

# **Tieftemperaturrheologie an Schmierölen und Schmierfetten**

zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

M. Sc. Andreas Conrad  
aus Freilassing

Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2022  
Erstgutachter: Prof. Dr. Karl-Heinz Jacob  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Norbert Willenbacher



# Kurzfassung

Ziel dieser Dissertation ist die Entwicklung einer Methode, mit welcher auf die rheologischen Eigenschaften von Schmierölen und Schmierfetten bis zu mindestens  $-40\text{ °C}$  geschlossen werden kann. Derzeit sind Pourpoint-Messungen nach ASTM D97 oder DIN ISO 3016 die gängige Methode um die Temperatur zu bestimmen, bei der Schmieröle gerade noch fließen. Der Pourpoint ist erreicht, wenn beim Kippen des Probegefäßes keine Bewegung des Öls mehr erkennbar ist. Er wurde ursprünglich für Mineralöle entwickelt, die beim Unterschreiten des Pourpoints Paraffinkristalle bilden. Synthetische Grundöle enthalten jedoch keine Bestandteile, die bei tiefen Temperaturen ausfallen und ein Netzwerk aus Kristallen bilden können und trotzdem wird der Pourpoint auf diese Öle angewendet. Um zu klären, ob der Pourpoint eine geeignete Größe für Syntheseöle ist, wurden für diese Forschungsarbeit ein Mineralöl als Standard und fünf synthetische Öle gewählt. Darunter befinden sich ein Polyalphaolefin, ein Alkyl-naphthalin, ein Polypropylenglykol und zwei Esteröle, eines mit linearen Alkylresten und eines mit verzweigten Alkylresten. Syntheseöle eignen sich vor allem für Hochleistungsschmierung, auch bei tiefen Temperaturen, und Esteröle werden immer gefragter, da sie biologisch abbaubar sind.

Häufig dient der Pourpoint von Grundölen auch als Grundlage zur Beurteilung, ob Schmierfette bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden können. Um die Relevanz des Pourpoints hinsichtlich einer Tieftemperatureignung von Schmierölen und -fetten zu bewerten und eine Grundlage für die zu entwickelnde rheologische Methode zu legen, werden Kristallisations- und Schmelztemperatur- und das rheologische Verhalten bei tiefen Temperaturen von einem Mineralöl und fünf synthetischen Schmierölen ähnlicher kinematischer Viskosität bei  $40\text{ °C}$  sowie von darauf basierenden Modellschmierfetten mit den gängigen Metallseifen Li- und Ca-12-Hydroxystearat als Verdicker untersucht.

Werden die Schmieröle abgekühlt, so steigt ihre temperaturabhängige Viskosität gemäß der Beziehung von Williams-Landel-Ferry bis sie entweder glasartig erstarren oder kristallisieren. Bis dahin gilt für die newtonschen Grundöle die Cox-Merz-Beziehung. Hinsichtlich ihres Erstarrungsverhaltens unterscheiden sich die untersuchten Schmieröle jedoch signifikant.

So führt im Mineralöl die Bildung von Paraffinkristallen unterhalb der Kristallisationstemperatur zu einem scherverdünnenden Fließverhalten und einer Fließgrenze. Bei Abkühl- und Aufheizversuchen (Temperatursweeps) entsteht durch das Ausfallen und Schmelzen von Paraffinkristallen im Mineralöl ein Knick im temperaturabhängigen Viskositätsverlauf, woraus sich die Kristallisationstemperatur beim Abkühlen beziehungsweise die Schmelztemperatur beim Aufheizen ergibt. Die über DSC-Messungen und rheologische Messungen ermittelten Kristallisationstemperaturen stimmen mit dem Pourpoint überein, wenn identische Abkühlbedingungen eingehalten werden.

Die glasartig erstarrenden synthetischen Schmieröle, Polyalphaolefin, Alkyl-naphthalin, Polypropylenglykol und das Esteröl mit verzweigten Alkylketten weisen einen stetigen Viskositätsanstieg mit sinkender Temperatur auf. Bis circa  $20\text{ K}$  oberhalb der Glasübergangstemperatur des jeweiligen Schmieröls folgt die temperaturabhängige Viskosität beziehungsweise der Betrag der

komplexen Viskosität der Williams-Landel-Ferry-Beziehung. Die Temperatur, bei der die Grundölviskosität 1000 Pa s erreicht, stimmt mit dem Pourpoint überein.

Das synthetische Esteröl mit linearen Alkylketten kristallisiert nach einer starken Unterkühlung ( $\Delta T_U = T_m - T_c$ ) soweit aus, dass rheologische Messungen in stetiger Scherung nicht mehr möglich sind. Die Unterkühlung nimmt aufgrund einer scherinduzierten Kristallisation mit zunehmender Scherrate ab. In Ruhe kristallisiert das Esteröl erst beim Aufheizen (Kaltkristallisation), wobei die Kristallisationstemperatur mit steigender Heizrate zunimmt und die Schmelztemperatur in erster Näherung unverändert bleibt. Unter Scherbelastung kristallisiert das Esteröl bereits beim Abkühlen. Bei isothermen Messungen nimmt die Zeit bis zum Einsetzen der Kristallisation mit steigender Scherrate signifikant ab. Die genannten Effekte zeigen deutlich, dass der Pourpoint für dieses Esteröl keine Auskunft über die Tieftemperatureignung gibt, da er ausschließlich beim Abkühlen und ohne Scherbelastung bestimmt wird. In diesem Fall ist bei einer Entscheidung über die Tieftemperatureignung des Öls die Schmelztemperatur und nicht der Pourpoint die geeignete Größe.

Da Schmierfette durch ihre pastöse Konsistenz bei Raumtemperatur nicht fließen, kann der Pourpoint an Schmierfetten nicht bestimmt werden. Mit rheologischen Messungen in oszillatorischer Scherung und komplementären DSC-Messungen ist es jedoch möglich, sowohl das viskoelastische Verhalten von Schmierfetten als auch das Kristallisationsverhalten von Grundölen in Schmierfetten bei tiefen Temperaturen zu charakterisieren.

Im Gegensatz zu den reinen Grundölen gilt bei Schmierfetten die Arrhenius-Beziehung für die Temperaturabhängigkeit der rheologischen Größen. So steigt im Arrhenius-Diagramm sowohl der Betrag der komplexen Viskosität als auch die Fließgrenze linear mit abnehmender Temperatur. Der Einfluss der Verdicker auf das Erstarrungsverhalten der Schmierfette ist jedoch je nach Grundöltyp sehr unterschiedlich.

Beim Abkühlen der Schmierfette auf Basis des Mineralöls scheiden sich ebenso wie beim reinen Grundöl unterhalb der Kristallisationstemperatur Paraffinkristalle ab und erzeugen eine Suspension aus Öl, Verdicker und Paraffinkristallen. Bei weiterer Abkühlung nehmen Konzentration und Größe der Paraffinkristalle zu, was die zunehmend steifere Konsistenz der Schmierfette erklärt. Während die Kristallisationstemperatur mit zunehmendem Verdickeranteil steigt, nimmt die Schmelztemperatur dagegen ab. Dies lässt vermuten, dass sich ein Teil des Verdickers im Grundöl löst und für eine Schmelzpunktniedrigung sorgt.

Werden Schmierfette auf Basis der glasartig erstarrenden Grundöle abgekühlt, so kristallisieren keine Grundölbestandteile aus. Die Glasübergangstemperaturen der untersuchten Schmierfette sind lediglich 1 – 4 K höher als die der jeweiligen Grundöle und immer noch im Bereich von -70 bis -80 °C. So haben weder Verdickertyp noch -konzentration einen signifikanten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur.

Das reine Esteröl mit linearen Alkylketten zeigt in Ruhe aufgrund der homogenen Keimbildung eine deutliche Unterkühlung und Kaltkristallisation. Bei den Schmierfetten wird die homogene durch eine heterogene Keimbildung ersetzt. Dies äußert sich darin, dass mit steigendem Verdickeranteil zunehmend mehr Grundöl beim Abkühlen und 25 K oberhalb der Kristallisationstemperatur des reinen Esteröls (-45 °C) kristallisiert. Damit gibt auch in diesem Fall der Pour-

---

point des Grundöls keinen Hinweis darauf, ob und bei welcher Temperatur sich das Schmierfett verfestigt.

Aus den Erkenntnissen der Grundöl- und Schmierfetrheologie bei tiefen Temperaturen und des Erstarrungsverhaltens wurde ein rheologisches Messverfahren abgeleitet, mit dem die Änderung des rheologischen Verhaltens sowohl von Grundölen als auch von Schmierfetten bestimmt werden kann. Das Messverfahren beruht im Wesentlichen auf einem Temperatursweep mit einer konstanten Abkühl- und Aufheizrate von  $1 \text{ K min}^{-1}$  zwischen  $20 \text{ °C}$  und  $-40 \text{ °C}$ . Die rheologische Messung erfolgt in oszillatorischer Scherung bei einer so niedrigen Schubspannungsamplitude ( $50 \text{ Pa}$ ), dass ein entstehendes Netzwerk auskristallisierender Ölbestandteile möglichst wenig belastet wird und die Schubspannungsamplitude bei Schmierfetten über den ganzen Temperaturbereich hinweg im LVE-Bereich liegt. Zur Beurteilung der Messergebnisse wird der Logarithmus des Betrages der komplexen Viskosität als Funktion der Temperatur während der Abkühl- und Aufheizphase herangezogen.

Sind die komplexen Viskositäten von Abkühl- und Aufheizphase deckungsgleich und ist kein Knick in Form einer signifikanten Steigungsänderung erkennbar, kristallisiert ein reines Schmieröl beziehungsweise ein Grundöl im Schmierfett bis  $-40 \text{ °C}$  nicht. Für Schmieröle entspricht die Temperatur, bei der die komplexe Viskosität einen Wert von  $1000 \text{ Pa s}$  erreicht, dem Pourpoint. Ist der Pourpoint von Interesse und erreicht die komplexe Viskosität bis  $-40 \text{ °C}$  die  $1000 \text{ Pa s}$  nicht, muss weiter abgekühlt werden. Vorteil der rheologischen Bestimmung des Pourpoints ist, dass er sich wesentlich genauer als nach den Normen ASTM D97 und DIN ISO 3016 bestimmen lässt. Treten bei den Verläufen der komplexen Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur signifikante Steigungsänderungen in Form von Knicken auf, entspricht der Knick beim Abkühlen der Kristallisationstemperatur und der Knick beim Aufheizen der Schmelztemperatur. Im Fall von Kaltkristallisation können auch beide Knicke beim Aufheizen auftreten.

Die vorgeschlagene Messmethodik hat neben der Pourpoint-Bestimmung für Schmieröle den Vorteil, dass sich aus den Messergebnissen für Schmieröle und Schmierfette gleichermaßen eine Temperatur angeben lässt, unterhalb welcher entweder Bestandteile auskristallisieren oder Schmieröle beziehungsweise Schmierfette fest werden. Da sich aus den Messungen die Ursache für das Verfestigen ableiten lässt (vollständige Kristallisation oder Verglasung) kann eine Temperatur angegeben werden, oberhalb der ein Einsatz von Schmieröl oder Schmierfett unkritisch ist. In diesem Zusammenhang kann auf DSC-Messungen verzichtet werden, da das rheologische Verfahren sensitiver auf Kristallisation beziehungsweise Verglasung reagiert.



# Abstract

This dissertation aims to develop a method for inferring the rheological properties of lubricating oils and greases down to at least  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . According to ASTM D97 and DIN ISO 3016, a pour point measurement is the standard method to determine the lowest temperature at which lubricating oils flow. The pour point is reached when no movement of the oil can be detected when tilting the sample vessel. It was initially developed for mineral oils, which form paraffin crystals when the temperature falls below the pourpoint. However, synthetic base oils do not contain components that can precipitate at low temperatures and form a network of crystals, and yet the pourpoint is applied to these oils. In order to clarify whether the pourpoint is a suitable parameter for synthetic oils, we chose a mineral oil as the standard and five synthetic oils for this research. These include a polyalphaolefin, an alkylnaphthalene, a polypropylene glycol, and two ester oils, one with linear and one with branched alkyl radicals. Synthetic oils are particularly suitable for high-performance lubrication, even at low temperatures, and ester oils are increasingly in demand because of their biodegradability.

Frequently, the pour point of base oils also serves as a basis for assessing whether lubricating greases can be used at low temperatures. In order to evaluate the relevance of the pour point concerning low-temperature suitability of lubricating oils and greases and to lay a basis for the rheological method to be developed, crystallization and melting temperature and low-temperature rheological behavior of mineral oil and five synthetic lubricating oils of the same kinematic viscosity at  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , as well as of corresponding model lubricating greases with the common metal soaps Li- and Ca-12-hydroxystearate as thickeners, are investigated.

If the lubricating oils are cooled, their temperature-dependent viscosity increases according to the Williams-Landel-Ferry relationship until they solidify glass-like or crystallize. Until then, the Cox-Merz relationship applies to Newtonian lubricating oils. However, in terms of their solidification behavior, the lubricating oils studied differ significantly.

For example, in mineral oil, the formation of paraffin crystals below the crystallization temperature leads to shear-thinning flow behavior and a yield point. In the case of cooling and heating cycles (temperature sweeps), the precipitation and melting of paraffin crystals causes a break in the temperature-dependent viscosity, resulting in the crystallization temperature on cooling and the melting temperature on heating. The crystallization temperatures determined via DSC-measurements and rheological measurements agree with the pour point if identical cooling conditions are maintained.

The glassy solidifying synthetic lubricating oils, polyalphaolefin, alkylnaphthalene, polypropylene glycol, and the ester oil with branched alkyl chains show a steady viscosity increase with decreasing temperature. Up to about 20 K above the glass transition temperature the temperature-dependent viscosity and amount of the complex viscosity follows the Williams-Landel-Ferry relationship. The temperature at which the base oil viscosity reaches  $1000\text{ Pa s}$  coincides with the pour point.

With linear alkyl chains, the synthetic ester oil crystallizes after severe supercooling ( $\Delta T_U = T_m - T_c$ ) to such an extent that rheological measurements in steady shear are no longer possible. Supercooling decreases with increasing shear rate due to shear-induced crystallization. At rest, the ester oil crystallizes only on heating (cold crystallization), while the crystallization temperature increases with increasing heating rate and the melting temperature remains unchanged to a first approximation. The time to onset of crystallization decreases significantly with increasing shear rate for isothermal measurements. These effects clearly show that the pour point does not provide any information about the low-temperature behavior for this ester oil since it is determined during cooling and without shear stress. In this case, when deciding on the low-temperature suitability of the oil, the melting temperature and not the pour point is the appropriate value.

Since lubricating greases do not flow at room temperature due to their pasty consistency, the pour point cannot be determined on lubricating greases. However, with rheological measurements in oscillatory shear and complementary DSC measurements, it is possible to characterize the viscoelastic behavior of lubricating greases and the crystallization behavior of base oils in the lubricating grease at low temperatures.

In contrast to pure base oils, the Arrhenius relationship applies to the temperature dependence of the rheological quantities in the case of lubricating greases. Thus, the magnitude of the complex viscosity and the yield point increases linearly with decreasing temperature in the Arrhenius diagram. However, the thickener's influence on the solidification behavior of the lubricating greases varies greatly depending on the base oil type.

When the lubricating greases based on the mineral oil cool down, paraffin crystals precipitate below the crystallization temperature, just as in the case of pure base oil, and produce a suspension of oil, thickener, and paraffin crystals. With further cooling, the concentration and size of the paraffin crystals increase, which explains the increasingly stiff consistency of the lubricating greases. While the crystallization temperature increases with increasing thickener content, the melting temperature, on the other hand, decreases. This suggests that part of the thickener dissolves in the base oil and causes a lowering of the melting point.

If lubricating greases based on the glass-like solidifying base oils are cooled, no base oil components crystallize. The glass transition temperatures of the investigated lubricating greases are only 1 – 4 K higher than those of the respective base oils and still in the range of -70 to -80 °C. Thus, the thickeners have no significant influence on the glass transition temperature, regardless of type and concentration.

At rest, the pure ester oil with linear alkyl chains shows significant supercooling and cold crystallization due to homogeneous nucleation. In the case of lubricating greases, heterogeneous nucleation replaces homogeneous nucleation. This manifests itself in the fact that with increasing thickener content, more base oil crystallizes on cooling and 25 K above the crystallization temperature of the pure ester oil (-45 °C). Thus, in this case, the pour point of the base oil does not indicate whether and at what temperature the grease solidifies.

From the findings on base oil and lubricating grease rheology at low temperatures and on solidification behavior, a rheological measurement method was derived to determine the change in

---

rheological behavior of both base oils lubricating greases. The measurement method essentially is a temperature sweep with a constant cooling and heating rate of  $1 \text{ K min}^{-1}$  between  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ . The rheological measurement is carried out in oscillatory shear at such a low shear stress amplitude ( $50 \text{ Pa}$ ) that a network of crystallizing oil constituents is stressed as little as possible, and the shear stress amplitude for lubricating greases is in the LVE range over the entire temperature range. The logarithm of the amount of complex viscosity as a function of temperature during the cooling and heating phases is used to evaluate the measurement results.

If the complex viscosities of the cooling and heating phases are congruent and no break in the form of a significant change in slope is discernible, a pure lubricating oil or base oil in the lubricating grease does not crystallize down to  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ . For lubricating oils, the temperature at which the complex viscosity reaches a value of  $1000 \text{ Pa s}$  corresponds to the pour point. If the pour point is of interest and the complex viscosity does not reach  $1000 \text{ Pa s}$  by  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ , further cooling is required. The advantage of the rheological measurement of the pour point is that it can be determined much more accurately than according to the ASTM D97 and DIN ISO 3016 standards. If significant slope changes in the form of breaks occur in the curves of the complex viscosity as a function of temperature, the break while cooling corresponds to the crystallization temperature and the break while heating to the melting temperature. In the case of cold crystallization, both breaks can also occur during heating.

In addition to the pour point determination for lubricating oils, the proposed measurement method has the advantage that the results for lubricating oils and greases indicate a temperature below which components crystallize or solidify glass-like. Due to the determination of the cause of solidification (complete crystallization or glass-like solidification) the temperature indicates above which the use of lubricating oil or grease is not critical. In this context, DSC measurements can be dispensed with since the rheological method reacts more sensitively to crystallization or glass-like solidification.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung</b> .....	<b>i</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>v</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>ix</b>
<b>Notation</b> .....	<b>xi</b>
<b>Danksagung</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Vorwort</b> .....	<b>xiv</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b> .....	<b>3</b>
2.1 Prüfung von Schmierölen bei tiefen Temperaturen .....	3
2.1.1 Pourpoint .....	3
2.1.2 Cloudpoint .....	4
2.1.3 Rheologische Prüfmethode für Schmieröle .....	5
2.2 Verhalten von Grundölen bei tiefen Temperaturen und der Pourpoint .....	5
2.2.1 Mineralöle .....	5
2.2.2 Syntheseöle .....	6
2.3 Schmierfette .....	8
2.3.1 Prüfung der Konsistenz von Schmierfetten bei tiefen Temperaturen .....	8
2.3.2 Rheologie von Schmierfetten .....	9
2.4 Phasenübergänge .....	11
2.4.1 Kristallisation und Glasübergang .....	11
2.4.2 Scherinduzierte Kristallisation .....	13
<b>3 Problemstellung, Zielsetzung und Lösungsansatz</b> .....	<b>15</b>
<b>4 Material und Methoden</b> .....	<b>18</b>
4.1 Schmieröle .....	18
4.2 Schmierfette .....	19
4.3 Rheologische Messungen .....	22
4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) .....	22
4.5 Konsistenz von Schmierfetten .....	22
<b>5 Tieftemperaturrheologie von Schmierölen</b> .....	<b>23</b>
5.1 Mineralöl .....	23
5.1.1 Viskositätskurven und Fließgrenze des Mineralöls .....	27
5.1.2 Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von Abkühl- und Scherrate .....	29
5.2 Nicht-kristallisierende Syntheseöle .....	30
5.3 Kristallisierendes Syntheseöl .....	32
5.4 Zusammenfassung Grundölrheologie und Pourpoint .....	38
<b>6 Tieftemperaturrheologie von Schmierfetten</b> .....	<b>40</b>

6.1 Verdickerstruktur und Fließverhalten von Schmierfetten.....	40
6.2 Schmierfettkonsistenz bei tiefen Temperaturen.....	42
6.3 Kristallisations- und Schmelztemperatur von Mineralölfetten .....	44
6.4 Tieftemperaturrheologie von Syntheseölfetten.....	46
6.5 Glasübergangstemperatur und temperaturabhängige komplexe Viskosität von Syntheseölfetten.....	49
6.6 Kristallisation und Schmelzen von Esterfetten .....	51
6.7 Zusammenfassung Tieftemperaturrheologie von Schmierfetten .....	56
<b>7 Rheologische Methode .....</b>	<b>58</b>
<b>8 Zusammenfassung.....</b>	<b>63</b>
<b>9 Literaturverzeichnis.....</b>	<b>67</b>
<b>10 Anhang .....</b>	<b>74</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>84</b>
<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>91</b>

# Notation

## Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl: Atomic Force Microscopy)
ASTM	American Society for Testing and Materials
CC200L	Kühlregelung für flüssigen Stickstoff (engl: Cooling Controller)
CP	Kegel-Platte Messsystem (engl: cone plate)
CTD	Konvektionsheizungssystem (engl: convection temperature device)
CX	Anzahl Kohlenstoffatome mit $X = 8$ oder $10$
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl: differential scanning calorimetry)
EO	Esteröl
EVU10	Verdampfeinheit (engl: evaporation unit)
FVA	Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V.
H-PTD	Peltier Temperature Device Haube
ISO	International Organization for Standardization
KR-008	Alkyliertes Naphthalin
LVE	linear-viskoelastisch
MCR	Modular Compact Rheometer
MO	Mineralöl
MPT	Multiple-Particle-Tracking
NLGI	National Lubricating Grease Institute
PET	Polyethylenterephthalat
PP	Platte-Platte Messsystem
PP	Pourpoint
PPG	Polypropylenglykol
P-PTD	Peltier Temperature Device untere Platte
PAO	Polyalphaolefin
R	Alkylrest
REM	Rasterelektronenmikroskopie
VI	Viskositätsindex
WLF	Williams-Landel-Ferry

## Lateinische Symbole

$a_T$	Temperaturverschiebungsfaktor
$c_1, c_2$	Parameter der Williams-Landel-Ferry-Beziehung
$c_P$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$F_N$	Normalkraft
$G$	freie Enthalpie
$\Delta G^*$	freie Enthalpiebarriere
$G'$	Speichermodul
$G''$	Verlustmodul
$G_0$	Plateaumodul

$G_m$	freie Enthalpie der Schmelze
$H$	Plattenabstand
$\Delta h$	spezifische Kristallisationsenthalpie
$J_{\text{Keimbildung}}$	Geschwindigkeit der Keimbildung
$J_{\text{Wachstum}}$	Kristallwachstumsgeschwindigkeit
$P_U$	Ruhepenetration (engl: unwalked)
$P_W$	Walkpenetration
$\dot{q}$	spezifischer Wärmestrom
$\langle \Delta r^2 \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat
$S_m$	Schmelzentropie
$T$	Temperatur
$T_{1000\text{Pa s}}$	Temperatur bei der 1000 Pa s erreicht sind
$t_c$	Induktionszeit für die Kristallisation
$T_{\text{sat}}$	Sättigungstemperatur
$\Delta T_U$	Unterkühlung
$w$	Massenanteil

### Griechische Symbole

$\alpha$	Kristalldickenverhältnis
$\beta$	Kühl- und Heizrate
$\gamma$	Deformationsamplitude
$\dot{\gamma}$	Scherrate
$\tan(\delta)$	Verlustfaktor
$ \eta^* $	Betrag der komplexen Viskosität
$\eta$	Viskosität
$\eta_{\text{PP}}$	Viskosität am Pourpoint
$\nu$	kinematische Viskosität
$\tau$	Schubspannung
$\tau$	Zeitverzögerung
$\tau_y$	Nachgebegrenze
$\tau_f$	Fließgrenze
$\phi$	Volumenanteil
$\omega$	Kreisfrequenz

### Indizes

c	Kristallisation
m	Schmelzen
iso	isotherm
rheo	Rheologie
0	Gleichgewicht
g	Glasübergang

# Danksagung

Auf diesem Weg möchte ich mich besonders bei meinen beiden Betreuern Prof. Dr. Karl-Heinz Jacob und Prof. Dr. Norbert Willenbacher für die Chance über die Technische Hochschule Nürnberg am Karlsruher Institut für Technologie zu promovieren. Ich danke euch für eure Unterstützung und die guten Diskussionen über den gesamten Zeitraum meiner Promotion.

Dr. Bernhard Hochstein gilt mein Dank für die umfassende Hilfestellung bei rheologischen Fragestellungen und der praktischen Umsetzung der Forschungsfragen.

Danke auch an Annika Hodapp für die gute Zusammenarbeit während unserer Zeit als Doktoranden und bei unseren fast unzähligen Vorträgen und Berichten, die wir gehalten und geschrieben haben. Ohne dich wäre mein Kontakt zur Arbeitsgruppe am MVM nicht so gut gewesen. Danke an die gesamte Arbeitsgruppe am MVM, dass ihr mich als externen Doktoranden so gut aufgenommen habt und für die hilfreichen Diskussionen und den Input während der Seminare und meiner Besuche in Karlsruhe.

Ein besonderer Dank gilt auch meinen Kollegen Roland Gross und Fabian Kratzer im Labor für physikalische Chemie an der TH Nürnberg für eure tatkräftige Unterstützung während meiner Zeit an der Hochschule.

Ich danke auch den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses des Forschungsprojektes FVA 829I für die sehr zielführenden Diskussionen während der Tagungen.

Ein Dank geht an alle Studierenden, die mich als studentische Hilfskräfte, Bachelorand\*innen und Masterand\*innen unterstützt haben. Mein Dank geht an Jamil Butt, Benedikt Mumelhofer, Natalie Schäff, Dominik Wendl, Sylvia Büttner, Jasmin Reindl, Danielle Bimer, Daniel Weiß, Johanna Scheller, Maximilian Enhuber und Nathalie Steinlehner. Ohne euch wäre ich nicht so schnell und gut vorangekommen.

# Vorwort

Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens 829I der Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V. mit dem Arbeitstitel „Rheologische Charakterisierung von Ölen und Fetten zur Vorhersage des anwendungstechnischen Verhaltens bei tiefen Temperaturen“ im Zeitraum von August 2018 bis Dezember 2021 erarbeitet. Das Vorhaben wurde zu gleichen Teilen auf das Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) und die Technische Hochschule Nürnberg (THN), Institut für Chemie, Material und Produktentwicklung (OHM-CMP) aufgeteilt und in Kooperation von Frau Hodapp am KIT und mir an der THN bearbeitet.

Die Arbeit gibt eine kurze Einführung hinsichtlich der Problemstellung und Zielsetzung, gefolgt von einer Übersicht über den Stand der Technik für die Prüfung von Schmiermitteln bei tiefen Temperaturen. Diese Dissertation basiert zum Großteil auf den folgenden zwei Artikeln, die in einer Peer-Review-Zeitschrift veröffentlicht und von mir verfasst wurden.

- Conrad, A.; Hodapp, A.; Hochstein, B.; Willenbacher, N.; Jacob, K.-H.; Low-Temperature Rheology and Thermoanalytical Investigation of Lubricating Oils: Comparison of Phase Transition, Viscosity, and Pour Point. *Lubricants* **2021**, *9*, 99.
- Conrad, A.; Hodapp, A.; Hochstein, B.; Willenbacher, N.; Jacob, K.-H.; Low-Temperature Rheology and Thermoanalytical Investigation of Lubricating Greases: Influence of Thickener Type and Concentration on Melting, Crystallization and Glass Transition. *Lubricants* **2022**, *10*, 1.

Inhalte der von Fr. Annika Hodapp verfassten Artikel finden sich in den Kapiteln 6.2 und 6.1.

- Hodapp, A.; Conrad, A.; Hochstein, B.; Jacob, K.-H.; Willenbacher, N.; Nutzung rheologischer Kennwerte zur Beurteilung der Schmierfetteignung bei tiefen Temperaturen. *CIT* **2022**, *94*, *3*, 402-409.
- Hodapp, A.; Conrad, A.; Hochstein, B.; Jacob, K.-H.; Willenbacher, N.; Effect of Base Oil and Thickener on Texture and Flow of Lubricating Greases – Insights from Bulk Rheometry, Optical Microrheology and Electron Microscopy, *Lubricants* **2022**, *10*, 55.

Die Dissertation schließt mit der Vorstellung einer rheologischen Methode für Schmieröle und -fette und einer allgemeinen Zusammenfassung und einem Literaturverzeichnis ab.

Nürnberg, im April 2022

Andreas Conrad

# 1 Einleitung

Der Pourpoint gibt nach ASTM D97 und DIN ISO 3016 die Temperatur an, bei der Mineralölerzeugnisse während einer Abkühlung gerade noch fließen. [1–3] Anwender von Schmierölen nutzen den Pourpoint üblicherweise, um einen Hinweis auf die niedrigste Einsatztemperatur von Schmierölen zu erhalten. Der Pourpoint wird bei einem Öl bestimmt, indem es in einem Probengefäß in 3 K-Schritten abgekühlt wird und der Meniskus des Öls beim Kippen des Probengefäßes auf eine Fließbewegung hin überprüft wird. Nach den Normen ASTM D97 und DIN ISO 3016 [1,2] ist der Pourpoint erreicht, wenn das bloße Auge keine Bewegung des Öls mehr wahrnimmt. Obwohl der Pourpoint für Erdölprodukte, die beim Unterschreiten des Pourpoints paraffinische Kristalle bilden, entwickelt wurde [1], findet der Pourpoint auch bei modernen synthetischen Grundölen seine Anwendung. Im Gegensatz zu Mineralölen, die destillativ aus Erdöl gewonnen werden und deshalb aus verschiedensten n- und iso-Paraffinen, Cycloparaffinen und Aromaten [4,5] bestehen, sind Syntheseöle in der Regel Produkte chemischer Synthesen aus Monomeren mit einer relativ engen Molmassenverteilung. [6] Die Struktur der Monomere entscheidet darüber, ob synthetisch hergestellte Öle entweder gar nicht oder vollständig kristallisieren. [7] Die Verwendung des Pourpoints für eine so große Breite unterschiedlicher Grundöle lässt als Kriterium für die Entscheidung über die Tieftemperatureignung außer Acht, dass der Pourpoint keine Auskunft darüber gibt, ob Grundöle kristallisieren, amorph erstarren oder nur eine so hohe Viskosität aufweisen, dass während der drei Sekunden der Pourpoint-Bestimmung kein Fließen feststellbar ist. Da der Pourpoint aber einfach und schnell zu bestimmen ist, wird er trotz der mangelnden Informationstiefe bis heute verwendet. [2,7]

Mineralöle und synthetisch hergestellte Schmieröle sind auch die Basis für Schmierfette. [8] Durch den Verdicker, meist Metallseifen, erlangen Schmierfette ihre Konsistenz. Sie sind dann nicht mehr newtonsch wie die Grundöle, sondern scherverdünnend mit einer Fließgrenze. [9,10] Durch die Fließgrenze sind Schmierfette bereits bei Raumtemperatur standfest und gehen beim Abkühlen nicht, wie die Grundöle, von einem fließfähigen in einen nicht-fließfähigen Zustand über. [11] Daher wird zusätzlich zu praxisnahen Prüfverfahren, wie der ASTM D4693 [12] und der ASTM D1478 [13], der Pourpoint des jeweiligen Grundöls herangezogen um zu beurteilen, ob Schmierfette bei tiefen Temperaturen einsetzbar sind. Die praxisnahen Prüfverfahren wie der Tieftemperatur-Drehmomenttest für Radlager (ASTM D4693 [12]) oder Kugellager (ASTM D1478 [13]) geben, ebenso wie der Pourpoint, keine Auskunft darüber, welche Prozesse bei tiefen Temperaturen zu einer signifikanten Änderung der rheologischen Eigenschaften führen.

Da es an Prüfverfahren fehlt, die Herstellern und Anwendern von Schmierölen und -fetten eine Beurteilung der Schmiermittel für deren rheologisches Verhalten bei tiefen Temperaturen erlaubt, wurde das Forschungsvorhaben 829I „Rheologische Charakterisierung von Ölen und Fetten zur Vorhersage des anwendungstechnischen Verhaltens bei tiefen Temperaturen“ der Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V. (FVA) initiiert und an das Karlsruher Institut für Technologie und die Technische Hochschule Nürnberg vergeben. Der Anteil der Forschungsergebnisse der Technischen Hochschule Nürnberg wird in dieser Dissertation präsentiert. Das Forschungsprojekt hat zum Ziel, ein nachvollziehbares und robustes rheologisches Prüfverfah-

ren zu etablieren, welches eine Beurteilung des rheologischen Verhaltens von Schmierölen und -fetten bei tiefen Temperaturen ermöglicht.

---

## 2 Grundlagen

Im folgenden Kapitel wird sowohl die bestehende Literatur zur Rheologie an Schmierölen und -fetten bei Raumtemperatur und tiefen Temperaturen als auch wichtige Normen diskutiert, die zur Beurteilung der Eignung von Schmierölen und -fetten bei tiefen Temperaturen existieren.

### 2.1 Prüfung von Schmierölen bei tiefen Temperaturen

Um das Tieftemperaturverhalten von Schmierölen zu untersuchen, existiert eine Vielzahl an Normen. Die bekannteste industrielle Kenngröße ist der Pourpoint von Schmierölen, doch es wird ebenso der Cloudpoint verwendet. Zudem gibt es einige rheologische Methoden. Die hier diskutierten Methoden dienen dazu, durch eine Eigenschaftsänderung der Grundöle bei tiefen Temperaturen eine untere Gebrauchstemperatur zu definieren und nicht um das Verhalten in Schmiersituationen zu beurteilen.

#### 2.1.1 Pourpoint

Der Pourpoint ist nach den Normen ASTM D97 [1] und DIN ISO 3016 [2] definiert als die niedrigste Temperatur, bei welcher Mineralölerzeugnisse, darunter auch Schmieröle, gerade noch fließen. Während sich die ASTM D97 [1] auf Mineralölerzeugnisse beschränkt, schließt die DIN ISO 3016 [2] synthetische Öle mit ein. Als Ursache des Pourpoints wird für Mineralölerzeugnisse die Bildung von Paraffinkristallen angenommen, bei synthetischen Ölen kann auch eine erhöhte Viskosität verantwortlich sein. [7,14,15]

Zur Messung des Pourpoints wird eine Ölprobe in einem Kühlbad abgekühlt und das Fließverhalten der Ölprobe in 3 Kelvin-Schritten visuell begutachtet. Hierzu wird der Glaszylinder innerhalb von 3 Sekunden aus dem Kühlbad genommen, gekippt und wieder zurückgestellt. Fließt das Öl noch, wird es weitere 3 Kelvin abgekühlt. Ist kein Fließen des Öls durch eine Änderung des Meniskus mehr erkennbar, wird die Temperatur notiert. Zu dieser Temperatur werden 3 Kelvin addiert und der resultierende Wert als Pourpoint angegeben. Pourpoints werden als ganzzahlige positive oder negative Vielfache von 3 °C angegeben. Andere Normen, bei denen der Pourpoint automatisch bestimmt wird wie die ASTM D7346 [3], geben eine Kühlrate von 1,5 K min<sup>-1</sup> vor und nicht wie die ASTM D97 [1] oder DIN ISO 3016 [2] ein schrittweises Abkühlen. Tabelle 2.1 listet dazu ist eine Auswahl von Normen für die Bestimmung des Pourpoints auf.

Tabelle 2.1: Auflistung einer Auswahl von Normen zur Bestimmung des Pourpoints.

Dokumentnummer	Normtitel
DIN EN ISO 3016 [2]	Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte mit natürlichem oder synthetischem Ursprung – Bestimmung des Pourpoints.
ASTM D97 [1]	Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products.
ASTM D5985 [16]	Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Rotational Method).
ASTM D7346 [3]	No Flow Point and Pour Point of Petroleum Products and Liquid Fuels.
ASTM D5949 [17]	Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Pressure Pulsing Method).

## 2.1.2 Cloudpoint

Gemäß den Normen ASTM D2500 [18] und DIN EN ISO 3015 [19] ist der Cloudpoint die Temperatur, bei der in einer Flüssigkeit erstmals eine Trübung durch Kristallbildung auftritt, wenn die Flüssigkeit unter den festgelegten Prüfbedingungen abgekühlt wird. Die ASTM D2500 [18] ist beschränkt auf Mineralölprodukte und Biodiesel, wohingegen die DIN EN ISO 3015 [19] auch für synthetische Öle gültig ist.

Bei der Messung des Cloudpoints wird eine Ölprobe in einem zylindrischen Gefäß schrittweise abgekühlt. Die Überprüfung des Öls erfolgt in 1 Kelvin-Schritten. Dabei wird die Temperatur als Cloudpoint notiert, bei der erstmalig eine Trübung im Prüfgefäß auftritt. Neben der ASTM D2500 [18] und DIN EN ISO 3015 [19] existieren noch weitere Normen, die sich hinsichtlich Automatisierungsgrad, Detektionsmethode oder Probenmenge unterscheiden. Tabelle 2.2 listet eine Auswahl an Normen zur Bestimmung des Cloudpoints auf.

