaturen flüchtig sein
 - Angriff auf Nicht-Eisen-Werkstoffe
- **In Getriebeölen**
 - EP-Eigenschaften können durch andere oberflächenaktive Additive beeinträchtigt werden
 - Zersetzungsprodukte können Oxidation beschleunigen
- **In Schmierfetten**
 - Leistungsverhalten hängt stark vom Grundfett ab

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

Mögliche Probleme mit ZnDDPs als AW-Additive

- **In Motorenölen**
 - **Thermische Stabilität**
 - **Phosphor-Vergiftung des Katalysators**
- **In Hydraulikölen**
 - **Hydrolytische Stabilität (Zersetzung durch Wasser)**
 - **Forderung nach Aschefreiheit**
- **In Getriebeölen**
 - **Beeinträchtigung des Reibungsverhaltens**
 - **Thermische Stabilität**
- **In Automatikgetriebeölen (ATFs)**
 - **Möglicher Angriff auf Nicht-Eisen-Metalle**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Freßschutzwirkstoffe

ZnDDP - Zusammenfassung

- Am weitesten verwendetes AW-Additiv
- Guter Oxidations- und Korrosions-Inhibitor
- Wirksam unter milden Bedingungen
- Zunächst werden Bindungen mit der Metalloberfläche durch Physisorption gebildet, gefolgt von einer thermo-chemischen Reaktion zur Phosphatglas-Erzeugung, welche die Oberfläche bedeckt und die Rauheitstäler ausfüllt.
- Bei idealen Bedingungen wird der Film abgeschert, mit Reibungs- und Fressverringern.
- Der Verschleißschutzfilm hat eine niedrigere Scherfestigkeit als die Metalloberfläche.

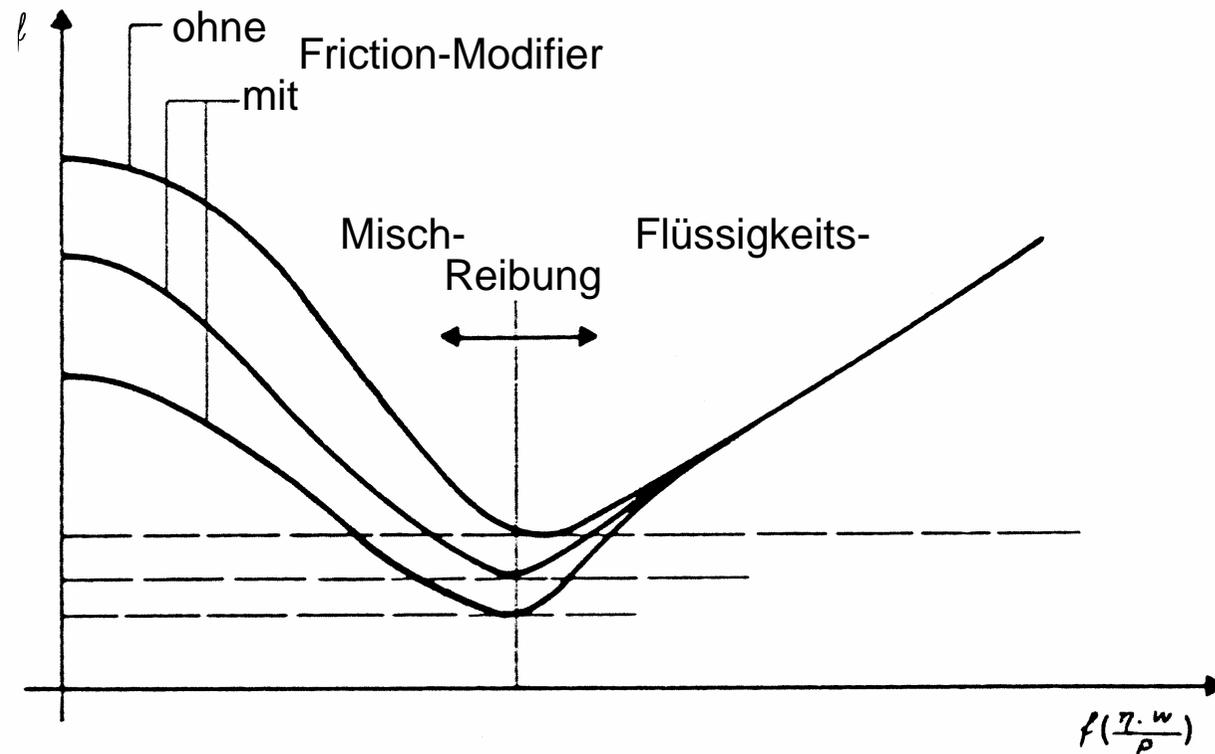
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4d

Additive und ihre Wirkungsweise
Verschleiß- und Fresschutzwirkstoffe

Reibungsveränderer (Friction Modifier)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Reibung als Funktion der Geschwindigkeit für die unterschiedlichen Mischreibungsverhalten



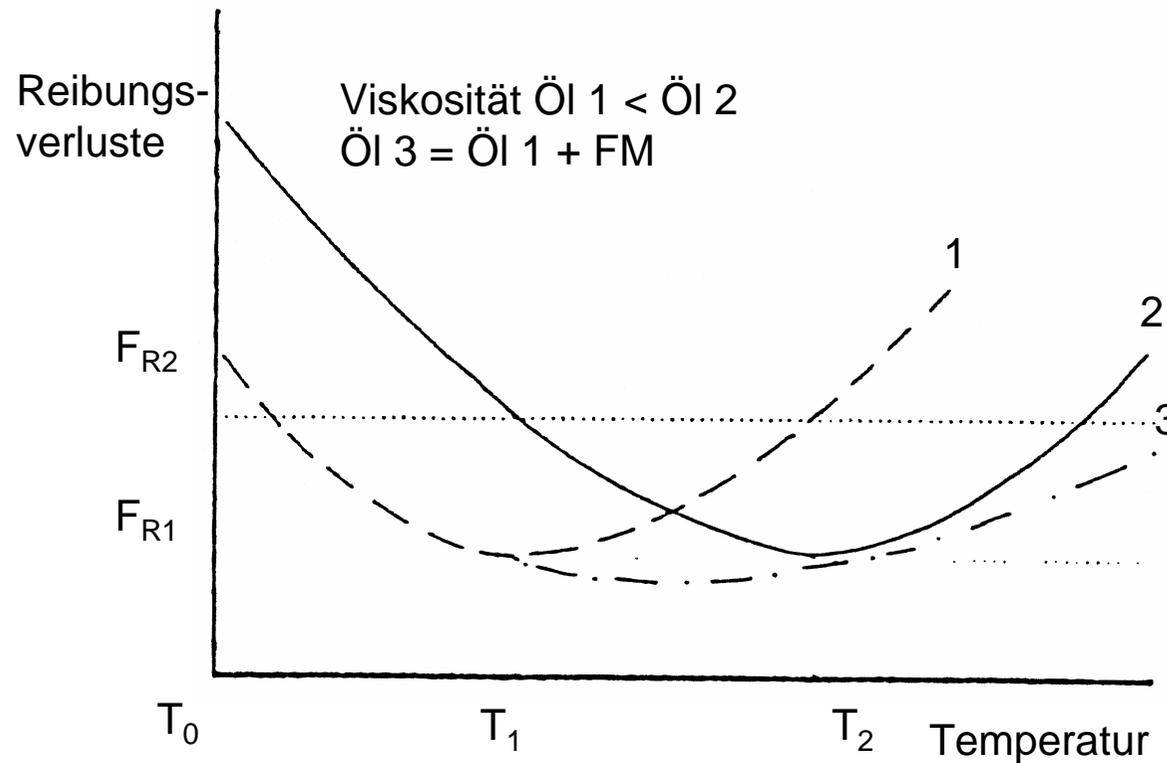
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Belastungseinfluss

- **Steigende Motorbelastung** → **Zunehmende Mischreibung** → **fallender Viskositätseinfluss auf Verbrauch**
- **Wachsender Einfluss von Friction Modifiern**
- **FM-Wirksamkeit steigt mit fallender Viskosität und zunehmender Mischreibung**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Reibungsverluste bei Ölen unterschiedlicher Viskosität in Abhängigkeit von Temperatur und FM-Wirksamkeit



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Reibungsveränderer (Friction Modifier, FM)

- **Verändern die Reibungseigenschaften von Schmierstoffen bei Mischreibung:**
 - **Reibungsverringerung, z.B. in Motoren- und Getriebeölen**
 - **Reibungserhöhung, z. B. in ATFs und Hydraulikölen**
- **Bilden schwache Bindungen mit den Oberflächen durch Physisorption oder Chemisorption**
- **Wirksamkeit verringert sich mit höheren Temperaturen und/oder Belastungen**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Reibungsveränderer (Friction Modifier, FM)

- **Anwendungen**
 - **Motorenöle (PC und HD)**
 - **Automatic Transmission Fluids (ATFs)**
 - **Getriebeöle (in „Limited Slip“ Differentialgetrieben)**
 - **Hydraulikölen**
- **Probleme mit Reibungsveränderern**
 - **Schwierig, optimalen Typ und Konzentration auszuwählen**
 - **FM-Wirkung kann durch andere oberflächenaktive Additive beeinträchtigt werden.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Eine Reibungssenkung zur Erhöhung des mechanischen Wirkungsgrades in Motoren und Getrieben ist durch folgende Maßnahmen, die einzeln oder in Kombination durchgeführt werden, möglich:

- **Niedrige Viskosität**
- **Einsatz von Friction Modifiern (FM)**
- **Optimierung der Reibungseigenschaften des Wirkstoffpakets**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Definition der Friction Modifier

Friction Modifier sind spezielle Schmierstoffzusätze, die vor allem Reibungsverluste im Gebiet der milden Mischreibung senken sollen. Sie sollen unter Bedingungen wirken, wo der Anteil der Festkörperreibung im Gebiet der Mischreibung noch relativ gering ist. Da sie in Kombination mit niedrigviskosen Grundölen Anwendung finden, müssen sie gleichzeitigverschleißmindernd wirken oder zumindest den Verschleiß nicht fördern.