Tabelle 2.2: Auflistung einer Auswahl von Normen zur Bestimmung des Cloudpoints

Dokumentnummer	Normtitel
DIN EN ISO 3015 [19]	Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte mit natürlichem oder synthetischem Ursprung – Bestimmung des Cloudpoints
DIN EN ISO 22995 [20]	Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Cloudpoints – Verfahren mit automatischer schrittweiser Abkühlung
ASTM D2500 [18]	Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels
ASTM D5773 [21]	Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Constant Cooling Rate Method)
ASTM D5771 [22]	Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Optical Detection Stepped Cooling Method)
ASTM D7683 [23]	Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Small Test Jar Method)
ASTM D7689 [24]	Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Mini Method)

---

### 2.1.3 Rheologische Prüfmethode für Schmieröle

Neben dem einfachen Kippen [2] oder der optischen Beurteilung der Eintrübung [19] von Ölproben beim Abkühlen existieren auch rheologische Methoden zur Beurteilung des Fließverhaltens von Schmierölen bei tiefen Temperaturen. Beim Mini-Rotationsviskosimeter-Test nach der Norm ASTM D 4684 [25] wird die Schmierölprobe zu einer finalen Testtemperatur abgekühlt und eine Fließgrenze, wenn vorhanden, und die Viskosität bei einer niedrigen Scherrate bestimmt. Eine Fließgrenze ist dabei ein Maß für den Widerstand gegen das Fließen und die Viskosität bei niedriger Scherrate ein Maß für die Förderbarkeit des Schmieröls. Sowohl eine hohe Fließgrenze als auch eine hohe Viskosität können zum Ausfall von Maschinen führen, wenn die Schmiermittelversorgung unzureichend wird. [26] Bei dem Versuch nach ASTM D5133 [27] wird das Öl langsam mit einer Kühlrate von  $-1 \text{ K h}^{-1}$  von  $-5$  auf  $-45 \text{ °C}$  abgekühlt und die Temperatur, bei der die Viskosität sprunghaft ansteigt, mit der Kristallisationstemperatur gleichgesetzt. [26]

## 2.2 Verhalten von Grundölen bei tiefen Temperaturen und der Pourpoint

Die in Kapitel 2.1 vorgestellten Normen zur Abschätzung des Tieftemperaturverhaltens von Ölen sind für Mineralöle entwickelt worden und beziehen sich daher auf das Ausfallen von Paraffinkristallen und die dadurch bedingten Eigenschaftsänderungen. Im folgenden Kapitel wird deshalb das Erstarrungsverhalten und die Rheologie bei tiefen Temperaturen von verschiedenen Grundöltypen im Zusammenhang mit dem Pourpoint diskutiert. Es wird aufgezeigt, dass sowohl das Erstarren von Grundölen als auch eine einfache Erhöhung der Viskosität zur Detektion des Pourpoints führen kann.

### 2.2.1 Mineralöle

Schmieröle auf Basis von Mineralölen sind im Wesentlichen Mischungen aus n- und iso-Paraffinen, Cycloparaffinen und Aromaten. [28] Bei ausreichend hohen Temperaturen sind Mineralöle newtonsche Flüssigkeiten. [14]

Bei Erniedrigen der Temperatur unterschreiten Mineralöle die Sättigungstemperatur ( $T_{\text{sat}}$ ) beziehungsweise Kristallisationstemperatur  $T_c$  n-paraffinischer Komponenten und bilden durch Keimbildung und Kristallwachstum eine Suspension aus Paraffinkristallen. [14,15,28,29] Die Abscheidung von Paraffinkristallen, in der Literatur auch Wachskristalle genannt, von Mineralölerzeugnissen ist Bestandteil vieler Studien. Der Großteil dieser Studien setzt sich mit Problemen auseinander, die sich bei der Förderung von Rohöl in Pipelines ergeben. Diese entstehen, weil sich beim Abkühlen unter eine Kristallisationstemperatur  $T_c$  durch die Bildung einer Suspension aus Paraffinkristallen und Öl die Fließeigenschaften signifikant ändern. [14,15] Vergleichbares Verhalten zeigen auch Schmieröle auf Mineralölbasis mit dem Unterschied, dass deren Kristallisationstemperaturen 30 bis 40 K tiefer liegen als die von Rohölen. [28]

Die Suspensionsbildung bringt eine tiefgreifende Veränderung der rheologischen Eigenschaften mit sich. Das Mineralöl ist unterhalb der Kristallisationstemperatur  $T_c$  nicht mehr newtonsch, sondern scherverdünnend mit einer Fließgrenze. Die Fließgrenze ist Ergebnis eines Netzwerks aus Paraffinkristallen. [28–30] Die Länge und Anzahldichte der Kristalle steigt mit abnehmender Temperatur und führt zu einer stärkeren Ausprägung des Netzwerks. [28] Die Paraffinkristallbildung erfolgt ungehemmt und schnell, was dazu führt, dass die rheologischen Eigenschaften von Mineralölen unterhalb der Kristallisationstemperatur ausschließlich von der Temperatur, aber kaum von der Verweilzeit bei einer Temperatur abhängen. [29] Im Speziellen für Mineralöle stellte Webber [28] fest, dass die Bildung von Paraffinkristallen bei niedrigen Temperaturen einen erheblichen Anstieg der Viskosität verursacht und zu einem stark nicht-newtonschem Fließverhalten führt. Unterhalb der Kristallisationstemperatur  $T_c$  gehen Mineralöle von einer homogenen newtonschem Flüssigkeit in eine Kristallsuspension über, die ein überwiegend elastisches Verhalten ( $G' \gg G''$ ) und eine Fließgrenze  $\tau_f$  aufweist. [29] Die damit verbundenen wesentlichen Änderungen ihrer rheologischen Eigenschaften führen zum Auftreten des Pourpoints. Die Kristallisationstemperatur eines Mineralöls hängt vom Anteil der n-Paraffine ab. Je höher ihr Anteil, desto höher sind Kristallisationstemperatur und Pourpoint. [14,15,26]

Beim Abkühlen von Mineralölen mit einer konstanten Kühlrate und Scherrate beziehungsweise Schubspannung entsteht durch den Übergang von newtonschem zu scherverdünnendem Fließverhalten ein Knick im  $\log(\eta)$ - $T$ -Diagramm oder auch im Arrhenius-Diagramm  $\log(\eta)$ - $T^{-1}$ . [14,15,26,28,29,31] Ein solcher Knick entspricht beim Abkühlen der Kristallisationstemperatur  $T_c$  und beim Wiederaufheizen der Schmelztemperatur  $T_m$ . [26]

## 2.2.2 Syntheseöle

In die Klasse der synthetischen Grundöle fallen Esteröle, Polyalphaolefine, Alkyl-naphthaline und Polyglykole. Polyalphaolefine (PAO) sind Oligomere mit einer vergleichbar engen Molekulargewichtsverteilung, die vorzugsweise aus 1-Decen hergestellt werden. [6] Shubkin [32] stellte PAOs für die Hochleistungsschmierung vor und bestimmte den Pourpoint mehrerer PAOs mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Viskositäten. Ihr Pourpoint steigt mit zunehmendem Molekulargewicht und zunehmender Viskosität von -70 auf -20 °C. Tsvetkov [33] stellte fest, dass PAOs mit Molekulargewichten von 453 bis 1056 g mol<sup>-1</sup> und kinematischen Viskositäten bei 100 °C von 5 bis 20 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> bis zu -40 °C newtonsche Flüssigkeiten sind. Obwohl ihre Glasübergangstemperaturen zwischen -70 und -81 °C liegen, weisen sie Pourpoints oberhalb von -40 °C auf.

Polyalkylenglykole zeichnen sich vor allem durch ihren hohen Viskositätsindex, was gleichbedeutend ist mit einer geringen Temperaturabhängigkeit der Viskosität und niedrigen Pourpoints aus. Sie sind auch tolerant gegenüber der Anwesenheit von Wasser. Gelangen geringe Mengen an Wasser in Polyalkylenglykole, bleiben sie bei tiefen Temperaturen gelöst und kristallisieren nicht aus. Durch die Kombination dieser Eigenschaften eignen sich Polyalkylenglykole als „All-Wetter“-Schmieröle und Hochleistungsbremsschmieröle. [6]

Ein weiterer Schmieröltyp für die Hochleistungsschmierung sind Alkyl-naphthaline, die sich durch eine hervorragende Oxidationsstabilität auszeichnen. [6] Die von Hourani et al. [34]

sowie Hessel und Abramshe [35] vorgestellten Alkyl-naphthaline zeigen, dass der Pourpoint mit zunehmender Substitution und Verzweigung von -39 auf -21 °C ansteigt.

Abbildung 2-1 stellt die kinematischen Viskositäten der Grundöltypen Polyalphaolefin, Polypropylenglycol und Alkyl-naphthalin mit den jeweiligen Pourpoints gegenüber. Der Vergleich zeigt auf, dass mit steigender kinematischer Viskosität auch der Pourpoint ansteigt. Das lässt vermuten, dass bei diesen Grundöltypen die Viskosität einen signifikanten Einfluss auf die Lage des Pourpoints hat.

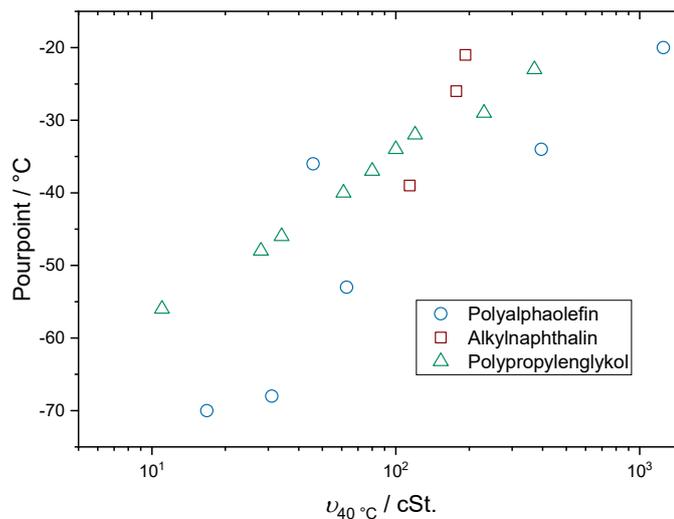


Abbildung 2-1: Gegenüberstellung von Pourpoints und kinematischen Viskositäten bei 40 °C der verschiedenen synthetischen Grundöltypen Polyalphaolefin, Alkyl-naphthalin und Polypropylenglykol mit unterschiedlichen Molekulargewichten und kinematischen Viskositäten. Die Daten sind der Literatur entnommen. [6,32,34]

Ein deutlich komplexerer Zusammenhang zwischen Pourpoint und physikalischen Eigenschaften ist für Esteröle zu erwarten. Bouzidi und Li et al. [36–41] studierten intensiv den Einfluss der Struktur von Esterölen auf das Kristallisationsverhalten. Je nach Molekülstruktur kommt es zu verschiedenen Ausprägungen an Ester-Ester-, Ketten-Ketten und Ketten-Ester-Interaktionen, welche das Verhalten der Erstarrung bestimmen. [38] Eine erhöhte Anzahl an Verzweigungen der Alkylketten von Esterölen führt zu einer Abnahme der Wärmeentwicklung bei der Kristallisation. Grund dafür ist die Abnahme der Kristallinität und Stärke der Wechselwirkungen im Kristallgitter. Vermehrt verzweigte Ester kristallisieren nicht, sondern erstarren wie auch Polyalphaolefine glasartig. [37] Lineare Alkylketten hingegen führen zu einer Kristallisation bei vergleichsweise hohen Temperaturen. [37,42–44] In Bezug auf die Länge der Alkylketten in symmetrisch aufgebauten Estern gilt: Je größer die Anzahl der Kohlenstoffe, desto höher liegt ihre Kristallisationstemperatur beziehungsweise desto früher kristallisieren sie. [36] Die unterschiedlich starke Unterkühlung von Esterölen kann bis hin zu Kaltkristallisation führen. Bei Kaltkristallisation kristallisiert das Esteröl nicht wie erwartet beim Abkühlen, sondern erst beim

Wiederaufheizen. [7,45] Solche Unterkühlungseffekte erschweren eine Korrelation zwischen Pourpoint und Kristallisationstemperatur.

## 2.3 Schmierfette

Diese Dissertation setzt sich überwiegend mit den rheologischen Eigenschaften von Metallseifenfetten auseinander, die auf den bereits diskutierten Grundölytypen basieren. Metallseifenfette bestehen üblicherweise zu 70 – 90 Ma.-% aus Grundöl, 2 – 20 Ma.-% aus Verdicker und wahlweise 0 – 15 Ma.-% aus Additiven. [8] Bei Metallseifenfetten bestimmen sowohl Art und Konzentration des Verdickers als auch der Herstellungsprozess ihre Konsistenz. Zur Herstellung von Metallseifen wird die jeweilige Fettsäure, meist 12-Hydroxystearinsäure, mit dem jeweiligen Metallhydroxid, zum Beispiel LiOH, in situ verseift. Dabei wird die Fettsäure im Grundöl vorgelegt und mit zuvor in Wasser gelöstem Metallhydroxid umgesetzt. Das Entwässern und Schmelzen der Seife erfolgt durch Erhitzen auf 180 – 200 °C. Beim anschließenden Abkühlen kristallisiert die Metallseife und es entsteht eine Verdickungsstruktur, die für die Viskoelastizität der Schmierfette verantwortlich ist. [10,46] Alternativ können Schmierfette auch durch das Aufschmelzen einer bereits umgesetzten Metallseife, wie Li- oder Ca-12-Hydroxystearat, hergestellt werden. Bei Li-12-Hydroxystearat als Verdickungsmittel bildet sich schon bei niedrigen Konzentrationen ( $\approx 4$  Ma.-%) ein Netzwerk aus Plättchen, das bei höheren Konzentrationen in ein Netzwerk aus feinen und dicht angeordneten Fibrillen übergeht. [9] Calciumkomplexseifen bilden dagegen kugelförmige Strukturen. [47] Solche Überstrukturen führen bei Metallseifen schon bei relativ geringen Verdickerkonzentrationen zu einer Viskoelastizität der Schmierfette und ab einer bestimmten Konzentration zur Ausbildung einer Fließgrenze. [48] Als Maß für die Viskoelastizität und Stärke der Fließgrenze wird der Begriff Konsistenz verwendet, der neben rheologischen Messungen auch über verschiedene Normen zugänglich ist.

### 2.3.1 Prüfung der Konsistenz von Schmierfetten bei tiefen Temperaturen

Die Konsistenzprüfung von Schmierfetten erfolgt über die Messung der Konuspenetration nach DIN ISO 2137 bei 25 °C [49] und nach ISO 13737 [50] auch bei beliebigen Temperaturen bis zu -40 °C. Dabei wird ein genormter Kegel auf eine Schmierfettoberfläche gesetzt, in die Probe einsinken gelassen und die Eindringtiefe nach 5 s gemessen. Die Schmierfettprobe kann ohne Vorbehandlung geprüft werden, woraus sich die Ruhepenetration  $P_u$  (engl. unworked) ergibt. Sie kann aber auch nach dem Walken in einem Fettknetter nach DIN ISO 2137 mit 60 Doppelhüben innerhalb von 60 Sekunden geprüft werden. Daraus ergibt sich die Walkpenetration  $P_w$ . Mithilfe der Walkpenetration erfolgt die Einteilung in NLGI Klassen nach DIN 51818. [51] Insgesamt gibt es neun NLGI Klassen, die von sehr weichen Schmierfetten mit der NLGI Klasse 000 bis hin zu sehr festen Schmierfetten mit der NLGI Klasse 6 reichen. Da die Konsistenz von Schmierfetten auch über ihre Viskosität beschrieben werden kann, korreliert Brunstrum [52] die Walkpenetration mit der Viskosität von Schmierfetten bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$ . Spiegel [53] korreliert die Fließgrenze mit der Walkpenetration und findet ebenso wie Brunstrum einen exponentiellen Zusammenhang.

---

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Konsistenz von Schmierfetten bei tiefen Temperaturen ist der Fließdruck nach dem Kesternich-Verfahren (DIN 518105-2 [54]). Dabei wird die zu prüfende Schmierfettprobe in eine genormte Düse eingebracht und auf die Prüftemperatur, zum Beispiel  $-40\text{ °C}$ , abgekühlt. Anschließend wird ein Gasdruck angelegt und dieser alle 30 s schrittweise erhöht, bis das Fett aus der Düse austritt und das Gas durch die Düse entweicht. Je höher der Druck, desto fester beziehungsweise konsistenter ist das Schmierfett bei der jeweiligen Temperatur.

Diese genormten Prüfverfahren lassen prinzipiell eine Charakterisierung von Schmierfetten bei tiefen Temperaturen zu, jedoch kann durch sie nicht festgestellt werden, ob die Grundöle in Schmierfetten kristallisieren und dadurch versteifen, oder ob die Konsistenz von Schmierfetten durch eine Viskositätssteigerung von Grundölen oder einer Versteifung der Verdickerstruktur zunimmt.

### 2.3.2 Rheologie von Schmierfetten

Die Konsistenz von Schmierfetten lässt sich über rheologische Methoden charakterisieren. Wird schubspannungs- oder scherratensteuert in stetiger Scherung gemessen, ergibt sich die dynamische Viskosität als Funktion der Schubspannung oder der Scherrate. Für eine korrekte Bestimmung der dynamischen Viskosität muss neben einem vollständig gefüllten Spalt und einer laminaren Scherströmung zwischen den Platten sichergestellt sein, dass eine ausreichend hohe Haftung zwischen der Schmierfettprobe und der Messgeometrie besteht. [55] Da es die Aufgabe von Schmierfetten ist, die Reibung zwischen zwei sich bewegenden Oberflächen auf ein Minimum zu reduzieren, ist es naheliegend, dass Wandgleiten bei rheologischen Messungen von Schmierfetten ein Problem darstellt. [48] Die verringerte Reibung entsteht, weil sich zwischen Schmierfett und Metalloberfläche ein Ölfilm bildet, der zu einer Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Bulk und Metalloberfläche führt. [56,57] Das Wandgleiten von Schmierfettproben bewirkt eine Verschiebung der Fließkurve in Richtung geringerer Schubspannungen und verursacht damit geringere Werte für die Fließgrenze. Vor allem bei geringen Schubspannungen ist das Wandgleiten bei Schmierfetten besonders ausgeprägt. Raue Messsysteme verringern das Wandgleiten signifikant, beseitigen es aber nicht vollständig. [56,58] Messungen in oszillatorischer Scherung sind jedoch frei von Wandgleiten, unabhängig von der Geometrie, der Oberflächenrauheit des Messsystems und dem Abstand der Platten. [59]

Das Netzwerk aus fibrillenartigen oder kugelförmigen Verdickerpartikeln in Schmierfetten verursacht die viskoelastischen Eigenschaften der Schmierfette. Aus rheologischer Sicht kann das viskoelastische Verhalten von Schmierfetten gut in oszillatorischer Scherung mit Hilfe von Speicher- und Verlustmodul charakterisiert werden. Der Speichermodul  $G'$  ist ein Maß für die Elastizität und der Verlustmodul  $G''$  ein Maß für die viskosen Eigenschaften eines Schmierfettes. Das Verhältnis von  $G''$  zu  $G'$  ist der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$ . Er gibt Auskunft über das Verhältnis von viskosen zu elastischen Eigenschaften der Probe, unabhängig von den absoluten Werten der Moduli. Das Verhältnis von  $G'$  zu  $G''$  verändert sich bei Schmierfetten unter Erhöhung der Schubspannung, was mit einem Amplitudentest gemessen wird. [10,60,61] Die DIN 51810-2 [61] regelt in diesem Zusammenhang die Amplitudentests für Schmierfette.

Beim Amplitudentest wird die Schubspannung oder die Deformation bei konstanter Frequenz schrittweise erhöht. Der Schubspannungsbereich, in dem die Struktur des Schmierfettes unverändert bleibt, weil die Wechselwirkungskräfte durch die aufgebrauchte Schubspannung noch nicht überwunden werden, ist der linear viskoelastische Bereich (LVE-Bereich). In diesem Bereich sind  $G'$  und  $G''$  unabhängig von der Schubspannung. Beim Verlassen des LVE-Bereichs bricht die Verdickerstruktur auf und  $G'$  sowie  $G''$  sind abhängig von der Schubspannung beziehungsweise Deformation. Mit zunehmender Schubspannung nimmt  $G'$  stärker ab als  $G''$ , so dass sich die beiden Größen schneiden. Die dazugehörige Schubspannung wird nach DIN 51810-2 als Fließgrenze bezeichnet ( $G' = G''$ ,  $\tan(\delta) = 1$ ). Wird die Schubspannung weiter erhöht, bricht die Verdickerstruktur auf und die vereinzelt und kürzeren Verdickerstränge orientieren sich zunehmend im Scherfeld. [61–63] Abbildung 2-2 gibt schematisch das Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  als Funktion der Schubspannung  $\tau$  für ein Schmierfett mit Fließgrenze wieder.

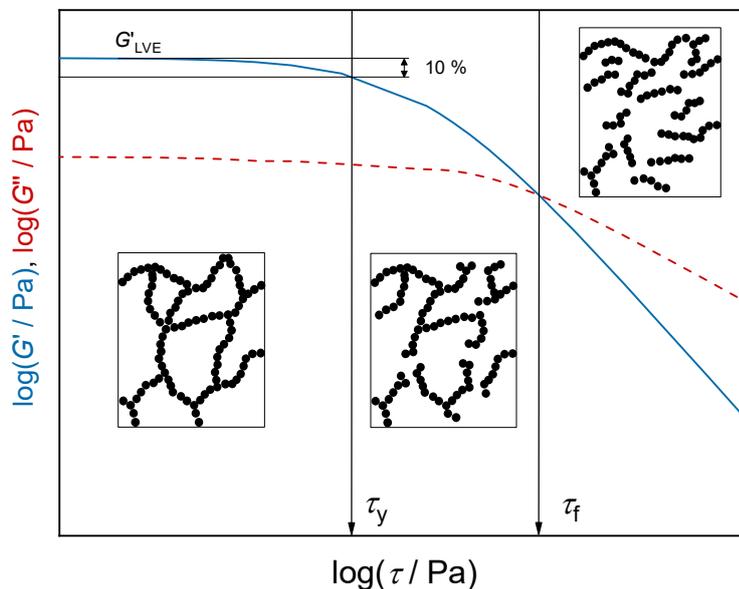


Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines schubspannungsgesteuerten Amplitudentests. Die elastischen Anteile werden über das Speichermodul  $G'$  (blaue Linie) und die viskosen Anteile über das Verlustmodul  $G''$  (rote Linie) abgebildet. Die Nachgebe-  $\tau_y$  ( $(G'_{LVE} - G') / G'_{LVE} = 0,1$ ) und Fließgrenze  $\tau_f$  ( $G' = G''$ ) sind jeweils durch Pfeile gekennzeichnet. (a) Ruhestruktur im LVE-Bereich, (b) leicht aufgebrochene Struktur zwischen  $\tau_y$  und  $\tau_f$  und (c) aufgebrochene und im Deformationsfeld orientierte Schmierfettstruktur.

Die Frequenzabhängigkeit von  $G'$  und  $G''$  wird bei kommerziellen Rotations- und Oszillationsrheometern im Bereich von circa  $0,01 - 600 \text{ rad s}^{-1}$  untersucht. Solche Frequenztests erfolgen mit einer konstanten Deformation beziehungsweise Schubspannung innerhalb des LVE-Bereichs, die zuvor mit einem Amplitudentest ermittelt werden muss. [55] Bei Raumtemperatur durchschreitet das Verlustmodul  $G''$  von Schmierfetten ein Minimum und das Speichermodul  $G'$  ist weitestgehend unabhängig von der Frequenz. In diesem Bereich wird das Speichermodul  $G'$  als Plateaumodul  $G_0$  bezeichnet. Mit steigender ( $25 \text{ °C} \rightarrow 175 \text{ °C}$ ) Temperatur nimmt das

---

Speichermodul signifikant ab und ist zunehmend abhängig von der Frequenz; das Verlustmodul durchläuft auch kein Minimum mehr. Mit abnehmender Temperatur ( $25\text{ °C} \rightarrow 0\text{ °C}$ ) nimmt sowohl das Speichermodul als auch das Verlustmodul zu. Mit zunehmender Frequenz bei  $0\text{ °C}$  steigen beide Größen, wobei das Verlustmodul deutlich stärker zunimmt. [64]

Mit steigender Verdickerkonzentration wird das Netzwerk fester, was sich sowohl in einer Zunahme des Speichermoduls im LVE-Bereich beziehungsweise des Plateaumoduls  $G_0$  als auch in einer Zunahme der Fließgrenze äußert. [48] Die komplexe Schmierfettviskosität und das Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  nehmen mit zunehmender Grundölviskosität ab. Das gleichzeitig der Verlustfaktor steigt, spricht dafür, dass die viskosen Eigenschaften mit der Grundölviskosität zunehmen. [9]

Beim Aufheizen von Schmierfetten von Raumtemperatur bilden sich zunehmend größere Hohlräume im Fasergeflecht der Schmierfettstruktur aus. Durch die abnehmende Dichte des FaserNetzwerks und niedrigere Viskosität des Grundöls bei hohen Temperaturen nehmen sowohl das Speichermodul  $G'$  als auch das Verlustmodul  $G''$  ab. [64,65] Beim Abkühlen von Schmierfetten steigen  $G'$  und  $G''$  signifikant an und gleichen sich zunehmend an, bis sie bei sehr tiefen Temperaturen einen konstanten Wert annehmen. [66] Damit verbunden nimmt auch die Fließgrenze mit abnehmender Temperatur solange zu, bis sie unterhalb einer charakteristischen Temperatur deutlich stärker ansteigt. Diese Temperatur wird von Cyriac [11] mit dem Pourpoint korreliert, welcher bei Mineralölen nach derzeitigem Kenntnisstand mit der Kristallisation von Paraffinen zusammenhängt. [14]

## 2.4 Phasenübergänge

Um das rheologische Verhalten von Grundölen und Schmierfetten bei tiefen Temperaturen nachvollziehen zu können, ist es wichtig zu verstehen, welche Phasenübergänge in den Grundölen und Schmierfetten auftreten können. Aus diesem Grund geht dieses Kapitel kurz auf die Grundlagen von Glasübergang, Kristallisation und Schmelzen ein.

### 2.4.1 Kristallisation und Glasübergang

Zum Kristallisieren einer reinen Flüssigkeit muss sie unter ihre Schmelztemperatur  $T_m$  abgekühlt werden, um eine Übersättigung herbeizuführen. Erst durch diese Unterkühlung ( $\Delta T_U = T_m - T_c$ ) kann sie auf Basis einer homogenen Keimbildung kristallisieren. Der damit verbundene Kristallisationsprozess umfasst die Bildung von Kristallkeimen und deren Wachstum. Nach der klassischen Keimbildungstheorie sorgen Schwankungen in Dichte und Ordnung in einer übersättigten Lösung für die Bildung von Kristallisationskeimen. [67] Aus thermodynamischer Sicht ist die homogene Keimbildung umso wahrscheinlicher, je stärker die Unterkühlung beziehungsweise je geringer der notwendige Keimradius ist. Erst wenn sich Keime gebildet haben, schließt sich das Kristallwachstum als spontan ablaufender Prozessschritt an. [68] Aus kinetischer Sicht hängt die Geschwindigkeit der Keimbildung von der Viskosität ab. Damit ist nachvollziehbar, dass mit abnehmender Temperatur die Keimbildungsrate kleiner wird. Bei Annäherung an die Glasübergangstemperatur  $T_g$  wird die Keimbildungsrate unendlich klein, so

dass unterhalb dieser Temperatur keine Keimbildung mehr zu beobachten ist. Die Keimbildung ist also bei niedrigeren Temperaturen thermodynamisch und bei höheren Temperaturen kinetisch begünstigt. Da die Temperaturen für eine maximale Keimbildungsrate und eine maximale Kristallwachstumsrate nicht identisch sind, haben die Struktur der Flüssigkeit und die Abkühlrate einen erheblichen Einfluss auf die Unterkühlung. Liegt die Temperatur für die maximale Kristallwachstumsrate unter der Glasatemperatur  $T_g$ , erfolgt keine Kristallisation und es kommt nur zu einer glasartigen Erstarrung. [45,69]

Den Einfluss unterschiedlicher Keimbildungs- und Wachstumswahrscheinlichkeiten auf die Unterkühlung beziehungsweise Verglasung von reinen Flüssigkeiten, die abgekühlt werden, zeigt schematisch Abbildung 2-3. Ist sowohl Keimbildung als auch Kristallwachstum nahe der Schmelztemperatur möglich, kristallisiert die Flüssigkeit mit geringer Unterkühlung. Liegt der Temperaturbereich, in dem Kristallwachstum möglich ist, tiefer als der für die Keimbildung, so erfolgt die Kristallisation erst nach einer starken Unterkühlung. Für den Fall, dass eine Keimbildung erst in einem Temperaturbereich unterhalb des Kristallwachstums möglich ist, kristallisiert die Flüssigkeit nicht beim Abkühlen, sondern erst beim Wiederaufheizen. Dieser Fall wird als Kaltkristallisation bezeichnet. [45] Ist ein Kristallwachstum oberhalb der Glasübergangstemperatur nicht möglich, so erstarrt das Material glasartig. [69]

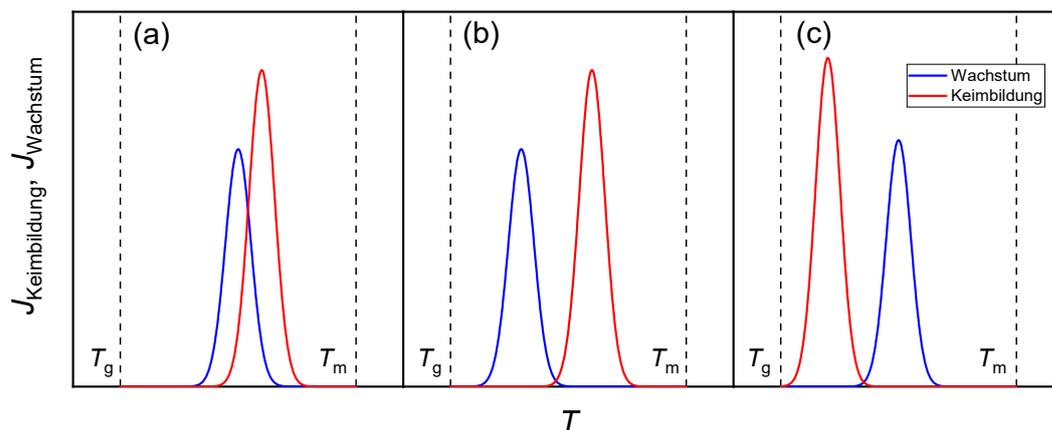


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Geschwindigkeit von Keimbildung  $J_{\text{Keimbildung}}$  und Kristallwachstum  $J_{\text{Wachstum}}$  als Funktion der Temperatur. Im Fall (a) erfolgt die Kristallisation mit sehr niedriger Unterkühlung, bei (b) mit starker Unterkühlung und (c) erst beim Wiederaufheizen (Kaltkristallisation). Die Idee dieser schematischen Darstellung ist aus [45] und wurde vom Autor ergänzt.

Die diskutierte homogene Keimbildung tritt nur bei Abwesenheit von Kristallisationskeimen auf. Partikel in einer Flüssigkeit können zur heterogenen Keimbildung führen, wenn ihr Radius größer als der kritische Keimbildungsradius ist. Das führt zu einer niedrigeren Energiebarriere für die Keimbildung und geht mit einer geringeren Unterkühlung einher. [70] Die notwendige Voraussetzung für die Keimbildung durch Partikel ist, dass die Partikel Schmelztemperaturen

haben, die weit über dem Schmelzpunkt der Flüssigkeit liegen, was bei gängigen Verdickern wie Li- und Ca-12-Hydroxystearat der Fall ist. [68]

Der Kristallisationsvorgang ist in einem DSC-Thermogramm durch ein exothermes Signal und das Schmelzen durch ein endothermes Signal zu identifizieren. Aus den On- und Offset-Temperaturen lassen sich die Kristallisations-  $T_c$  und Schmelztemperaturen  $T_m$  ermitteln, Abbildung 2-4. [71] Da sich Volumen und Enthalpie von amorphen oder teilkristallinen Materialien bei Überschreiten der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ändern, ändert sich auch deren Wärmekapazität  $c_p$ . Bei der Messung des Wärmestroms  $\dot{q}$  macht sich die  $c_p$ -Änderung durch eine endotherme Stufe beim Aufheizen in einem DSC-Thermogramm bemerkbar. [72] Die Messung der Glasübergangstemperatur  $T_g$  ist Standard bei der Charakterisierung von Polymeren und Kunststoffen. Sie ist die Temperatur, bei deren Überschreitung die thermische Beweglichkeit einzelner Segmente (Segmentbewegung) in amorphen Phasen möglich wird. [71]

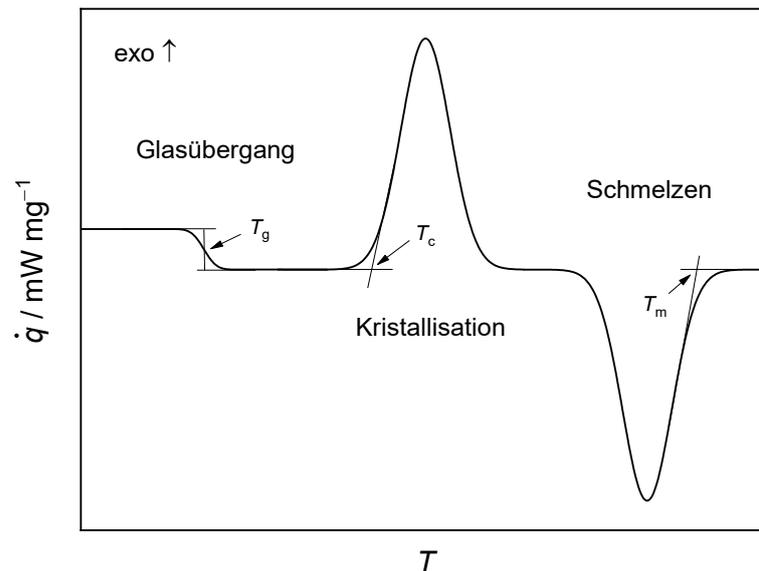


Abbildung 2-4: Schematische Darstellung eines DSC-Thermogramms, in dem der Glasübergang, die Kristallisation und das Schmelzen illustriert sind. Die charakteristischen Temperaturen Glasübergangstemperatur  $T_g$ , Kristallisationstemperatur  $T_c$  und Schmelztemperatur  $T_m$  sind durch Pfeile gekennzeichnet. [71]

## 2.4.2 Scherinduzierte Kristallisation

Sowohl bei der klassischen als auch bei der nicht-klassischen Keimbildungstheorie führen Schwankungen in Dichte und Ordnung in einer unterkühlten Flüssigkeit zur Bildung von Clustern beziehungsweise flüssigartigen Clustern. Die Anordnung zu einem Cluster erfolgt hierbei durch das statistische Zusammenstoßen einzelner Moleküle. [67] Eine von außen auf das System gebrachte Scherung führt zu einer Orientierung der einzelnen Moleküle, wodurch sich die

freie Aktivierungsenthalpie der Keimbildung und damit auch die notwendige Unterkühlung  $\Delta T_U$  und die Induktionszeit  $t_c$  bei isothermen Kristallisationsvorgängen verringert. [73]

Bei Polymeren wird der molekulare Ursprung der scherinduzierten isothermen Kristallisation und die experimentell gefundene Scherratenabhängigkeit der Induktionszeit  $t_c$  für die Kristallisation durch die partielle Orientierung und Dehnung der Polymerketten in der gespannten Schmelze erklärt. Die Orientierung der Polymerketten führt bei gescherten Schmelzen zu einer geringeren Schmelzentropie  $S_m$  im Vergleich zu Schmelzen in Ruhe. Damit übersteigt die freie Enthalpie der gescherten Schmelze  $G(\dot{\gamma}, T)$  den entsprechenden Wert für die ungescherte Schmelze  $G(\dot{\gamma} = 0, T)$  und verringert somit die Aktivierungsbarriere für die Bildung von Keimen kritischer Größe, siehe Abbildung 2-5. [74]

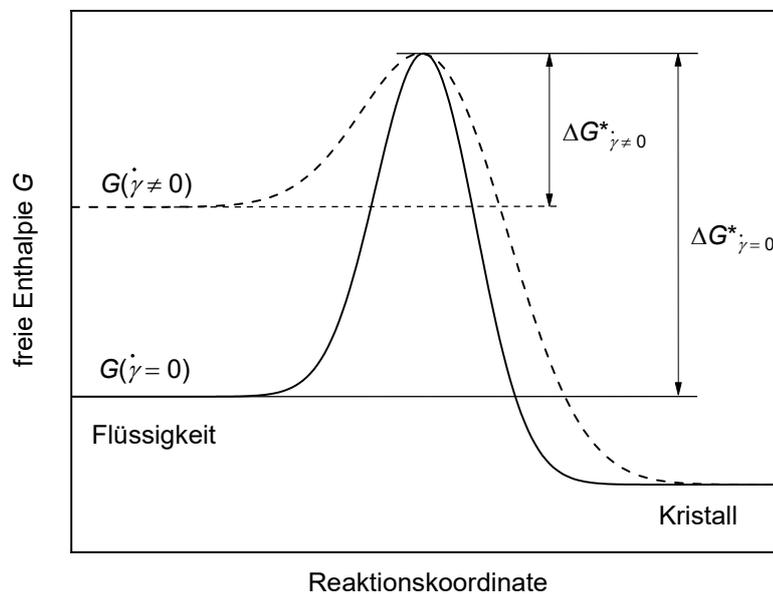


Abbildung 2-5: Freie Enthalpie  $G$  der Flüssigkeit in Ruhe ( $\dot{\gamma} = 0$ , durchgezogene Linie) und der gescherten Flüssigkeit ( $\dot{\gamma} \neq 0$ , gestrichelte Linie) mit der freien Enthalpiebarriere  $\Delta G^*$ , die für die Kristallisation überwunden werden muss. [74]

---

# 3 Problemstellung, Zielsetzung und Lösungsansatz

Ziel diese Dissertation ist die Entwicklung einer Methode, mit welcher die rheologischen Eigenschaften von Schmierölen und Schmierfetten bei tiefen Temperaturen charakterisiert werden können. Anhand der Methode sollen robuste Aussagen getroffen werden können, ob Grundöle im untersuchten Temperaturbereich kristallisieren oder ihre Viskosität in dem Maße erhöhen, dass bei einer Pourpoint-Messung kein fließen mehr detektiert werden kann.