Die heute in der Praxis eingesetzten Friction Modifier können nach verschiedenen Kriterien klassifiziert werden:

- **Aschegebende FM**
- **Aschefreie FM**
- **Öllösliche FM**
- **Nicht-öllösliche**
- **Molybdän-haltige FM**
- **Kein Molybdän enthaltende FM**

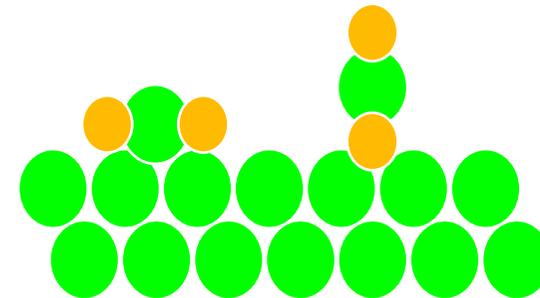
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Friction Modifier

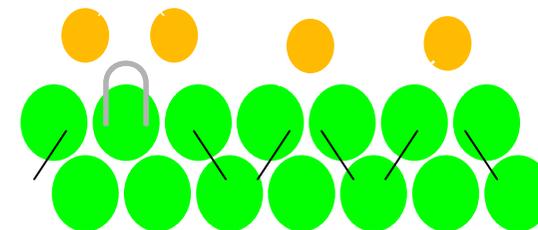
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Friction Modifier

- Sie verändern die Reibungseigenschaften eines Schmierstoffes:
 - Sie können Reibung verringern (z.B. Motoren- und Getriebeöle)
 - Sie können Reibung vergrößern (z.B. ATF und CVTF)
 - Sie bilden schwache Bindungen auf der Metalloberfläche durch Physisorption bzw. Chemisorption
 - Sie sind unwirksam bei höheren Temperaturen und/oder Belastungen



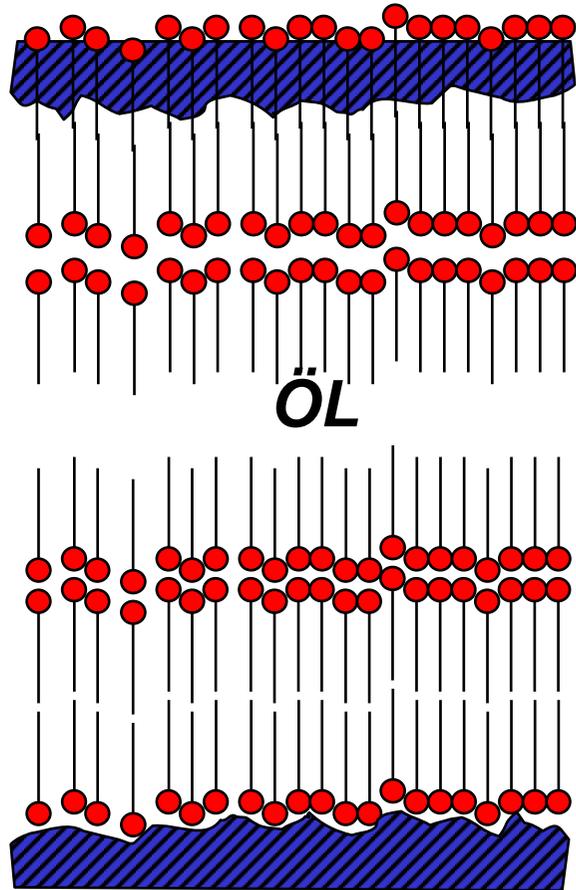
Physisorption



Chemisorption

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

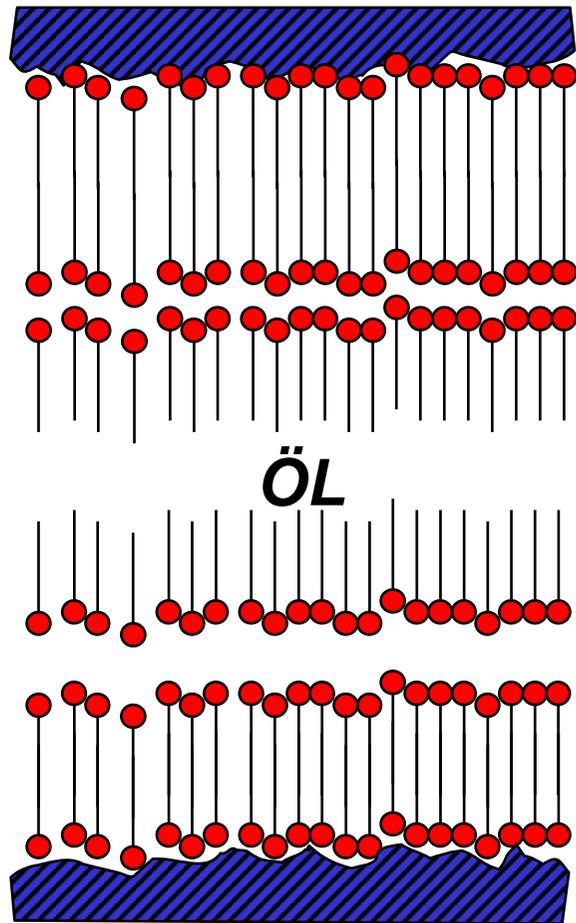
Organische Friction Modifier



Starkes Gegendruckverhalten - unterstützt die Trennung der Oberflächen

Polares Ende richtet sich zur Oberfläche aus

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)



Organische Friction Modifier



Geringer
Scherwiderstand -
Geringe Reibung



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Moderne „Fuel Economy“-Motoren- und -Getriebeöle können heute folgende Stoffgruppen als Friction Modifier enthalten:

- **Abkömmlinge öllöslicher langkettiger Karbonsäuren, wie Ester und Salze**
- **Abkömmlinge öllöslicher langkettiger Phosphorsäuren oder phosphoriger Säuren**
- **Öllösliche langkettige Amine, Amide und Imide sowie ihre Abkömmlinge**
- **Öllösliche Molybdänverbindungen, z.B. Molybdändithiosphosphat, Molybdändithiocarbamat, Amin-Molybdän-Komplex Verbindungen**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

- **Friction Modifier** → **Verringerung der Festkörperreibung bei Mischreibung**
 - auf mechanische Weise
 - auf chemische Weise
 - **Mechanische Wirkungsweise**
 - fein verteilt, dispergiert oder kolloide Form
 - **Chemische Wirkungsweise**
 - polare, öllösliche Moleküle, die auf Festkörperoberfläche reagieren
- Absorption > **Bildung von Absorptions- oder**
· Chem. Reaktion **Chemisorptionsschichten**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Einteilung der Friction Modifier nach ihrer Wirkungsweise

FM-Gruppe	Substanz- bzw. Stoffklassen
Mechanisch wirkende FM	MoS ₂ , Graphit, Organische Polymere (Polytetrafluorethylen, Polyamide, Polyimide); Fluorierter Graphit
Adsorptionsschichten bildende FM	Öllösliche langkettige Carbonsäuren, Ester, Ether, Alkohole, Amine, Amide, Imide
Reaktionsschichten bildende FM	Gesättigte Fettsäuren, Phosphor- und Thiophosphorsäureester, Xanthogenate, S-haltige Fettsäuren
Reibpolymere bildende FM	Partialester aus Dicarbonsäuren und Glycolen, Dialkylphthalsäureester, Methacrylate, Cl-Trifluorethylenöl, ungesättigte Fettsäuren, sulfurierte Olefingemische
Metallorganische Verbindungen	Mo-Verbindungen (z.B. Dithiolate, Mo-Dithiophosphate, Mo-Dithiocarbamate), Cu-haltige organische Verbindungen (z.B. Cu-Oleat, Cu-Salicylat, Cu-Dialkyl-Dithiophosphat)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e

Additive und ihre Wirkungsweise

Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Mechanisch wirkende FM - 1

Vor allem 3 Typen wirken mechanisch

- Graphit und Molybdändisulfid (Mo S₂)
- Fein dispersiert oder als Kolloide vorliegende organische Polymere (Polytetrafluorethylen, Polyamide)
- Fluorierter Graphit, Borate

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Mechanisch wirkende FM - 2

Erklärung der Reibungsverringerung:

- **Festschmierstoffe:** Schichtgitterstruktur, Bildung leicht scherbarer Gleitschichten auf den Oberflächen
- **Organische Polymere:** Bildung elastischer/plastischer Schichten zwischen den Gleitpartnern.
Höhere Molmasse als Grundöl, deshalb schwer zu verdrängen

Ausfüllen von Poren und Oberflächentälern

Abtrag der Rauheitsspitzen durch Tribokorrosion durch halogenierte Typen

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e

Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Adsorptionsschichten bildende FM - 1

Typen:

- Carbonsäuren
- Ester
- Ether
- Alkohole
- Amide und Amine

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Adsorptionsschichten bildende FM - 2

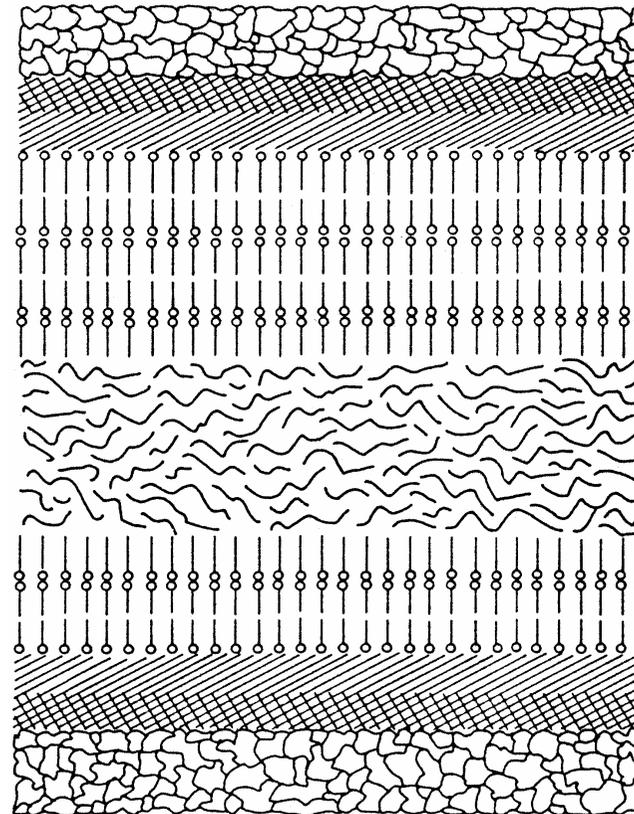
Wirkungsweise:

- Ausrichtung der polaren Gruppen an der Oberfläche:
geschlossener Film (Bürstenmodell)
- Grenzbelastung gering, wenn keine anschließenden
tribologisch angeregten chemischen Reaktionen
erfolgen
- Versagen bei höheren Temperaturen (Desorption)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Adsorptionsschichten bildende FM - 3

**Adsorption und
Orientierung von
FM-Molekülen auf
Oberflächen**



Metall
Oxid/Metall
Oxid
Adsorbierter Film
reibungssenkender
Moleküle
Ölfilm
Adsorbierter Film
reibungssenkender
Moleküle
Oxid
Oxid/Metall
Metall

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Adsorptionsschichten bildende FM - 4

Dicke und damit Wirksamkeit des adsorbierten Films hängt ab von:

- Polare Gruppe
- Kettenlänge
- Konfiguration der Moleküle
- Trägeröl
- Konzentration
- Temperatur
- Metallurgie der Oberfläche
- Verunreinigungen

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Adsorptionsschichten bildende FM - 6

- Trägeröl: Sind Kettenlängen von adsorbierten Molekülen und Trägeröl ähnlich, wird ein festerer und steiferer Film gebildet
- Konzentration: Die Reibungsminderung steigt mit der Konzentration an und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert, der zwischen 0,5 und 1,0 % liegt.
- Temperatur: Mit zunehmender Temperatur sinkt die Adsorptionsgeschwindigkeit der Moleküle auf den Oberflächen und damit die Dickenzunahme des Films. Bei zu hohen Temperaturen kann eine Desorption einsetzen, die wieder zu einer Schwächung des Films führt.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Reaktionsschichten bildende FM - 1

Wirkungsweise:

- **Bildung chemischer Reaktionsschichten zur Verhinderung des Fressens und Verringerung des Verschleißes ist Grundprinzip der Wirkung klassischer EP-Additive.**
- **Zur Reibungssenkung muss die Reaktionsschichtbildung schon bei niedrigeren Temperaturen erfolgen.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Reaktionsschichten bildende FM – 2

Typen:

- Ungesättigte Fettsäuren
- Phosphor- und Thiophosphorsäureester
- Andere Schwefelverbindungen wie Xanthogenate und Sulfide
- Sauerstoffverbindungen

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Reibpolymer bildende FM - 1

Sonderfall der Reaktionsschichtbildung:

- Die FM bilden auf Oberflächen keine festen, sondern flüssige Reaktionsprodukte hoher Tragfähigkeit
- Diese Reibpolymere entstehen unter Tribobeanspruchung ohne Einbeziehung der Metalloberfläche

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Metallorganische Verbindungen - 1

Typen:

- Öllösliche, metallhaltige Verbindungen
- Beispiele: Mo-Verbindungen, Mo-Komplexe
- Synergismus von Mo-Dithiophosphate mit Zn-Dithiophosphaten

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Metallorganische Verbindungen - 2

Ursachen der reibungsmindernden Wirkung von Mo-Verbindungen:

- Eindiffundieren von Mo-Atomen in Rauheitsspitzen, dadurch Entstehung leicht verformbarer eutektischer Gemische
- Begünstigung der Entstehung von Reibpolymeren

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Metallorganische Verbindungen - 3

Metallplattierende Additive

- **Cu-Verbindungen, sog. Effekt der selektiven Übertragung (Garkunov-Effekt)**
- **Bildung nicht-oxidierender, dünner Metallfilme auf Oberfläche mit kleiner Scherfestigkeit**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4e
Additive und ihre Wirkungsweise
Reibungsveränderer (Friction Modifier)

Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

- **Durch den Verbrennungsprozess entstehen feste und flüssige Verbrennungsprodukte, die in das Schmieröl gelangen können.**
- **Feste Stoffe: Alterungsprodukte des Schmieröls, Rußpartikel**
- **Flüssige Stoffe: Kondenswasser, unverbrannter Kraftstoff**
- **Diese Produkte können Kaltschlamm, Heißschlamm und Ablagerungen bilden.**
- **Zur Vermeidung von Ablagerungen müssen sie in Schwebelage gehalten werden.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Verbrennungsprozess

Entstehende Produkte

- Rußteilchen
- Brennstoffreste
- Oxidationsprodukte
- Stickoxide
- Saure Verbindungen (Schwefel)
- Wasser

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Auswirkung von Fremdkörpern auf das Motorenöl

- Ablagerungen
- Öleindickung
- Schlamm
- Korrosion
- Kolbenringverklebung
- Verschleiß
- Verstopfung

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Aufgaben von Detergents und Dispersants

- **Verhinderung von Schlamm Bildung (Kaltschlamm)**
- **Verhinderung von Ablagerungen am Kolben, hauptsächlich in den Nuten**
- **Verhinderung von Festgehen der Kolbenringe (Kolbenklemmen)**
- **Verhinderung von Lackbildung an heißen Metalloberflächen (Kolbenhemd)**
- **Verhinderung von Verschleiß (mechanisch und korrosiv)**
- **Verhinderung von Rost**
- **Verhinderung von Säurebildung**
- **Verhinderung von Agglomeration der Verbrennungsprodukte**
- **Verhinderung von Dichtungsproblemen**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

**Funktionsweise der Detergent-
Dispersant-
Additive – 1**

- **Peptisieren**
- **Solubisieren**
- **Neutralisieren**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Detergier-, Dispergier- und Neutralisationsverhalten

Drei Mechanismen der Wirksamkeit

- Peptisierung

Hierbei werden die festen Teilchen durch Adsorption der Wirkstoffe umhüllt. Es bildet sich eine elektrische Doppelschicht aus, die durch gegenseitige Abstoßung der gleichsinnig geladenen Teilchen ein Agglomerieren zu größeren Partikeln verhindert.

- Solubilisierung

Hierunter versteht man die Umhüllung von Verbindungen, die an der Grenze zwischen öllöslich und -unlöslich stehen. Insbesondere durch Dispersants wird hierdurch die Öllöslichkeit verstärkt. Der Kern bleibt jedoch im Gegensatz zur Peptisierung flüssig.

- Neutralisation

Die bei der Verbrennung entstehenden sauren ö unlöslichen Verbindungen werden durch die alkalischen Detergents und einige Dispersants in öllösliche neutrale Salze umgewandelt, die keine Nachteile für den Motorbetrieb haben.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f

Additive und ihre Wirkungsweise

Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Funktionswerte der Detergent-Dispersant-Additive

Peptisieren

Umhüllung fester Verunreinigung durch aschegebende
Detergents (und nicht-aschegebende Dispersants)

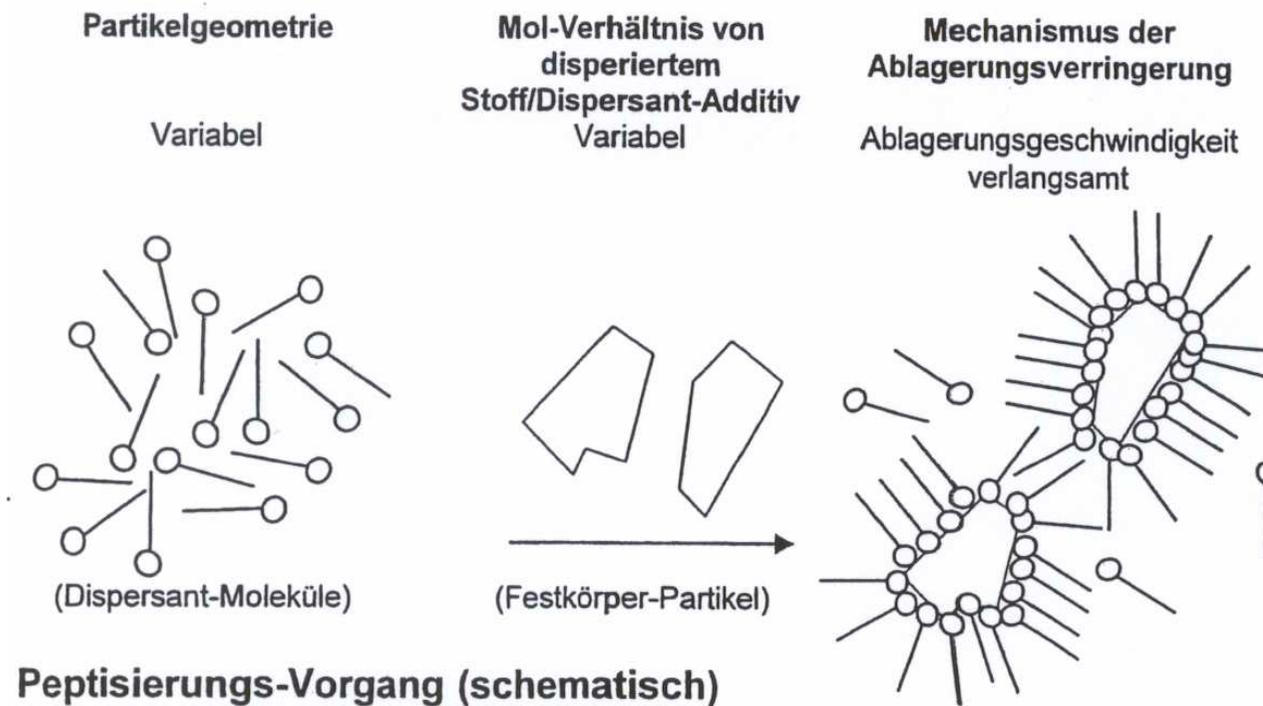
- detergieren
- reinigen
- säubern
- lösen
- in Schwebe halten



aschegebend

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Funktionsweise der Detergent-Dispersant-Additive Peptisieren