Der Pourpoint ist gegenwärtig der Stand der Technik zur Charakterisierung des Fließens von Schmierölen bei tiefen Temperaturen. Der Pourpoint wird entweder schrittweise oder mit konstanter Abkühlrate bestimmt und ist sozusagen der „no-flow-Point“ für Schmieröle (Tabelle 2.1). Wird der Pourpoint durch das Kristallisieren des Schmieröls verursacht, geschieht dies erst nach einer gewissen Unterkühlung. Kristallisieren Schmieröle nicht, sondern erstarren bei sehr tiefen Temperaturen glasartig kann eine Viskositätssteigerung ein „Nicht-Fließen“ vortäuschen. Um all diese Phänomene bei den Tieftemperaturuntersuchungen einzubeziehen, wurden als Schmieröle (Tabelle 4.1) für die verschiedenen Versuchsreihen ein Mineralöl, das bei Unterschreiten der Kristallisationstemperatur Paraffinkristalle abscheidet (Gruppe I), und fünf Syntheseöle gewählt, die entweder glasartig erstarren (Gruppe II) oder mit signifikanter Unterkühlung kristallisieren (Gruppe III).

Wird nach einer Korrelation zwischen Pourpoint und einer Kristallisationstemperatur gesucht, ist ein möglicher Einfluss von Scherung oder Feststoffanteilen im Schmieröl zu berücksichtigen. So kann Scherung eine scherinduzierte Kristallisation verursachen und damit zu höheren Kristallisationstemperaturen oder kürzeren Zeiten bis zum Einsetzen eines Kristallisationsvorgangs führen. Feststoffanteile im Schmieröl, wie zum Beispiel Verdicker, können zu einer heterogenen Keimbildung führen, was ebenso eine frühere Kristallisation ermöglicht. Damit ist fraglich, ob eine Kristallisationstemperatur beziehungsweise auch der Pourpoint vom Schmieröl auf darauf basierende Schmierfette übertragen werden kann. Um den Einfluss des Verdickers auf die Keimbildung und Rheologie zu klären, werden die Schmieröle aus Tabelle 4.1 mit Li- und Ca-12-Hydroxystearat zu Schmierfetten verarbeitet. Die Massenkonzentrationen und zugehörigen NLGI-Konsistenzklassen finden sich in Tabelle 4.2 und Tabelle 4.3.

Aus rheologischer Sicht ist der Grundgedanke des Pourpoints, dass ein Schmieröl durch eine Kristallisation vom flüssigen in einen viskoelastischen Zustand mit Fließgrenze oder gar festen Zustand übergeht. Bei Schmierölen kann aus rheologischer Sicht daher die Änderung des Fließverhaltens betrachtet werden. Schmierfette hingegen zeigen an sich schon viskoelastisches Verhalten und je nach Verdickerkonzentration eine Fließgrenze. Daher wird sich das Fließverhalten von Schmierfetten bei Unterschreiten der Kristallisationstemperatur nicht grundlegend ändern. Zudem neigen Schmierfette zu Wandgleiten, was die Charakterisierung des Fließverhaltens mit einem enormen messtechnischen Aufwand verbindet. Das Wandgleiten muss durch das Verfahren nach Yoshimura und Prud'homme [75] beziehungsweise durch die Erhöhung der

Rauigkeit des Messsystems korrigiert beziehungsweise eliminiert werden. Bei rheologischen Messungen in oszillatorischer Scherung ist dies nicht der Fall, weshalb sie bei Schmierfetten bevorzugt werden.

Unter Berücksichtigung der genannten Einflussgrößen auf die Rheologie von Schmierölen und -fetten bei tiefen Temperaturen ergeben sich folgende Fragestellungen. Ihre Beantwortung soll die Entwicklung einer rheologischen Methode ermöglichen, mit deren Hilfe das rheologische Tieftemperaturverhalten von Schmierölen und -fetten charakterisiert werden kann.

**1. Welchen Effekt zeigen Kristallisation oder Schmelzen eines Grundöles im temperaturabhängigen Verlauf der Viskosität beziehungsweise des Betrages der komplexen Viskosität?**

Um den temperaturabhängigen Verlauf der Viskosität beziehungsweise des Betrages der komplexen Viskosität zu bestimmen, müssen die Schmieröle und gleichermaßen die Schmierfette am Rheometer mit konstanter Scherrate beziehungsweise Kreisfrequenz und Deformation mit konstanter Geschwindigkeit abgekühlt und wieder aufgeheizt werden. Komplementäre DSC-Messungen geben Aufschluss darüber, welche Phasenübergänge für signifikante Änderungen der Temperaturabhängigkeit der rheologischen Größen verantwortlich sind.

**2. Wie verändert sich das Fließverhalten von Schmierölen ober- und unterhalb von der Kristallisations- beziehungsweise der Schmelztemperatur?**

Sind die Kristallisations- und Schmelztemperaturen der Grundöle bekannt, kann über die Messung von Fließ- und Viskositätskurven bei Temperaturen ober- und unterhalb beider Temperaturen untersucht werden, wie sich das Fließverhalten der Schmieröle beim Unterschreiten dieser Temperaturen verändert.

**3. Welchen Einfluss haben die Abkühlgeschwindigkeit und Scherrate auf die Kristallisations- und Schmelztemperatur?**

Durch die Messung des temperaturabhängigen Verlaufs der Viskosität mit verschiedenen Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten und Scherraten wird der Einfluss von Abkühlgeschwindigkeit und Scherrate auf die Kristallisationstemperatur und der Aufheizgeschwindigkeit und Scherrate auf die Schmelztemperatur und somit der Unterkühlung untersucht.

**4. Wird der Pourpoint bei nicht-kristallisierenden Schmierölen durch Überschreiten eines Viskositätsgrenzwerts ausgelöst und kann der Viskositätswert in oszillatorischer Scherung bestimmt werden?**

Durch die Messung der temperaturabhängigen Viskosität und des Betrages der komplexen Viskosität mit konstanter Abkühlrate bis unterhalb des Pourpoints von verschiedenen Grundölytypen, die nicht kristallisieren soll ein Viskositätsgrenzwert ermittelt werden, der bei der Pourpoint-Messung ein nicht-Fließen verursacht. Die Temperaturen des Viskositätsgrenzwerts der Grundöle wird dann mit den jeweiligen Pourpoints korreliert. Stimmen Viskosität und komplexe Viskosität überein so gilt die Cox-Merz-Regel und es können Messungen in oszillatorischer Scherung zur Grundölcharakterisierung herangezogen werden. Das hätte den Vorteil, dass eine

---

einzigste rheologische Messmethode für die Charakterisierung von Schmierölen und Schmierfetten ausreichend ist.

**5. Ändert die Zugabe von Verdicker die Temperaturabhängigkeit der rheologischen Größen Fließgrenze und komplexe Viskosität und welchen Einfluss hat der Verdickeranteil auf Glasübergangs-, Kristallisations- und Schmelztemperatur?**

Zur Beantwortung der Frage, ob der Verdicker die Temperaturabhängigkeit von rheologischen Größen verändert und einen Einfluss auf die Glasübergangs-, Kristallisations-, und Schmelztemperatur hat, werden Modellschmierfette auf Basis der zuvor untersuchten Schmieröle mit unterschiedlichen Metallseifen und Massenkonzentrationen hergestellt. Anschließend werden jeweils der temperaturabhängige Verlauf der komplexen Viskosität, die Fließgrenze und die Phasenübergänge ermittelt. Durch die anschließende Gegenüberstellung dieser Größen von Schmierölen zu Schmierfetten kann der Einfluss des Verdickers auf Kristallisation, Schmelzen, Glasübergang und komplexe Viskosität geklärt werden.

# 4 Material und Methoden

## 4.1 Schmieröle

In Tabelle 4.1 sind die untersuchten Schmieröle, ihre Bezeichnung und ihre physikalischen Eigenschaften aufgeführt; darunter die kinematischen Viskositäten  $\nu$  bei 40 und 100 °C, der Pourpoint und der Viskositätsindex (VI). Die Öle sind in drei Gruppen (I-III) eingeteilt. Gruppe I enthält ein Mineralöl (MO), Gruppe II umfasst vier amorph erstarrende synthetische Schmieröle (PAO8, KR-008, PPG, EO2) und Gruppe III ein kristallisierendes synthetisches Schmieröl (EO1). Das Mineralöl, PAO8 und EO2 stellte Fuchs Schmierstoffe GmbH in Mannheim, das PPG und EO1 Castrol Germany GmbH und das KR-008 King Industries zur Verfügung.

Tabelle 4.1: Klassifizierung (Gruppe I-III), kinematische Viskosität  $\nu$ , Viskositätsindex (VI), Pourpoint (PP nach ASTM D7346) und Bezeichnung der Grundöle. Die hier angegebenen Kennwerte sind Herstellerangaben. Der Pourpoint aller Schmieröle wurde von Fuchs Schmierstoffe GmbH in Mannheim nach ASTM D7346 bestimmt.

Abkürzung	Schmieröl	Gruppe	$\nu_{40\text{ °C}} / \text{cSt.}$	$\nu_{100\text{ °C}} / \text{cSt.}$	VI	PP / °C
MO	Mineralöl (SN100/SN500)	I	48	5,3	105	-12
PAO8	Polyalphaolefin	II	47	8	139	-66
KR-008	alkyliertes Naphthalin	II	36	7	68	-54
PPG	Polypropylen- glykol	II	57	10,4	188	-51
EO2	Tris(2- ethylhexyl)tri- mellitit	II	87	9,6	80	-48
EO1	Trimellitit *	III	52	8,1	128	-57

\*mit linearen C8 – C10 Alkylgruppen

In Abbildung 4-1 finden sich die chemischen Strukturen der untersuchten synthetischen Schmier- beziehungsweise Grundöle. Abbildung 4-1 (a) zeigt das Tetramer von 1-Decen als Beispiel eines Polyalphaolefins. Polyalphaolefine sind Oligomere vorzugsweise von 1-Decen und haben eine enge Molmassenverteilung. [76] In Abbildung 4-1 (b) ist das Beispiel eines alkylierten Naphthalins dargestellt. Die Reste R des alkylierten Naphthalins sind entweder Wasserstoff oder unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkylreste. [35] Abbildung 4-1 (c) und (d) zeigen jeweils einen Trimellitsäureester mit linearen (c) und verzweigten Alkylresten (d). Abbildung 4-1 (e) bildet die Struktur eines Polypropylen glykols ab. GC-FID-Messungen des Mineralöls und C13 Spektren der Esteröle sind im Anhang einzusehen.

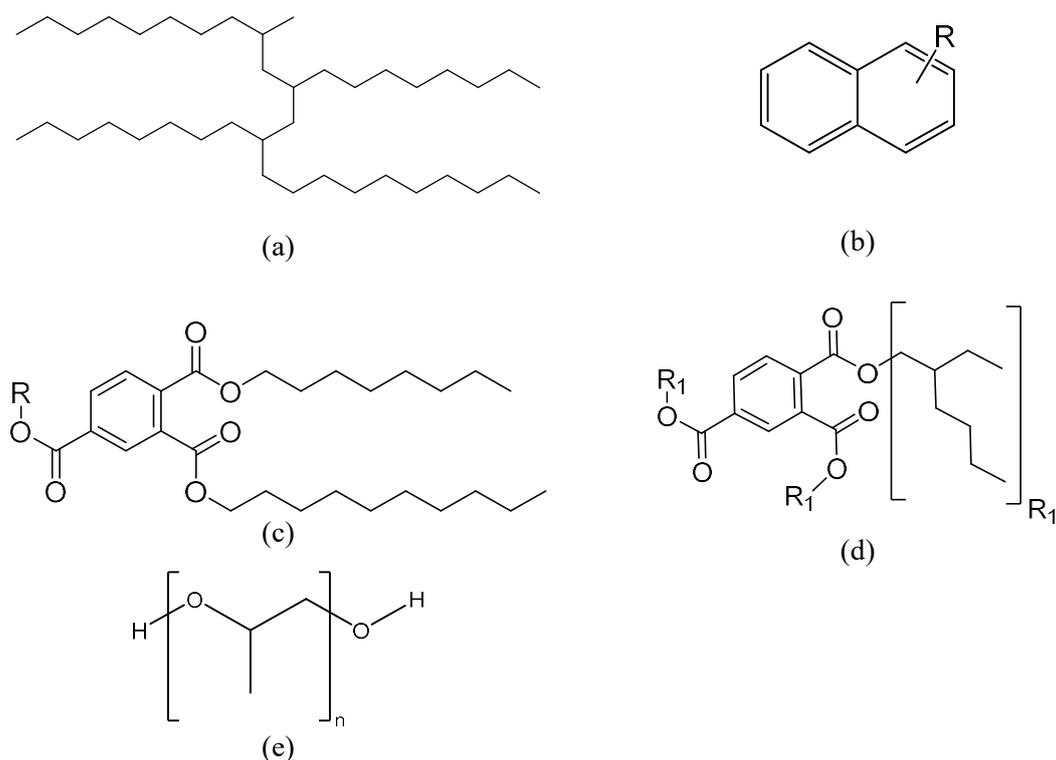


Abbildung 4-1: Chemische Basis der untersuchten Grundöle. (a) Polyalphaolefine sind Oligomere (hier Tetramer) vorzugsweise von 1-Decen. (b) Die Reste R des alkylierten Naphthalins sind entweder Wasserstoff oder unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkylreste. (c) Trimellitsäureester mit linearen C8 und C10 Alkylresten. (d) Tris(2-ethylhexyl) trimellitat und (e) Polypropylenglycol.

## 4.2 Schmierfette

Aus den in Tabelle 4.1 aufgeführten Grundölen wurden Modellschmierfette mit Li- und Ca-12-Hydroxystearat hergestellt. Die Verdicker Li- und Ca-12-Hydroxystearat stellte die Firma Fuchs Schmierstoffe GmbH in Mannheim zur Verfügung. Zur Herstellung der Modellschmierfette wurden unter Rühren im Grundöl Ca-12-Hydroxystearat bei 120 °C für 30 Minuten angeschmolzen und die Li-12-Hydroxystearat-Schmierfette oberhalb des Schmelzpunkts von 212 °C innerhalb von 10 Minuten vollständig aufgeschmolzen. Nach dem Abkühlen unter Rühren auf Raumtemperatur erfolgte die Homogenisierung der Suspensionen auf einem Dreiwalzenstuhl (Exakt Advanced Technologies GmbH, 50I, Norderstedt, Deutschland). Enthielten die Schmierfette weniger als 5 Ma.-% Verdicker, wurden sie mit einem Ultra-Turrax (IKA GmbH, Staufen, Deutschland) homogenisiert. Zum Abschluss der Herstellung sind die Schmierfette für 15 Minuten im Vakuum entlüftet worden. In Tabelle 4.2 sind alle hergestellten Modellschmierfette mit ihren Zusammensetzungen mit der jeweiligen Walkpenetration  $P_w$  (DIN ISO 2137 [49]) und NLGI-Klassen (DIN 51818 [51]) zusammengefasst.

Tabelle 4.2: Grundöl, Massenkonzentration  $w$  des Verdickers, Walkpenetration  $P_w$  [49] und entsprechende NLGI-Klasse [51] der mit Li-12-Hydroxystearat hergestellten Modellschmierfette. Die Bestimmung der Walkpenetration  $P_w$  erfolgte dreifach mit jeweils frischen Proben.

Grundöl	$w_{\text{Verdicker}} / \text{Ma.}\%$	$P_w / 0,1 \text{ mm}$	NLGI Klasse
	2,0	n.a.	n.a.
MO	5,0	$430 \pm 6$	000/00
	10,0	$362 \pm 9$	0
	15,0	$264 \pm 2$	2 / 3
	20,0	$212 \pm 2$	3 / 4
	PAO8	22,0	$286 \pm 4$
KR-008	10,0	$281 \pm 7$	2
KR-008	11,0	$247 \pm 1$	3
PPG	11,0	$306 \pm 5$	1 / 2
PPG	15,0	$271 \pm 12$	2
	0,5	n.a.	n.a.
	1,0	n.a.	n.a.
	2,0	n.a.	n.a.
	3,0	n.a.	n.a.
	5,0	n.a.	n.a.
EO1	8,0	n.a.	n.a.
	11,0	$442 \pm 6$	000/00
	13,0	$361 \pm 5$	0
	15,8	$272 \pm 5$	2
	18,0	$252 \pm 1$	2/3
	20,0	$183 \pm 10$	4

\*n.a. nicht anwendbar

Tabelle 4.3: Grundöl, Massenkonzentration  $w$  des Verdickers, Walkpenetration  $P_w$  [49] und entsprechende NLGI-Klasse [51] der mit Ca-12-Hydroxystearat hergestellten Modellschmierfette. Die Bestimmung der Walkpenetration  $P_w$  erfolgte dreifach mit jeweils frischen Proben.

Grundöl	$w_{\text{Verdicker}} / \text{Ma.}\%$	$P_w / 0,1 \text{ mm}$	NLGI Klasse
MO	0,5	n.a.	n.a.
	1,0	n.a.	n.a.
	2,0	n.a.	n.a.
	3,0	n.a.	n.a.
	5,0	n.a.	n.a.
	7,8	$454 \pm 6$	000
	10,0	$427 \pm 6$	00
	11,0	$335 \pm 3$	1
	12,1	$244 \pm 3$	3
	13,0	$221 \pm 2$	3
PAO8	14,0	$204 \pm 5$	4
	15,8	$195 \pm 2$	4
	22,0	$227 \pm 9$	3
KR-008	11,0	$244 \pm 1$	3
PPG	11,0	$231 \pm 5$	3
EO1	0,5	n.a.	n.a.
	1,0	n.a.	n.a.
	2,0	n.a.	n.a.
	3,0	n.a.	n.a.
	5,0	n.a.	n.a.
	7,0	$438 \pm 12$	000/00
	8,0	$437 \pm 8$	000/00
	9,0	$434 \pm 8$	000/00
	10,0	$316 \pm 3$	1
	11,0	$254 \pm 2$	2/3
12,0	$242 \pm 4$	3	
13,0	$253 \pm 5$	2/3	

\*n.a. nicht anwendbar

### 4.3 Rheologische Messungen

Die rheologischen Messungen an Grundölen und Schmierfetten erfolgten sowohl in stetiger als auch oszillierender Scherung an den Rheometern, Anton Paar MCR 301 und 702. Die Temperaturführung erfolgte bis  $-40\text{ °C}$  mit Peltier Systemen (P-PTD 200 und H-PTD 200). Unterhalb von  $-40\text{ °C}$  wurde eine CTD 450 Zelle mit einem EVU10 controller für flüssigen Stickstoff verwendet. Beide Temperiereinheiten sind mit trockener Luft gespült worden (Taupunkt:  $-80\text{ °C}$ ), um Kondensation und Gefrieren von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die unterschiedlichen Messgeometrien und Rheometer führten zu gleichen Viskositätswerten, solange die Messparameter identisch waren.

Die rheologischen Messungen in stetiger Scherung bis  $-40\text{ °C}$  erfolgten mit einem Kegel-Platte-(CP50/1) und unterhalb von  $-40\text{ °C}$  einem Platte-Platte-Messsystem (PP50) mit einem Plattenabstand von  $0,5\text{ mm}$ . Rheologische Messungen in oszillatorischer Scherung wurden mit einem Platte-Platte-Messsystem mit  $25\text{ mm}$  Durchmesser (PP25) für Schmierfette und einem Spaltabstand von  $1\text{ mm}$  und für Grundöle mit  $50\text{ mm}$  Durchmesser (PP50) und einem Spaltabstand von  $0,5\text{ mm}$  durchgeführt.

Das sich bei Abkühl- und Aufheizversuchen (Temperatursweep) verändernde Probenvolumen wurde durch eine Normkraftsteuerung ausgeglichen. Dafür wurde die Normkraft  $F_N = 0$  während der gesamten Messdauer gehalten. Alle rheologischen Messungen erfolgten dreifach mit jeweils frischen Proben.

### 4.4 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Wärmestrommessungen zur Detektion von Glasübergängen, Kristallisations- und Schmelzvorgängen sind mit einer DSC 204 F1 Phoenix® der Firma Netzsch mit gepiercten Aluminiumtiegel und einer Probenmenge von circa  $10\text{ mg}$  durchgeführt worden. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich von  $25$  bis  $-60\text{ °C}$  mit Heiz- und Kühlraten von  $0,5$  bis  $5\text{ K min}^{-1}$ . Für den erweiterten Temperaturbereich bis  $-180\text{ °C}$  wurde eine DSC 204 cell mit einem CC 200L controller für flüssigen Stickstoff verwendet. Alle thermoanalytischen Messungen erfolgten in dreifacher Ausführung mit jeweils frischen Proben.

### 4.5 Konsistenz von Schmierfetten

Schmierfette werden anhand ihrer Festigkeit in Konsistenzklassen nach DIN 2137 eingeteilt. [77] Die Einteilung erfolgt über die Walkpenetration  $P_w$  nach der Norm DIN 51818. Die Walkpenetration-Messungen an den hergestellten Modellschmierfetten erfolgten mit dem Penetrometer PNR 10 (Firma SUR Berlin). Dazu wurden die Schmierfettproben erst in einem Mini-Fettknetter (Fa. Anton Paar) mit  $60$  Doppelhüben für eine Minute gewalkt, danach ein genormter Viertelkonus auf die gewalkten Schmierfettproben gesetzt und nach  $5\text{ s}$  die Eindringtiefe gemessen. Nach Umrechnung der Eindringtiefe des Viertelkonus auf die des Standardkonus-Gerätes erfolgte die Einteilung in die NLGI-Klasse [51]

# 5 Tieftemperaturrheologie von Schmierölen

Dieses Kapitel basiert zu großen Teilen auf der Veröffentlichung „Low-Temperature Rheology and Thermoanalytical Investigation of Lubricating Oils: Comparison of Phase Transition, Viscosity and Pour Point“ in der Zeitschrift *Lubricants*.<sup>1</sup> Ziel dieses Kapitels ist zu klären, ob und in welchem Umfang der Pourpoint die Veränderung des Fließverhaltens von verschiedenen Grundöltypen bei tiefen Temperaturen erfasst und ob Phasenübergänge oder ein Viskositätsgrenzwert die Detektion des Pourpoints der jeweiligen Schmieröle verursachen.

Bei Mineralölen ist es gängige Praxis, die Kristallisationstemperatur  $T_c$  über die Messung des Pourpoints abzuschätzen. [1–3] Der Pourpoint berücksichtigt dabei aber die Einflüsse von Abkühlgeschwindigkeit und Scherbelastung auf den Kristallisationsvorgang nicht. [28,29] In diesem Kapitel werden daher rheologische und thermoanalytische Messungen besprochen, bei denen sowohl die Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeit als auch die Scherrate variiert wird. Der Vergleich rheologischer Messungen mit komplementären DSC-Messungen ermöglicht es, Phasenübergänge mit etwaigen Änderungen in der Temperaturabhängigkeit der Viskosität und dem Betrag der komplexen Viskosität zu korrelieren. Korreliert der Pourpoint mit einem Phasenübergang, werden nach Möglichkeit Viskositätskurven gemessen, um die Veränderung des Fließverhaltens bei Unterschreiten eines Phasenübergangs zu erfassen.

Die hier untersuchten Grundöltypen sind ein Mineralöl (Gruppe I) und fünf synthetische Grundöle, die entweder glasartig erstarren (Gruppe II) oder kristallisieren (Gruppe III). Eine Auflistung der Grundöle mit den dazugehörigen Werten Viskositätsindex, Pourpoint und kinematische Viskosität finden sich in Tabelle 4.1.

## 5.1 Mineralöl

In Mineralölen verursacht die Bildung von Paraffinkristallen eine signifikante Änderung der rheologischen Eigenschaften. Unterhalb der Kristallisationstemperatur  $T_c$  entsteht eine scherverdünnende Suspension aus Paraffinkristallen, die ein Netzwerk bilden und dadurch eine Fließgrenze  $\tau_f$  erzeugen. [26,28,29] Für Mineralöle wird die Kristallisationstemperatur oft mit dem Pourpoint gleichgesetzt. [14,15] Inwieweit diese Korrelation für verschiedene Kühl-, Heiz- und Scherraten gilt, wird in diesem Kapitel geklärt. Im ersten Schritt wird das Auskristallisieren und Schmelzen von Paraffinkristallen in Ruhe beobachtet. Dies gelingt durch temperaturabhängige rheologische Messungen in Oszillation mit einer Kreisfrequenz von  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  und einer Deformation von  $\gamma = 0,05 \%$ . Die gewählten Parameter für Kreisfrequenz  $\omega$  und Deforma-

---

<sup>1</sup> Conrad, A.; Hodapp, A.; Hochstein, B.; Willenbacher, N.; Jacob, K.-H. Low-Temperature Rheology and Thermoanalytical Investigation of Lubricating Oils: Comparison of Phase Transition, Viscosity, and Pour Point. *Lubricants* 2021, 9, 99, doi:10.3390/lubricants9100099.

tion  $\gamma$  liegen bei  $-20\text{ °C}$  innerhalb des LVE-Bereichs (DIN 51810-2 [61], Abbildung 10-4 im Anhang). Knicke im Temperaturverlauf des Betrages der komplexen Viskosität beim Abkühlen und Aufheizen ergeben die Kristallisations- ( $T_{c,rheo}$ ) und Schmelztemperatur ( $T_{m,rheo}$ ). [28] Dass diese Interpretation korrekt ist, zeigt ein Vergleich einer rheologischen und einer parallel dazu durchgeführten DSC-Messung in Abbildung 5-1. Bei DSC-Messungen entsteht während des Abkühlens durch die Bildung von Paraffinkristallen ein exothermes Signal, dessen Onset der Kristallisationstemperatur  $T_c$  entspricht. Analog dazu entsteht durch das Schmelzen von Paraffinkristallen beim Wiederaufheizen ein endothermes Signal, dessen Offset der Schmelztemperatur  $T_m$  entspricht. [78–80]

Abbildung 5-1a zeigt die Abhängigkeit des Betrages der komplexen Viskosität von der Temperatur. Der Übergang von einer newtonschen Flüssigkeit zu einer scherverdünnenden Suspension während der Abkühlung auf  $-35\text{ °C}$  mit  $-2\text{ K min}^{-1}$  verursacht eine Erhöhung des Betrages der komplexen Viskosität von 5 Größenordnungen in einem engen Temperaturbereich von nur 10 K unterhalb der Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo} = -12 \pm 0,5\text{ °C}$ . Während des Aufheizens von  $-35\text{ °C}$  mit  $+2\text{ K min}^{-1}$  auf  $+20\text{ °C}$  ergibt sich aufgrund der signifikanten Steigungsänderung des Betrages der komplexen Viskosität eine Schmelztemperatur  $T_{m,rheo}$  von  $-2,5\text{ °C}$ ; damit liegt die Schmelztemperatur des Mineralöls knapp 10 K über der Kristallisationstemperatur. In Abbildung 5-1b ist der Wärmestrom  $\dot{q}$  aus DSC-Messungen im Temperaturbereich von  $-50$  bis  $10\text{ °C}$  dargestellt. Während des Abkühlens zeichnet sich ein sprunghafter Anstieg des Wärmestroms ab, welcher der Kristallisationstemperatur  $T_c$  von Paraffinkristallen entspricht. Die Kristallisationstemperatur liegt bei  $-12 \pm 1,4\text{ °C}$ . Nach dem sprunghaften Anstieg nähert sich der Wärmestrom wieder der Basislinie an, bis er sie bei circa  $-50\text{ °C}$  erreicht. Die Temperaturdifferenz  $\Delta T_U$  zwischen dem Onset des exothermen Signals ( $-12\text{ °C}$ ) und dem Offset des endothermen Signals ( $-2,5\text{ °C}$ ) entspricht der Unterkühlung von  $-9,5\text{ K}$  ( $\Delta T_U = \Delta T_c - T_m$ ) bei einer Kühl- und Heizrate von  $2\text{ K min}^{-1}$ .

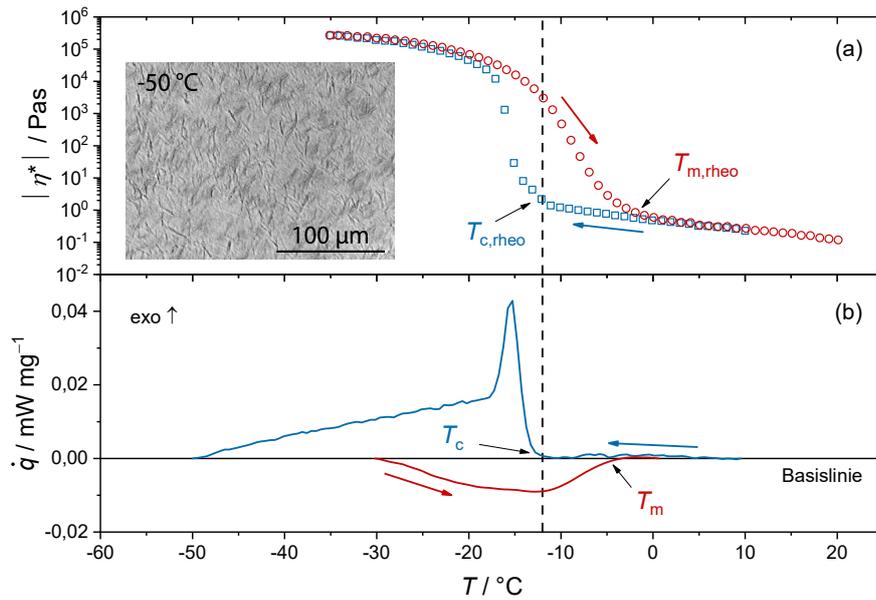


Abbildung 5-1: **(a)** Komplexe Viskosität  $|\eta^*|$  bestimmt in oszillatorischer Scherung mit einer Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  und Deformation  $\gamma = 0,05 \%$  und **(b)** Wärmestrom  $\dot{q}$  aus DSC-Messungen für das Mineralöl (MO). Bei beiden Messverfahren betrug die Abkühl- und Aufheizrate  $2 \text{ K min}^{-1}$ . Der Einschub in (a) ist eine Polarisationsmikroskop-Aufnahme bei  $-50 \text{ °C}$ . Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Pourpoint des Mineralöls von  $-12 \text{ °C}$ .

Die Integration des exothermen Peaks beim Abkühlen und des endothermen Peaks beim Wiederaufheizen liefert die spezifische Kristallisations- ( $\Delta h_c$ ) und Schmelzenthalpie ( $\Delta h_m$ ). Die Kristallisationsenthalpie  $\Delta h_c$  des Mineralöls ist mit  $-12,4 \text{ J g}^{-1}$  geringer als die reiner linearer Alkane ( $-180$  bis  $-250 \text{ J g}^{-1}$ , abhängig von der Kohlenstoffzahl). [81] Die geringe Kristallisationsenthalpie legt nahe, dass nur wenige Massenprozent des Mineralöls in Form von Paraffinkristallen ausfällt, was gut mit den Daten der Polarisationsmikroskopie (Abbildung 5-1a), vergangenen Untersuchungen von Webber [28] und eigenen Berechnungen übereinstimmt. So lässt sich der Anteil ausgefallener Paraffinkristalle  $w_p$  aus einem DSC-Thermogramm nach Gleichung (5-1) abschätzen. Nach dieser Gleichung ist der Anteil ausgefallener Paraffinkristalle so zu berechnen, dass die Kristallisationsenthalpie im Mineralöl ausgefallener Paraffinkristalle  $\Delta h_{c,MO}$ , auf die Schmelzenthalpie  $\Delta h_m$  reiner n-Paraffine bezogen wird. [78–80,82] Das Verfahren wurde auch erfolgreich von Redlich [83] für Dieselöle angewendet.

$$(5-1) \text{ Anteil kristallisierter n-Alkane } w_p \quad w_{p,MO} = \frac{m_{p,MO}}{m_{p,rein}} \cong \frac{\Delta h_{c,MO}(T)}{-\Delta h_{m,rein}(T)}$$

Bei der Verwendung der Schmelzenthalpie einer n-Alkan-Verteilung ist zu berücksichtigen, dass die Schmelzenthalpie sich mit abnehmender Temperatur ändert. Die mathematische Beschreibung nach Létoffé et al. liefert dafür einen Ansatz, Gleichung (5-2). [84]

$$(5-2) \text{ Schmelzenthalpie} \quad \Delta h_m / \text{Jg}^{-1} = 197 + 0,4487T - 1,605 \cdot 10^{-2} T^2 - 8,111 \cdot 10^{-5} T^3$$

Der so berechnete Massenanteil  $w$  an auskristallisierten Paraffinen ist in Abbildung 5-2 der komplexen Viskosität als Funktion der Temperatur gegenübergestellt. Mit Unterschreiten der Kristallisationstemperatur ( $T_c \approx -12,5 \text{ °C}$ ) nimmt der Massenanteil der Paraffinkristalle von 0 auf 2 Ma.-%, ebenso wie die komplexe Viskosität von  $10^0$  auf  $3 \cdot 10^4 \text{ Pa s}$  nahezu sprunghaft zu. Der Vergleich zwischen der experimentell bestimmten komplexen Viskosität und der über die Williams-Landel-Ferry-Beziehung (Gleichung (5-3), Kapitel 5.2) extrapolierten komplexen Viskosität (rote Linie) in Abbildung 5-2 zeigt, dass schon ein sehr geringer Paraffinkristallanteil für eine signifikante Zunahme der komplexen Viskosität sorgt. Beispielsweise beträgt die komplexe Viskosität bei  $-20 \text{ °C}$  ohne Paraffinkristalle  $5 \text{ Pa s}$  und mit circa 2 Ma.-% Kristallen bereits  $10^5 \text{ Pa s}$ .

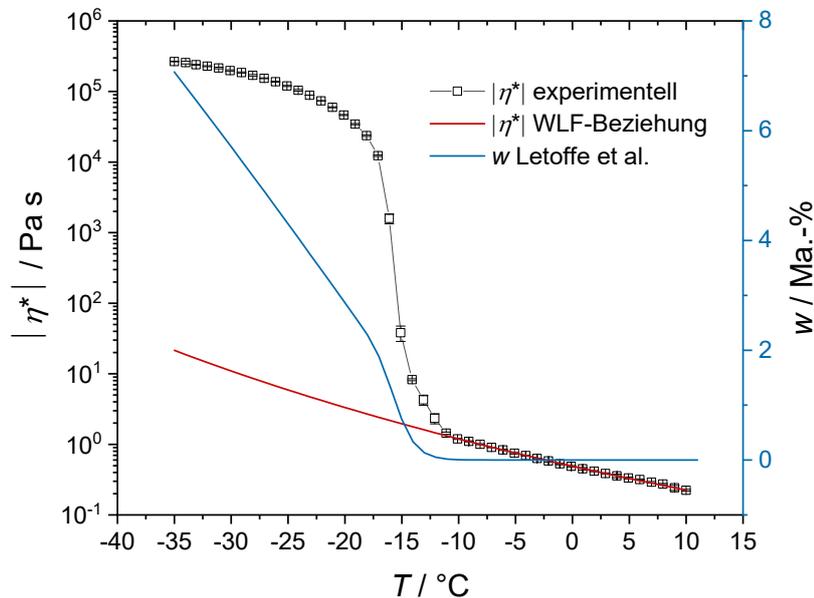


Abbildung 5-2: Betrag der komplexen Viskosität als Funktion der Temperatur aus experimentellen Abkühlkurven mit einer Abkühlrate von  $-2 \text{ K min}^{-1}$ , einer Kreisfrequenz von  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  und Deformation von  $\gamma = 0,05 \text{ %}$ . Die rote Linie beschreibt die komplexe Viskosität nach der Williams-Landel-Ferry-Beziehung (Gleichung (5-3)), wenn das Mineralöl nicht kristallisieren würde, mit den c-Faktoren  $c_1 = 11,87$  und  $c_2 = 162,13 \text{ K}$ ,  $T_0 = 283,15 \text{ K}$  und  $\eta_{T0} = 0,22 \pm 0,01 \text{ Pa s}$ . Die blaue Linie gibt den Anteil an auskristallisierten Paraffinen nach Létoffé et al. [84] beziehungsweise Redlich [83] wieder.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die über die Änderung des Betrages der komplexen Viskosität bestimmte Kristallisationstemperatur  $T_{c,\text{rheo}}$  und der Onset des exothermen DSC-Signals  $T_c$  mit dem Pourpoint des Mineralöls (PP  $-12 \text{ °C}$ ) korrelieren. Offensichtlich bildet sich im Mineralöl bei Unterschreiten der Kristallisationstemperatur ein Netzwerk aus Paraffinkristallen (Abbildung 5-1 Einschub und Abbildung 5-2), was das Fließen des Öls bei niedrigen

---

Schubspannungen, die auch beim Kippen des Probegefäßes für die Pourpoint-Bestimmung nach der Norm ASTM D97 [1] vorherrschen, verhindert. Damit ist nachvollziehbar, dass der Pourpoint und die Kristallisationstemperatur, bestimmt in oszillatorischer Scherung und DSC-Messungen bei Mineralölen identisch sind.

### 5.1.1 Viskositätskurven und Fließgrenze des Mineralöls

Nach den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnitts korreliert die signifikante Steigungsänderung im  $\log(|\eta^*|)$ - $T$ -Diagramm mit der Kristallisationstemperatur und dem Pourpoint des Mineralöls. Inwieweit die Paraffinkristalle und deren temperaturabhängiger Massenanteil das Fließverhalten des Mineralöls beeinflussen, lässt sich durch Viskositätskurven ober- und unterhalb der Kristallisationstemperatur feststellen.

Zur Ermittlung der Viskositätskurven und Fließgrenzen wurde das Mineralöl, so schnell es die Temperierung zuließ, auf die gewünschte Messtemperatur gebracht und anschließend 15 Minuten zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes bei dieser Temperatur belassen, bevor die Messung startete. Die Messungen der Viskositätskurven erfolgten unter Schubspannungsvorgabe.

Abbildung 5-3 beinhaltet die Viskositätskurven des Mineralöls (MO) als Funktion der Scherrate (a) und Schubspannung (b) bei Temperaturen zwischen  $-5$  und  $-15$  °C. Das Mineralöl zeigt newtonsches Fließverhalten bis  $-5$  °C und unterhalb von  $-10$  °C ein scherverdünnendes Fließverhalten mit einer Fließgrenze. Das scherverdünnende Verhalten wird durch Paraffinkristalle verursacht. [28]

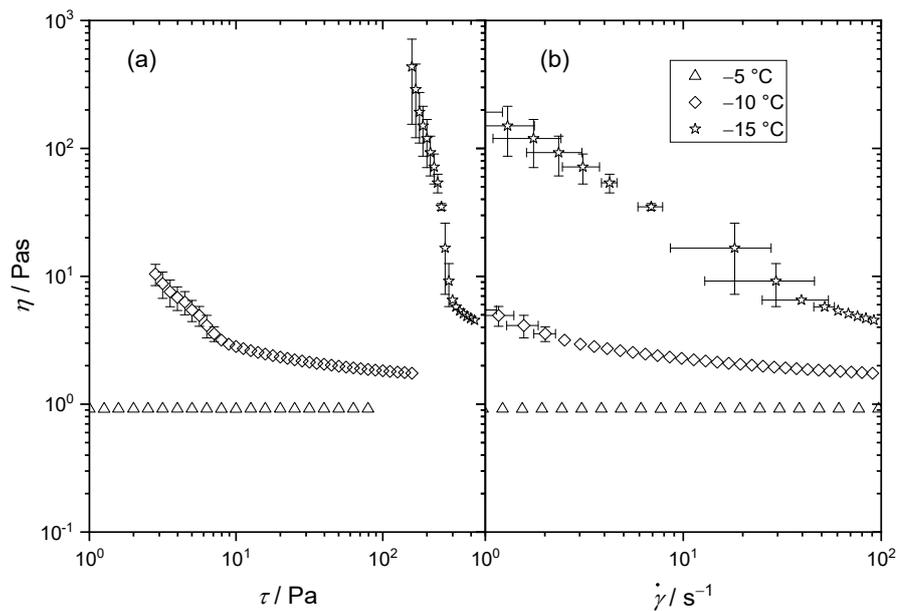


Abbildung 5-3: Viskosität des Mineralöls MO als Funktion der Schubspannung (a) und der Scherrate (b) im schubspannungsgesteuerten Messmodus (CSS) bei den Temperaturen  $-5$ ,  $-10$  und  $-15\text{ °C}$ . Die Grundölproben wurden, so schnell es die Temperierung zuließ, auf die gewünschte Messtemperatur gebracht und vor Messbeginn 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen.

Die scheinbare Fließgrenze  $\tau_f$  des Mineralöls ergibt sich aus dem Schnittpunkt zweier Tangenten, die im Bereich niedriger und hoher Steigung der Fließkurven angelegt wurden. In Abbildung 5-4 sind die so ermittelten Fließgrenzen als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Fließgrenze nimmt zwischen  $-10$  und  $-15\text{ °C}$  erst sprunghaft, und dann zwischen  $-15$  und  $-40\text{ °C}$  stetig nach der Arrhenius-Beziehung von circa  $10^2$  auf  $10^4\text{ Pa}$  zu, was mit dem wachsenden Anteil an Paraffinkristallen korreliert. [29,83]

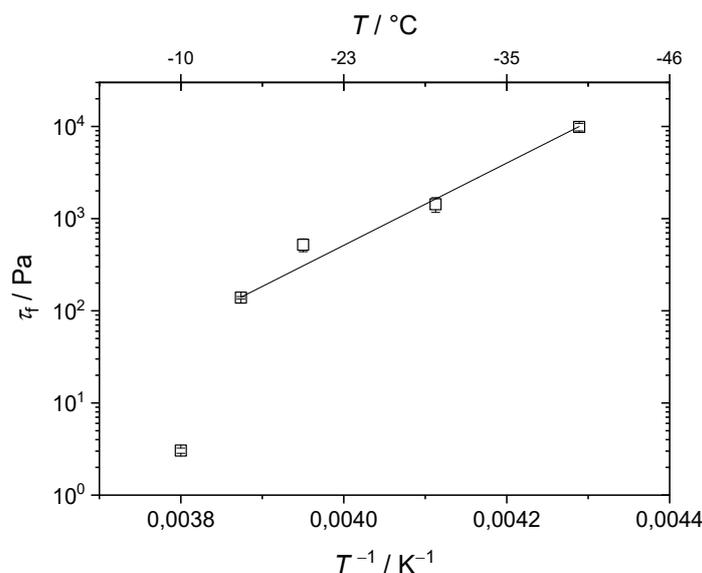


Abbildung 5-4: Fließgrenze  $\tau$  in logarithmischer Skalierung als Funktion der reziproken Temperatur für das Mineralöl (schwarz). Die Fließgrenzen wurden aus Fließkurven über den Schnittpunkt zweier Tangenten ermittelt.

## 5.1.2 Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von Abkühl- und Scherrate

Da die Unterkühlung üblicherweise abhängig von Abkühlbedingungen ist, wird im Folgenden untersucht, ob Kristallisations- und Schmelztemperatur von Abkühl- und Aufheizrate abhängen und ob eine scherinduzierte Kristallisation vorliegt. Abbildung 5-5 zeigt hierzu die Viskosität als Funktion der Temperatur sowohl bei den verschiedenen Kühlraten zwischen  $-0,167 \text{ K min}^{-1}$  und  $-1 \text{ K min}^{-1}$  und einer konstanten Scherrate von  $6 \text{ s}^{-1}$  (a) als auch unterschiedlicher Scherraten zwischen 1 und  $100 \text{ s}^{-1}$  bei einer konstanten Abkühlrate von  $-0,5 \text{ K min}^{-1}$  (b).

Bleibt die Scherrate konstant, verschiebt sich die Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  geringfügig zu niedrigeren Temperaturen, wenn die Kühlrate erhöht wird.  $T_{c,rheo}$  mit einer Kühlrate von  $-1 \text{ K min}^{-1}$  korreliert gut mit dem Pourpoint, der nach ASTM D7346 [3] bei  $-1,5 \text{ K min}^{-1}$  bestimmt wird. Je höher die Abweichung zwischen der hier angewendeten Kühlrate und der Kühlrate zur Bestimmung des Pourpoint ist, desto größer ist auch der Unterschied zwischen  $T_{c,rheo}$  und dem Pourpoint (Abbildung 5-5).

In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen ist die Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  ( $-12 \text{ }^\circ\text{C}$ ) des Mineralöls unabhängig von der Scherrate (Abbildung 5-5b). [31] Da die Steigung der  $\eta(T)$ -Kurve unterhalb von  $T_{c,rheo}$  mit steigender Scherrate stark abnimmt, lässt sich die Kristallisationstemperatur nur bei geringen Scherraten zweifelsfrei erkennen. Die Schmelztemperatur ist in erster Näherung unabhängig von den Aufheizbedingungen und der Scherrate, siehe Abbildung 10-5 im Anhang.

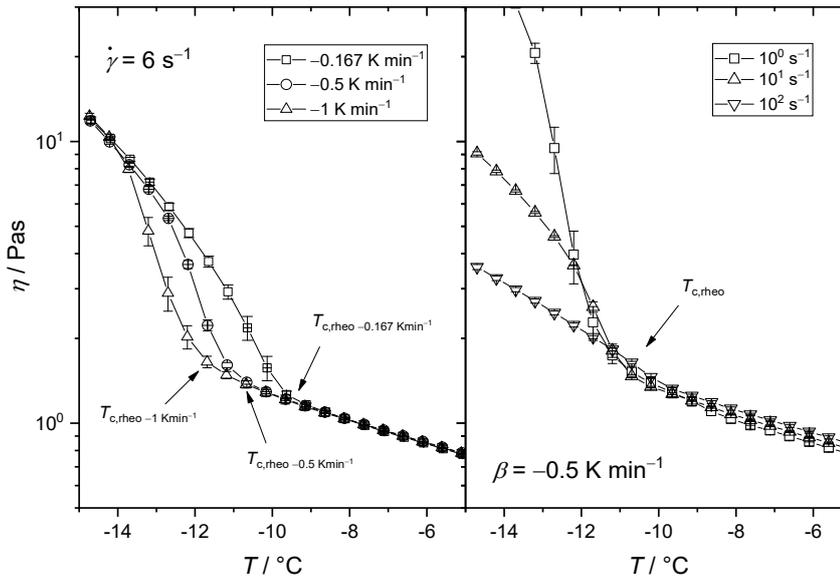


Abbildung 5-5: Viskosität des Mineralöls (MO) als Funktion der Temperatur, (a) bestimmt bei einer Scherrate von  $6 \text{ s}^{-1}$  und Kühlraten  $\beta$  von  $-0,167$ ,  $-0,5$  und  $-1 \text{ K min}^{-1}$ , und (b) bestimmt mit einer konstanten Kühlrate von  $-0,5 \text{ K min}^{-1}$  und verschiedenen Scherraten zwischen  $1$  und  $100 \text{ s}^{-1}$ .

Am Beispiel des untersuchten Mineralöls lässt sich aufzeigen, dass die Kristallisationstemperatur, welche mit rheologischen Temperatursweeps in stetiger Scherung bestimmt wird, dann mit dem Pourpoint übereinstimmt, wenn zur Kristallisation nur eine geringe Unterkühlung notwendig und die Kristallisation unabhängig von der Scherrate ist. Neben der rheologischen Bestimmung des Pourpoints kann über die Temperatursweeps erfasst werden, wie stark sich die Viskosität unterhalb des Pourpoints ändert.

## 5.2 Nicht-kristallisierende Syntheseöle

Die synthetischen Schmieröle PAO8, PPG, KR-008 und EO2 kristallisieren nicht, sondern erstarren glasartig. Sie zeigen newtonsches Fließverhalten im untersuchten Temperaturbereich von  $+20 \text{ °C}$  bis  $-40 \text{ °C}$ . Die Viskositätskurven für die nicht-kristallisierenden Syntheseöle bei  $-40 \text{ °C}$  befinden sich im Anhang in Abbildung 10-6. Die Viskosität dieser Grundöle steigt nichtlinear mit abnehmender Temperatur, was mit Hilfe der Beziehung nach Williams-Landel-Ferry (WLF) [85], Gleichung (5-3), bis circa  $20 \text{ K}$  über der Glasübergangstemperatur (Abbildung 5-6) beschrieben werden kann. Dazugehörige DSC-Thermogramme, die die Glasübergänge der Grundöle klar erkennen lassen, finden sich im Anhang in Abbildung 10-7.

(5-3) Williams-Landel-Ferry (WLF)

$$a_T = \frac{\eta_T}{\eta_{T_0}} = \exp \left[ \frac{-c_1 (T - T_0)}{c_2 + (T - T_0)} \right]$$

Tabelle 5.1 präsentiert die  $c$ -Parameter der untersuchten Öle aus der Anpassung von Gleichung (5-3) an die experimentellen Daten mit  $T_0 = 273,15$  K, zusammen mit den Glasübergangstemperaturen, Pourpoints, und den Temperaturen bei denen 1000 Pa s erreicht werden.

Tabelle 5.1: Glasübergangstemperaturen  $T_{G,DSC}$ , Parameter  $c_1$  und  $c_2$  der WLF-Beziehung [85] mit  $T_0 = 273,15$  K, Pourpoint (PP) nach ASTM D 7346 [3], Temperatur, bei der die Viskosität von 1000 Pa s erreicht wird und Viskosität am Pourpoint.

	PAO8	KR-008	EO2	PPG
$T_{G,DSC} / ^\circ\text{C}$	$-84.5 \pm 0.4$	$-75.7 \pm 0.4$	$-78.5 \pm 0.5$	$-79.3 \pm 0.9$
$c_1$	8.3	9.4	11.7	8.4
$c_2 / \text{K}$	133.9	121.5	135.1	109.1
PP / $^\circ\text{C}^*$	$-66 \pm 6$	$-54 \pm 6$	$-48 \pm 6$	$-51 \pm 6$
$T_{1000\text{Pa s}} / ^\circ\text{C}$	$-64 \pm 1$	$-55 \pm 0.6$	$-47 \pm 0.6$	$-52 \pm 0.6$
$\eta_{PP} / \text{Pa s}$	$1780 \pm 380$	$910 \pm 15$	$1240 \pm 170$	$754 \pm 90$
$\eta_{T_0} / \text{Pa s}$	$0,32 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$	$1,32 \pm 0,02$

\* nach ASTM D7346 beträgt die Reproduzierbarkeit des Pourpoints  $\pm 6$  K.

Die Pourpoints der nicht-kristallisierenden Syntheseöle korrelieren gut mit der Temperatur, bei der die Viskosität 1000 Pa s beträgt (Tabelle 5.1 und Abbildung 5-6). Dies gilt auch für die komplexe Viskosität, da diese deckungsgleich mit der Viskosität ist. Damit ist auch die Cox-Merz-Regel erfüllt. [86]

Die Differenz zwischen Pourpoint und der Temperatur bei einer Viskosität von 1000 Pa s beträgt circa 1 K. Dies deckt sich mit den Erkenntnissen von Boyde [7], der statt der dynamischen die kinematische Viskosität als Viskositätsgrenzwert benutzt.

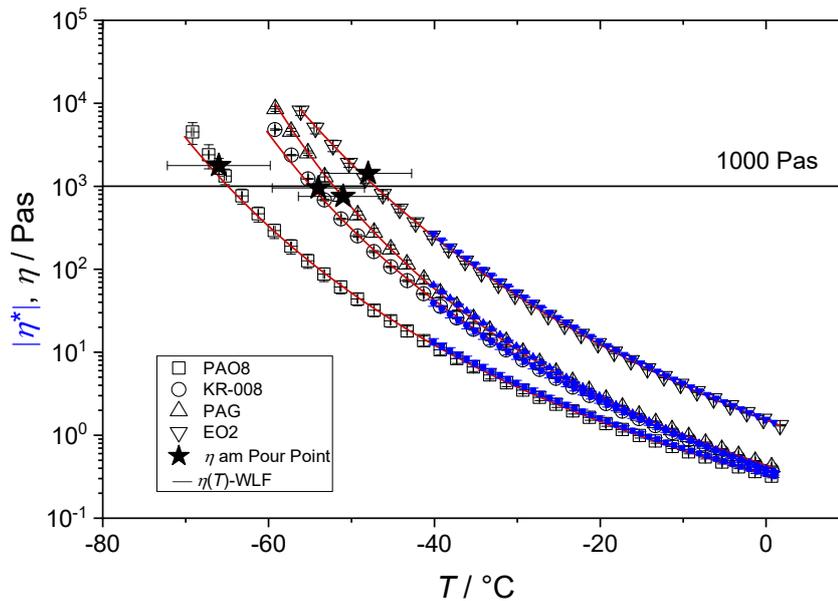


Abbildung 5-6: Viskosität bei einer Scherrate von  $6 \text{ s}^{-1}$  (offene schwarze Symbole) und komplexe Viskosität bei einer Kreisfrequenz von  $\omega = 6 \text{ rad s}^{-1}$  und einer Deformation von  $\gamma = 0,1 \%$  (geschlossene blaue Symbole) als Funktion der Temperatur der Syntheseöle PAO8, KR-008, PPG und EO2 während des Abkühlens mit  $-1 \text{ K min}^{-1}$ . Die Linien beschreiben den Fit der WLF-Gleichung mit den experimentellen Daten. Die Fehlerbalken der Viskosität am Pourpoint (Sterne) geben die Reproduzierbarkeit des Pourpoints nach ASTM D7346 an.

Nach ASTM D7346 [3] liegt die Reproduzierbarkeit des Pourpoints bei circa 6 K. In einem Temperaturbereich von 12 K ändert sich die Viskosität um mehr als eine Größenordnung. Im Bereich der Reproduzierbarkeit des Pourpoints variiert die Viskosität des PAO8 zwischen 260 Pa s und 6400 Pa s und die Viskosität des PPGs zwischen 175 Pa s und 3600 Pa s. Durch die überlegene experimentelle Genauigkeit von Viskositätsmessungen ist die Temperatur  $T_{1000\text{Pa s}}$  bei der die Viskosität von 1000 Pa s erreicht wird, genauer und verlässlicher als der Pourpoint, um das Fließverhalten dieser Öle bei tiefen Temperaturen zu charakterisieren. Hinzukommt, dass der Pourpoint ein einzelner Wert ist, während die temperaturabhängige Viskosität das reale Verhalten der Schmieröle über einen weiten Temperaturbereich beschreibt und damit eine höhere Informationstiefe liefert. Liegt die Temperatur von 1000 Pa s unterhalb der rheologisch zugänglichen Temperatur, kann der Pourpoint über die WLF-Beziehung abgeschätzt werden.

### 5.3 Kristallisierendes Syntheseöl

Viskositätsmessungen des Esteröls EO1 zeigen, dass es von den fünf untersuchten Syntheseölen das einzige Schmieröl ist, welches sich beim Abkühlen noch vor Erreichen der  $-40 \text{ °C}$  durch Kristallisation verfestigt. Um zu klären, welche äußeren Parameter darauf Einfluss nehmen, werden die rheologischen Untersuchungen mit verschiedenen Kühl- und Heizraten durch DSC-

---

Messungen ergänzt. Abbildung 5-7 zeigt dazu vergleichend die Viskositäten aus scherrheologischen Messungen und die Wärmestromsignale von DSC-Messungen mit verschiedenen Kühl- und Heizraten. Wie bei den nicht-kristallisierenden Syntheseölen (Abbildung 5-7a), so nimmt auch beim Esteröl EO1 die Viskosität beim Abkühlen gemäß der WLF-Beziehung solange zu ( $c_1 = 8,0$ ,  $c_2 = 144,5$  K,  $T_0 = 273$  K,  $\eta_{70} = 0,48 \pm 0,01$  Pa s), bis die Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  erreicht ist. Unterhalb von  $T_{c,rheo}$  (Abbildung 5-7a) steigt, durch die zunehmende Kristallisation, die Viskosität innerhalb von 5 K so weit, dass das Rheometer blockiert. Dadurch ist keine weitere Viskositätsmessung in Scherung möglich, weshalb auf eine rheologische Bestimmung der Schmelztemperatur  $T_{m,rheo}$  verzichtet werden muss. Die so ermittelten Kristallisationstemperaturen  $T_{c,rheo}$  nehmen mit schnellerer Kühlrate signifikant ab.

Unproblematisch ist dagegen die Ermittlung von Kristallisations- und Schmelztemperatur durch DSC-Messungen (Abbildung 5-7b). Das Esteröl EO1 kristallisiert ohne Scherung nicht beim Abkühlen, sondern erst beim Wiederaufheizen. Während des Abkühlens bilden sich Kristallisationskeime weit unterhalb der Schmelztemperatur  $T_m$ . Die Keime wachsen in diesem Temperaturbereich wegen der hohen Viskosität nur sehr langsam, was zu einem vernachlässigbar geringen beziehungsweise nicht detektierbaren Wärmestrom führt. Beim Wiederaufheizen nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur wieder exponentiell ab, wodurch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit dementsprechend steigt und zu einem exothermen Peak führt. Dieses Phänomen ist bekannt als Kaltkristallisation. [7,45,87] EO1 kristallisiert in den DSC-Messungen zwischen  $-50$  und  $-30$  °C und schmilzt bei  $+7$  °C (Abbildung 5-7b). Dies entspricht einer Unterkühlung von  $57 - 37$  K, je nach Heizrate.

Für die spezifische Kristallisationsenthalpie von EO1 lässt sich ein Wert von  $-72,7 \pm 2,1$  J g<sup>-1</sup> und für die Schmelzenthalpie ein Wert von  $95,1 \pm 1,7$  J g<sup>-1</sup> ermitteln. Die Schmelzenthalpie ist konsistent mit veröffentlichten Werten für aromatische Ester ( $-97,7 - -158,4$  J g<sup>-1</sup>, abhängig von der chemischen Struktur). [88] Auffällig ist, dass die Kristallisationsenthalpie kleiner als die Schmelzenthalpie ist. Daraus lässt sich ableiten, dass die unterkühlte amorphe Phase bereits einen kleinen aber nicht vernachlässigbaren kristallinen Anteil aufweist [87].

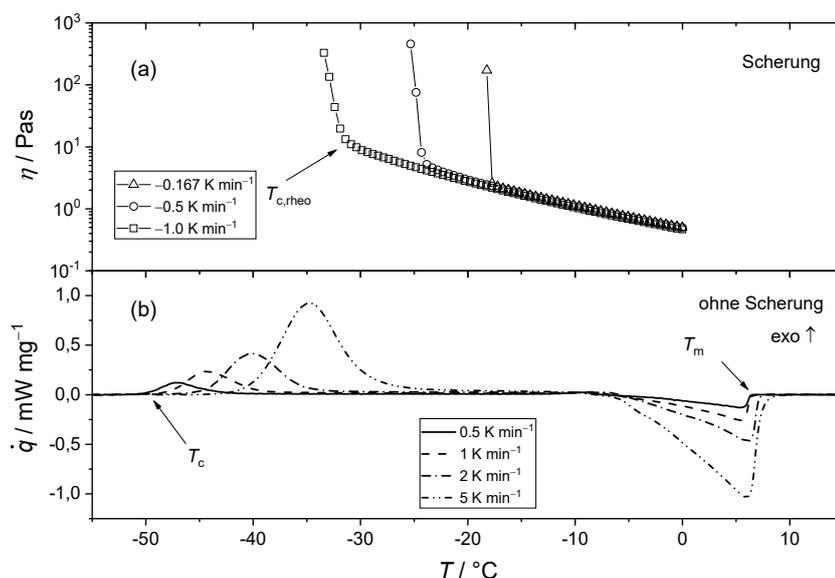


Abbildung 5-7: (a) Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen bei einer Scherrate von  $6 \text{ s}^{-1}$  beim Abkühlen mit Kühlraten zwischen  $-0,167$  und  $-1 \text{ K min}^{-1}$ . Da EO1 so weit kristallisiert, dass das Rheometer blockiert, liegen keine Viskositätsdaten für den Aufheizschritt vor. (b) Wärmestrom  $\dot{q}$  für EO1 aus DSC-Messungen beim Aufheizen mit Heizraten zwischen  $0,5$  und  $5 \text{ K min}^{-1}$ . Während des Abkühlens ist kein exothermes Wärmestromsignal vorhanden, weshalb die dazugehörigen Wärmestromdaten nicht dargestellt sind.

Abbildung 5-8a zeigt, dass die Unterkühlung ohne Scherung mit zunehmender Heizrate geringer wird, da die Kristallisationstemperatur  $T_c$  ein kinetisch kontrollierter Wert ist und in der Regel mit steigender Heizrate deutlich zunimmt. Eine starke Unterkühlung ist typisch für eine kinetisch gehemmte Kristallisation von Estern. [88] Abbildung 5-8b zeigt Daten zur Kristallisationstemperatur, die aus rheologischen Experimenten mit konstanter Scherung gewonnen wurden. Die Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  von EO1 tritt während der Abkühlung auf und steigt mit zunehmender Scherrate drastisch an, pendelt sich aber bei  $T_{c,rheo} \approx -15 \text{ °C}$  für Scherraten über  $10 \text{ s}^{-1}$  ein (Abbildung 5-8b, Kreise). Darüber hinaus steigt  $T_{c,rheo}$  mit abnehmender Abkühlgeschwindigkeit erheblich an (Abbildung 5-8b, Dreiecke). Offensichtlich beschleunigt eine Scherströmung die Kristallisation von EO1. Bei einer verschwindend geringen Scherrate scheint sich die Kristallisationstemperatur dem Pourpoint anzugleichen. Eine scherungsinduzierte Kristallisation erklärt auch die Abweichung zwischen  $T_{c,rheo}$  und  $T_c$  in Abbildung 5-7a und Abbildung 5-7b beziehungsweise in Abbildung 5-8. Scherinduzierte Kristallisation ist für Polymerschmelzen bekannt. So zeigen beispielsweise Untersuchungen an Polyethylen und Polybuten-1, dass die Anwendung von Scherung auf eine unterkühlte Schmelze die Kristallisationsgeschwindigkeit erhöht und zu einer Kristallisation nahe der Schmelztemperatur führt. [89,90]

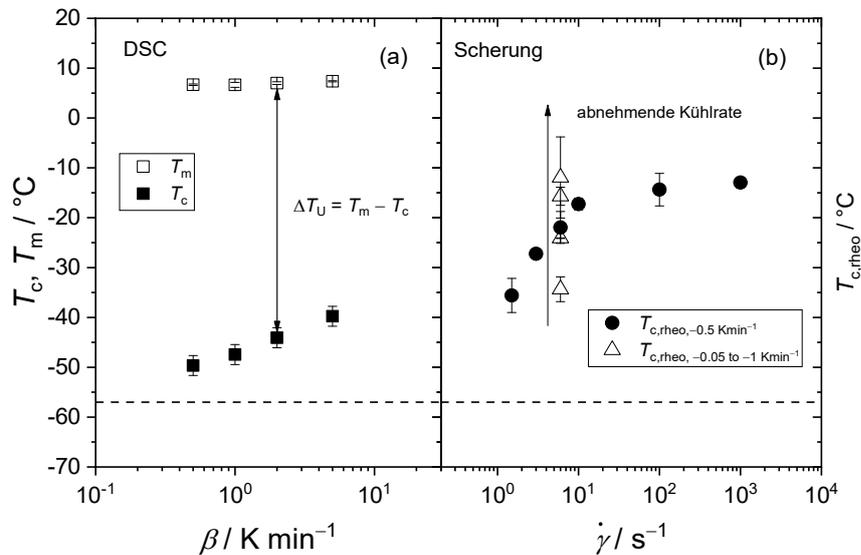


Abbildung 5-8: (a) Kristallisationstemperatur  $T_c$  (gefüllte Symbole) und Schmelztemperatur  $T_m$  (offene Symbole) für EO1, ermittelt aus DSC-Wärmeflussdaten als Funktion der Heizrate während der Heizzyklen (siehe Abbildung 5-7b). (b) Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  (geschlossene Kreise) aus rheologischen Messungen mit konstanter Scher- und Abkühlrate (siehe Abbildung 5-7a) als Funktion der Schergeschwindigkeit. Offene Dreiecke stellen Daten dar, die bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten von  $-0,05$ ,  $-0,167$ ,  $-0,5$  beziehungsweise  $-1 \text{ K min}^{-1}$  gemessen wurden. Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint.

Bei Polymeren wird der molekulare Ursprung der scherinduzierten Kristallisation und die experimentell gefundene Abhängigkeit der Induktionszeit für die Kristallisation  $t_c$  von der Scherrate durch die partielle Orientierung und Dehnung der Polymerketten in der gespannten Schmelze erklärt. Die Orientierung der Polymerketten führt zu einer geringeren Schmelzentropie  $S_m$  gegenüber der Schmelze in „nicht-orientiertem“ Zustand. Somit übersteigt die freie Enthalpie der gescherten Schmelze  $G_m(\dot{\gamma}, T)$  den entsprechenden Wert für die entspannte Schmelze  $G_m(\dot{\gamma} = 0, T)$  und verringert die Aktivierungsbarriere für die Bildung von Keimen kritischer Größe. In Anbetracht der Tatsache, dass das Esteröl EO1 im Vergleich zu Polymeren aus relativ kleinen Molekülen besteht ist es wahrscheinlicher, dass die Orientierung der Estermoleküle allein für die Verringerung der Schmelzentropie  $S_m$  verantwortlich ist. [74]

Im vorangegangenen Abschnitt sind die Ergebnisse von rheologischen und thermoanalytischen Messungen mit konstanter Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeit diskutiert worden. Isotherme rheologische Messungen mit konstanter Scherrate ergänzen diese Ergebnisse. Unterhalb der Schmelztemperatur  $T_m = 7^\circ\text{C}$  fängt EO1 erst nach Erreichen einer Induktionszeit  $t_c$  an zu kristallisieren. Die Induktionszeit hängt sowohl von Scherrate als auch der Unterkühlung ab, was sich in Abbildung 5-9 nachvollziehen lässt. So kristallisiert das Esteröl EO1 umso schneller, je höher die Scherrate und je niedriger die Temperatur ist. Bei der niedrigsten angelegten Scherrate von  $0,6 \text{ s}^{-1}$  und der höchsten Temperatur von  $-7,5^\circ\text{C}$  kristallisiert EO1 nach circa 320 Minuten

und bei einer Scherrate von  $60 \text{ s}^{-1}$  und  $-20 \text{ °C}$  beginnt die Kristallisation schon nach 3 Minuten. Die Ergebnisse zeigen nachvollziehbar, dass das Esteröl EO1 als Flüssigkeit unterhalb der Schmelztemperatur thermodynamisch nicht stabil ist. EO1 kann im unterkühlten Zustand, je nach Umgebungsbedingungen, jederzeit kristallisieren. Eine Scherbeanspruchung verkürzt die für den Beginn der Kristallisation erforderliche Zeit um mehrere Größenordnungen. [89,90]

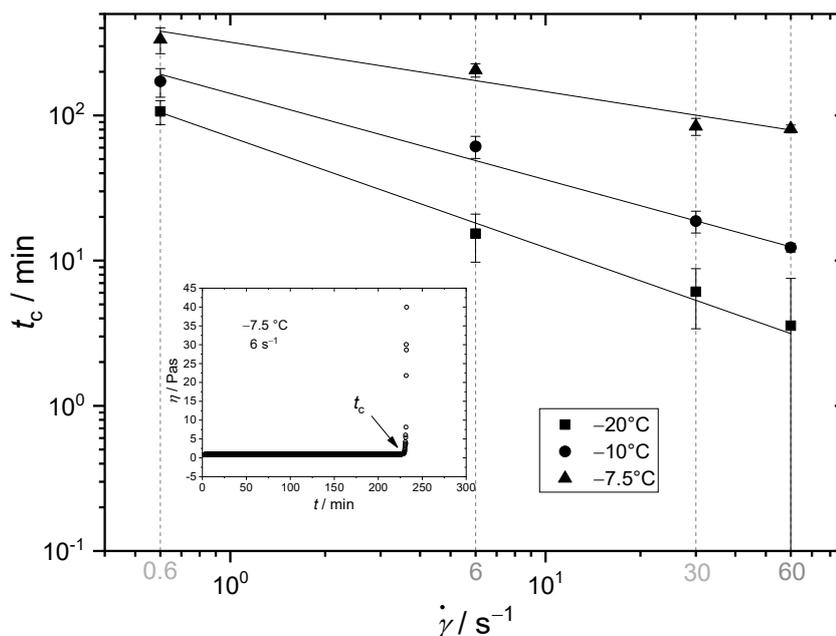


Abbildung 5-9: Induktionszeit  $t_c$  für die isotherme Kristallisation von EO1 als Funktion der Scherrate bei den Temperaturen  $-7,5$ ,  $-10$ ,  $-20 \text{ °C}$ . Insert: Viskosität gegen die Zeit bei  $-7,5 \text{ °C}$  und einer Scherrate von  $6 \text{ s}^{-1}$  für EO1, zur Veranschaulichung der Bestimmung der Induktionszeit  $t_c$  für die isotherme Kristallisation.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass das Esteröl EO1 unterhalb der Schmelztemperatur jederzeit zu einem Festkörper auskristallisieren kann. Das wird jedoch nicht durch den Pourpoint angezeigt. Pourpoint-Messungen verursachen keine nennenswerte Scherung, was eine signifikante Unterkühlung ermöglicht. Im Fall von EO1 ist der Pourpoint offensichtlich kein geeigneter Indikator für die Beurteilung der Tieftemperatureignung. Das gilt aber nicht nur für das Esteröl EO1, sondern für alle Syntheseöle, die eine kinetisch gehinderte Kristallisation aufweisen.

Da das Esteröl EO1 unterhalb Schmelztemperatur jederzeit kristallisieren kann und die Schmelztemperatur mit steigender Aufheizrate zunimmt (Abbildung 5-8(b)), ist es von Vorteil die Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_{m,0}$  zu kennen.  $T_{m,0}$  entspricht der Temperatur, bei der ein unendlich großer Kristall schmilzt. Sie lässt sich mit Hilfe der linearen Hoffman-Weeks-Extrapolation bestimmen, Gleichung (5-4). [91,92]  $\alpha$  ist das Verhältnis der Dicke von gereiften Kristallen zu Kristallen, die zu Beginn vorlagen.

(5-4) Lineare Hoffman-Weeks-Extrapolation [91,92]

$$T_m = \frac{T_{c,iso}}{2\alpha} + T_m^0 \left(1 - \frac{1}{2\alpha}\right)$$

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur werden die in isothermen DSC-Messungen bestimmten Schmelztemperaturen  $T_m$  als Funktion der Kristallisationstemperatur  $T_{c,iso}$  dargestellt. Die Temperatur, bei der sich die lineare Extrapolation (rote Linie) und die Winkelhalbierende  $T_m = T_c$  (gestrichelte Linie) schneiden, entspricht der Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_{m,0}$ . Für EO1 beträgt  $T_{m,0} = 8,1 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

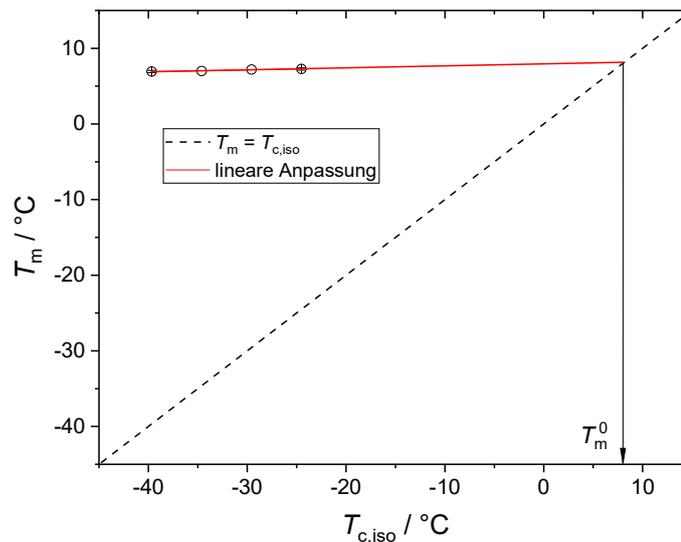


Abbildung 5-10: Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_{m,0}$  durch die lineare Hoffman-Weeks-Extrapolation (rote Linie). Dafür wird der Ester bei verschiedenen Temperaturen isotherm kristallisiert ( $T_{c,iso}$ ), hier bei -40, -35, -30 und -25  $^\circ\text{C}$  für 10 min, und anschließend mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  wieder aufgeheizt und die Schmelztemperaturen  $T_m$  (Kreise) bestimmt. Der Schnittpunkt der linearen Extrapolation und der Winkelhalbierenden ( $T_m = T_c$ ) ergibt die Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_{m,0}$ .

Die Differenz zwischen der Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_{m,0} = 8,1 \text{ } ^\circ\text{C}$  und den ermittelten Schmelztemperaturen  $T_m = 6,9 - 7,3 \text{ } ^\circ\text{C}$  ist für das Syntheseöl EO1 mit 0,8 bis 1,2 K vernachlässigbar gering. Für PET kann diese Differenz durchaus 30 K betragen. [92] Die geringe Differenz zwischen  $T_m$  und  $T_{m,0}$  hat den Vorteil, dass eine einfache rheologische Bestimmung der Schmelztemperatur des Syntheseöls EO1 ausreicht, um die Temperatur zu bestimmen, bis zu welcher das Esteröl nicht kristallisieren kann und gesichert flüssig bleibt.

## 5.4 Zusammenfassung Grundölrheologie und Pourpoint

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Viskosität sowie das Kristallisations- und Schmelzverhalten von einem Mineralöl und fünf synthetischen Schmierölen mit Hilfe rheologischer Messungen in stetiger und oszillatorischer Scherung und DSC-Messungen untersucht. Der nach ASTM D7346 [3] ermittelte und in der Industrie weit verbreitete Pourpoint zur Beurteilung des Tieftemperatureinsatzverhaltens von Schmierölen wird im Lichte der vorgestellten Ergebnisse diskutiert. Daraus ergab sich die Einteilung in drei Gruppen (I - III) von Grundölen.

### *Teilweise kristallisierendes Mineralöl (Gruppe I)*

Beim Abkühlen von Mineralölen unter die Kristallisationstemperatur fällt ein Teil (ca. 10 % bei  $-35\text{ °C}$ ) der gelösten n-paraffinischen Komponenten als Kristalle aus. Dies führt mit dem Einsetzen der Kristallisation zu einem steilen Anstieg der Viskosität. Unterhalb der Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  zeigt das Öl ein scherverdünnendes Verhalten, wie es für eine Suspension fester anisotroper Teilchen in einer newtonschen Flüssigkeit erwartet wird. Die durch DSC-Messungen und Rheologie ermittelten Kristallisationstemperaturen  $T_c$  und  $T_{c,rheo}$  stimmen bei gleicher Abkühlgeschwindigkeit überein.  $T_{c,rheo}$  ist unabhängig von der Scherrate, nimmt aber mit zunehmender Abkühlrate um wenige Kelvin ab. Bei dem hier untersuchten Mineralöl ist die Unterkühlung schwach ausgeprägt ( $\Delta T = T_m - T_c \approx -9,5\text{ K}$ ) und der Pourpoint stimmt mit den Kristallisationstemperaturen  $T_{c,rheo}$  beziehungsweise  $T_c$  überein, die bei einer Abkühlrate von etwa  $-1\text{ K min}^{-1}$  ermittelt wurden.

### *Amorph verfestigende synthetische Schmieröle (Gruppe II)*

Synthetische Schmieröle wie PAO8, KR-008, PPG und EO2 verfestigen sich glasartig, ohne Anzeichen von Kristallisation. Sie weisen einen stetigen Anstieg der Viskosität mit abnehmender Temperatur auf, der durch die WLF-Gleichung beschrieben werden kann. Für diese Öle entspricht der Pourpoint der Temperatur, bei der eine Viskosität von  $1000\text{ Pa s}$  erreicht wird. Typischerweise liegt diese Temperatur etwa  $20 - 30\text{ K}$  über der Glasübergangstemperatur. In der Regel sind Viskositätsmessungen zur Charakterisierung des Fließverhaltens der Öle bei niedrigen Temperaturen genauer und reproduzierbarer als die Bestimmung des Pourpoints nach ASTM D7346, weshalb die Bestimmung des Pourpoints durch Viskositätsmessungen die Bestimmung nach ASTM D7346 ersetzen könnte [3].