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f

Additive und ihre Wirkungsweise

Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Funktionswerte der Detergent-Dispersant-Additive

Solubilisieren

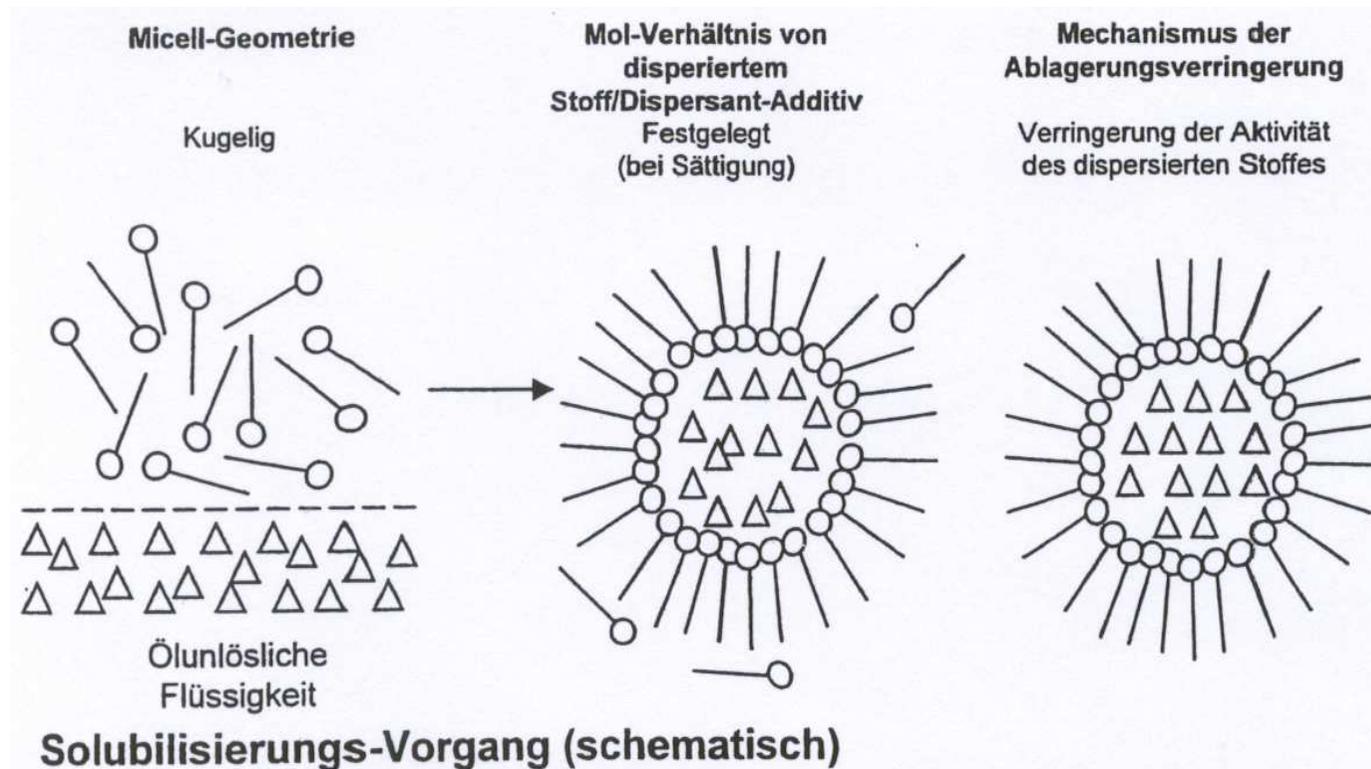
Umhüllung flüssiger Verunreinigungen (Säuren,
Kraftstoff, Wasser)
durch nicht-aschegebende Dispersants

- detergieren
- verteilen
- in Schwebelage halten
- Verhinderung von Anhaften
- Verhinderung von Absetzen

→ nicht aschegebend

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Funktionsweise der Detergent-Dispersant-Additive
Solubilisieren



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Funktionsweise der Detergent-Dispersant-Additive

Neutralisieren

Chemische Reaktionen zwischen

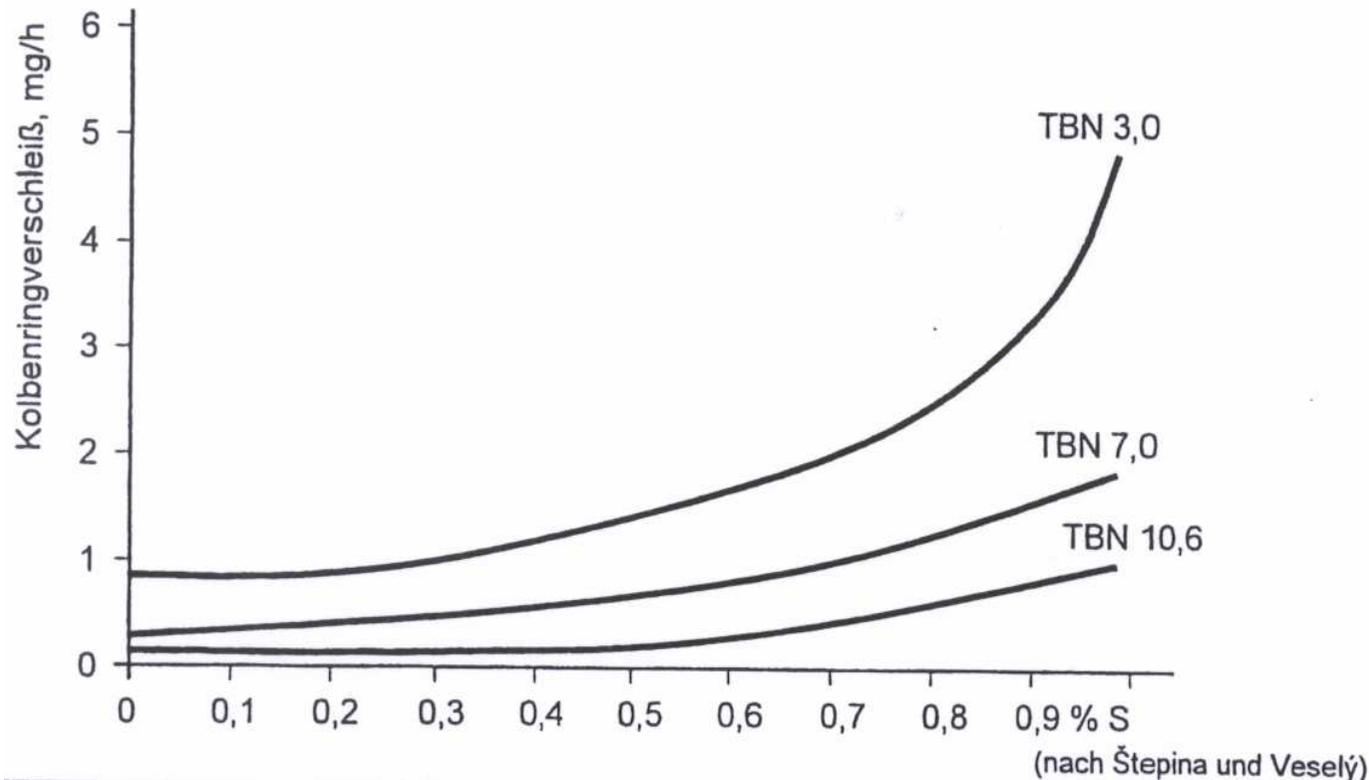
sauren Verbindungen und
alkalischen Verbindungen durch

aschegebende Detergents und einige
nicht-aschegebende Dispersants

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Einfluss von Schwefel auf den Motorenverschleiß

Einfluss des Schwefelgehalts des Kraftstoffs und der TBN des Motorenöls auf den Kolbenringverschleiß eines Dieselmotors



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f

Additive und ihre Wirkungsweise

Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

**Detergents sind metallhaltige, damit aschegebende Detergentien (Seifen):
auf der Basis von alkylierten aromatischen Sulfonaten,
alkylierten, geschwefelten Phenaten und
Salycilaten, bzw. Deren Derivaten**

**Als Gegenion werden in der Regel Natrium, Magnesium und Calcium
eingesetzt. Barium und Elemente aus der Nebengruppe (Cu, etc.) sind
kaum noch im Einsatz.**

Detergents werden in neutraler und überbasischer Form verwendet.