### *Kristallisierende synthetische Schmieröle (Gruppe III)*

Das Esteröl EO1 zeigt bei tiefen Temperaturen ein gänzlich anderes Verhalten als das Mineralöl oder die amorph verfestigenden Syntheseöle. Beim Abkühlen zeigt es newtonsches Fließverhalten, das sich in Analogie zu den amorph erstarrenden synthetischen Ölen durch die WLF-Beziehung beschreiben lässt. Dies gilt bis zum Einsetzen der Kristallisation. Im Gegensatz zum Mineralöl, das bei tiefen Temperaturen nur partiell kristallisiert und deshalb eine Suspension bei tiefen Temperaturen bildet, kristallisiert das Esteröl EO1 vollständig, so dass das Rheometer blockiert. Das unterschiedliche Verhalten begründet sich darin, dass das Mineralöl aus einer Mischung von Cyclo-, n- und iso-Paraffinen besteht, in dem gelöste n-Paraffine auskristallisie-

---

ren können und es sich beim Esteröl EO1 um eine klar definierte chemische Verbindung handelt.

Das Esteröl kristallisiert mit einer ausgeprägten Unterkühlung ( $\Delta T_U \sim -50$  K). Während die Kristallisationstemperatur bei dynamischen Messungen drastisch von Abkühl-, Heiz- und Scherrate abhängt, bleibt die Schmelztemperatur davon unbeeinflusst. Bei isothermen Messungen ist die Induktionszeit  $t_c$  bis zum Einsetzen der Kristallisation abhängig von Unterkühlung beziehungsweise Scherung.

Die Ergebnisse legen nahe, dass der Pourpoint beim Esteröl EO1 keine geeignete Größe ist, um über die Tieftemperatureignung des Öls zu urteilen. Da das Esteröl unterhalb der Schmelztemperatur kristallisieren kann, werden sich im Anwendungsfall die Schmiereigenschaften auch weit oberhalb des Pourpoints stark verschlechtern. Dies ist nur zu vermeiden, wenn die Schmelztemperatur als Pourpoint-Ersatz verwendet wird.

## 6 Tieftemperaturrheologie von Schmierfetten

In Kapitel 5 wurden Messungen zum Glasübergang oder Kristallisation und Schmelzen von einem Mineralöl und fünf Syntheseölen vorgestellt und diskutiert. Zur Unterstützung der Diskussion sind die Grundöle drei Gruppen (I-III) zugeordnet worden. Gruppe I beinhaltet das teilweise und mit geringer Unterkühlung kristallisierende Mineralöl, Gruppe II die nicht-kristallisierenden Syntheseöle und Gruppe III das vollständig mit starker Unterkühlung kristallisierende Esteröl.

Aus diesen Grundölen sind eine hohe Anzahl an Modellschmierfetten mit Li- (Tabelle 4.2) und Ca-12-Hydroxystearat (Tabelle 4.3) hergestellt worden. Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung des Einflusses von Art und Massenanteil der Metallseifen auf rheologisches Verhalten, Verdickerstruktur, Kristallisation und Schmelzen. Auf der Basis dieser Untersuchungen wird im Folgenden die Bedeutung des Pourpoints der Grundöle für das Tieftemperaturverhalten der darauf basierenden Metallseifenschmierfette diskutiert werden.

Die wesentlichen Inhalte dieses Kapitels basieren auf drei bereits veröffentlichten Artikeln. Sie behandeln den Einfluss von Art und Anteil der Metallseifen auf das rheologische Verhalten und die Struktur der Modellschmierfette (Kapitel 6.1)<sup>2</sup>, die Abhängigkeit rheologischer Größen von der Temperatur inklusive einer Korrelation von NLGI-Klasse und Fließgrenze bei tiefen Temperaturen (Kapitel 6.2)<sup>3</sup>, und den Einfluss von Metallseifentyp und -konzentration auf das Erstarrungsverhalten von Schmierfetten (Kapitel 6.3)<sup>4</sup>.

### 6.1 Verdickerstruktur und Fließverhalten von Schmierfetten

Zur Veranschaulichung von Verdickerstrukturen in Schmierfetten werden üblicherweise Rasterelektronen- (REM) oder Rasterkraftmikroskopie (AFM) herangezogen. [65,93–95] Die Struktur von Schmierfetten auf Basis von Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Schmierfetten besteht vor allem aus in sich verdrehten und verflochtenen Fasern. [96] Verflochtene Verdickerstrukturen entste-

---

2 Hodapp, A.; Conrad, A.; Hochstein B.; Jacob, K.-H.; Willenbacher, N. Nutzung rheologischer Kennwerte zur Beurteilung der Schmierfetteignung bei tiefen Temperaturen, Chem. Ing. Tech. 94, (3), 1-9; DOI: 10.1002/cite.202100142.

3 Hodapp, A.; Conrad, A.; Hochstein, B.; Jacob, K.-H.; Willenbacher, N., Effect of Base Oil and Thickener on Texture and Flow of Lubricating Greases – Insight from Bulk Rheometry, Optical Microrheology and Electron Microscopy, Lubricants 2022, 10, 55, <https://doi.org/10.3390/lubricants10040055>.

4 Conrad, A.; Hodapp, A.; Hochstein, B.; Willenbacher, N.; Jacob, K.-H. Low-Temperature Rheology and Thermo-analytical Investigation of Lubricating Greases: Influence of Thickener Type and Concentration on Melting, Crystallization and Glass Transition. Lubricants 2022, 10, 1, <https://doi.org/10.3390/lubricants10010001>.

hen bei Anteilen an Li-12-Hydroxystearat von mehr als 14 Massenprozent in Mineralöl, wobei umso mehr Verflechtungen entstehen, je höher die Verdickerkonzentration ist. Unterhalb von 14 Massenprozent setzt sich die Verdickerstruktur eher aus feinen Plättchen zusammen. [9]

Durch die Anwendung von optischer Mikrorheologie ist es Frau Hodapp erstmals gelungen ein Modell zu entwickeln, das den graduellen Aufbau einer 3-dimensionalen Verdickerstruktur mit zunehmendem Verdickeranteil erklärt. Für die optische Mikrorheologie wurde die Methode „Multiple-Particle Tracking“ (MPT) verwendet. Diese Methode basiert auf der Beobachtung der Brownschen Molekularbewegung von Tracerpartikeln in einer Probe. Die mittlere quadratische Verschiebung  $\langle \Delta r^2 \rangle$  ist ein Maß für die Beweglichkeit eines Partikels innerhalb einer Zeiteinheit  $\tau$ . [97–101] In reinem Mineralöl, das sich newtonsch verhält, können sich die Tracerpartikel frei bewegen, was an einer deutlichen Steigung der mittleren quadratischen Verschiebung  $\langle \Delta r^2 \rangle$  zu erkennen ist, Abbildung 6-1(a). In einem Schmierfett sind die Tracerpartikel beweglich solange die Hohlräume der Schmierfettstruktur größer sind als die Partikel. Sind die Hohlräume der Schmierfettstruktur kleiner als die Tracerpartikel, sind die Tracerpartikel unbeweglich und es ergeben sich horizontale Linien, Abbildung 6-1(b-e).

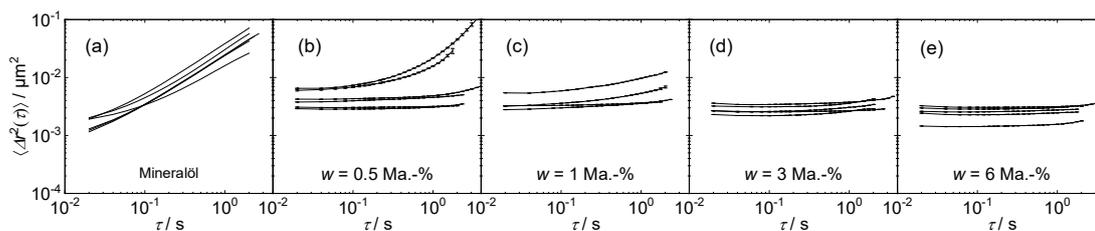


Abbildung 6-1: Mittelwerte des mittleren Verschiebungsquadrats als Funktion der Zeitverzögerung für eine Konzentrationsreihe von (a) dem Mineralöl und Mineralölschmierfetten mit (b) 0,5 Ma.-%, (c) 1 Ma.-%, (d) 3 Ma.-% und (e) 6 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker. Die Mittelwerte des mittleren Verschiebungsquadrats des reinen Öls steigen linear mit der Zeit an, bei Zugabe zunehmender Mengen an Verdickungsmittel verschwindet die Zeitabhängigkeit und ihr absoluter Wert nimmt ab. Die genaue Versuchsbeschreibung und Interpretation finden sich in der Veröffentlichung<sup>5</sup> von Frau Hodapp.

Im Bereich von 0,5 bis 6 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat können sich einige Tracerpartikel ungehindert bewegen und andere nicht. Das spricht dafür, dass es bereits Verdickerdomänen gibt, die eine freie Bewegung einiger Tracerpartikel verhindern (Abbildung 6-2(a)). Bei Konzentrationen über 6 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat kann sich keines der Tracerpartikel mehr frei bewegen, was für eine durchgängige Verdickerstruktur im Grundöl spricht (Abbildung 6-2(b)).

<sup>5</sup> Hodapp, A.; Conrad, A.; Hochstein, B.; Jacob, K.-H.; Willenbacher, N., Effect of Base Oil and Thickener on Texture and Flow of Lubricating Greases – Insight from Bulk Rheometry, Optical Microrheology and Electron Microscopy, *Lubricants* 2022, 10, 55, <https://doi.org/10.3390/lubricants10040055>.

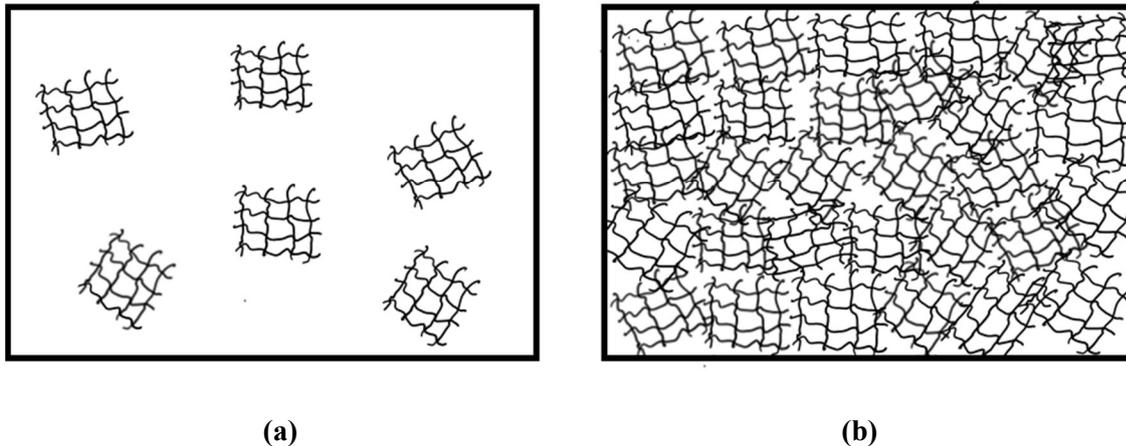


Abbildung 6-2: Schematische Darstellung der Verdickerstruktur (a) bei niedriger Verdickerkonzentration mit vereinzelt Netzwerkdomänen und (b) bei hoher Verdickerkonzentration mit durchgängigem Verdickernetzwerk.<sup>6</sup>

Die zunehmende Dichte des Verdickernetzwerks, wie sie in Abbildung 6-2 dargestellt ist, spiegelt sich in der komplexen Viskosität aus Frequenztests über einen Frequenzbereich von  $10^0$  bis  $10^4$   $\text{rad s}^{-1}$  wieder. Hier nimmt die komplexe Viskosität mit zunehmender Verdickerkonzentration zu und der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  dagegen ab, was dafür spricht, dass die elastischen Anteile des Schmierfettes im Vergleich zu den viskosen immer dominanter werden. In der Industrie wird die Viskoelastizität als Konsistenz von Schmierfetten bezeichnet und anhand der NLGI-Klasse wiedergegeben. Der Zusammenhang von rheologischen Kenngrößen, der NLGI-Klasse und deren Temperaturabhängigkeit wird im folgenden Kapitel diskutiert.

## 6.2 Schmierfettkonsistenz bei tiefen Temperaturen

Die Bestimmung der Konsistenz von Schmierfetten beziehungsweise deren Zuordnung zu einer NLGI-Klasse erfolgt anhand der Walkpenetration  $P_w$ . Sie nimmt mit steigendem Verdickeranteil zu und korreliert bei Raumtemperatur über einen exponentiellen Zusammenhang mit der Fließgrenze [53] und der Viskosität bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  [52]. Mit einigem messtechnischen Aufwand ist die Messung der Walkpenetration auch bei tiefen Temperaturen möglich. [50] Einfacher ist jedoch die Bestimmung der Fließgrenze nach der Norm DIN 51810-2 [61], die bis  $-40 \text{ °C}$  gültig ist. Durch eine von Frau Hodapp gefundene Korrelation zwischen Walkpenetration und Fließgrenze kann die Walkpenetration von Metallseifenschmierfetten durch eine einfache Messung der Fließgrenze bei der gewünschten Einsatztemperatur bestimmt werden. So ist es möglich, die Konsistenzänderung von Schmierfetten von Raumtemperatur zu tiefen Temperaturen hin abzuschätzen. Dies gilt für Schmierfette der NLGI-Klassen 1 bis 3, solange deren Grundöl nicht kristallisiert.

<sup>6</sup> Hodapp, A.; Conrad, A.; Hochstein, B.; Jacob, K.-H.; Willenbacher, N. Effect of Base Oil and Thickener on Texture and Flow of Lubricating Greases – Insight from Bulk Rheometry, Optical Microrheology and Electron Microscopy, *Lubricants* 2022, 10, 55, <https://doi.org/10.3390/lubricants10040055>.

Im Gegensatz zu der stark temperaturabhängigen Viskosität von Grundölen, die der WLF-Beziehung gehorcht, steigen Fließgrenze und komplexe Viskosität von Schmierfetten moderat an und folgen der Arrhenius-Beziehung. Abbildung 6-3 illustriert die Fließgrenze  $\tau_f$  als Funktion der reziproken Temperatur für Li-12-Hydroxystearat-Modellfette mit dem Mineralöl und dem Alkyl-naphthalin KR-008 als Grundöl. Die Fließgrenze wurde aus Amplitudentests nach DIN 51810-2 [61] bestimmt und ist definiert als die Schubspannung, am Schnittpunkt von Speicher- und Verlustmodul.

Die Fließgrenzen der Schmierfette auf Basis von Alkyl-naphthalin und Mineralöl steigen, wie bei den Versuchen von Frau Hodapp<sup>7</sup>, mit abnehmender Temperatur linear im Arrhenius-Diagramm an. Für das Mineralölschmierfett gilt das aber nur bis zur Schmelztemperatur  $T_m$  des Mineralöls. Unterhalb der Schmelztemperatur des Mineralöls steigt die Fließgrenze im Arrhenius-Diagramm ebenso linear an, jedoch mit deutlich höherer Steigung. Dieser Effekt ist darauf zurückzuführen, dass mit abnehmender Temperatur ein immer größerer Anteil an kristallisierten Paraffinen entsteht, der zu einer stärkeren Netzwerkbildung führt. [26,28,29]

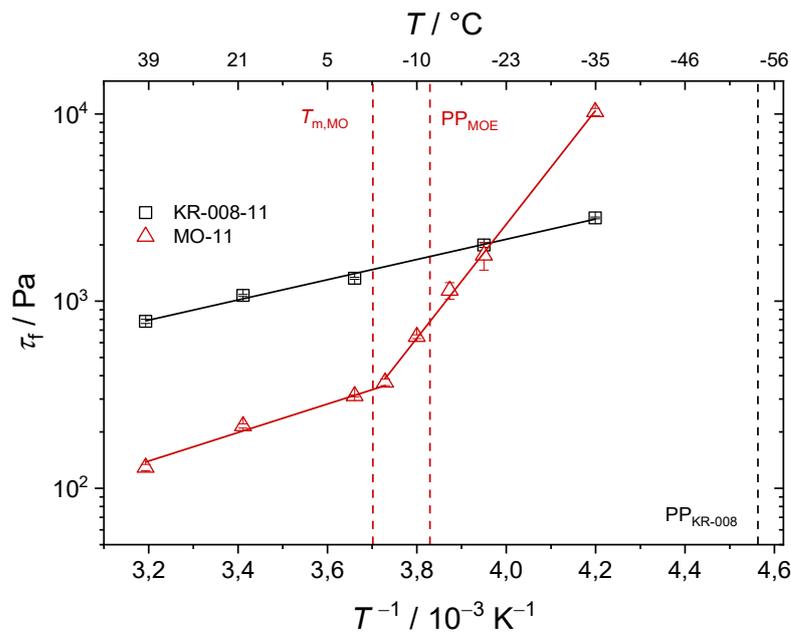


Abbildung 6-3: Fließgrenze  $\tau$  in logarithmischer Skalierung als Funktion der reziproken Temperatur  $T^{-1}$  für Schmierfette auf Basis des Mineralöls (MO) und des Alkyl-naphthalins (KR-008) mit je 11 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker im Temperaturbereich zwischen 40 und -40 °C. Die gestrichelten Linien geben den Pourpoint (PP) und die Schmelztemperatur des jeweiligen Grundöls an.

<sup>7</sup> Hodapp, A; Conrad, A; Hochstein B; Jacob, K.-H.; Willenbacher, N. Nutzung rheologischer Kennwerte zur Beurteilung der Schmierfetteignung bei tiefen Temperaturen, Chem. Ing. Tech. 94, (3), 1-9; DOI: 10.1002/cite.202100142.

Nach Cyriac et al. [11] korreliert der Knick im  $\log(\tau_f)-T^{-1}$ -Diagramm mit dem Pourpoint der jeweiligen Grundöle. Diese Korrelation kann hier nur bedingt nachvollzogen werden, da beim Mineralölschmierfett der Knick im  $\log(\tau_f)-T^{-1}$ -Diagramm circa 10 K oberhalb des Pourpoints des Mineralöls auftritt, siehe gestrichelte Linien in Abbildung 6-3. Wie in Kapitel 5.1 diskutiert führen Unterkühlungseffekte des Mineralöls dazu, dass die Kristallisationstemperatur bei einer Abkühl- beziehungsweise Aufheizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$  circa 9,5 K unterhalb der Schmelztemperatur liegt. Je schneller abgekühlt wird, desto größer ist die Unterkühlung. Da die Amplitudentests zur Bestimmung der Fließgrenze jedoch mehr Messdauer benötigen als die Temperatursweeps, reduziert sich die notwendige Unterkühlung auf ein Minimum und es bilden sich bereits bei Temperaturen knapp unterhalb der Schmelztemperatur des Mineralöls Paraffinkristalle. Das ist für die signifikante Steigungsänderung der Fließgrenze im Arrhenius-Diagramm und somit für stark erhöhte Schmierfettkonsistenz verantwortlich.

### 6.3 Kristallisations- und Schmelztemperatur von Mineralölfetten

In Kapitel 5.1 ist die Kristallisation von Paraffinen im Mineralöl und der Einfluss auf das Fließverhalten beziehungsweise auf das viskoelastische Verhalten im Ruhezustand hinreichend diskutiert worden. Um eine vergleichbare Diskussion auch bei Mineralölfetten führen zu können, sind eine Vielzahl rheologischer Messungen an Li- und Ca-12-Hydroxystearat Modellschmierfetten durchgeführt worden. Sie beschränken sich jedoch auf Messungen in oszillatorischer Scherung, da Schmierfette im Gegensatz zu Grundölen in stetiger Scherung Wandgleiten zeigen. [56,102] Da Schmierfette in oszillatorischer Scherung kein Wandgleiten zeigen [59], erfolgt die Bestimmung von Kristallisations- und Schmelztemperatur über die Messung der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$ .

Abbildung 6-4 zeigt den Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur des reinen Mineralöls (MO) und zweier Mineralölfette mit unterschiedlichen Li- (a) und Ca-12-Hydroxystearat-Konzentrationen (b) beim Abkühlen und Wiedererwärmen, jeweils mit  $2 \text{ K min}^{-1}$ . Beim Abkühlen steigt die komplexe Viskosität stetig bis zur Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  an. Unterhalb von  $T_{c,rheo}$  nimmt die Steigung der komplexen Viskositätskurve erst drastisch zu und flacht unterhalb von  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  wieder ab. Beim Wiedererwärmen nimmt die komplexe Viskosität der Fette in gleicher Weise wieder ab. Allerdings ist die Schmelztemperatur  $T_{m,rheo}$  höher als die Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$ .

Aus dem Vergleich der Viskositätskurven von Grundöl und Schmierfetten lässt sich entnehmen, dass oberhalb der Kristallisationstemperatur der Verdickergehalt verantwortlich ist für die Viskoelastizität der Schmierfette. So nimmt bei  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  der Betrag der komplexen Viskosität nach Zugabe von 15,0 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat beziehungsweise 15,8 Ma.-% Ca-12-Hydroxystearat von  $0,5 \text{ Pa s}$  auf circa  $10^4 \text{ Pa s}$  zu. Dagegen ist unterhalb der Kristallisationstemperatur bei  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  nur noch eine Zunahme von circa  $8 \cdot 10^4 \text{ Pa s}$  für das reine Öl auf circa  $3 \cdot 10^5 \text{ Pa s}$  zu beobachten. Der Vergleich legt nahe, dass unterhalb der Kristallisationstemperatur die ausgefallenen Paraffinkristalle und nicht der Verdicker bestimmend für die Viskoelastizität des Schmierfettes ist.

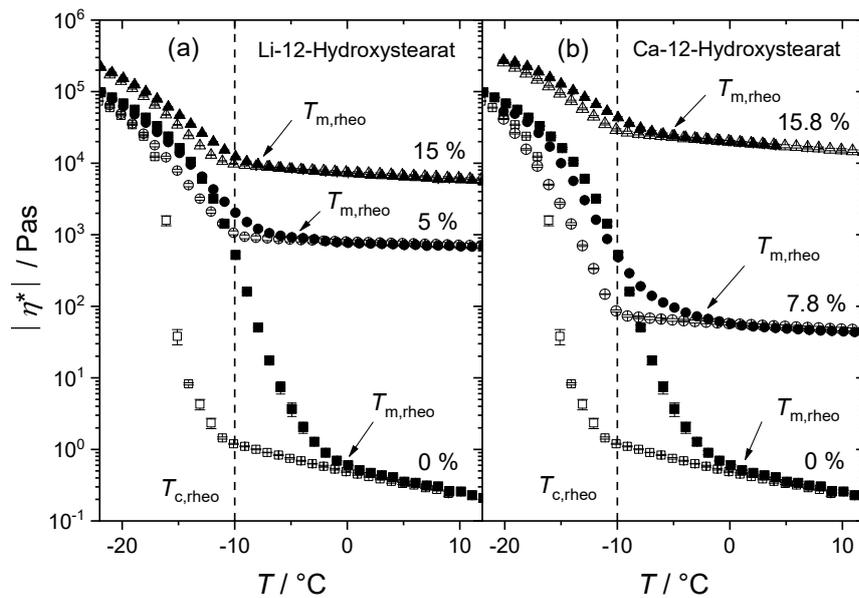


Abbildung 6-4: Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur beim Abkühlen (offene Symbole) und Erhitzen (geschlossene Symbole) von reinem Mineralöl und zwei Schmierfetten auf Mineralölbasis mit unterschiedlichen Anteilen von (a) Li- und (b) Ca-12-Hydroxystearat bei einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von  $2 \text{ K min}^{-1}$ , einer Kreisfrequenz von  $10 \text{ rad s}^{-1}$  und einer Deformation von  $0,05 \%$ . Die gestrichelte Linie markiert die Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  und die Schmelztemperaturen  $T_{m,rheo}$  sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Abbildung 6-5 verdeutlicht den Einfluss von Verdickertyp (Li- (a) und Ca-12-Hydroxystearat (b)) und -anteil auf die Kristallisations- und Schmelztemperatur. Das Mineralöl ohne Verdicker weist eine Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  von  $-11,7 \pm 0,15 \text{ °C}$  und eine Schmelztemperatur  $T_{m,rheo}$  von  $-0,8 \pm 1 \text{ °C}$  auf. Unabhängig vom Verdickertyp steigt mit zunehmendem Verdickeranteil die Kristallisationstemperatur auf Werte zwischen  $-8$  und  $-10 \text{ °C}$ , die Schmelztemperatur sinkt auf Werte zwischen  $-5$  und  $-7 \text{ °C}$  und bleibt bei einem Verdickeranteil von größer als  $6 \text{ Ma.-%}$  im Wesentlichen konstant. Damit nimmt die Unterkühlung ( $\Delta T = T_m - T_c$ ) von circa  $-11 \text{ K}$  ohne Verdicker auf circa  $3 \text{ K}$  für Li-12-Hydroxystearat- und circa  $5 \text{ K}$  für Ca-12-Hydroxystearat-Fette ab.

Die Erhöhung der Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  (Abbildung 6-5, Kreise) verursachen vermutlich die Verdickerpartikel im Grundöl, indem sie als Kristallisationskeime die Bildung von Paraffinkristallen bei höheren Temperaturen, hier etwa  $-8 \text{ °C}$ , begünstigen. [68,70] Folglich liegt die Kristallisationstemperatur der Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Schmierfette  $4 \text{ K}$  über dem Pourpoint des Mineralöls ( $-12 \text{ °C}$ ). Die mit steigendem Verdickeranteil einhergehende Absenkung der Schmelztemperatur entspricht einer Schmelzpunktniedrigung und ist daher auf gelöste Verdickeranteile im Grundöl zurückzuführen. [103]

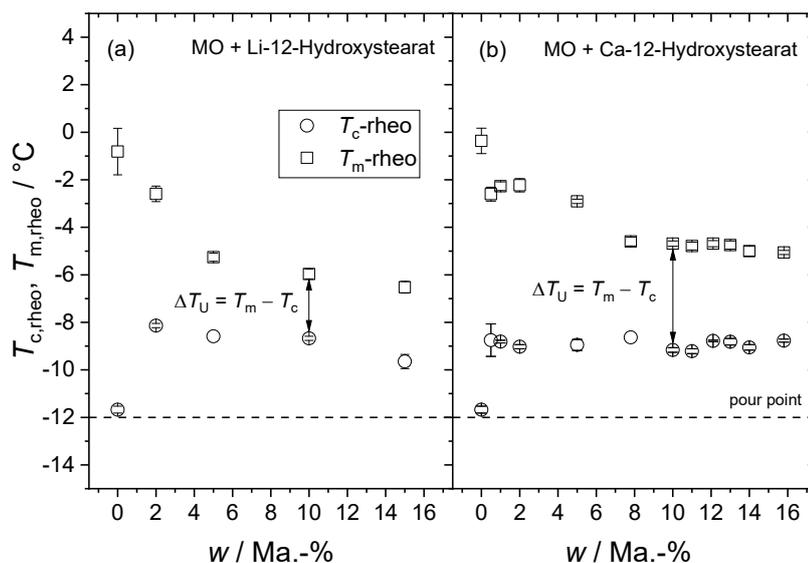


Abbildung 6-5: Kristallisations- ( $T_{c,rheo}$ ) und Schmelztemperatur ( $T_{m,rheo}$ ) in Abhängigkeit von der Verdickerkonzentration  $w$  für Li-12-Hydroxystearat (a) und Ca-12-Hydroxystearat (b) auf Mineralölbasis (MO), erhalten aus Messungen in oszillatorischer Scherung mit kleiner Amplitude (siehe Abbildung 6-4) mit einer Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ , einer Deformation von  $\gamma = 0,05 \%$  und einer Kühl- und Heizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$ .  $T_{c,rheo}$  und  $T_{m,rheo}$  ergeben sich aus dem Schnittpunkt der beiden Tangenten ober- und unterhalb der signifikanten Steigungsänderung in Abbildung 6-4. Die Unterkühlung ( $\Delta T = T_m - T_c$ ) sinkt von circa 11 K ohne Verdickungsmittel auf circa 3 K bei Li-12-Hydroxystearat und circa 5 K bei Ca-12-Hydroxystearat. Eine gestrichelte Linie markiert den Pourpoint von  $-12$  °C.

## 6.4 Tieftemperaturrheologie von Syntheseölfetten

Die Syntheseöle aus Gruppe II (Kapitel 5.2) kristallisieren nicht, sondern verglasen im Temperaturbereich von  $-70$  und  $-80$  °C. Da die Grundölviskosität mit sinkender Temperatur nach der WLF-Beziehung signifikant steigt und die viskoelastischen Eigenschaften von Schmierfetten durch die Grundölviskosität beeinflussbar sind [9], wird in diesem Kapitel der Einfluss der Temperatur auf die viskoelastischen Eigenschaften der Schmierfette untersucht. Hierzu sind Frequenztests bei den Temperaturen  $60$ ,  $10$  und  $-40$  °C in einem Frequenzbereich von  $600$  bis  $0,1 \text{ rad s}^{-1}$  und einer Deformation von  $0,05 \%$ <sup>8</sup> für Schmierfette mit nicht kristallisierenden Grundölen und einer möglichst ähnlichen Konsistenz (NLGI Klasse 2) durchgeführt worden. Die elastischen Anteile an den rheologischen Eigenschaften werden anhand des Speichermoduls  $G'$ , die viskosen anhand des Verlustmoduls  $G''$  und das Verhältnis beider anhand des Verlustfaktors  $\tan(\delta)$  diskutiert.

<sup>8</sup> Die Deformation von  $0,05 \%$  bei  $60$ ,  $10$  und  $-40$  °C und Frequenzen von  $\omega = 1$  und  $200 \text{ rad s}^{-1}$  liegt für diese Schmierfette im LVE-Bereich. Die Nachgebegrenze (DIN 51810-2) lag hier immer im Bereich von  $\gamma = 0,2 - 0,4 \%$ .

---

Abbildung 6-6 zeigt das Speichermodul  $G'$  (a), das Verlustmodul  $G''$  (b) und den Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  (c) als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$ , beispielhaft für ein Schmierfett mit PAO8 als Grundöl und 22 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker bei den Temperaturen -40, 10 und 60 °C. Über den gesamten Frequenzbereich nimmt das Speichermodul  $G'$  mit abnehmender Temperatur zu. Das Verlustmodul  $G''$  (b) steigt ebenfalls, hat aber nur bei 10 und 60 °C ein Minimum im gemessenen Frequenzbereich. Die unterschiedlichen Temperatur- und Kreisfrequenzabhängigkeiten lassen sich am einfachsten über den Verlustfaktor (c) beschreiben. Der Verlustfaktor ist bei kleinen Frequenzen  $\omega < 3 \text{ rad s}^{-1}$  unabhängig von der Frequenz und nimmt mit abnehmender Temperatur kaum zu. Bei konstanter Temperatur und steigenden Frequenzen nimmt  $\tan(\delta)$  nach Durchlaufen eines Minimums zu. Dieser Effekt verstärkt sich mit abnehmender Temperatur. Die Werte des Verlustfaktors bewegen sich im untersuchten Temperatur- und Frequenzbereich unterhalb von 1, was deutlich aufzeigt, dass das Speichermodul  $G'$  bestimmend für das viskoelastische Verhalten des Schmierfettes ist.

Vergleichend zum PAO8 Schmierfett sind in Abbildung 6-6 Speichermodul  $G'$  (d), das Verlustmodul  $G''$  (e) und der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  (f) als Funktion der Kreisfrequenz  $\omega$  (0,1 – 600  $\text{s}^{-1}$ ) für ein Schmierfett mit PPG als Grundöl und 11 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker aufgetragen. Obwohl die Schmierfette eine ähnliche Konsistenz haben (NLGI Klasse 2), sind bei tiefen Temperaturen (-40 °C) und hohen Kreisfrequenzen ( $> 180 \text{ rad s}^{-1}$ ) beim PAO8-Schmierfett das Speichermodul  $G'$  dominant ( $G' > G''$  und  $\tan(\delta) < 1$ ) und beim PPG-Schmierfett das Verlustmodul  $G''$ . dem Schmierfett auf Basis von PAO8 das Speichermodul  $G'$  im gesamten Temperatur- (-40 – 60 °C) und Frequenzbereich (0,1 – 600  $\text{rad s}^{-1}$ ) die elastischen Eigenschaften dominant. Bei dem Schmierfett auf Basis von PPG ist bei -40 °C und hohen Frequenzen ( $< 180 \text{ rad s}^{-1}$ )  $G''$  dominant, also überwiegen in diesem Bereich die viskosen Eigenschaften. Ein Grundölwechsel von PAO8 zum PPG ist mit einem Wechsel von überwiegend elastischen hin zu überwiegend viskosen Eigenschaften verbunden. Dieser Versuch zeigt auf, dass die viskoelastischen Eigenschaften von Schmierfetten bei tiefen Temperaturen signifikant vom Grundöltyp abhängen.

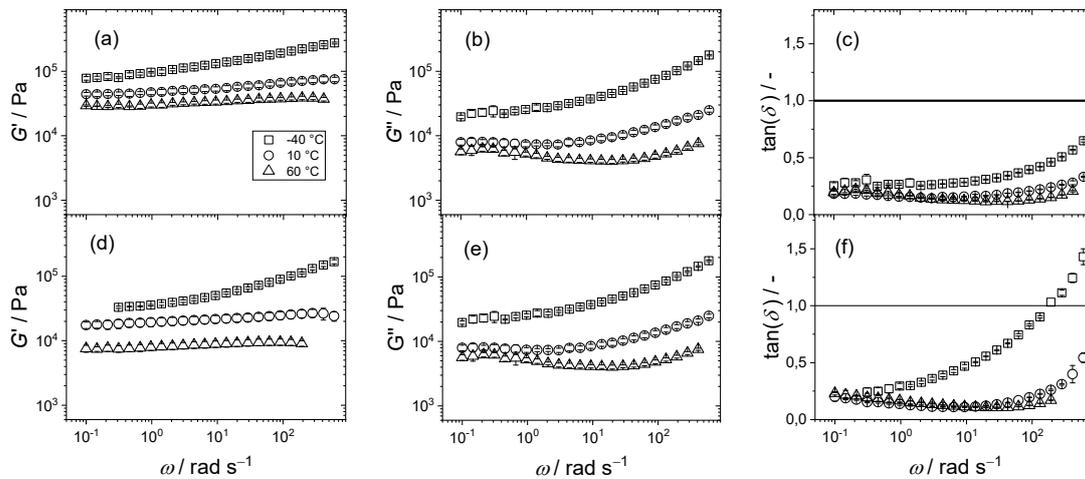


Abbildung 6-6: Frequenztests für ein Schmierfett auf Basis von PAO8 mit 22 Ma.% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker bei den Temperaturen -40, 10, und 60 °C. (a) Speichermodul  $G'$ , (b) Verlustmodul  $G''$  und (c) Verlustfaktor  $\tan(\delta)$ , sowie für ein Schmierfett auf Basis von PAG mit 11 Ma.-% (d-f). Beide Schmierfette haben bei 20 °C eine ähnliche Konsistenz.

Laut Delgado et al. [64] sinkt zu hohen Temperaturen ( $0\text{ °C} \rightarrow 175\text{ °C}$ ) das Speichermodul  $G'$ . AFM-Aufnahmen [65] zeigen, dass die Verdickerstruktur mit steigender Temperatur ( $25\text{ °C} \rightarrow 75\text{ °C}$ ) immer größere Hohlräume ausbildet. Das kann daran liegen, dass sich zu hohen Temperaturen hin mehr Verdicker im Grundöl löst. Frau Hodapp<sup>9</sup> hat gezeigt, dass mit steigender Verdickerkonzentration  $G'$  beziehungsweise das Plateaumodul  $G_0$  zunimmt und dadurch die Maschenweite der Verdickerstruktur abnimmt. Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit des Speichermoduls ist zu vermuten, dass die Verdickerstruktur zum einen durch die abnehmende Temperatur steifer wird, zum anderen weniger Verdicker im Grundöl gelöst ist und so auch die Maschenweite etwas abnimmt. Um dies zu bestätigen, müssten AFM-Aufnahmen von Schmierfetten bei tiefen Temperaturen (z.B.  $-40\text{ °C}$ ) aufgenommen werden. Die Zunahme des Verlustmoduls  $G''$  lässt sich hingegen durch die steigende Grundölviskosität erklären.

<sup>9</sup> Hodapp, A.; Conrad, A.; Hochstein, B.; Jacob, K.-H.; Willenbacher, N., Effect of Base Oil and Thickener on Texture and Flow of Lubricating Greases – Insight from Bulk Rheometry, Optical Microrheology and Electron Microscopy, *Lubricants* 2022, 10, 55, <https://doi.org/10.3390/lubricants10040055>.

---

## 6.5 Glasübergangstemperatur und temperaturabhängige komplexe Viskosität von Syntheseölfetten

Kapitel 6.3 zeigt auf, dass bei Mineralölfetten Kristallisations- und Schmelztemperatur des Mineralöls vom Verdicker beeinflusst werden. In Analogie dazu wird in diesem Kapitel untersucht, welchen Effekt Verdicker auf die Glasübergangstemperaturen der nicht-kristallisierenden Grundöle haben. Darüber hinaus soll geklärt werden, ob die Temperaturabhängigkeit des Betrages der komplexen Viskosität der Syntheseölschmierfette, wie bei den Syntheseölen mit der WLF-Beziehung oder wie bei den Mineralölschmierfetten mit der Arrhenius-Beziehung, beschrieben werden kann.

Um den Einfluss von Verdickertyp und -konzentration auf die Lage der Glasübergangstemperatur klären zu können, sind an verschiedenen Modellschmierfetten parallel Messungen der komplexen Viskosität und DSC-Messungen durchgeführt worden. Abbildung 6-7 (a) zeigt beispielhaft für ein Schmierfett mit dem synthetischen Grundöl PAO8 und 22 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat (PAO8-Li-22) als Verdicker den Betrag der komplexen Viskosität und (c) den spezifischen Wärmestrom  $\dot{q}$  als Funktion der reziproken Temperatur. In der logarithmischen Darstellung steigt die komplexe Viskosität nach einem Arrhenius-Zusammenhang linear mit steigender reziproker Temperatur bis zum Beginn des Glasübergangs (-66 °C) an. Im Bereich des Glasübergangs zwischen -65 °C und -85 °C steigt die komplexe Viskosität deutlich stärker an. Unterhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  bleibt  $|\eta^*|$  auf einem hohen Niveau von  $10^7$  Pa s konstant.