**Dispersants sind aschfreie, nicht ionische Detergentien auf Stickstoff- oder
Sauerstoffbasis.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Detergier-, Dispergier- und Neutralisationsverhalten

a. Detergentadditive

Kennzeichnung: Aschebildende Verbindungen mit ausgeprägter polarer Wirkung, die Ablagerungen an heißen Motorteilen verhindern.
Überbasische, geschwefelte Verbindungen

Typen: Metallorganische Verbindungen (Mg, Ba, Ca) wie Phenolate, Salicylate, Sulfonate, Phosphate, Naphthenate

Wichtige Eigenschaften: Mittlere bis hohe Alkalität und Antioxidationswirkung
Durch Schwefelanteil zusätzliche Oxidations- und Lagerkorrosionsinhibierung

Wirkungsmechanismus: Verhinderung von Koagulation von Oxidationsprodukten

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f

Additive und ihre Wirkungsweise

Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Detergier-, Dispergier- und Neutralisationsverhalten

b. Dispersantadditive

Kennzeichnung:	Nicht-aschebildende Verbindungen mit geringer Polariät, welche die feine Verteilung des so genannten Kaltschlamm bewirken sollen
Typen:	Amine oder Imide von mehrbasischen organischen Säuren, z.B. Succinimide
Wichtige Eigenschaften:	Amine können mit Dichtungsmaterialien unerwünschte Reaktionen eingehen
Wirkungsmechanismus:	Peptisierung ölunlöslicher Oxidationsprodukte

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f

Additive und ihre Wirkungsweise

Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Detergier-, Dispergier- und Neutralisationsverhalten

c. Neutralisatoren

Kennzeichnung:	(Hochalkalische) Erdalkalisalze
Typen:	Salze der Sulfonate, Naphtenate, Phenolate, Carbonate (siehe Detergents)
Wichtige Eigenschaften:	Hochalkalische (overbased) Sulfonate besitzen ausgeprägtes Neutralisations- potential
Wirkungsmechanismus:	Reaktion mit aggressiven, sauren Ver- brennungsprodukten

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Detergier-, Dispergier- und Neutralisationsverhalten

Formulierung von Motorenölen zur Verringerung von Ablagerungen,
Korrosionen und Verschleiß

- a. Oxidationsinhibierung (i.d. Regel gleichzeitig Schutz gegen Lagerkorrosion)
- Phenate (insbesondere Metall-Phenate)
 - Geschwefelte Phenate
 - Phenolische Verbindungen
 - Amine
 - Salicylate
 - Phosphonate
 - Thiophosphate (einschl. ZnDDP)
 - Geschwefelte Öle
 - Carbamate
 - Kupferverbindungen
-

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Detergier-, Dispergier- und Neutralisationsverhalten

Formulierung von Motorenölen zur Verringerung von Ablagerungen, Korrosionen und Verschleiß

b. Verhinderung von Säurekorrosion (insbesondere in den Lagern)

- Überbasische Additive
- Sulfonate
- Dispersants
- Neutrale Phenate
- durch Neutralisation
- durch Peptisierung
- durch Solubilisierung
- Umformung starker in schwacher Säuren

c. Suspension von Säuren, Kraftstoff und Wasser

- Metallseifen (speziell Sulfonate)
- Dispersants (z. B. Succinimide)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Komponenten

Primäre Wirkung

Neutrales Detergent

TBN = 0-10

Sauberkeit, Korrosionsschutz

Überbasisches Detergent

TBN > 100

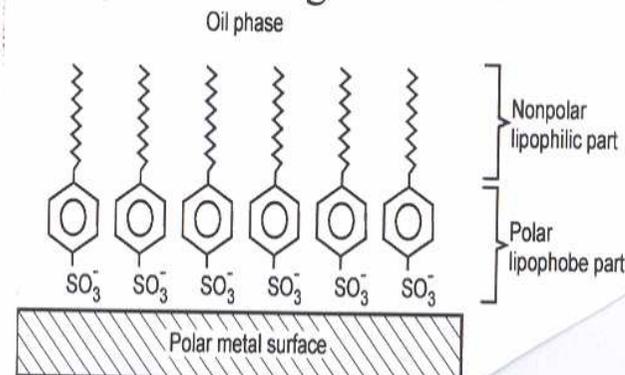
Sauberkeit, Neutralisation

Ashless Dispersant

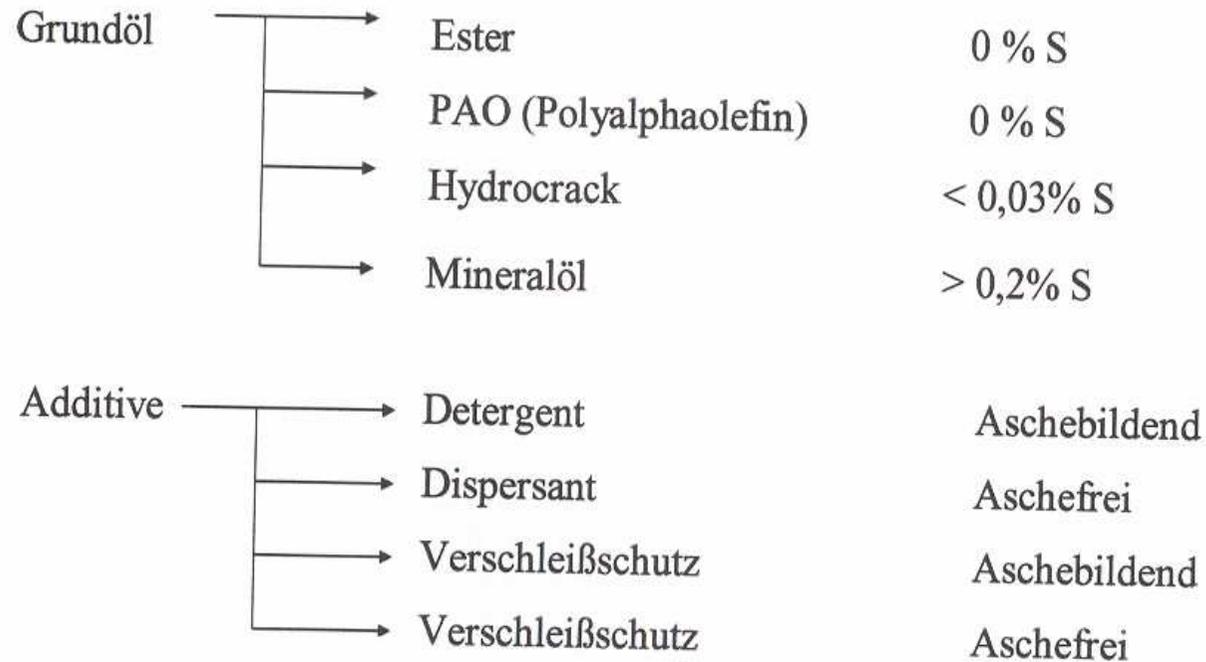
Sauberkeit, Dispergierung

Sekundäre Eigenschaften

Verschleißschutz,
AO Wirkung
Dichtungsverträglichkeit, etc.



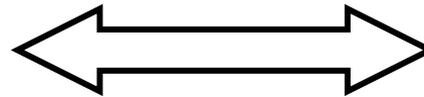
HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

**Verbesserung der Hoch-
temperaturstabilität**

**Verschlechterung des
Demulgierverhaltens**



**Vermeidung bzw. Reduzierung
von Ablagerungen an heißen
Komponenten**

Einemulgieren von Wasser

Lösung: Ausgeklügelte Balance von Dispersants und Demulgatoren

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4f
Additive und ihre Wirkungsweise
Detergent-/Dispersant-Wirkstoffe

Weitere Wirkstoffe

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Allgemeines

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Grundbegriffe

**Additiv
Einzelfunktion**

- Einzelkomponente mit definierter

Mehrzweck-Additiv

- Einzelkomponente mit mehreren definierten
Einzelfunktionen

Additiv-Paket

- Mischung von mehreren Additiven für ein
definiertes Leistungsspektrum

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Zwei Typen von Schmierstoffadditiven

- I. **Additive, die auf das Grundöl wirken.**
Z. B. Pourpointverbesserer, Schauminhibitoren, Demulgatoren, Ölnebelverminderer

- II. **Additive, die an der Phasengrenze Grundöl/
Material-Oberfläche wirken.**
Z. B. Haftverbesserer

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Die folgenden Additivtypen werden behandelt:**Ausführlich**

- Pourpointverbesserer
- Schauminhibitoren
- Haftverbesserer

Informativ

- Demulgatoren
- Ölnebelverminderer
- Geruchsverbesserer
- Farbstoffe, Markierungsadditive
- Antistatische Additive
- Mehrfachfunktionelle Additive

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Pourpointverbesserer

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Definition und Bedeutung

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

- **Fließverhalten von Schmierölen bei tiefen Temperaturen. Wichtige Eigenschaft für**
 - **eigenständiges Zufließen zur Reibstelle**
 - **Ansaug- und Förderbarkeit zur Reibstelle**
- **Kältefließverhalten eines Öles hängt ab von Struktur und Komponenten des Grundöls sowie von der Temperatur und ihrer Einwirkung**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

- **Beendigung des Fließens**

- Naphtenbasiische Öle:

- Viskositäts-Pourpoint durch glasartige Erstarrung
ohne Kristallisationserscheinung

- Paraffinbasiische Öle:

- Auskristallisieren von Paraffinkristallen (Cloudpoint)
(viele Syntheseöle)

- Ausbildung eines Netzwerks von Paraffin kristallen
(Agglomeration) in Öl (Pourpoint)

- Pourpoint liegt bei etwa 5 - 10 °C unter dem Cloudpo int

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

- **Abhängigkeit des Pourpoints:**
Anteil kristallisierbarer Bestandteile
Temperatur und Einwirkungsdauer
- **Definition des Pourpoints:**
Niedrigste Temperatur, bei der das Öl soeben
noch fließt, und zwar bei Abkühlung unter
definierten Bedingungen

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Wirkungsmechanismus

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Verringerung des Pourpoints auf zwei Wegen

- Entparaffinierung des Grundöls mittels Kälte und Lösungsmittel
Teures Verfahren → Entparaffinierung bis zu bestimmter Temperatur
- Zugabe von Pourpointverbesserern zur weiteren Absenkung
- Niedriger viskose Öle haben tieferen Pourpoint als höher viskose Öle.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

- **Pourpointverbesserer beeinflussen Kristallisation des Paraffins**

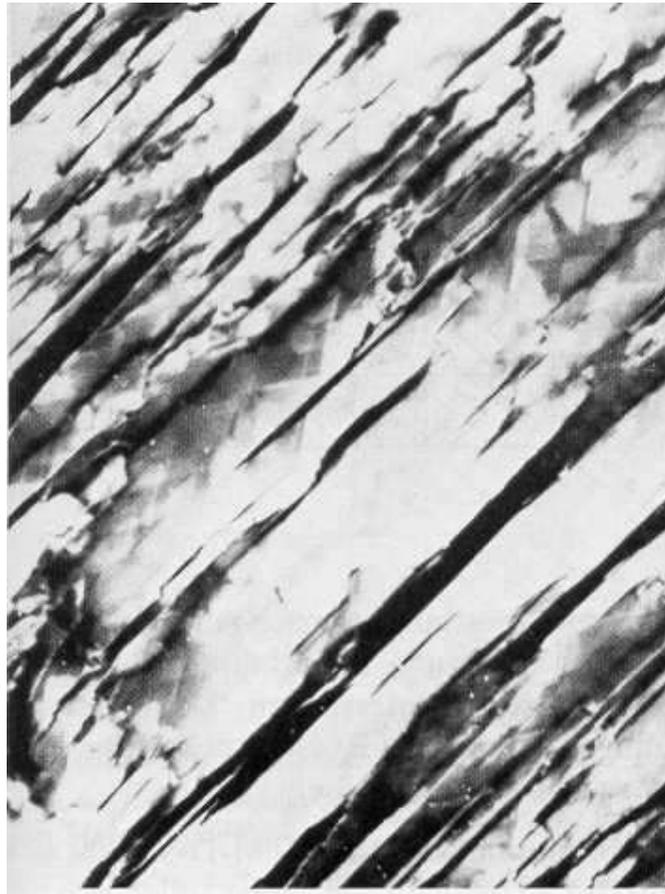
Verzögerung und Behinderung (nicht Verhinderung)

unerwünschter Kristallstrukturen (Netzwerke)

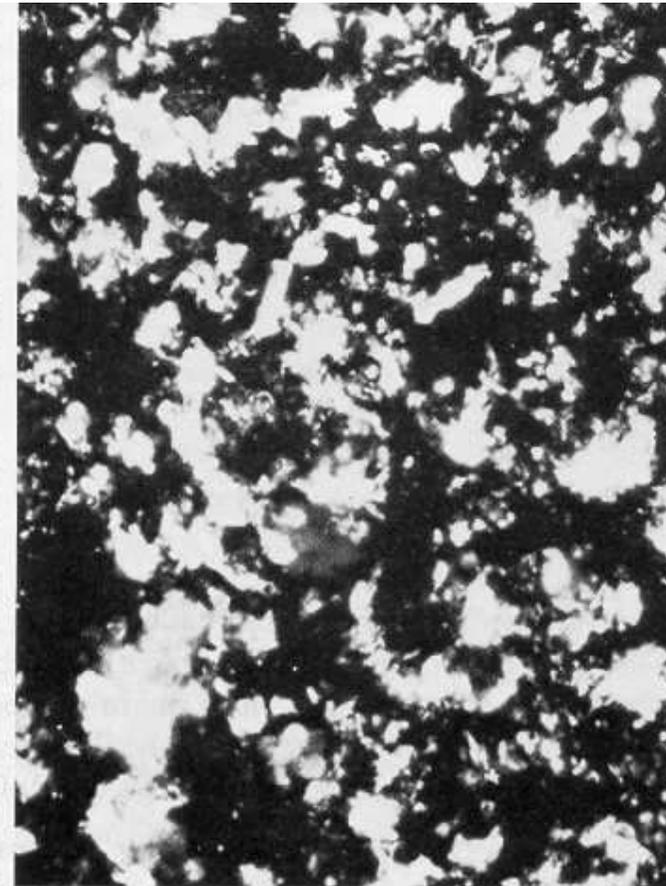
Bild links: Aus Grundöl abgeschiedene und verfilzte Paraffinkristalle (Öl nicht mehr fließfähig)

Bild rechts: Mit Pourpointerniedriger werden Paraffinkristallaggregate gebildet, die fließfähig bleiben

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe



Pourpoint 36 °C



Pourpoint -9 °C

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

- **Mechanismus**

- **Kristallisierfähige Gruppen im Additiv co-kristallisieren mit Paraffin oder werden an deren Oberfläche adsorbiert.**

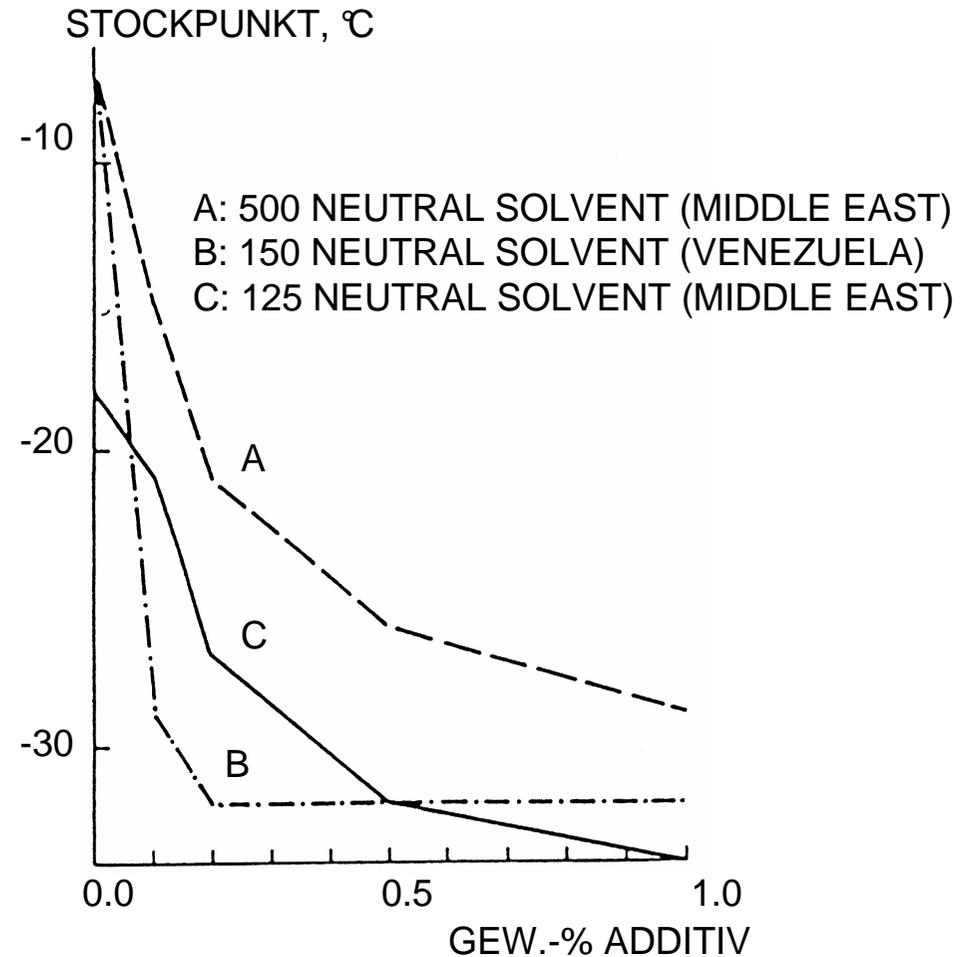


Behinderung des Paraffinkristallwachstums.

- **Aktivität des Additivs ist an seine Polymer-Struktur gebunden, d.h. vom Molekulargewicht abhängig. Mit kleinerem MG nimmt die Aktivität ab.**

- **Bereits kleine Mengen senken den Pourpoint deutlich ab.**
- **Optimum kann bei 0,3 % liegen.**
- **Bei höheren Konzentrationen kann der Pourpoint wieder ansteigen.**
 - **VI-Verbesserer mit pourpointsenkender Wirkung müssen in höheren Konzentrationen eingesetzt werden.**
 - **Es muss ein anderer Aktivitätsverlauf eingestellt werden, damit Wirksamkeit auch bei hohen Konzentrationen erhalten bleibt.**

Pourpoint als Funktion der Additivkonzentration



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Pour-Point-Verbesserer

Mechanismus (schematisch)

- Paraffinbasierte Mineralöle: Auskristallisieren + Agglomerieren von Paraffinkristallen b. sink. Temperat.
→ Aufhören des Fließens
- Naphtenbasierte Mineralöle: Viskositätsanstieg bei sinkenden Temperaturen
→ Aufhören des Fließens
- Pour-Point-Verbesserer verhindern oder verzögern das Agglomerieren von auskristallisierten Paraffinkristallen
→ wirken nicht bei naphtenischen Mineralölen

Typen

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

- **Gemeinsames Merkmal: Hochmolekularer Aufbau**
 - **Zumindest teilweise kristallisierbare KW-Ketten in Molekül**
 - **KW-Ketten als Seitenketten im Polymer**

- **Optimale Kettenlänge: 10 - 12 C-Atome**
Für viele Grundöle Kettenlänge aus 13 oder 14 CH₂-Gruppen optimal