Abbildung 6-7(b) zeigt vergleichend dazu das Verhältnis der komplexen Viskositäten von Schmierfett und Grundöl als Funktion der reziproken Temperatur. Bei Temperaturen um Raumtemperatur ist das Verhältnis mit  $|\eta^*|_{\text{Fett}}/|\eta^*|_{\text{Öl}} = 10^4$  sehr hoch und demnach der Anteil des Verdickers an der komplexen Schmierfettviskosität dominierend. Mit abnehmender Temperatur steigt die Grundölviskosität (WLF-Beziehung, Abbildung 5-6) deutlich stärker als die des Schmierfettes (Arrhenius-Beziehung, Abbildung 6-7 (a)), weshalb auch das Verhältnis der komplexen Viskositäten abnimmt. Offensichtlich wird der Einfluss des Grundöls auf das viskoelastische Verhalten des Schmierfettes bis zur Glasübergangstemperatur  $T_g$  immer stärker.

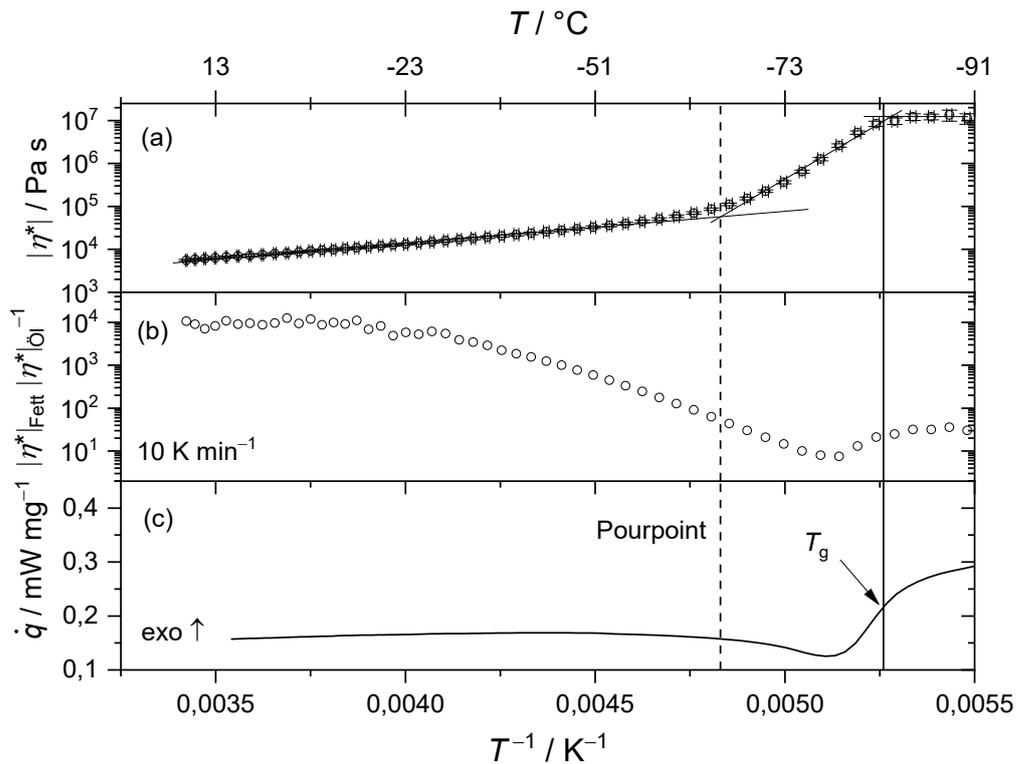


Abbildung 6-7: (a) Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur für das Schmierfett aus dem Grundöl PAO8 mit 22 Ma-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker (PAO8-Li-22), gemessen bei oszillierender Scherung mit der Deformation  $\gamma = 0,05\%$ , der Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  und der Abkühlrate von  $-10 \text{ K min}^{-1}$ . Die Linien dienen als Orientierungshilfe. (b) Verhältnis der komplexen Viskosität von Schmierfett  $|\eta^*|_{\text{Fett}}$  und zugehörigem Grundöl  $|\eta^*|_{\text{Öl}}$  als Funktion der reziproken Temperatur  $T^{-1}$ . (c) Spezifischer Wärmefluss  $\dot{q}$  des PAO8-22-Fetts bei einer Aufheizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  nachdem das Grundöl mit  $-20 \text{ K min}^{-1}$  auf  $-180^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde. PAO8 weist eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-83 \pm 0,2^\circ\text{C}$  auf, die durch eine durchgezogene Linie gekennzeichnet ist. Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint für das Grundöl PAO8 von  $-66^\circ\text{C}$ .

Vergleichbar verhalten sich auch die Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Schmierfette auf Basis des Alkylnaphthalins KR-008 und des Polypropylenglykols PPG. Bemerkenswert ist, dass die Temperatur, die sich im  $\log|\eta^*| - T^{-1}$ -Diagramm aus dem Schnittpunkt der Tangenten - im und oberhalb des Glasübergangsbereichs - ergibt, mit dem Pourpoint übereinstimmt und der Schnittpunkt der Tangenten - unterhalb des Glasübergangs und im Bereich des Glasübergangs - der Glasübergangstemperatur entspricht.

Um zu klären, ob die Verdicker einen Einfluss auf die Glasübergangstemperatur haben, werden in Abbildung 6-8 die Differenz der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der Grundöle PAO8, KR-008 und PPG und der entsprechenden Schmierfette mit Li- und Ca-12-Hydroxystearat als Verdi-

ckungsmittel der jeweiligen Glasübergangstemperatur des reinen Grundöls gegenübergestellt. Die Glasübergangstemperaturen der Schmierfette sind immer etwas höher ( $\approx 1 - 4$  K) als die der entsprechenden Grundöle, hängen aber im untersuchten Konzentrationsbereich kaum von der Verdickerkonzentration ab und bleiben immer unter  $-70$  °C. Das Erstarrungsverhalten von Fetten auf Basis nicht-kristallisierender synthetischer Grundöle ändert sich durch den zugesetzten Verdicker nicht wesentlich. Damit ist nachvollziehbar, dass sowohl der Pourpoint als auch die Glasübergangstemperatur für diese Grundöle beziehungsweise Schmierfette gute Indikatoren für deren niedrigste Anwendungstemperatur sind.

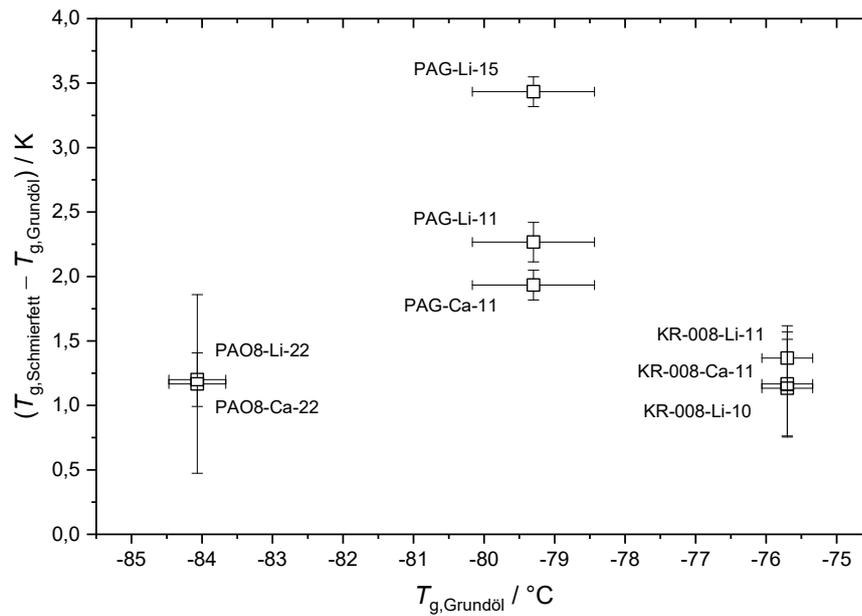


Abbildung 6-8: Differenz der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von reinen Grundölen PAO8, KR-008 und PPG und der darauf basierenden Schmierfette mit unterschiedlichen Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Konzentrationen, aufgetragen gegen die Glasübergangstemperaturen der reinen Grundöle aus DSC-Messungen bei  $+10$  K  $\text{min}^{-1}$ . PAO8 mit 22 Ma.-% (PAO8-Li-22, PAO8-Ca-22), KR-008 mit 10 und 11 Ma.-% (KR-008-Li-10, KR-008-Li-11, KR-008-Ca-11) und PPG mit 11 und 15 Ma.-% (PPG-Li-11, PPG-Li-15, PPG-Ca-11).

## 6.6 Kristallisation und Schmelzen von Esterfetten

In diesem Kapitel wird untersucht, ob und wie sich in den Modellschmierfetten auf Basis des Esteröls EO1 das Kristallisationsverhalten des Grundöls durch die Zugabe von Li- beziehungsweise Ca-12-Hydroxystearat als Verdicker verändert. Das Esteröl zeigt in Ruhe Kaltkristallisation und in Bewegung scherinduzierte Kristallisation. Die Ölviskosität steigt beim Abkühlen nach einer WLF-Beziehung stetig bis zur Kristallisationstemperatur  $T_c$  an. Darunter kristallisiert das Esteröl so stark aus, dass das Rheometer blockiert und keine weiteren Messungen in stetiger Scherung möglich sind. In oszillatorischer Scherung müssen dagegen die Messungen aufgrund

der geringen Deformationen nicht abgebrochen werden und DSC-Messungen sind in dieser Hinsicht vollkommen unproblematisch. Aus diesem Grund sind die Kristallisations- und Schmelztemperaturen der EO1-Modellschmierfette hier hauptsächlich mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (engl. DSC) und für einige wenige Schmierfette beispielhaft in oszillatorischer Scherung bestimmt worden.

Informationen zum viskoelastischen Verhalten werden mit Hilfe rheologischer Messungen in oszillatorischer Scherung gewonnen. Als Beispiel dazu illustriert Abbildung 6-9 den Betrag der komplexen Viskosität als Funktion der Temperatur für ein EO1-Schmierfett mit 15,8 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat. Beim Abkühlen nimmt der Logarithmus des Betrages der komplexen Viskosität linear zu, bis er bei der Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  sprunghaft ansteigt. Der konstante Wert der komplexen Viskosität nach der Kristallisation rührt von dem vollständig kristallisierten Esteröl her. Beim Wiederaufheizen schmilzt das Esteröl EO1 und die komplexe Viskosität nimmt sprunghaft ab. Allerdings ist die Aufheizkurve danach nicht mehr deckungsgleich mit der Abkühlkurve, sondern nimmt einen geringeren Wert an. Eine denkbare Erklärung dafür ist, dass sich durch Kristallisation und Schmelzen des Grundöls die Verdickerstruktur im Schmierfett verändert.

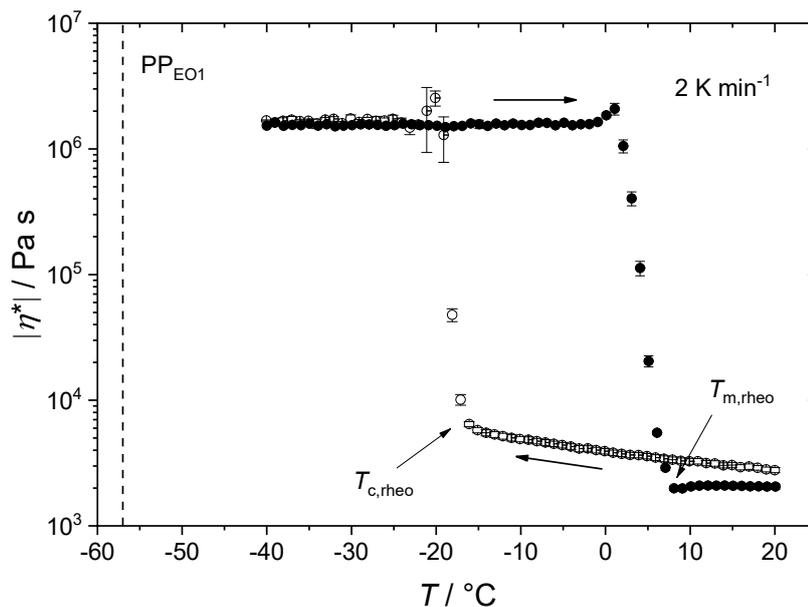


Abbildung 6-9: Betrag der komplexen Viskosität als Funktion der Temperatur für ein Schmierfett auf Basis EO1 mit 15,8 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat, gemessen mit einer Kreisfrequenz von  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ , Deformation  $\gamma = 0,05 \%$  und einer Kühl- und Heizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint von EO1.

Der Einfluss der Verdickerkonzentration auf Kristallisation und Schmelzen wird im Folgenden auf Basis von DSC-Thermogrammen diskutiert. Abbildung 6-10 zeigt den spezifischen Wär-

mestrom beim Abkühlen (a) und Wiederaufheizen (b) für Ca-12-Hydroxystearat-Schmierfette mit Verdickerkonzentrationen zwischen 0,5 und 13 Ma.-%. Wie beim reinen Esteröl EO1 ist auch bei den darauf basierenden Schmierfetten mit niedriger Verdickerkonzentration Kaltkristallisation zu beobachten. Das beim Wiederaufheizen auftretende Signal verliert mit steigendem Verdickeranteil an Intensität. Dafür tritt beim Abkühlen im Temperaturbereich zwischen  $-10\text{ °C}$  und  $-50\text{ °C}$  ein exothermes Signal auf, dessen Stärke und Onset-Temperatur mit zunehmender Verdickerkonzentration zunimmt.

Oberhalb von  $-10\text{ °C}$  schmilzt die Probe. Schmelztemperatur und Fläche des endothermen Peaks sind unabhängig von der Verdickerkonzentration, allerdings wird der endotherme Peak mit zunehmender Verdickerkonzentration etwas flacher und breiter.

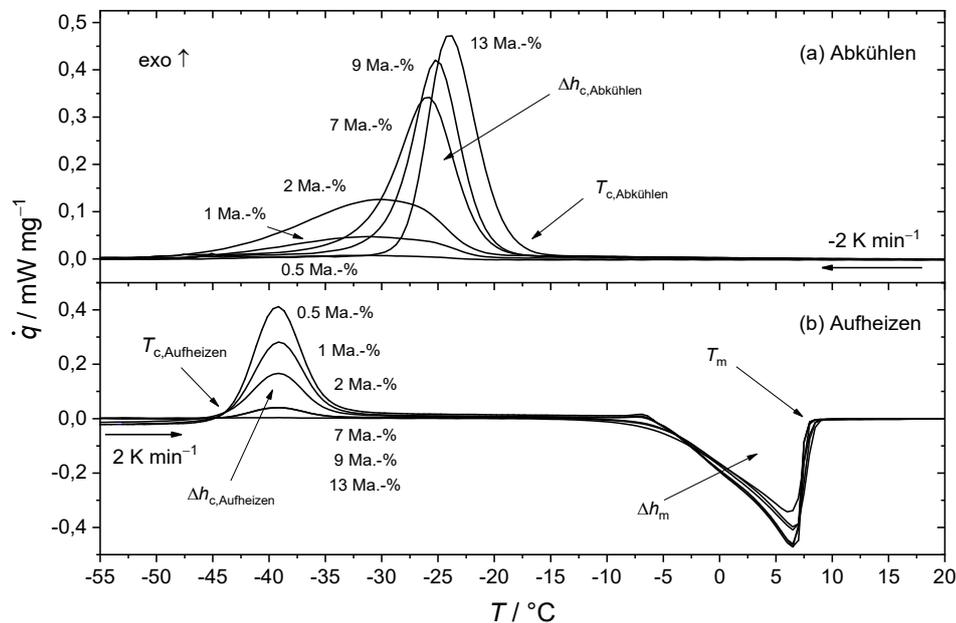


Abbildung 6-10: Wärmestrom  $\dot{q}$  aus DSC-Messungen beim Abkühlen (a) und Wiedererwärmen (b) für Ca-12-Hydroxystearat-Fette mit Verdickerkonzentrationen von 0,5, 1, 2, 7, 9 und 13 Ma.-% mit Trimellitat (EO) als Grundöl bei einer Abkühl- (a) beziehungsweise Aufheizrate (b) von  $2\text{ K min}^{-1}$ . Das Integral der exothermen Signale beim Abkühlen und Aufheizen stellt die Kristallisationsenthalpie  $\Delta h_{c,Abkühlen}$  beziehungsweise  $\Delta h_{c,Aufheizen}$  dar, das Integral des endothermen Peaks die Schmelzenthalpie  $\Delta h_m$  dar.  $T_{c,Abkühlen}$  und  $T_{c,Heizen}$  sind die Anfangstemperaturen der Kristallisationspeaks.  $T_m$  ist der Offset des Schmelzpeaks.

Eine Auswertung der Kristallisations- und Schmelztemperaturen aller auf dem Esteröl EO1 basierenden Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Modellschmierfette führt zu Abbildung 6-11. Sie zeigt die Schmelztemperatur  $T_m$  und die Kristallisationstemperatur während des Abkühlens ( $T_{c,Abkühlen}$ ) und Wiedererwärmens ( $T_{c,Aufheizen}$ ) in Abhängigkeit vom Verdickergehalt. Die

Schmelztemperatur  $T_m = 7,0 \pm 0,5 \text{ °C}$  ist unabhängig vom Verdickertyp und von der Verdickerkonzentration. Ein gänzlich anderer Zusammenhang findet sich für die Kristallisationstemperatur. Während das reine Esteröl (EO1) ausschließlich beim Aufheizen kristallisiert ( $T_{c,\text{Aufheizen}} = -43 \pm 0,3 \text{ °C}$ ), ist bei den Schmierfetten auch Kristallisation beim Abkühlen zu beobachten. Bei Li-12-Hydroxystearat-Gehalten zwischen 1 und 11 Ma.-% kristallisiert das Öl sowohl beim Abkühlen als auch beim Erhitzen, bei Verdickungsanteilen über 11 Ma.-% nur beim Abkühlen. Bis zu einer Verdickerkonzentration von 11 Ma.-% steigt im Fall der Li-12-Hydroxystearat-Modellschmierfette die Kristallisationstemperatur  $T_{c,\text{Abkühlen}}$  linear von  $-34 \text{ °C}$  auf  $-16,7 \pm 0,7 \text{ °C}$  an, während die Kaltkristallisationstemperatur beim Aufheizen  $T_{c,\text{Aufheizen}}$  konstant bei  $-46,1 \pm 1,9 \text{ °C}$  bleibt. Oberhalb von 11 Ma.-% ist eine Kristallisation nur noch beim Abkühlen zu beobachten.

Ein etwas anderes Kristallisationsverhalten ist bei den Ca-12-Hydroxystearat-Fetten zu beobachten. Bei ihnen kristallisiert das Esteröl EO1 im Konzentrationsbereich zwischen 0,5 und 9 Ma.-% beim Abkühlen und Aufheizen und über 9 Gew.-% nur beim Abkühlen, wobei die Kristallisationstemperatur beim Abkühlen nahezu unabhängig vom Verdickeranteil im Bereich von  $-19,0 \pm 1,0 \text{ °C}$  und  $-22,1 \pm 1,1 \text{ °C}$  liegt.

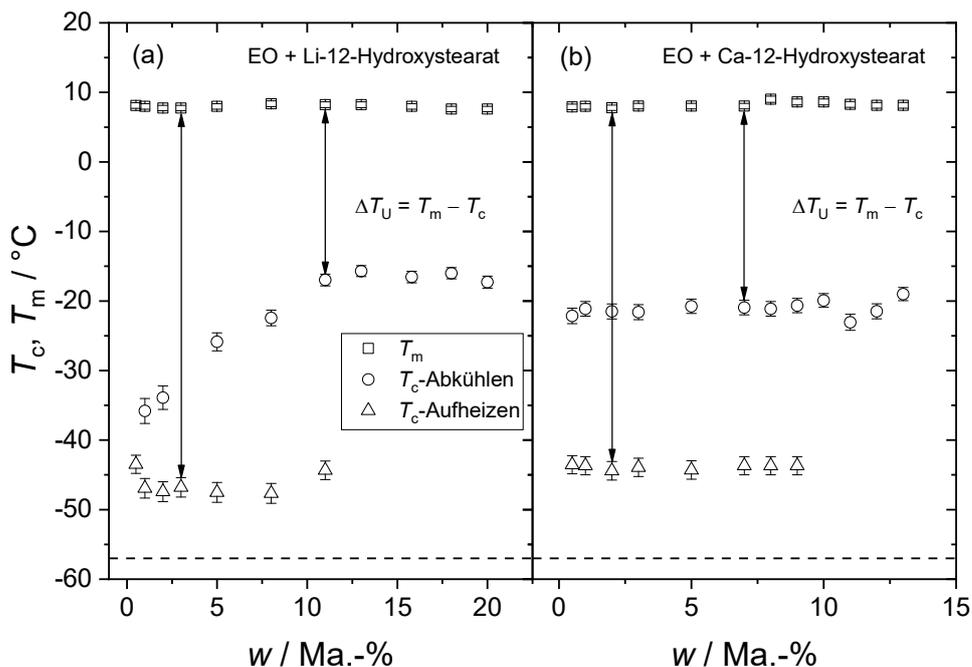


Abbildung 6-11: Kristallisationstemperaturen beim Abkühlen ( $T_{c,\text{Abkühlen}}$ ) und Aufheizen ( $T_{c,\text{Aufheizen}}$ ) und Schmelztemperatur  $T_m$  in Abhängigkeit von der Verdickerkonzentration  $w$  für Li-12-Hydroxystearat (a) und Ca-12-Hydroxystearat-Fette (b) auf Basis von EO1, ermittelt aus der Anfangstemperatur der exothermen Peaks von DSC-Messungen mit einer Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeit von  $2 \text{ K min}^{-1}$  (Abbildung 6-10). Die Kristallisationstemperatur beim Aufheizen  $T_{c,\text{Aufheizen}}$  liegt unabhängig vom Verdickungsanteil bei etwa  $-45 \text{ °C}$  und die Schmelztemperatur beträgt etwa  $7,0 \pm 0,5 \text{ °C}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint von  $-57 \text{ °C}$ . Die dazugehörigen Daten finden sich auch in Tabelle 10.3 und Tabelle 10.4 im Anhang.

---

Neben Schmelz- und Kristallisationstemperatur lassen sich aus DSC-Messungen auch Schmelz- und Kristallisationsenthalpie quantitativ durch Integration der Schmelz- und Kristallisationspeaks entnehmen. Abbildung 6-12 zeigt die spezifischen Kristallisationsenthalpien als Funktion der Verdickerkonzentration für Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Schmierfette auf Basis von EO1 beim Abkühlen  $\Delta h_{c, \text{Abkühlen}}$  (a) und Aufheizen  $\Delta h_{c, \text{Aufheizen}}$  (b) im Verhältnis zur Gesamtkristallisationsenthalpie  $\Delta h_c = \Delta h_{c, \text{Abkühlen}} + \Delta h_{c, \text{Aufheizen}}$ . Diese Vorgehensweise ist in Übereinstimmung ISO 11357-7 [104], die besagt, dass die Gesamtfläche der exothermen Peaks beim Abkühlen und Erhitzen der vollständigen Kristallisation entspricht. Damit kann der Prozentsatz der Kristallisation beim Abkühlen und Aufheizen berechnet werden.

Die quantitativen Auswertungen ergeben, dass die Schmelzenthalpie  $\Delta h_m = 92,5 \pm 3,0 \text{ J g}^{-1}$  (endotherm, Abbildung 6-10b) stets größer als die Kristallisationsenthalpie  $\Delta h_c = 73,5 \pm 6,0 \text{ J g}^{-1}$  ist. Die Ursache liegt im langsamen Kristallwachstum, das kein detektierbares Wärmestromsignal verursacht. Die Gesamtschmelzenthalpie  $\Delta h_m$  und Kristallisationsenthalpie  $\Delta h_c$  sind unabhängig von der Verdickerkonzentration.

Abbildung 6-12 zeigt, dass der Prozentsatz des kristallisierenden Grundöls beim Abkühlen sowohl für Li- als auch Ca-12-Hydroxystearat mit steigender Verdickerkonzentration zunimmt. Dies deutet auf einen monoton zunehmenden Anteil an heterogener Kristallisation hin. Bei Verdickerkonzentrationen  $> 9 \text{ Ma.-%}$  Ca-12-Hydroxystearat beziehungsweise  $> 11 \text{ Ma.-%}$  Li-12-Hydroxystearat kommt es nur noch zur Kristallisation beim Abkühlen, da die heterogene Keimbildung überwiegt.

Erklären lassen sich die Ergebnisse durch Keimbildung an den Grenzflächen der Verdickerpartikel mit anschließendem Kristallwachstum. [68–70] Da bei niedrigen Verdickerkonzentrationen (0 – 9 Ma.-% für Ca-12-Hydroxystearat und 0 – 11 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat) nur wenige Verdickerkeime vorhanden sind, wachsen auch nur wenige Kristalle. Deshalb ist das Kristallwachstum nicht schnell genug für eine vollständige Kristallisation, bevor die niedrigsten Mess-temperatur erreicht wird, bei der Kristalle wachsen können (siehe Abbildung 6-10(a)). In diesem Verdickerkonzentrationsbereich finden homogene und heterogene Kristallisation gleichzeitig statt (Parallelreaktion) und der Verdickeranteil steuert den Anteil an heterogener Kristallisation.

Aufgrund der heterogenen Kristallisation kristallisieren die Schmierfette auf Basis des Esteröls EO1 circa 37 K über dem Pourpoint. Daher ist der Pourpoint für solche Schmierfette nicht geeignet, um über ihr rheologisches Tieftemperatureinsatzverhalten zu urteilen.

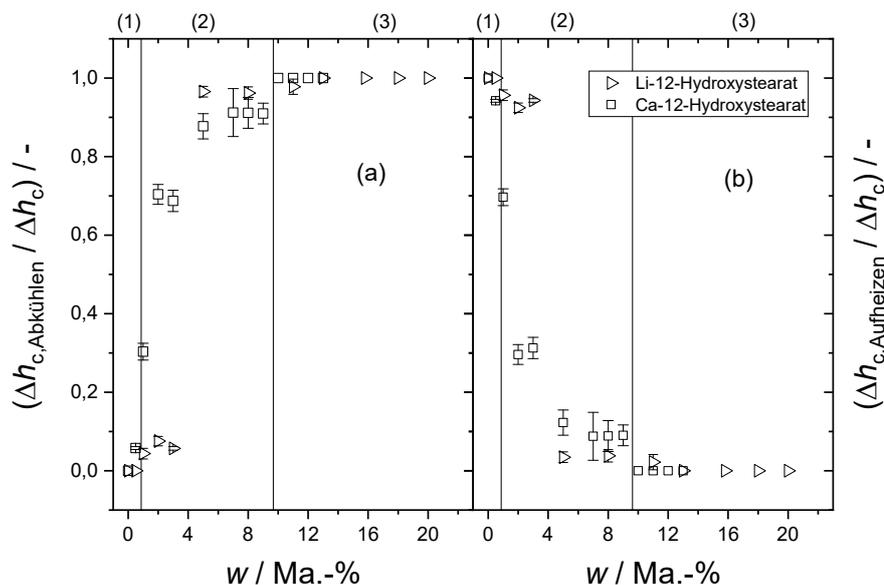


Abbildung 6-12: Spezifische Kristallisationsenthalpien beim Abkühlen  $\Delta h_{c, \text{Abkühlen}}$  (a) und Erhitzen  $\Delta h_{c, \text{Aufheizen}}$  (b), normiert auf die Gesamtkristallisationsenthalpie  $\Delta h_c = \Delta h_{c, \text{Abkühlen}} + \Delta h_{c, \text{Aufheizen}}$  der auf EO1 basierenden Fette in Abhängigkeit von der Konzentration von Li- und Ca-12-Hydroxystearat, wie aus DSC-Messungen (siehe Abbildung 6-10) bei Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten von  $2 \text{ K min}^{-1}$  ermittelt. Die Gesamtkristallisationsenthalpie bleibt konstant bei  $\Delta h_c = 73,5 \pm 6,0 \text{ J g}^{-1}$  für beide Verdickertypen. Die Bereiche (1-3) verdeutlichen die Verschiebung des Unterkühlungseffekts. Bereich (1) bedeutet überwiegend Kaltkristallisation, (2) Kristallisation bei Kühlung und Erwärmung und (3) überwiegend Kristallisation bei Kühlung. Die zugehörigen Daten finden sich in Tabelle 10.3 und Tabelle 10.4 im Anhang.

## 6.7 Zusammenfassung Tieftemperaturrheologie von Schmierfetten

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von Verdickertyp und Verdickerkonzentration auf Kristallisation, Schmelzen und Glasübergang von Schmierfetten aus drei verschiedenen Grundöltypen (Gruppen I-III, Kapitel 5) anhand von rheologischen und DSC-Messungen diskutiert.

Während die temperaturabhängige Viskosität beziehungsweise komplexe Viskosität von allen untersuchten Schmier- beziehungsweise Grundölen der WLF-Beziehung folgt, so gilt für die Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität und der Fließgrenze von allen untersuchten Schmierfetten die Arrhenius-Beziehung. Während diese Effekte unabhängig vom Grundöltyp sind, ist der Einfluss von Verdickertyp und -konzentration auf Kristallisation und Glasübergang jedoch signifikant vom Grundöltyp abhängig.

---

### *Schmierfette auf Mineralölbasis (Gruppe I)*

Das Mineralöl scheidet bei der Abkühlung unter der Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  Paraffinkristalle ab, wodurch der Betrag der komplexen Viskosität sprunghaft ansteigt und die Konsistenz der Schmierfette steifer wird. Unabhängig von Art und Konzentration des Verdickers erreichen alle Schmierfette bei circa  $-20\text{ °C}$  einen Wert von circa  $10^5\text{ Pa s}$ . Das ist ein Indiz dafür, dass bei dieser Temperatur in allen Schmierfetten der gleiche Massenanteil an festen Paraffinkristallen vorliegt. Beim Wiedererwärmen kehrt der Betrag der komplexen Viskosität oberhalb der Schmelztemperatur  $T_{m,rheo}$  wieder auf das Ausgangsniveau vor der Kristallisation zurück. Die notwendige Unterkühlung zur Kristallisation von Mineralölfetten sinkt mit Anwesenheit von Li- und Ca-12-Hydroxystearat, da beide Metallseifen sowohl als Kristallisationskeime wirken als auch in gelöster Form für eine Schmelzpunktniedrigung sorgen. Der Pourpoint ist für diese Fette nur  $3 - 4\text{ K}$  niedriger als die Kristallisationstemperatur und  $6 - 7\text{ K}$  niedriger als die Schmelztemperatur. Unter Berücksichtigung der geringen Unterkühlungseffekte des Mineralöls kann der Pourpoint für eine grobe Abschätzung der Kristallisationstemperatur von Mineralölfetten herangezogen werden.

### *Schmierfette auf Basis von nicht-kristallisierenden synthetischen Ölen (Gruppe II)*

Im Gegensatz zu den Grundölen folgt die temperaturabhängige komplexe Viskosität von Schmierfetten der Arrhenius-Beziehung und nicht der WLF-Beziehung. Im Bereich des Glasübergangs steigt die komplexe Viskosität ähnlich wie bei einem kristallisierenden Grundöl stark an. Dies geschieht aber durch die niedrigen Glasübergangstemperaturen erst zwischen  $-70$  und  $-80\text{ °C}$ . Li- oder Ca-12-Hydroxystearat haben als Verdicker einen äußerst geringen Einfluss auf das Erstarrungsverhalten der Syntheseöle. Weder verursachen die Verdicker eine Kristallisation der Öle durch heterogene Keimbildung noch haben sie einen nennenswerten Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen der Grundöle PAO8, PPG und KR-008. Da der Pourpoint meist  $20 - 30\text{ °C}$  oberhalb der Glasübergangstemperatur der Grundöle und Schmierfette liegt, ist er für die glasartig erstarrenden Schmierfette ein guter Indikator für die niedrigste Anwendungstemperatur.

### *Schmierfette auf der Basis kristallisierender synthetischer Öle (Gruppe III)*

Wie auch bei den anderen Grundölen bestimmt auch hier die Ölbasis das Erstarrungsverhalten der Schmierfette. Beide Verdickertypen wirken im Esteröl EO1 als Kristallisationskeime und erniedrigen die notwendige Unterkühlung signifikant. Als Folge der heterogenen Keimbildung steigt die Kristallisationstemperatur von  $-45\text{ °C}$  auf  $-20\text{ °C}$ . Im Gegensatz dazu ist die Schmelztemperatur  $T_m$  unabhängig von der Verdickerkonzentration und vom Verdickertyp konstant bei  $7\text{ °C}$ . Die Untersuchungen zeigen, dass die Verwendung von Schmierfetten auf Basis dieses Esteröls unterhalb der Schmelztemperatur nicht ratsam ist. Insbesondere ist der Pourpoint von  $-57\text{ °C}$  als Indikator für die niedrigste Anwendungstemperatur ungeeignet.

# 7 Rheologische Methode

Ziel der Dissertation ist die Erarbeitung einer fundierten Methode, die das rheologische Verhalten bei tiefen Temperaturen von Schmierölen und -fetten erfasst.

Sollen Schmieröle- oder Schmierfette bei tiefen Temperaturen eingesetzt werden, dann sollte schon im Vorfeld bekannt sein, ob sie sich bei tiefen Temperaturen durch Kristallisation oder einen Glasübergang verfestigen. Dazu werden in der Schmiermittelindustrie Pourpoint-Messungen an Schmier- beziehungsweise Grundölen durchgeführt. Aus den vorhergehenden Kapiteln wird deutlich, dass der Pourpoint entweder durch das Überschreiten des Viskositätsgrenzwerts von 1000 Pa s oder durch eine Kristallisation des Schmier- beziehungsweise Grundöls verursacht wird. Aus einer Pourpoint-Messung kann im Umkehrschluss nicht abgeleitet werden, welcher dieser beiden Effekte den Pourpoint verursacht. Im Zusammenhang mit kristallisierenden Grundölen ist zu berücksichtigen, dass die Kristallisation während des Abkühlens erst nach einer Unterkühlung einsetzt. Die Schmelztemperatur hingegen ist ein thermodynamisch bestimmter Wert, bei dem Unterkühlungseffekte keine Rolle spielen. Aus diesem Grund wird die Ölprobe bei der rheologischen Methode wieder aufgeheizt und die Schmelztemperatur bestimmt.

Auf Schmierfette auf Basis von kristallisierenden Grundölen ist der Pourpoint nicht uneingeschränkt auf Schmierfette übertragbar, da ein Verdicker durch heterogene Keimbildung die Kristallisationstemperatur anhebt. Ein Verdicker hat aber nicht nur Einfluss auf die Kristallisationstemperatur, sondern auch auf das Fließverhalten. So sind Schmier- beziehungsweise Grundöle oberhalb der Kristallisationstemperatur newtonsche Flüssigkeiten deren temperaturabhängige Viskosität und komplexe Viskosität nach der Beziehung nach Williams-Landel-Ferry beschrieben werden kann. Schmierfette sind dagegen viskoelastisch und haben je nach Verdickerkonzentration eine Fließgrenze und bereits bei Raumtemperatur eine höhere komplexe Viskosität als 1000 Pa s, weshalb dieser Pourpoint-Grenzwert nicht für Schmierfette gilt. Die Temperaturabhängigkeit von Fließgrenze und komplexer Viskosität von Schmierfetten folgt der Arrhenius-Beziehung. Die im Folgenden vorgestellte rheologische Methode soll die oben vorgestellten Informationen zum Tieftemperaturverhalten nachvollziehbar machen und dabei folgende Kriterien erfüllen.

- Die rheologische Methode soll sowohl für Schmier- beziehungsweise Grundöle als auch für Schmierfette gültig sein.
- Durch die rheologische Methode soll erkennbar sein, ob ein Schmieröl kristallisiert oder glasartig erstarrt und einen Viskositätsgrenzwert von 1000 Pa s überschreitet. Die Kristallisation und das Schmelzen des Grundöls soll auch an einer Messung direkt am Schmierfett erkennbar sein.
- Durch geeignete Messbedingungen sollen Unterkühlungseffekte minimiert beziehungsweise ausgeschlossen werden, um eine niedrigste Anwendungstemperatur angeben zu können.

---

Um diese Kriterien zu erfüllen, ist nach den Ergebnissen der vorhergehenden Kapitel ausreichend die Messung der komplexen Viskosität mit konstanter Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeit zu bestimmen. Die Beurteilung des rheologischen Verhaltens von Schmierölen und -fetten erfolgt dann anhand des temperaturabhängigen Verlaufs (Temperatursweep) des Betrags der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$ . Der Zusammenhang  $\log(|\eta^*|)-T$  wird schubspannungsgesteuert in oszillatorischer Scherung (Schwingungsrheologie) bei konstanter Frequenz und Schubspannung ermittelt. Die Vorgabe der Schubspannung ist wegen vollständig kristallisierender Schmieröle wie dem Esteröl EO1 essentiell. Wird bei einem vollständig kristallisierenden Schmieröl die Deformation vorgegeben, so wirken beim Festfrieren des Messsystems maximale Schubspannungen auf den Messkopf des Rheometers, weil die vorgegebene Deformation von der Rheometersteuerung erzwungen wird. Die hohen Schubspannungen können das Rheometer auf Dauer schädigen. Bei Schubspannungsvorgabe hingegen wirkt nur der vorgegebene Schubspannungswert auf den Messkopf, der im Messbereich des Rheometers liegt.

Für den Temperatursweep und den vorhergehend notwendigen Amplitudentest werden Schmieröl- beziehungsweise Schmierfettproben, wie für rheologische Messungen üblich, mittig und luftblasenfrei auf die untere Platte gebracht. Bei Schmierfetten ist nach Einstellung des Spaltabstands die überschüssige Probe mittels Randbereinigung zu entfernen. Bei Schmierölen erfolgt keine Randbereinigung. Die Normalkraft ist vor dem Befüllen zu nullen und nach dem Befüllen das Relaxieren der Normalkraft ( $F_N = 0$ ) abzuwarten.