- **2 Wirksamkeitstypen:** - für größeren Anwendungsbereich
- für speziellen Anwendungsbereich

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Optimale Molekulargewichte

- Nicht zu niedrig, sonst zu geringe Aktivität
- Nicht zu hoch, sonst zu geringe Scherstabilität
- Problem: Kombination VI-/PP-Verbesserung



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Handelsformen

- **Konzentrate, vorgelöst im Grundöl (z. B. Solvent Neutral Öl)**
- **Aktive Substanz: 10 - 70 Gew.-%**
- **Konzentration: Angepasst an Mol.-Gewicht, damit Additivviskosität nicht zu hoch (Handhabung, Verarbeitung)**
- **Beispiel für Beschreibung eines PMAs**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Schauminhibitoren

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Grundlagen – 1

- **Luft in Öl:**
 - Gelöste Luft**
 - Dispergierte Luft (Innerer Schaum)**
 - Oberflächenschaum**
- **Negative Auswirkungen:**
 - Oxidation durch intensiven Öl/Luft-Kontakt**
 - Kavitationen**
 - Unzureichender Öltransport in Umlaufanlagen**
- **Dispergierte Luft** ↔ **Oberflächenschaum**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Grundlagen - 2

- Innerer Schaum und Oberflächenschaum = Dispersion
- Normalerweise instabil, d.h. schnelle Phasentrennung
- Stabilität ist Funktion der Ladung der Oberflächenfilme an den Grenzflächen
- Viskosität von Schäumen kann sehr hoch sein (s. Schlagsahne)

Einstein'sches Viskositätsgesetz: $\eta = \eta_o (1 + 2,5 \varnothing)$

η = Schaumviskosität

η_o = Viskosität der Flüssigkeit

\varnothing = Volumenfraktion des dispergierten Gases

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Entstehung - 2

- **Oberflächenschaum entsteht, wenn die Geschwindigkeit der Luftabscheidung größer ist, als die Geschwindigkeit, mit der die Luftblasen platzen.**

—————> **Besseres Luftabscheidevermögen \triangleq höheres Schaumbildungspotential**

Abhilfe: Additive —————> **Verringerung der Oberflächenspannung des Schaums**

—————> **Beschleunigung d. Platzens d. Schaums**

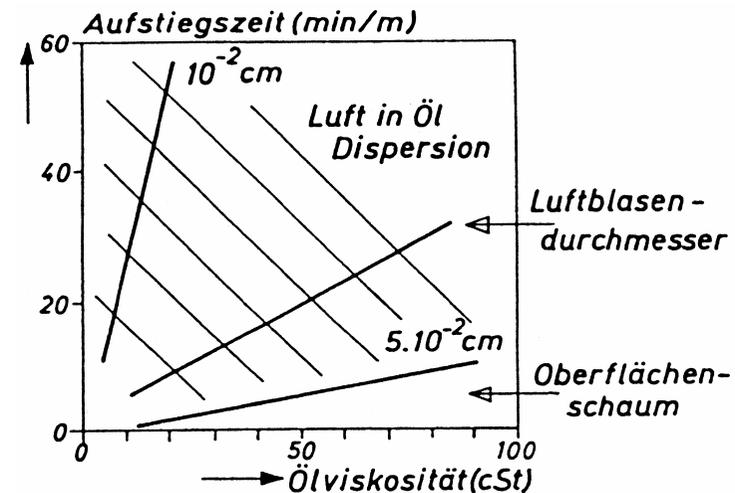
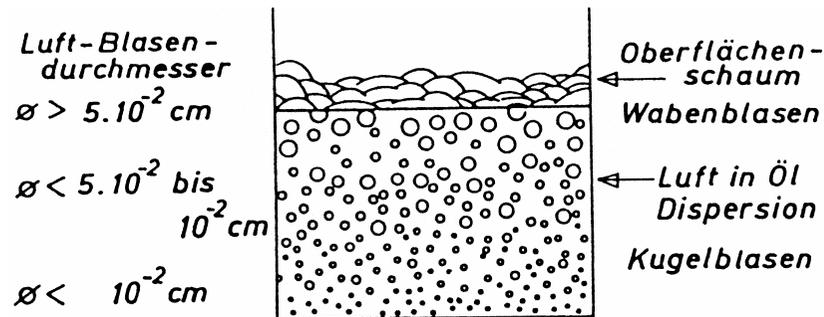
- **Beim Schäumen wassergemischter Kühlschmierstoffe treten vergleichbare Vorgänge auf.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g

Additive und ihre Wirkungsweise

Weitere Wirkstoffe

Vorgang des Schäumens - 1



HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Vorgang des Schäumens - 2

Betrieb von Maschinen \longrightarrow Luftblasen in das Öl \longrightarrow Aufstieg zur Oberfläche (Geschwindigkeit = f (Blasengröße) \longrightarrow Zerplatzen oder Oberflächenschaumbildung.

Je kleiner die Blasen, je länger die Aufstiegszeit
(bis zu mehreren Stunden).

Prallbleche und / oder niedrige Ölbehälter \longrightarrow Vermeidung von Störungen durch Blasen und Schaum.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Typen

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Schauminhibitoren müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

- **Praktisch unlöslich in Öl**
- **Im Vergleich zu Öl niedrigere Oberflächenspannung**
- **Im Öl stabil dispergiert, damit Aktivität lange anhält**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Bekannteste Typen: Polyalkylsiloxane oder Silikone

- **Hauptkette:** Alternierende Silizium- und Sauerstoffatome
- **Seitenketten:** Kohlenwasserstoffketten, die an Siliziumatome gebunden sind

Bei den meisten verwendeten Polymethylsiloxanen sind die Substituenten Methylgruppen. Auch zyklische Strukturen sind möglich.

- **Silikone sind sehr wirksame / aktive Schauminhibitoren**
- **Konzentration : zwischen 10 und 100 ppm**
- **Bei der Formulierung von Schmierölen werden sie meistens nach den Detergents / Dispersants zugesetzt.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Weitere Typen:**Tributylphosphat****Herstellung aus Butanol und Phosphoroxchlorid.****Polyethylenglykoläther und -sulfide, Fluorverbindungen, Nitro- und
Amoniakalkohole, oligomere Ester → Schaumbremsen für
spezielle Anwendungen**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Achtung:

Silizium (Verbindungen) verschlechtern das Luftabscheidevermögen

In bestimmten Kreisläufen, z. B. Turbinenhydrauliken, müssen andere Typen eingesetzt werden.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Haftverbesserer

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Erzeugen als Additive in Schmieröl auf bestimmten Maschinenteilen dickere und stabilere Filme, die weniger schnell abgeschleudert werden oder ablaufen können.

Wirkungsweise: Viskositätserhöhung und Verstärkung des Haftvermögens von Ölfilmen und Metalloberflächen.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Typen und Prüfung

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Zwei Haupttypen

- a. **Polymere Produkte, die wegen ihres hohen Molekulargewichts schon in geringer Konzentration eine wesentliche Viskositätserhöhung des Schmierstoffs bewirken.**
- b. **Polare niedermolekulare Verbindungen, die wegen ihrer polaren Struktur grenzflächenaktiv sind und daher an Maschinenteilen fester haften.**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Polymere Verbindungen

- **Hauptsächlich Polyisobutylene mit Molekular-Gewichten von 500.000 bis 10.000.000.**
- **Wegen des großen Molekular-Gewichtes nicht-newtonsches Fließverhalten.**
 - **Vorteil: Reversibler Viskositätsabfall mit steigender Geschwindigkeit**
 - **Nachteil: Irreversibler Viskositätsverlust durch Scherung**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Demulgatoren

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

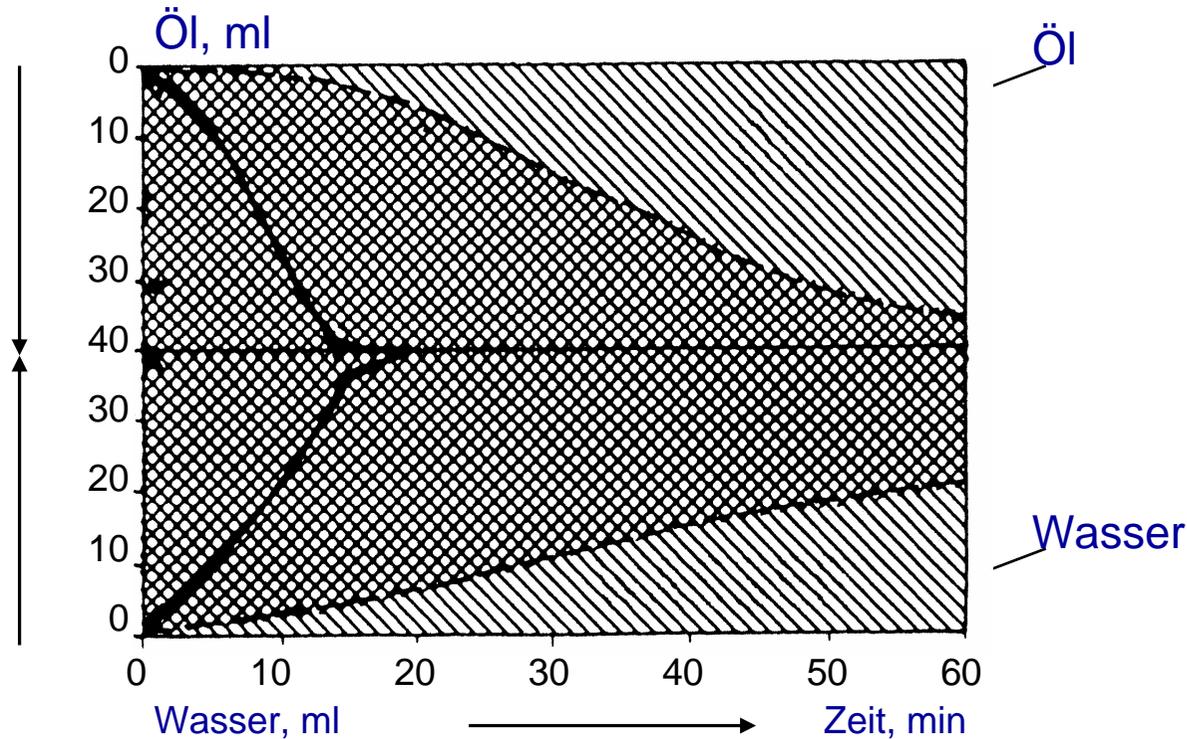
- **Schmieröle, besonders nach längerem Einsatz, können mit Wasser recht stabile Emulsionen bilden.**
- **Verstärkung des Effektes durch Alterungsprodukte mit grenzflächenaktiven Substanzen.**
- **Verstärkung des Effektes auch durch tiefe Temperaturen und hohe Viskositäten**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

- **Demulgierverhalten eines HLP-Hydrauliköls
(gebraucht) ohne und mit Demulgator**
- **Demulgierverhalten eines TMP-Esters (gebraucht)
ohne und mit Demulgator**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

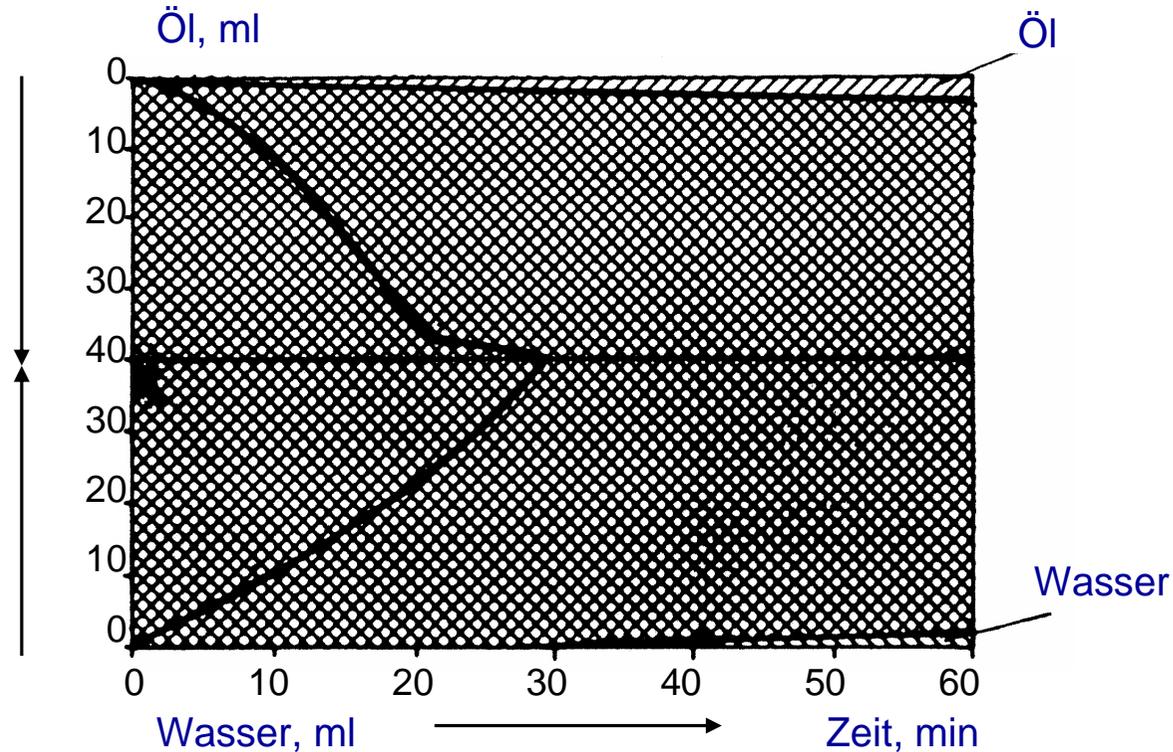
ASTM D 1401 (54 °C)



Demulgierverhalten eines HLP-Hydrauliköles ISO 32 mit VI-Verbesserer vor und nach der Korrektur mit Demulgator

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

ASTM D 1401 (54 °C)



Demulgierverhalten eines gealterten TMP-Esters vor und nach Demulgatorzusatz

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g

Additive und ihre Wirkungsweise

Weitere Wirkstoffe

- **Wirksame Demulgatoren: Alkali- oder Erdalkalisalze organischer Sulfonsäuren**
- **Wirkungsweise: Herabsetzung der Grenzflächenspannung zwischen Öl- und Wasserphase,
z. B. von 20 auf 12 mN/m (HLP-Öl)
von 19 auf 10 mN/m (Ester)**
- **Dosierung: 0,01 bis 0,2 %**

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Ölnebelverminderer

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

In der metallverarbeitenden Industrie ist es unvermeidlich, dass Ölnebel entstehen, deren Inhalation ein unbestrittenes Gesundheitsrisiko darstellt und daher vermieden bzw. auf ein Mindestausmaß zu reduzieren ist.

Bekannt sind die ölnebelarmen Schneidöle, welche bereits hinsichtlich Viskosität und Verdampfungsneigung optimiert sind und zusätzlich noch Hochpolymere zur rascheren Rück-kondensation enthalten. Diese Hochpolymere sind dem Typ nach Polybutene, Polyisobutylene und Polymethacrylate bestimmten Molekulargewichts. Die Wirksamkeit dieser Additive wird am besten nach einer von der Firma Fuchs ausgearbeiteten Methode der Ölnebelmessung bewertet (Ölnebelgenerator und Streulichtfotometer).

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Geruchsverbesserer

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Unangenehmer Eigengeruch mancher Schmieröle, der auch durch Additive oder Alterung verursacht sein kann, ist mit Hilfe von Geruchsüberdeckern meist korrigierbar.

Fichtennadelöle, Zitronenöle, Mandelöle u.a. haben sich dabei bewährt (Dosierungshöhe ca. 0,01 bis 0,3 %)

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Markierungs- und Farbstoffe

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Gelegentlich kann es vorkommen, dass Schmieröle markiert werden müssen. Die Gründe dafür können sehr verschieden sein, z. B. Feststellungen von Vermischungen, Leckagen, Identifizierungen u.a. Danach sind auch die verwendeten Additivierungen und ihre Dosierungshöhen sehr verschieden ausgerichtet, so dass keine allgemein geltenden Beispiele angegeben werden können.

Zur Vermeidung von Verwechslungen, zum leichteren Auffinden von Leckagestellen u.a., wird oftmals eine Einfärbung des Schmieröls gefordert. In den häufigsten Fällen wird die Farbe „rot“ verlangt. Meist gelangen öllösliche (wasserunlösliche) Azo-Farbstoffe zur Anwendung (Dosierungshöhen im Bereich 0,01 %).

Farblose Öle oder Kühlschmierflüssigkeiten werden auch mit fluoreszierenden Farbstoffen versetzt, um sie optisch zu verbessern (Dosierung im ppm-Bereich).

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g

Additive und ihre Wirkungsweise

Weitere Wirkstoffe

Antistatische Additive

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

1. In der Vergangenheit kam es in Erdgas-Pumpstationen zu Bränden. Als Ursache wurden elektrostatische Aufladungen im Bereich der Schmierölkreisläufe ermittelt. Da die Schmieröle, es handelt sich meist um Turbinenöle, mit Erdgas kontaminiert sein können und an diesen Flammpunkte sogar unter 100 0C festgestellt wurden, sind alle nur erdenklichen sicherheitstechnischen Vorkehrungen erwünscht. Eine dieser Möglichkeiten besteht in der Erhöhung der dielektrischen Leitfähigkeit.

Als Leitfähigkeits-Verbesserer bei Flugturbinenkraftstoffen ist das ASA-3 der Firma Shell bekannt geworden. Dieses zeigt auch in Schmierölen gute Wirkung. Das Additiv besteht aus Chromalkylsalicylat, Calciumdidecylsulfonsuccinat und einem Copolymeren aus Lauryl-Stearyl-Methacrylat und 2-Methyl-5-Vinylpyridin. Das Chromsalz ist der eigentliche Leitfähigkeitsverbesserer, das Calciumsalz ein Synergist und das Copolymere erhöht die Stabilität in Anwesenheit von Wasser.

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g

Additive und ihre Wirkungsweise

Weitere Wirkstoffe

Mehrfunktionelle Additive

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Mehrfachwirkung von Additiven - Beispiel VI-Verbesserer

Monofunktionell	- Viskositätserhöhung	- z.B. Styrol-Butadien- Copolymere
Bifunktionell	- Viskositätsindex- Erhöhung Dispergierwirkung	- z.B. Äthylen-Propylen- Copolymere Polymethacrylate
Trifunktionell	- Viskositätsindex- Erhöhung Dispergierwirkung Pourpoint-Erniedrigung	- z.B. Polymethacrylate

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe

Mehrfachwirkung von Additiven - Beispiel Verschleißschutz Additive

Monofunktionell	- Verschleißverring- erung	- z.B. Tricresyl- phospate
Bifunktionell	- Verschleißschutz Korrosionsschutz	- z.B. Geschwefelte Olefine
Trifunktionell	- Verschleissver- ring- erung Korrosionsschutz Oxidationsinhibierung	- z.B. Zinkdithio- phosphat

HOCHLEISTUNGSSCHMIERSTOFFE – 4g
Additive und ihre Wirkungsweise
Weitere Wirkstoffe