Um zu gewährleisten, dass die Messungen im linear-viskoelastischen Bereich (LVE-Bereich) stattfinden, wird dem Temperatursweep ein Amplitudentest nach DIN 51810-2 [61] bei 20 °C und -40 °C vorangestellt. Aus der Nachgebegrenze  $\tau_y$  ( $(G'_{LVE} - G')/G'_{LVE} = 0,1$ ) beider Amplitudentests ergibt sich die maximal zulässige Schubspannungsamplitude für den Temperatursweep.

Für den Temperatursweep wird die Probe mit den Vorgaben in Tabelle 7.1 mit konstanter Kühl- und Heizrate von Raumtemperatur auf -40 °C abgekühlt und wieder aufgeheizt.

Tabelle 7.1: Vorgabeparameter für die Durchführung eines Temperatursweeps zur Bestimmung des Fließverhaltens von Schmierölen und -fetten bei tiefen Temperaturen.

Parameter	Vorgabe
Messsystem	PP20 – PP50
empfohlene Temperierung	Peltier, mit Haube*
Plattenabstand	1 mm (Schmierfett), 0,5 mm (Schmieröl)
Frequenz	1 rad s <sup>-1</sup>
Amplitude	50 Pa**
Temperierung vor Versuchsstart	5 min
Temperaturbereich	20 bis -40 °C
Kühl- und Heizrate	1 K min <sup>-1</sup>

\* Die Haube ist erforderlich, damit der Probenraum mit trockener Luft oder Stickstoff gespült werden kann, um Kondensation und Ausfrieren von Luftfeuchtigkeit zu vermeiden und um einen Temperaturgradienten innerhalb der Probe zu minimieren.

\*\* Die Schubspannungsamplitude von 50 Pa war für die hier untersuchten Schmierfette meist im LVE-Bereich. Ergibt sich aus dem Amplitudentest eine kleinere Schubspannung im LVE-Bereich 50 Pa, ist die kleinere Schubspannungsamplitude für den Temperatursweep zu verwenden.

Im Fall von Grundölen ändert sich das Fließverhalten durch die Kristallisation von newtonsch zu scherverdünnend oder sogar zu einer vollständigen Erstarrung. Durch die ausgefallenen Kristalle ändert sich nicht nur das Fließverhalten, sondern auch die komplexe Viskosität. Sie steigt mit sinkender Temperatur durch den zunehmenden Feststoffgehalt in stärkerem Maße als die komplexe Viskosität eines hypothetisch noch flüssigen Grundöls an. So wie es die Rheologie von Dispersionen erwarten lässt, ist dies im Bereich niedriger Schubspannungen besonders ausgeprägt, da hier die Brownsche Molekularbewegung und nicht die Scherung für die Dispersionsviskosität bestimmend ist. [105–107] Die Temperaturabhängigkeit der Schmierölviskosität wird bei möglichst niedrigen Schubspannungen gemessen, so dass die Ruhestuktur weitestgehend ungestört bleibt. Der Übergang von einer newtonschen Flüssigkeit zur Dispersion zeigt sich als Knick im  $\log(|\eta^*|)-T$ -Diagramm. Aus Abbildung 7-1 (b) und (c) ist zu entnehmen, wie empfindlich die komplexe Viskosität auf die Bildung von Kristallen reagiert. So steigt die Viskosität bei niedrigen Schubspannungen signifikant an sobald das Öl Kristalle abscheidet. Bei Messungen mit niedriger Schubspannung steigt die komplexe Viskosität selbst für das Mineralöl, bei dem nur 10 Ma.-% Kristalle ausfallen, um 6 Potenzen. Im Vergleich dazu ist in DSC-Messungen nur ein sehr kleines exothermes Signal von 12 J g<sup>-1</sup> über einen breiten Temperaturbereich von 40 K erkennbar (Kapitel 5.1). Daher sind rheologische Messungen hinsichtlich der Detektion von Kristallisationsprozessen deutlich empfindlicher als DSC-Messungen.

Schmierfette sind als disperse Systeme schon bei Raumtemperatur scherverdünnend und zeigen ein viskoelastisches Verhalten. Basiert ein Schmierfett auf einem kristallisierenden Grundöl (Gruppe I und III), dann erhöht sich bei tiefen Temperaturen durch die Kristallisation des

Grundöls der Feststoffanteil des Schmierfetts, was, wie bei den Grundölen, zu einem Knick im  $\log(|\eta^*|)$ - $T$ -Diagramm führt, vgl. Abbildung 7-1 (d-f). Kristallisiert das Grundöl nicht (Gruppe II) steigt die komplexe Viskosität stetig und Abkühl- und Aufheizkurve sind deckungsgleich.

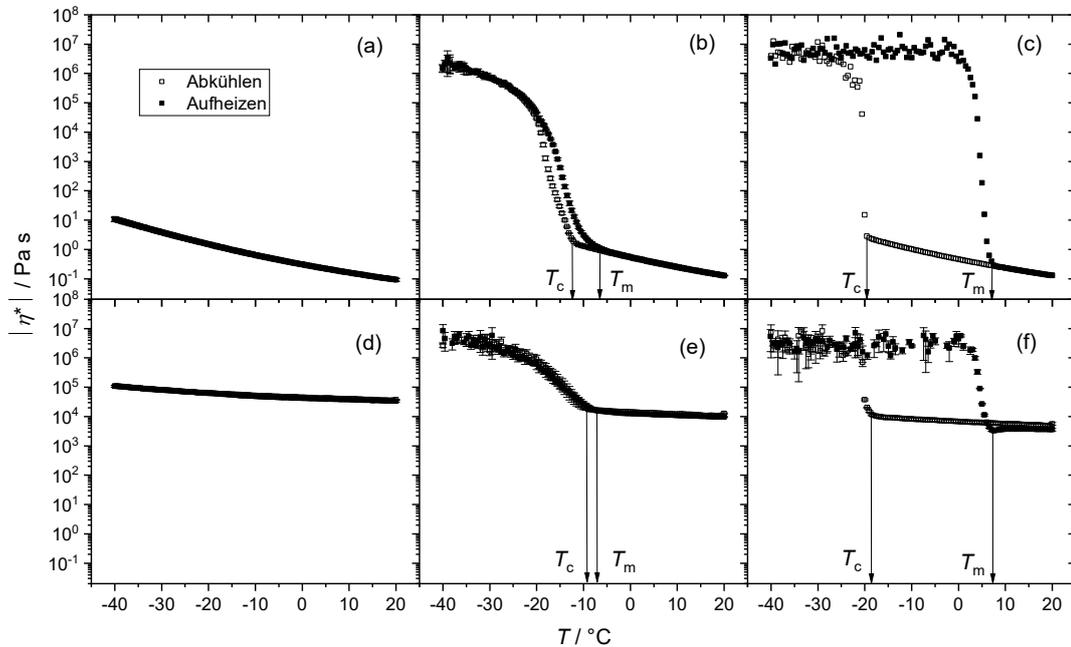


Abbildung 7-1: Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur für Grundöle (oben) und Li-12-Hydroxystearat-Schmierfette (unten), die nicht kristallisieren (PAO8 und KR-008-11) (a und d), die mit geringer Unterkühlung kristallisieren (Mineralöl MO und MO-11) (b und e) und für ein mit starker Unterkühlung kristallisierendes Grundöl (Trimellitsäureester EO1 und EO1-11) (c und f). Die Messungen wurden in oszillierender Scherung mit einem PP 25-Messsystem, einem Spaltabstand von 0,5 mm, einer Schubspannung von 50 Pa, einer Frequenz von  $1 \text{ rad s}^{-1}$  und der Kühl- und Heizrate  $1 \text{ K min}^{-1}$  durchgeführt.

Zur Beurteilung der Messergebnisse wird der Logarithmus des Betrages der komplexen Viskosität  $\log(|\eta^*|)$  als Funktion der Temperatur  $T$  während der Abkühl- und der Aufheizphase diskutiert. Die folgenden Punkte sind auch eine Handlungsanweisung zur Interpretation der Messergebnisse.

Bei Schmierölen:

- Die temperaturabhängige komplexe Viskosität von Grundölen folgt der WLF-Beziehung solange sie nicht kristallisieren. In diesem Fall gilt auch die Cox-Merz-Regel. Ist der Betrag der komplexen Viskosität während des Abkühlens deckungsgleich mit dem Betrag der komplexen Viskosität während des Wiederaufheizens und ist kein „Knick“ in Form einer signifikanten Steigungsänderung erkennbar, ändert sich das

Fließverhalten nicht durch das Auskristallisieren von Schmierölbestandteilen. Wird ein solches Schmieröl so weit abgekühlt, bis eine Viskosität von 1000 Pa s erreicht wird, entspricht die zugehörige Temperatur dem Pourpoint.

- Treten bei den temperaturabhängigen Verläufen der komplexen Viskosität signifikante Steigungsänderungen in Form von „Knicken“ auf, entspricht der Knick beim Abkühlen der Kristallisationstemperatur und der Knick beim Wiederaufheizen der Schmelztemperatur. In seltenen Fällen kann es vorkommen, dass beide Knicke in der Aufheizphase auftreten. In einem solchen Fall liegt eine Kaltkristallisation vor.
- Die Differenz zwischen Kristallisationstemperatur und Schmelztemperatur kristallisierender Öle entspricht der notwendigen Unterkühlung für den Kristallisationsvorgang. Da die Kristallisationstemperatur von vielen Parametern wie Abkühlgeschwindigkeit, Zeit, Anwesenheit von Keimbildnern und Scherung abhängt, die Schmelztemperatur dagegen unabhängig von diesen Parametern ist, ist es ratsam, Schmieröle für Anwendungen unterhalb ihrer Schmelztemperatur nicht freizugeben.

Bei Schmierfetten:

- Sind die Verläufe der komplexen Viskosität über der Temperatur während der Abkühl- und Aufheizphase identisch und ist kein „Knick“ in Form einer signifikanten Steigungsänderung erkennbar, kristallisieren keine Grundölbestandteile im Schmierfett aus. Im Gegensatz zu Grundölen beschreibt bei den Schmierfetten nicht die WLF-Gleichung die Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität, sondern die Arrhenius-Gleichung.
- Treten in den  $\log(|\eta^*|)$ - $T$ -Diagrammen signifikante Steigungsänderungen in Form von Knicken auf, dann entspricht der erste Knick beim Abkühlen der Kristallisationstemperatur und der zweite Knick beim Wiederaufheizen der Schmelztemperatur des Grundöls im Schmierfett.

An den obigen Beispielen lässt sich nachvollziehen, dass das vorgeschlagene rheologische Messverfahren folgende Vorteile hat.

- Das rheologische Messverfahren ist sowohl für Schmieröle als auch –fette geeignet.
- Aus den  $\log(|\eta^*|)$ - $T$ -Diagrammen lassen sich Kristallisationstemperatur und Schmelztemperatur des Grundöls entnehmen.
- Ein Vergleich der Kristallisationstemperaturen von Grundöl und der darauf basierenden Schmierfette zeigt den Einfluss von Verdickertyp und Verdickerkonzentration auf den Kristallisationsprozess beziehungsweise die Kristallisationstemperatur.
- Aufgrund der Genauigkeit rheologischer Messungen ist die rheologische Bestimmung des Pourpoints genauer und reproduzierbarer als die Bestimmung des Pourpoints nach ASTM D7346.

---

## 8 Zusammenfassung

Ziel dieser Dissertation war es, eine einfache und robuste rheologische Methode zu definieren, mit der das rheologische Verhalten von Schmierölen und -fetten bei tiefen Temperaturen beurteilt werden kann. Der derzeitige Stand der Technik, ein „Nicht-Fließen“ von Schmierölen bei tiefen Temperaturen zu bestimmen, ist der Pourpoint nach ASTM D97 [1] und DIN ISO 3016 [2]. Er gibt an, bei welcher Temperatur ein Schmieröl gerade noch fließt. Ursprünglich wurde der Pourpoint zwar für Mineralöle entwickelt, wird heutzutage aber ebenso für Syntheseöle verwendet. Damit lässt sich aus dem Pourpoint eines Schmieröls nicht ableiten, ob kristallisierende Schmierölbestandteile, oder ein erhöhter Viskositätswert zu einem „Nicht-Fließen“ bei der Pourpoint-Messung führt. Die rheologische Methode soll eindeutig unterscheiden können, ob ein Schmieröl kristallisiert oder ein Viskositätswert nur überschritten wird, unabhängig davon, ob ein Mineralöl oder ein synthetisches Schmieröl vorliegt. Ebenso soll mit der rheologischen Methode festgestellt werden können, ob Grundöle in Schmierfetten kristallisieren oder glasartig erstarren und so für eine Verfestigung des Schmierfettes verantwortlich sind. Daher wird als Versuchsgrundlage ein Mineralöl als Vergleichsstandard und fünf unterschiedliche Syntheseöle untersucht. Darunter ist ein Polyalphaolefin (PAO8), ein Alkyl-naphthalin (KR-008), ein Polypropylenglykol (PPG) und zwei Esteröle, eins mit linearen Alkylresten (EO1) und eins mit verzweigten Alkylresten (EO2). Aus diesen Grundölen wurden Schmierfette mit den gängigen Metallseifen Li- und Ca-12-Hydroxystearat hergestellt.

In einem ersten Schritt wurde die Temperaturabhängigkeit der Viskosität beziehungsweise Viscoelastizität sowie das Kristallisations- und Schmelzverhalten der Schmieröle mittels stationärer und oszillatorischer Scherrheologie und dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Analog dazu sind für die Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Modellschmierfette auch die Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität mittels oszillatorischer Scherrheologie als auch Kristallisation und Schmelzen des Grundöls in den Schmierfetten mittels oszillatorischer Scherrheologie und DSC-Messungen bestimmt worden. Aus den gewonnenen Erkenntnissen wurde eine rheologische Methode in oszillatorischer Scherung vorgeschlagen, die sowohl für Grundöle als auch für Schmierfette geeignet ist und deren rheologisches Verhalten bei tiefen Temperaturen beschreiben kann. Die wichtigsten Ergebnisse dieser umfangreichen Untersuchungen werden im Folgenden wiedergegeben und diskutiert.

Beim Abkühlen steigt die temperaturabhängige Viskosität von Schmierölen gemäß der Beziehung von Williams-Landel-Ferry, bis sie entweder glasartig erstarren oder kristallisieren. Bis dahin gilt für die newtonschen Grundöle die Cox-Merz-Beziehung. Im Gegensatz zu den reinen Grundölen gilt für die Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität und Fließgrenze bei Schmierfetten die Arrhenius-Beziehung. So steigt sowohl der Betrag der komplexen Viskosität als auch die Fließgrenze linear mit abnehmender Temperatur im Arrhenius-Diagramm. Hinsichtlich ihres Erstarrungsverhaltens unterscheiden sich die untersuchten Schmieröle beziehungsweise Schmierfette signifikant.

*Kristallisierendes Mineralöl und darauf basierende Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Schmierfette*

Im untersuchten Mineralöl fallen beim Abkühlen unter  $-12\text{ °C}$  längere n-paraffinische Komponenten in Form nadelartiger Kristalle aus. Dies führt zu einem steilen Anstieg der Viskosität zu Beginn der Kristallisation. Unterhalb der Kristallisationstemperatur  $T_{c,theo}$  zeigt das Öl ein scherverdünnendes Verhalten, wie es für eine Suspension fester anisotroper Teilchen in einer newtonschen Flüssigkeit erwartet wird. Die durch Thermoanalyse und Rheologie ermittelten Kristallisationstemperaturen stimmen überein und sind mit dem Pourpoint identisch, wenn sie mit gleichen Abkühlraten bestimmt werden. Da die für die Kristallisation notwendige Unterkühlung mit circa  $-9,5\text{ K}$  im Vergleich zum Esteröl EO1 mit  $-50\text{ K}$  relativ gering ist, ist der Pourpoint ein guter Indikator für das Tieftemperaturfließverhalten des Mineralöls.

Auch bei Schmierfetten auf Basis von Mineralöl und Li- und Ca-12-Hydroxystearat scheiden sich beim Abkühlen Paraffinkristalle ab. Im Wesentlichen bestimmt das Netzwerk ausfallender Paraffinkristalle und nicht ein Verdickernetzwerk die komplexe Viskosität der Schmierfette unterhalb der Kristallisationstemperatur, während oberhalb der Kristallisationstemperatur allein das Verdickernetzwerk für den Betrag der komplexen Viskosität bestimmend ist. So bewirkt ein Verdickeranteil von  $15\text{ Ma.-%}$   $20\text{ K}$  oberhalb der Kristallisationstemperatur einen Anstieg der komplexen Viskosität um den Faktor  $10^5\text{ Pa s}$  und  $10\text{ K}$  unterhalb der Kristallisationstemperatur nur um den Faktor 2. Offensichtlich ist das Netzwerk aus Paraffinkristallen und nicht der Verdicker für die zunehmend steifere Konsistenz bei tiefen Temperaturen der Schmierfette verantwortlich. Die notwendige Unterkühlung zur Kristallisation von Mineralölfetten sinkt bei Anwesenheit eines Verdickers, da er zum einen als Kristallisationskeim wirkt und zum anderen in gelöster Form für eine Schmelzpunktniedrigung sorgt.

*Amorph verfestigende synthetische Schmieröle und darauf basierende Schmierfette*

Die synthetischen Schmieröle PAO8, KR-008, PPG und EO2 verfestigen sich unterhalb von  $-70\text{ °C}$  glasartig, ohne Anzeichen von Kristallisation. Sie weisen einen stetigen Anstieg der Viskosität mit abnehmender Temperatur auf, der durch die WLF-Gleichung beschrieben werden kann. Für solche Öle entspricht der Pourpoint der Temperatur, bei der eine Viskosität von  $1000\text{ Pa s}$  erreicht wird. Typischerweise liegt sie etwa  $20 - 30\text{ K}$  oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Bis dahin gilt auch die Cox-Merz-Regel. Da Viskositätsmessungen genauer und zuverlässiger sind als die Bestimmung des Pourpoints, erscheint es sinnvoll, den Pourpoint bei solchen Ölen rheologisch zu ermitteln.

Das Einarbeiten von Li- oder Ca-12-Hydroxystearat als Verdicker hat keinen Einfluss auf das Erstarrungsverhalten. Weder verursachen die Verdicker eine Kristallisation der Öle durch heterogene Keimbildung noch haben sie einen nennenswerten Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen der Grundöle PAO8, PPG und KR-008. Der absolute Wert der komplexen Viskosität dieser Fette nimmt mit abnehmender Temperatur stetig zu. Im Gegensatz zu den Grundölen folgt die temperaturabhängige komplexe Viskosität der Arrhenius-Beziehung und nicht der WLF-Beziehung. Im Bereich des Glasübergangs steigt die komplexe Viskosität, ähnlich wie bei einem kristallisierenden Grundöl, stark an. Dies geschieht aber durch die niedrigen Glasübergangstemperaturen erst zwischen  $-70$  und  $-80\text{ °C}$ .

---

### *Kristallisierende synthetische Schmieröle und darauf basierende Schmierfette*

Das Esteröl EO1 mit linearen Alkylketten kristallisiert bei tiefen Temperaturen; ganz im Gegensatz zum Esteröl EO2 mit verzweigten Alkylketten, das nur verglast. Allerdings ist das Kristallisationsverhalten des Esteröls EO1 komplex. Wird es ohne Scherbelastung auf  $-60\text{ °C}$  abgekühlt und danach wieder erwärmt, ist ausschließlich eine Kaltkristallisation zu beobachten. Die dabei auftretende Unterkühlung ist mit  $-50\text{ K}$  sehr ausgeprägt. Wird das Öl geschert, kristallisiert der Ester schon beim Abkühlen und bei isothermen Experimenten verkürzt eine Scherung die Induktionszeit  $t_c$  für die Kristallisation deutlich. Daraus folgt, dass die Kristallisationstemperatur abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit und der Scherrate ist.

Im Gegensatz zum Mineralöl, das bei tiefen Temperaturen nur zu einem geringen Anteil Kristalle bildet, kristallisiert das Esteröl so weit aus, dass es sich wie ein Festkörper verhält. Da die Kristallisationstemperatur des Öls zwar von der Abkühl- beziehungsweise Aufheizrate und Scherrate abhängt, aber immer deutlich oberhalb des Pourpoints ( $PP = -57\text{ °C}$ ) liegt, ist nachvollziehbar, dass der Pourpoint keine geeignete Größe ist, um über die Tieftemperatureignung dieses Esteröls zu urteilen. In diesem Fall bleibt das Grundöl nur oberhalb der Schmelztemperatur gesichert flüssig.

Auch hier bestimmt die Ölbasis das Erstarrungsverhalten der darauf basierenden Schmierfette. Bei diesen Schmierfetten wirken Verdicker als Kristallisationskeime und erniedrigen die notwendige Unterkühlung signifikant. Als Folge der heterogenen Keimbildung steigt die Kristallisationstemperatur von  $-45\text{ °C}$  auf  $-20\text{ °C}$ . Im Gegensatz dazu bleibt die Schmelztemperatur  $T_m$  unabhängig von Verdickerkonzentration und Verdickertyp nahezu konstant bei  $7\text{ °C}$ .

Die Untersuchungen zeigen, dass für das reine Esteröl EO1 und die darauf basierenden Schmierfette der Pourpoint von  $-57\text{ °C}$  als Indikator für die niedrigste Anwendungstemperatur ungeeignet und deren Verwendung unterhalb der Schmelztemperatur nicht ratsam ist.

### *Rheologische Methode für tiefe Temperaturen*

Die Ergebnisse aller rheologischen Messungen und dazu komplementären DSC-Messungen zeigen, dass bei den Schmierölen die Viskosität beziehungsweise komplexe Viskosität mit abnehmender Temperatur stetig zunimmt. Für die Öle gilt die Cox-Merz-Regel. Die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Größen lässt sich mit der WLF-Gleichung beschreiben. Wird eine Viskosität von  $1000\text{ Pa s}$  erreicht, entspricht das dem Pourpoint nach ASTM D7346. Eine signifikante Abweichung von diesem Temperaturverhalten in Form von „Knicken“ in  $\log(\eta)$ - $T$ -beziehungsweise  $\log(|\eta^*|)$ - $T$ -Diagrammen tritt dann auf, wenn sich bei tiefen Temperaturen Kristalle bilden. Ursache dafür ist der Übergang von einer newtonschen Flüssigkeit zu einer Dispersion.

Schmierfette sind als Dispersionen zu betrachten, deren komplexe Viskosität mit abnehmender Temperatur stetig nach dem Arrhenius-Gesetz zunimmt. Sinkt die Temperatur so weit ab, dass das Grundöl im Verdicker partiell oder nahezu vollständig kristallisiert, treten auch in  $\log(|\eta^*|)$ - $T$ -Diagrammen von Schmierfetten „Knicke“ auf.

Um das „Nicht-Fließen“ von Schmierölen und das Erstarren von Schmierfetten anhand der rheologischen Eigenschaften von Grundölen und Schmierfetten gleichermaßen durch eine einheitliche rheologische Methode identifizieren zu können, ist es nach vorliegenden Erkenntnissen ausreichend, den temperaturabhängigen Verlauf der komplexen Viskosität bei niedriger Kreisfrequenz und Schubspannungsamplitude zu messen. Ein Knick im temperaturabhängigen Verlauf der komplexen Viskosität erfasst das Kristallisieren und Schmelzen beim Abkühlen und Wiederaufheizen von Schmierölen und Schmierfetten gleichermaßen, da sich Feststoffanteile in Form von Kristallen bilden beziehungsweise verschwinden. Des Weiteren unterliegt die Kristallisation Unterkühlungseffekten und die Schmelztemperatur nicht. Daher ist die Schmelztemperatur, also der zweite Knick im temperaturabhängigen Verlauf der komplexen Viskosität, die kritische Temperatur, ab der Schmieröle oder Grundöle in Schmierfetten Kristalle abscheiden können und dadurch aus rheologischer Sicht deutlich versteifen.

Kristallisieren Schmieröle nicht, erhöht sich lediglich die komplexe Viskosität von Schmierölen und -fetten. Bei Schmierölen entspricht die Temperatur, bei der 1000 Pa s erreicht wird, dem Pourpoint.

---

## 9 Literaturverzeichnis

1. D02 Committee. *ASTM D97 - 17b Test Method for Pour Point of Petroleum Products*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017 (D97 - 17b).
2. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN ISO 3016: Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Pourpoints (ISO 3016:1994)*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2017, 75.080 (3016).
3. D02 Committee. *ASTM D7346-15: Test Method for No Flow Point and Pour Point of Petroleum Products and Liquid Fuels*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2021 (D7346-15).
4. *Lubricants and lubrication*; Mang, T.; Dresel, W., Eds., 2nd ed., 2006, ISBN 3527314970.
5. Mortier, R.M. *Chemistry and technology of lubricants*, 3. ed.; Springer: Dordrecht, 2010, ISBN 9781402086618.
6. *Synthetic lubricants and high-performance functional fluids*, 2nd ed., rev. and expanded, edited by Leslie R. Rudnick, Ronald L. Shubkin; Marcel Dekker: New York, 1999, ISBN 0-8247-0194-1.
7. Boyde, S. Low-temperature characteristics of synthetic fluids. *J. Synth. Lubr.* **2001**, *18*, 99–114, doi:10.1002/jsl.3000180202.
8. *Encyclopedia of Tribology: Grease Composition*; Wang Q.J., C.Y., Ed.; Springer: Boston, MA, 2013.
9. Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C. Influence of Soap Concentration and Oil Viscosity on the Rheology and Microstructure of Lubricating Greases. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1902–1910, doi:10.1021/ie050826f.
10. Delgado, M.A.; Sánchez, M.C.; Valencia, C.; Franco, J.M.; Gallegos, C. Relationship Among Microstructure, Rheology and Processing of a Lithium Lubricating Grease. *Chemical Engineering Research and Design* **2005**, *83*, 1085–1092, doi:10.1205/cherd.04311.
11. Cyriac, F.; Lugt, P.M.; Bosman, R. Yield Stress and Low-Temperature Start-Up Torque of Lubricating Greases. *Tribol Lett* **2016**, *63*, doi:10.1007/s11249-016-0693-8.
12. D02 Committee. *ASTM D4693-07(2021) Test Method for Low-Temperature Torque of Grease-Lubricated Wheel Bearings*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2021 (D4693-07).
13. D02 Committee. *ASTM D1478-20 Test Method for Low-Temperature Torque of Ball Bearing Grease*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2020 (D1478-20).
14. Malkin, A.Y. Oil as an Object of Rheology (Review). *Pet. Chem.* **2019**, *59*, 1092–1107, doi:10.1134/S0965544119100062.
15. Malkin, A.Y.; Khadzhiev, S.N. On the rheology of oil (Review). *Pet. Chem.* **2016**, *56*, 541–551, doi:10.1134/S0965544116070100.
16. D02 Committee. *ASTM D5985 Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Rotational Method)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2020 (D5985).
17. D02 Committee. *ASTM D5949-16 Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Pressure Pulsing Method)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2016 (D5949-16).

18. D02 Committee. *ASTM D2500-17a Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2017 (D2500-17a).
19. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN EN ISO 3015: Mineralölerzeugnisse und verwandte Produkte mit natürlichem oder synthetischem Ursprung - Bestimmung des Cloudpoints (ISO 3015:2019)*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2019 (3015).
20. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *Mineralölerzeugnisse - Bestimmung des Cloudpoints - Verfahren mit automatischer schrittweiser Abkühlung (ISO 22995:2019)*; Deutsche Fassung EN ISO 22995:2019; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2019 (22995).
21. D02 Committee. *ASTM D5773-21 Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Constant Cooling Rate Method)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2021 (D5773-21).
22. D02 Committee. *ASTM D5771-21 Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Optical Detection Stepped Cooling Method)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2021 (D5771-21).
23. D02 Committee. *ASTM D7683-21 Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Small Test Jar Method)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2021 (D7683-21).
24. D02 Committee. *ASTM D7689-21 Test Method for Cloud Point of Petroleum Products and Liquid Fuels (Mini Method)*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2021 (D7689-21).
25. D02 Committee. *ASTM D4684-20a Test Method for Determination of Yield Stress and Apparent Viscosity of Engine Oils at Low Temperature*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2020 (D4684-20a).
26. Webber, R.M.; George, H.F.; Covitch, M.J. Physical Processes Associated with Low Temperature Mineral Oil Rheology: Why the Gelation Index Is Not Necessarily a Relative Measure of Gelation. *SAE International* **2000**, doi:10.4271/2000-01-1806.
27. D02 Committee. *ASTM D5133-20a Test Method for Low Temperature, Low Shear Rate, Viscosity/Temperature Dependence of Lubricating Oils Using a Temperature-Scanning Technique*; ASTM International: West Conshohocken, PA, 2020 (D5133-20a).
28. Webber, R.M. Low temperature rheology of lubricating mineral oils: Effects of cooling rate and wax crystallization on flow properties of base oils. *Journal of rheology* **1999**, *43*, 911–931, doi:10.1122/1.551045.
29. Webber, R.M. Yield Properties of Wax Crystal Structures Formed in Lubricant Mineral Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 195–203, doi:10.1021/ie000417d.
30. Cheng Chang† and; David V. Boger\*; and Q. Dzuy Nguyen‡. The Yielding of Waxy Crude Oils. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1551–1559.
31. *The Relation between Low-Temperature Rheology of Lubricating Mineral Oils and Gelatin Index*; Webber, R.M.; George, H.F.; Covitch, M.J., Eds.; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2000.
32. Shubkin, R.L. Polyalphaolefins: Meeting the challenge for high-performance lubrication. *Lubrication Engineering* **1994**, *50*.
33. Tsvetkov, O.N.; Kolesova, G.E.; Bogdanov, S.K.; Toporishcheva, R.I. Rheological properties and lubricity of poly-alpha-olefin oils. *Chem Technol Fuels Oils* **1987**, *23*, 228–231, doi:10.1007/BF00725680.

- 
34. Hourani, M.J.; Hessell, T.; Abramshe, R.A.; Liang, J. Alkylated Naphthalenes as High-Performance Synthetic Lubricating Fluids. *Tribology Transactions* **2007**, *50*, 82–87, doi:10.1080/10402000601105581.
  35. Hessell, E.T.; Abramshe, R.A. Alkylated naphthalenes as high-performance synthetic fluids. *J. Synth. Lubr.* **2003**, *20*, 109–122, doi:10.1002/jsl.3000200203.
  36. Bouzidi, L.; Li, S.; Di Biase, S.; Rizvi, S.Q.; Narine, S.S. Lubricating and waxy esters, I. Synthesis, crystallization, and melt behavior of linear monoesters. *Chem. Phys. Lipids* **2012**, *165*, 38–50, doi:10.1016/j.chemphyslip.2011.11.003.
  37. Bouzidi, L.; Li, S.; Di Biase, S.; Rizvi, S.Q.; Dawson, P.; Narine, S.S. Lubricating and Waxy Esters II: Synthesis, Crystallization, and Melt Behavior of Branched Monoesters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 14892–14902, doi:10.1021/ie3016472.
  38. Bouzidi, L.; Li, S.; Di Biase, S.; Rizvi, S.Q.; Narine, S.S. Lubricating and Waxy Esters. 4. Synthesis, Crystallization Behavior, Melt Behavior, and Flow Behavior of Linear Monoesters Incorporating 9-Decenol and 9-Decenoic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 2740–2749, doi:10.1021/ie302995z.
  39. Bouzidi, L.; Li, S.; Narine, S. Lubricating and Waxy Esters. VI. Effect of Symmetry about Ester on Crystallization of Linear Monoester Isomers. *Symmetry* **2014**, *6*, 655–676, doi:10.3390/sym6030655.
  40. Li, S.; Bouzidi, L.; Narine, S.S. Lubricating and Waxy Esters, V: Synthesis, Crystallization, and Melt and Flow Behaviors of Branched Monoesters Incorporating 9-Decenol and 9-Decenoic Acid. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 12339–12354, doi:10.1021/ie5014844.
  41. Li, S.; Bouzidi, L.; Narine, S.S. Lubricating and Waxy Esters. 6. Synthesis and Physical Properties of (E)-Didec-9-enyl Octadec-9-enedioate and Branched Derivatives. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 20044–20055, doi:10.1021/ie502776s.
  42. Raghunanan, L.; Narine, S.S. Branched Biobased Diesters with Exceptional Low Temperature and Flow Properties for Use in Lubricant Formulations. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2542–2549, doi:10.1021/acssuschemeng.5b01686.
  43. Raghunanan, L.; Narine, S.S. Engineering Green Lubricants I: Optimizing Thermal and Flow Properties of Linear Diesters Derived from Vegetable Oils. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2016**, *4*, 686–692, doi:10.1021/acssuschemeng.5b01644.
  44. Gul, M.; Masjuki, H.H.; Kalam, M.A.; Zulkifli, N.W.M.; Mujtaba, M.A. A Review: Role of Fatty Acids Composition in Characterizing Potential Feedstock for Sustainable Green Lubricants by Advance Transesterification Process and its Global as Well as Pakistani Prospective. *Bioenerg. Res.* **2020**, *13*, 1–22, doi:10.1007/s12155-019-10040-7.
  45. Moura Ramos, J.J.; Diogo, H.P. Are Crystallization and Melting the Reverse Transformation of Each Other? *J. Chem. Educ.* **2006**, *83*, 1389, doi:10.1021/ed083p1389.
  46. Neumann, E., Vermes, E., & Vámos, E. NEW VIEWS ON THE COLLOIDAL STRUCTURE OF LUBRICATING GREASES. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* **1972**, *16*, 267–277.
  47. Delgado, M.A.; Secouard, S.; Valencia, C.; Franco, J.M. On the Steady-State Flow and Yielding Behaviour of Lubricating Greases. *Fluids* **2019**, *4*, 6, doi:10.3390/fluids4010006.
  48. Yeong, S.K.; Luckham, P.F.; Tadros, T.F. Steady flow and viscoelastic properties of lubricating grease containing various thickener concentrations. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 285–293, doi:10.1016/j.jcis.2004.02.054.

49. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN ISO 2137: Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe – Bestimmung der Konuspenetration von Schmierfetten und Petrolatum*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2016 (2137).
50. ISO Internationale Organisation für Normung. *ISO 13737: Petroleum products and lubricants — Determination of low-temperature cone penetration of lubricating greases*, 2004 (13737).
51. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN 51818: Konsistenz-Einteilung für Schmierfette*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 1981 (51818).
52. BRUNSTRUM, L.C. Correlation of Viscosity with Penetration for Lubricating Grease. *NLGI Spokesman* **1962**, 25, 311.
53. Spiegel, K.; Fricke, J.; Meis, K.-R. Zusammenhang zwischen Penetration und Fließgrenze bei Schmierfetten. *Tribologie und Schmierungstechnik* **1991**, 38, 326–331.
54. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN 51805-2: Prüfung von Schmierstoffen - Bestimmung des Fließdruckes von Schmierfetten mit dem Verfahren nach Kesternich - Teil 2: Automatisches Verfahren*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2016 (51805-2).
55. *Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*; Mezger, T.G., Ed., 5., vollständig überarbeitete Auflage; Vincentz Network: Hannover, 2016, ISBN 9783748600121.
56. Mas, R.; Magnin, A. Rheology of colloidal suspensions: Case of lubricating greases. *Journal of rheology* **1994**, 38, 889–908, doi:10.1122/1.550598.
57. Barnes, H.A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* **1995**, 56, 221–251, doi:10.1016/0377-0257(94)01282-M.
58. Yüce, C.; Willenbacher, N. Challenges in Rheological Characterization of Highly Concentrated Suspensions - A Case Study for Screen-printing Silver Pastes. *J. Vis. Exp.* **2017**, doi:10.3791/55377.
59. Cyriac, F.; Lugt, P.M.; Bosman, R. On a New Method to Determine the Yield Stress in Lubricating Grease. *Tribology Transactions* **2015**, 58, 1021–1030, doi:10.1080/10402004.2015.1035414.
60. Couronne, I.; Blettner, G.; Vergne, P. Rheological Behavior of Greases: Part I—Effects of Composition and Structure. *Tribology Transactions* **2000**, 43, 619–626, doi:10.1080/10402000008982386.
61. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN 51810-2:2017-04, Prüfung von Schmierstoffen- Prüfung der rheologischen Eigenschaften von Schmierfetten- Teil 2: Bestimmung der Fließgrenze mit dem Oszillationsrheometer und dem Messsystem Platte/Platte*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2017 (51810-2:2017).
62. Paszkowski, M.; Olsztyńska-Janus, S. Grease thixotropy: evaluation of grease microstructure change due to shear and relaxation. *Industrial Lubrication and Tribology* **2014**, 66, 223–237, doi:10.1108/ILT-02-2012-0014.
63. Paszkowski, M.; Olsztyńska-Janus, S.; Wilk, I. Studies of the Kinetics of Lithium Grease Microstructure Regeneration by Means of Dynamic Oscillatory Rheological Tests and FTIR–ATR Spectroscopy. *Tribol Lett* **2014**, 56, 107–117, doi:10.1007/s11249-014-0390-4.
64. Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C. Thermorheological behaviour of a lithium lubricating grease. *Tribol Lett* **2006**, 23, 47–54, doi:10.1007/s11249-006-9109-5.

- 
65. Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Valencia, C.; Gallegos, C.; Urquiola, F.; Urchegui, R. Atomic Force Microscopy and Thermo-Rheological Characterisation of Lubricating Greases. *Tribol Lett* **2011**, *41*, 463–470, doi:10.1007/s11249-010-9734-x.
  66. Kuhn, E. Correlation between System Entropy and Structural Changes in Lubricating Grease. *Lubricants* **2015**, *3*, 332–345, doi:10.3390/lubricants3020332.
  67. Davey, R.J.; Schroeder, S.L.M.; ter Horst, J.H. Keimbildung organischer Kristalle aus molekularer Sichtweise. *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 2220–2234, doi:10.1002/ange.201204824.
  68. Glicksman, M.E. *Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts*, 1st ed.; Springer New York: New York, NY, 2011, ISBN 9781441973443.
  69. March, N.H.; Street, R.A.; Tosi, M.P. *Amorphous Solids and the Liquid State*; Springer US: Boston, MA, 1985, ISBN 9781475791563.
  70. Turnbull, D. Kinetics of Heterogeneous Nucleation. *The Journal of Chemical Physics* **1950**, *18*, 198–203, doi:10.1063/1.1747588.
  71. Ehrenstein, G.W.; Riedel, G.; Trawiel, P. *Praxis der Thermischen Analyse von Kunststoffen*, 2. Auflage; Carl-Hanser Verlag: München, 2003, ISBN 3-446-22340-1.
  72. Ehrenstein, G.W. *Polymer-Werkstoffe*, 2. Auflage; Carl-Hanser Verlag: München, 1999.
  73. Wang, Z.; Ma, Z.; Li, L. Flow-Induced Crystallization of Polymers: Molecular and Thermodynamic Considerations. *Macromolecules* **2016**, *49*, 1505–1517, doi:10.1021/acs.macromol.5b02688.
  74. Lellingner, D.; Floudas, G.; Alig, I. Shear induced crystallization in poly( $\epsilon$ -caprolactone): effect of shear rate. *Polymer* **2003**, *44*, 5759–5769, doi:10.1016/S0032-3861(03)00633-5.
  75. Yoshimura, A.; Prud'homme, R.K. Wall Slip Corrections for Couette and Parallel Disk Viscometers. *Journal of rheology* **1988**, *32*, 53–67, doi:10.1122/1.549963.
  76. Benda, R.; Bullen, J.; Plomer, A. Synthetics basics: Polyalphaolefins — base fluids for high-performance lubricants. *J. Synth. Lubr.* **1996**, *13*, 41–57, doi:10.1002/jsl.3000130105.
  77. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN ISO 2137: Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe -Bestimmung der Konuspenetration von Schmierfetten und Petrolatum (ISO 2137:2007)*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2016 (2137).
  78. Roenningsen, H.P.; Bjoerndal, B.; Baltzer Hansen, A.; Batsberg Pedersen, W. Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy Fuels* **1991**, *5*, 895–908, doi:10.1021/ef00030a019.
  79. Coutinho, J.A.P.; Dauphin, C.; Daridon, J.L. Measurements and modelling of wax formation in diesel fuels. *Fuel* **2000**, *79*, 607–616, doi:10.1016/S0016-2361(99)00188-X.
  80. Coto, B.; Martos, C.; Espada, J.J.; Robustillo, M.D.; Peña, J.L. Analysis of paraffin precipitation from petroleum mixtures by means of DSC: Iterative procedure considering solid–liquid equilibrium equations. *Fuel* **2010**, *89*, 1087–1094, doi:10.1016/j.fuel.2009.12.010.
  81. Oliver, M.J.; Calvert, P.D. Homogeneous nucleation of n-alkanes measured by differential scanning calorimetry. *Journal of Crystal Growth* **1975**, *30*, 343–351, doi:10.1016/0022-0248(75)90010-X.
  82. Masson, J.-F.; Polomark, G.M.; Bundalo-Perc, S.; Collins, P. Melting and glass transitions in paraffinic and naphthenic oils. *Thermochimica Acta* **2006**, *440*, 132–140, doi:10.1016/j.tca.2005.11.001.

83. Redlich, K. Die Sedimentation von Paraffinkristallen in Dieselkraftstoff: Wege zur stabilen Dispersion. Dissertation; Universität Bayreuth, Bayreuth, 2003.
84. Létoffé, J.M.; Claudy, P.; Garcin, M.; Volle, J.L. *Evaluation of crystallized fractions of crude oils by differential scanning calorimetry*, 1995.
85. Williams, M.L.; Landel, R.F.; Ferry, J.D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701–3707, doi:10.1021/ja01619a008.
86. Cox, W.P.; Merz, E.H. Correlation of dynamic and steady flow viscosities. *J. Polym. Sci.* **1958**, *28*, 619–622, doi:10.1002/pol.1958.1202811812.
87. Wellen, R.M.R.; Canedo, E.; Rabello, M.S. Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate). *Journal of Materials Research* **2011**, *26*, 1107–1115, doi:10.1557/jmr.2011.44.
88. Ravotti, R.; Fellmann, O.; Fischer, L.J.; Worlitschek, J.; Stamatiou, A. Assessment of the Thermal Properties of Aromatic Esters as Novel Phase Change Materials. *Crystals* **2020**, *10*, 919, doi:10.3390/cryst10100919.
89. Haas, T.W.; Maxwell, B. Effects of shear stress on the crystallization of linear polyethylene and polybutene-1. *Polym. Eng. Sci.* **1969**, *9*, 225–241, doi:10.1002/pen.760090402.
90. Vleeshouwers, S.; Meijer, H.E.H. A rheological study of shear induced crystallization. *Rheol. Acta* **1996**, *35*, 391–399, doi:10.1007/BF00368990.
91. John D. Hoffman and James J. Weeks. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene.
92. Dangseeyun, N.; Srimoan, P.; Supaphol, P.; Nithitanakul, M. Isothermal melt-crystallization and melting behavior for three linear aromatic polyesters. *Thermochimica Acta* **2004**, *409*, 63–77, doi:10.1016/S0040-6031(03)00331-9.
93. Roman, C.; Valencia, C.; Franco, J.M. AFM and SEM Assessment of Lubricating Grease Microstructures: Influence of Sample Preparation Protocol, Frictional Working Conditions and Composition. *Tribol Lett* **2016**, *63*, doi:10.1007/s11249-016-0710-y.
94. Shuff, P.J.; Clarke, L.J. The structure of grease via electron microscopy and image analysis. *Lubr. Sci.* **1991**, *4*, 35–50, doi:10.1002/lis.3010040105.
95. Magnin, A.; Piau, J.M. Application of freeze-fracture technique for analyzing the structure of lubricant greases. *Journal of Materials Research* **1989**, *4*, 990–995, doi:10.1557/JMR.1989.0990.
96. Sommer, M. *Einfluss des Schmierfetts auf das tribologische System Radial-Wellendichtung : Betriebsverhalten und Funktionsmodell*, 2015.
97. Rubinstein, M.; Colby, R.H. *Polymer physics*; Oxford university press: New York, 2003.
98. Mason, Weitz. Optical measurements of frequency-dependent linear viscoelastic moduli of complex fluids. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1250–1253, doi:10.1103/PhysRevLett.74.1250.
99. Waigh, T.A. Microrheology of complex fluids. *Rep. Prog. Phys.* **2005**, *68*, 685–742, doi:10.1088/0034-4885/68/3/R04.
100. Crocker, J.C.; Grier, D.G. Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *179*, 298–310, doi:10.1006/jcis.1996.0217.
101. Wirtz, D. Particle-tracking microrheology of living cells: principles and applications. *Annu. Rev. Biophys.* **2009**, *38*, 301–326, doi:10.1146/annurev.biophys.050708.133724.

- 
102. Paszkowski, M. Effect of grease thickener and surface material on rheological properties of boundary layer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *480*, 462–467, doi:10.1016/j.colsurfa.2014.09.001.
  103. Mortimer, R.G. *Physical chemistry*, 2nd ed.; Harcourt/Academic Press: San Diego, 2000, ISBN 9780080538938.
  104. DIN Deutsches Institut für Normung e.V. *DIN EN ISO 11357-7: Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC) - Teil 7: Bestimmung der Kristallisationskinetik*; Beuth Verlag GmbH: Berlin, 2015 (11357-7).
  105. Krieger, I.M.; Dougherty, T.J. A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres. *Transactions of the Society of Rheology* **1959**, *3*, 137–152, doi:10.1122/1.548848.
  106. Quemada, D. Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. *Rheol Acta* **1977**, *16*, 82–94, doi:10.1007/BF01516932.
  107. Laun, H.M. Rheological properties of aqueous polymer dispersions. *Angew. Makromol. Chemie* **1984**, *123*, 335–359, doi:10.1002/apmc.1984.051230115.

# 10 Anhang

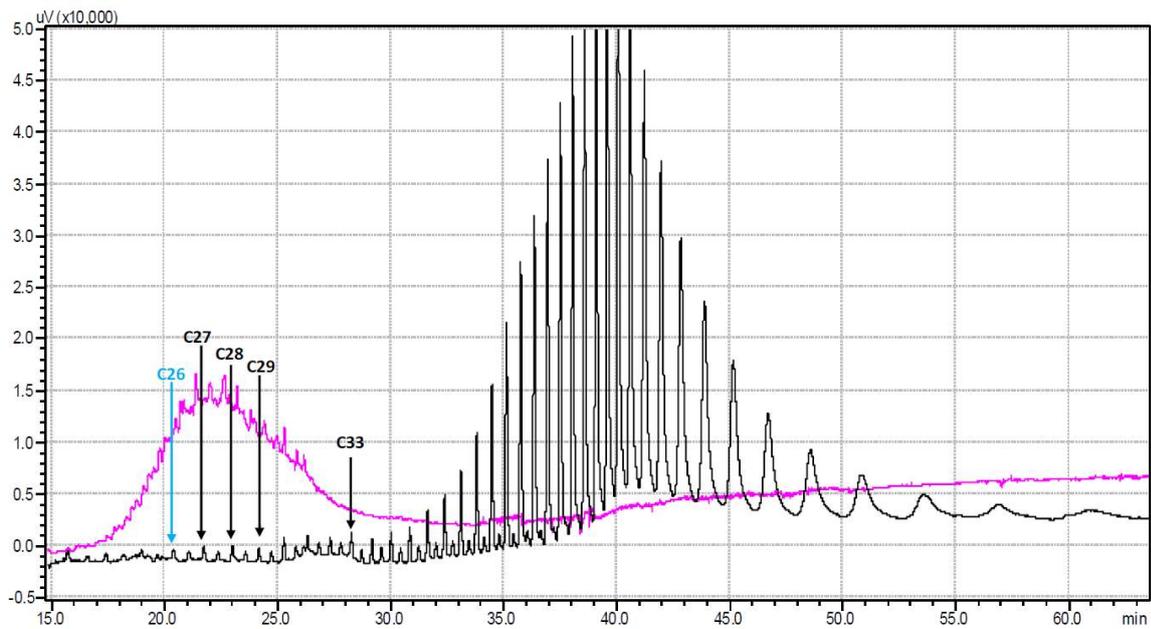


Abbildung 10-1: Overlay der GC-FID-Chromatogramme des Mineralöles MO (lila) und der Standardlösung Polywachs 1000. Das Mineralöl hat eine Kohlenstoffverteilung von C20 – C33. Die Chromatogramme wurden mit einem Gaschromatographen Shimadzu GC-2010 Plus mit einem FID und einer MXT®-1HT Sim Dist Kappilarsäule mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  von  $35 \text{ °C}$  bis  $400 \text{ °C}$  aufgenommen.



TMSE-IC8 ad 0.7 ml CDCl<sub>3</sub>  
400 MHz <sup>1</sup>H-NMR, Agilent MR400

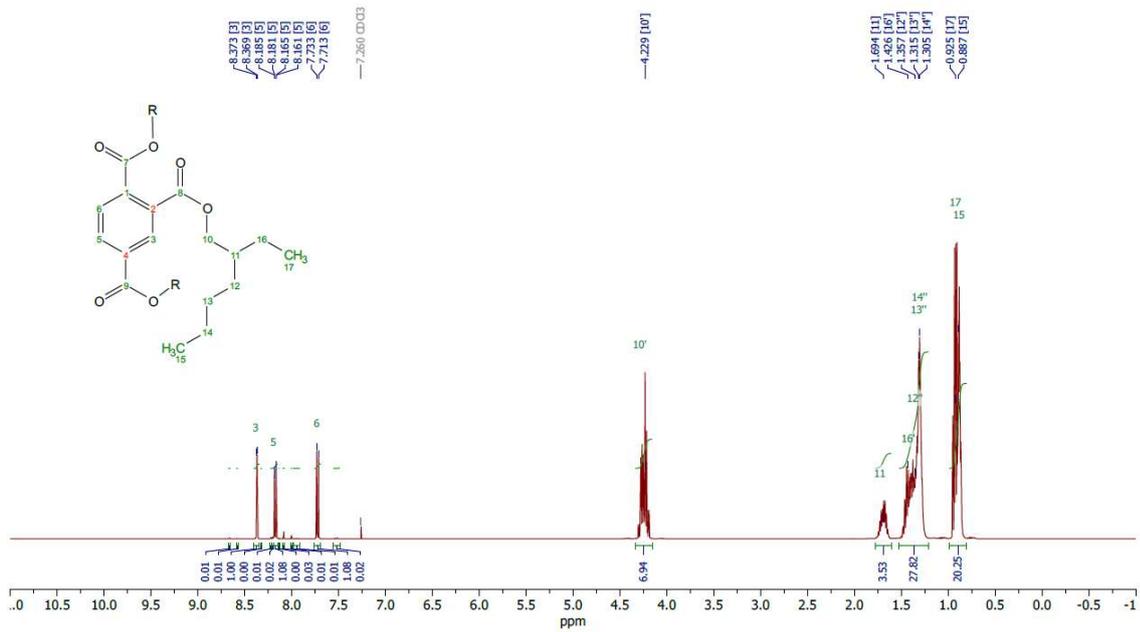


Abbildung 10-3: <sup>13</sup>C-Spektrum des Trimellitsäureesters EO2 (Abbildung 4-1). Aufgenommen mit einem Agilent MR400 Spektrometer in CDCl<sub>3</sub>, 2500 Hz Sweepweite, 1,3 s Aufnahmezeit, einem Relaxationsdelay von 1 s, einer Anregung von 45° und 2000 Einzelaufnahmen.

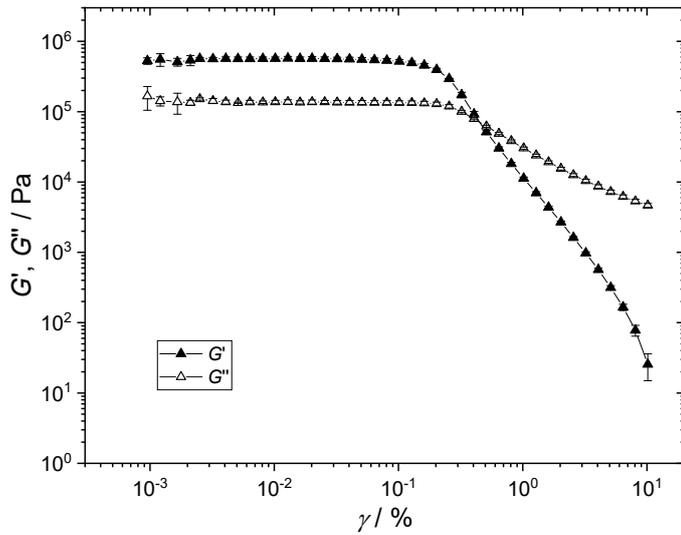


Abbildung 10-4: Amplitudentest für das Mineralöl (MO, Tabelle 4.1) gemessen in Anlehnung an DIN 51810-2 bei  $-20\text{ °C}$  unter Vorgabe der Deformation mit einer Kreisfrequenz von  $\omega = 10\text{ rad s}^{-1}$ . Für die Messung wurde ein Platte-Platte-Messsystem mit 50 mm Durchmesser (PP50/TG (true gap) Anton Paar) bei einem Plattenabstand von 0,5 mm verwendet. Die Ölprobe wurde bei Raumtemperatur (circa  $25\text{ °C}$ ) in den Messspalt gefüllt und mit  $-0,4\text{ K min}^{-1}$  auf  $-20\text{ °C}$  gekühlt. Die Messung des Amplitudentests erfolgte direkt im Anschluss.

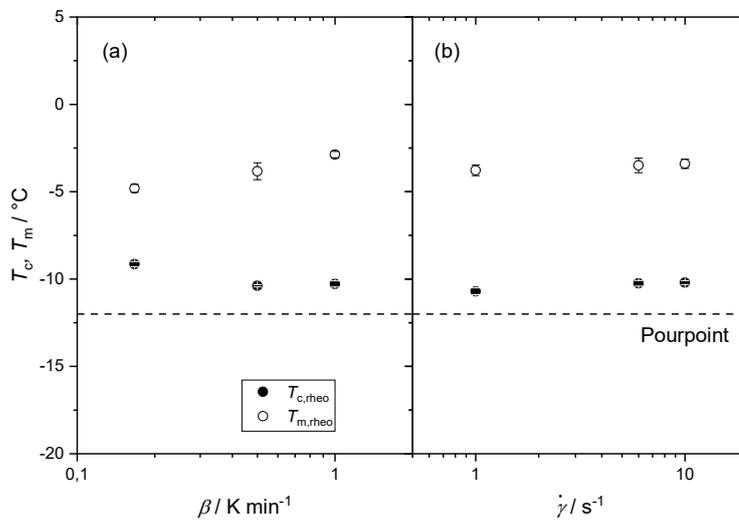


Abbildung 10-5: Kristallisations-  $T_c$  (geschlossene Symbole) und Schmelztemperatur  $T_m$  (offene Symbole) des Mineralöls (MO) als Funktion der Heiz- und Kühlrate (a) bestimmt bei einer Scherrate von  $6\text{ s}^{-1}$  und ohne Scherung in DSC Messungen; (b) bestimmt mit einer konstanten Kühlrate von  $-0,5\text{ K min}^{-1}$  und den verschiedenen Scherraten 1, 6 und  $100\text{ s}^{-1}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint.

Tabelle 10.1: Parameter  $c_1$  und  $c_2$  der WLF-Beziehung [85] mit der Bezugstemperatur  $T_0$  und dem Temperaturbereich, in dem die c-Faktoren bestimmt wurden.

	$T_0 / \text{K}$	$c_1$	$c_2 / \text{K}$	Temperaturbereich / °C
MO	283,15	11,9	162,1	-10 bis 10
PAO8	273,15	8,3	133,9	-70 bis 0
KR-008	273,15	9,4	121,5	-58 bis 0
PPG	273,15	8,4	109,1	-58 bis 0
EO1	273,15	8,0	144,5	-30 bis 0
EO2	273,15	11,7	135,1	-54 bis 0

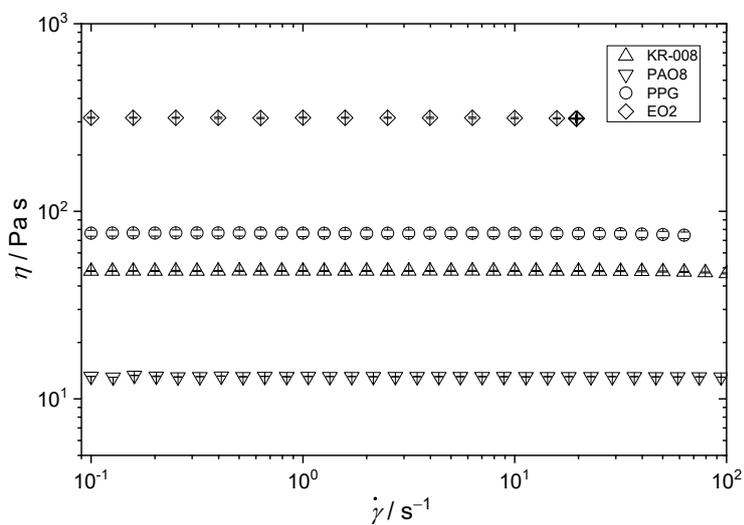


Abbildung 10-6: Viskositätskurven der Syntheseöle, die nicht kristallisieren KR-008, PAO8, PPG und EO2 bei  $-40\text{ °C}$  in einem Scherratenbereich von  $0,1$  bis  $100\text{ s}^{-1}$ . Für das EO2 konnte nur bis  $20\text{ s}^{-1}$  gemessen werden, da höhere Schubspannungen für das Messsystem CP50 nicht mehr im Messbereich des Rheometers lagen.

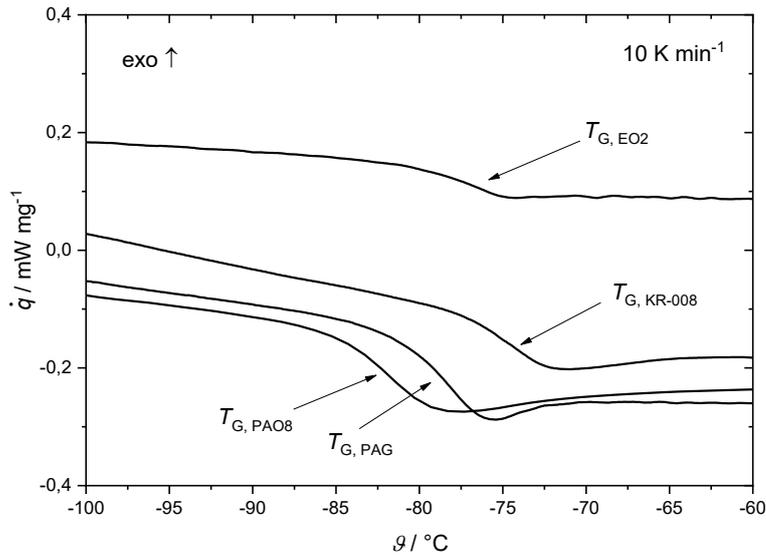


Abbildung 10-7: Wärmestrom  $\dot{q}$  für die Grundöle PAO8, PPG, KR-008 und EO2 im Temperaturbereich von -100 bis -60 °C mit einer Heizrate von 10 K min<sup>-1</sup>. Die Grundöle zeigen Glasübergangstemperaturen zwischen -70 und -85 °C (siehe Tabelle 5.1).

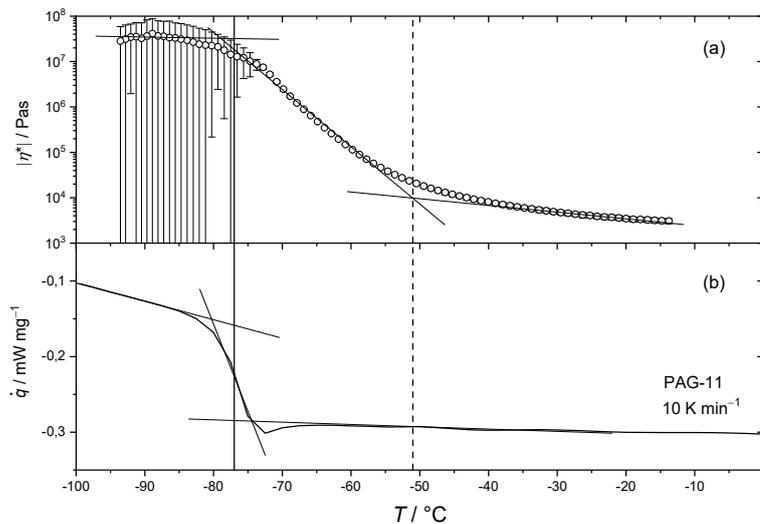


Abbildung 10-8: (a) Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur für das Schmierfett aus dem Grundöl PAO8 mit 22 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker (PPG-Li-11), gemessen bei oszillierender Scherung mit der Deformation  $\gamma = 0,05\%$ , der Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  und der Abkühlrate von -10 K min<sup>-1</sup>. Die Linien dienen als Orientierungshilfe für das Auge. (b) Spezifischer Wärmefluss  $\dot{q}$  des PPG-11-Fetts bei einer Erwärmungsrate von 10 K min<sup>-1</sup>.

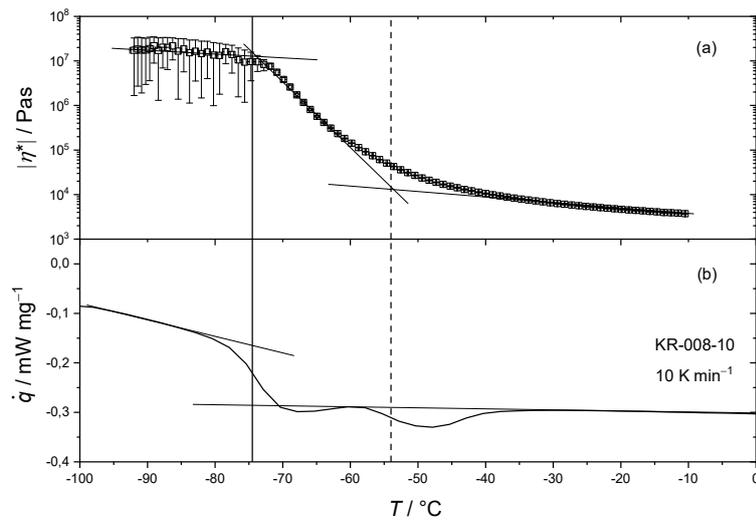


Abbildung 10-9: (a) Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur für das Schmierfett aus dem Grundöl KR-008 mit 10 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker (KR-008-Li-10), gemessen bei oszillierender Scherung mit der Deformation  $\gamma = 0,05\%$ , der Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  und der Abkühlrate von  $-10 \text{ K min}^{-1}$ . Die Linien dienen als Orientierungshilfe für das Auge. (b) Spezifischer Wärmefluss  $\dot{q}$  des KR-008-10-Fetts bei einer Erwärmungsrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$ .

Tabelle 10.2: Isotherme Kristallisationstemperaturen  $T_{c,iso}$  und Schmelztemperaturen  $T_m$  für die Hoffman-Weeks-Extrapolation zur Bestimmung der Schmelztemperatur im Gleichgewicht  $T_{m,0}$ . Hierfür wurden die Proben mit  $50 \text{ K min}^{-1}$  auf  $-70 \text{ °C}$  abgekühlt und dann mit  $40 \text{ K min}^{-1}$  auf die jeweilige Kristallisationstemperatur gebracht. Nach vollständiger Kristallisation (10 min) wurden die Proben mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $20 \text{ °C}$  aufgeheizt, um die Schmelztemperatur  $T_m$  zu bestimmen.

$T_{c,iso}$	$T_m$
$-24,5 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,2$
$-29,6 \pm 0,1$	$7,3 \pm 0,2$
$-34,6 \pm 0,0$	$7,0 \pm 0,0$
$-39,7 \pm 0,0$	$6,9 \pm 0,2$

Tabelle 10.3: Kristallisationstemperatur beim Abkühlen  $T_{c,Abk\u00fchlen}$  und Aufheizen  $T_{c,Aufheizen}$ , Schmelztemperatur  $T_m$ , spezifische Kristallisationsenthalpie beim Abk\u00fchlen  $\Delta h_{c,Abk\u00fchlen}$  und Aufheizen  $\Delta h_{c,Aufheizen}$  und Schmelzenthalpie  $\Delta h_m$  f\u00fcr das Ester\u00f6l EO1 in Abh\u00e4ngigkeit des Massenanteils  $w$  an Ca-12-Hydroxystearat.

$w /$ Ma.-%	$T_{c,Abk\u00fchlen}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{c,Aufheizen}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_m /$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta h_{c,Abk\u00fchlen}$ / $\text{J g}^{-1}$	$\Delta h_{c,Aufheizen}$ / $\text{J g}^{-1}$	$\Delta h_m$ / $\text{J g}^{-1}$
0	-	$-43,5 \pm 0,1$	$7,4 \pm 0,1$	-	$-72,7 \pm 2,1$	$95,1 \pm 1,7$
0,5	$-21,4 \pm 0,3$	$-43,4 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,1$	$-4,1 \pm 0,2$	$-67,2 \pm 1,0$	$94,6 \pm 0,8$
1	$-21,1 \pm 0,5$	$-44,3 \pm 0,2$	$7,5 \pm 0,1$	$-21,8 \pm 0,9$	$-50,1 \pm 3,2$	$93,2 \pm 2,3$
2	$-21,6 \pm 0,3$	$-44,6 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,04$	$-52,9 \pm 3,2$	$-22,2 \pm 1,3$	$91,9 \pm 2,4$
3	$-21,6 \pm 0,3$	$-43,9 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,2$	$-51,1 \pm 1,9$	$-23,3 \pm 2,1$	$91,5 \pm 1,8$
5	$-20,8 \pm 0,1$	$-43,6 \pm 0,2$	$7,9 \pm 0,3$	$-68,4 \pm 4,0$	$-9,5 \pm 2,2$	$95,5 \pm 0,6$
7	$-21,2 \pm 0,1$	$-43,6 \pm 0,2$	$8,1 \pm 0,1$	$-69,6 \pm 6,0$	$-6,7 \pm 4,6$	$93,1 \pm 1,8$
8	$-21,2 \pm 0,1$	$-43,6 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,5$	$-71,2 \pm 5,6$	$-6,9 \pm 2,9$	$92,6 \pm 1,9$
9	$-21,0 \pm 0,4$	$-43,3 \pm 0,2$	$8,4 \pm 0,3$	$-70,1 \pm 3,3$	$-6,9 \pm 1,9$	$93,8 \pm 2,2$
10	$-20,1 \pm 0,1$	-	$8,4 \pm 0,3$	$-77,4 \pm 0,8$	-	$92,6 \pm 1,1$
11	$-23,1 \pm 0,1$	-	$8,3 \pm 0,3$	$-76,8 \pm 0,7$	-	$93,6 \pm 0,4$
12	$-21,3 \pm 0,1$	-	$8,0 \pm 0,3$	$-74,4 \pm 4,1$	-	$90,6 \pm 4,8$
13	$-19,2 \pm 0,1$	-	$8,0 \pm 0,5$	$-76,4 \pm 1,0$	-	$92,5 \pm 2,0$

Tabelle 10.4: Kristallisationstemperatur beim Abkühlen  $T_{c,Abk\u00fchlen}$  und Aufheizen  $T_{c,Aufheizen}$ , Schmelztemperatur  $T_m$ , spezifische Kristallisationsenthalpie beim Abk\u00fchlen  $\Delta h_{c,Abk\u00fchlen}$  und Aufheizen  $\Delta h_{c,Aufheizen}$  und Schmelzenthalpie  $\Delta h_m$  f\u00fcr das Ester\u00f6l EO1 in Abh\u00e4ngigkeit des Massenanteils  $w$  an Li-12-Hydroxystearat.

$w /$ Ma.-%	$T_{c,Abk\u00fchlen}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_{c,Aufheizen}$ / $^{\circ}\text{C}$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta h_{c,Abk\u00fchlen}$ / $\text{J g}^{-1}$	$\Delta h_{c,Aufheizen}$ / $\text{J g}^{-1}$	$\Delta h_m$ / $\text{J g}^{-1}$
0	-	$-43,5 \pm 0,2$	$7,4 \pm 0,1$	-	$-72,7 \pm 2,1$	$95,1 \pm 1,7$
0,5	-	$-43,3 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,3$	-	$-71,7 \pm 1,6$	$90,3 \pm 1,6$
1	$-33,7 \pm 1,1$	$-46,9 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$	$-2,9 \pm 0,9$	$-64,0 \pm 3,8$	$92,0 \pm 5,3$
2	$-32,2 \pm 0,5$	$-47,4 \pm 0,6$	$7,4 \pm 0,2$	$-4,9 \pm 1,0$	$-59,4 \pm 2,0$	$88,8 \pm 4,3$
3	$-30,8 \pm 0,6$	$-46,9 \pm 0,4$	$7,4 \pm 0,2$	$-3,7 \pm 0,4$	$-61,3 \pm 1,3$	$91,0 \pm 1,3$
5	$-26,0 \pm 0,6$	$-47,7 \pm 0,3$	$8,1 \pm 0,4$	$-73,6 \pm 2,2$	$-2,6 \pm 0,1$	$94,0 \pm 0,5$
8	$-22,3 \pm 0,1$	$-47,9 \pm 0,9$	$8,3 \pm 0,3$	$-75,2 \pm 1,0$	$-3,0 \pm 1,3$	$93,2 \pm 2,1$
11	$-17,1 \pm 0,1$	$-44,8 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,3$	$-76,2 \pm 0,8$	$-1,8 \pm 1,5$	$95,1 \pm 1,1$
13	$-16,0 \pm 0,1$	-	$8,0 \pm 0,1$	$-76,1 \pm 0,3$	-	$94,4 \pm 1,7$
15,8	$-16,8 \pm 0,5$	-	$7,9 \pm 0,3$	$-73,9 \pm 3,5$	-	$92,5 \pm 5,0$
18	$-16,0 \pm 0,1$	-	$7,5 \pm 0,1$	$-67,6 \pm 3,2$	-	$84,6 \pm 6,3$
20	$-17,6 \pm 0,02$	-	$7,7 \pm 0,4$	$-64,9 \pm 3,0$	-	$83,9 \pm 4,2$

---

Die folgenden studentischen Arbeiten wurden im Rahmen dieser Dissertation unter maßgeblicher inhaltlicher und fachlicher Betreuung des Autors verfasst. An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei den Studierenden bedanken, die mich mit ihren Bachelor- und Masterarbeiten, und Masterprojekten im Rahmen dieses Forschungsprojektes unterstützt haben.

- Büttner, S. *Rheologische Charakterisierung von Schmierfetten bei tiefen Temperaturen*, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2019.
- Schäff, N. *Herstellung und rheologische Charakterisierung von Schmierfetten*, Masterprojekt, Technische Hochschule Nürnberg, 2020.
- Reindl, J. *Herstellung und rheologische Charakterisierung von Schmierfetten*, Masterarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2020.
- Bimer, D. *Tribologie an Schmierfetten bei tiefen Temperaturen*, Masterarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2020.
- Weiß, D. *Tieftemperaturrheologie an Calcium verdickten Schmierfetten*, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2020.
- Pham, P. *Entwicklung einer GC Methode zur Charakterisierung und Strukturaufklärung von Grundölen für Schmierfette*, Masterprojekt, Technische Hochschule Nürnberg, 2021.
- Mumelhofer, B. *Bestimmung des Wandgleitens an Schmierfetten*, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2021.
- Weiß, D. *Kristallisation von Mineralölparaffinen in Abhängigkeit der Ca-12-OH-Stearat Konzentration*, Masterprojekt, Technische Hochschule Nürnberg, 2021.
- Scheller, J. *Tieftemperaturrheologie von metallseifenverdickten Schmierfetten auf Basis eines Trimellitsäureesters*, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2021.
- Scheller, J. *Tieftemperaturrheologie von Li- und Ca-Schmierfetten auf Basis von Syntheseölen*, Masterprojekt, Technische Hochschule Nürnberg, 2021.
- Enhuber, M. *Verdickerkonzentrations- und temperaturabhängige Fließgrenze von Schmierfetten*, Bachelorarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2021.
- Steinlehner, N. *Bestimmung der Kristallisationskinetik von Trimellitsäureester*, Masterarbeit, Technische Hochschule Nürnberg, 2021.

# Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 2-1: Gegenüberstellung von Pourpoints und kinematischen Viskositäten bei 40 °C der verschiedenen synthetischen Grundölytypen Polyalphaolefin, Alkylnaphthalin und Polypropylenglykol mit unterschiedlichen Molekulargewichten und kinematischen Viskositäten. Die Daten sind der Literatur entnommen. [6,32,34] ..... 7
- Abbildung 2-2: Schematische Darstellung eines schubspannungsgesteuerten Amplitudentests. Die elastischen Anteile werden über das Speichermodul  $G'$  (blaue Linie) und die viskosen Anteile über das Verlustmodul  $G''$  (rote Linie) abgebildet. Die Nachgebe-  $\tau_y$  ( $(G'_{LVE} - G')/G'_{LVE} = 0,1$ ) und Fließgrenze  $\tau_f$  ( $G' = G''$ ) sind jeweils durch Pfeile gekennzeichnet. (a) Ruhestuktur im LVE-Bereich, (b) leicht aufgebrochene Struktur zwischen  $\tau_y$  und  $\tau_f$  und (c) aufgebrochene und im Deformationsfeld orientierte Schmierfettstruktur. .... 10
- Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Geschwindigkeit von Keimbildung  $J_{\text{Keimbildung}}$  und Kristallwachstum  $J_{\text{Wachstum}}$  als Funktion der Temperatur. Im Fall (a) erfolgt die Kristallisation mit sehr niedriger Unterkühlung, bei (b) mit starker Unterkühlung und (c) erst beim Wiederaufheizen (Kaltkristallisation). Die Idee dieser schematischen Darstellung ist aus [45] und wurde vom Autor ergänzt. .... 12
- Abbildung 2-4: Schematische Darstellung eines DSC-Thermogramms, in dem der Glasübergang, die Kristallisation und das Schmelzen illustriert sind. Die charakteristischen Temperaturen Glasübergangstemperatur  $T_g$ , Kristallisationstemperatur  $T_c$  und Schmelztemperatur  $T_m$  sind durch Pfeile gekennzeichnet. .... 13
- Abbildung 2-5: Freie Enthalpie  $G$  der Flüssigkeit in Ruhe ( $\dot{\gamma} = 0$ , durchgezogene Linie) und der gescherten Flüssigkeit ( $\dot{\gamma} \neq 0$ , gestrichelte Linie) mit der freien Enthalpiebarriere  $\Delta G^*$ , die für die Kristallisation überwunden werden muss. .... 14
- Abbildung 4-1: Chemische Basis der untersuchten Grundöle. (a) Polyalphaolefine sind Oligomere (hier Tetramer) vorzugsweise von 1-Decen. (b) Die Reste R des alkylierten Naphthalins sind entweder Wasserstoff oder unabhängig voneinander verzweigte oder unverzweigte Alkylreste. (c) Trimellitsäureester mit linearen C8 und C10 Alkylresten. (d) Tris(2-ethylhexyl) trimellitat und (e) Polypropylenglycol. .... 19
- Abbildung 5-1: (a) Komplexe Viskosität  $|\eta^*|$  bestimmt in oszillatorischer Scherung mit einer Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  und Deformation  $\gamma = 0,05 \%$  und (b) Wärmestrom  $\dot{q}$  aus DSC-Messungen für das Mineralöl (MO). Bei beiden Messverfahren betrug die Abkühl- und Aufheizrate

	2 K min <sup>-1</sup> . Der Einschub in (a) ist eine Polarisationsmikroskop-Aufnahme bei -50 °C. Die gestrichelte Linie kennzeichnet den Pourpoint des Mineralöls von -12 °C. ....	25
Abbildung 5-2:	Betrag der komplexen Viskosität als Funktion der Temperatur aus experimentellen Abkühlkurven mit einer Abkühlrate von -2 K min <sup>-1</sup> , einer Kreisfrequenz von $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ und Deformation von $\gamma = 0,05 \%$ . Die rote Linie beschreibt die komplexe Viskosität nach der Williams-Landel-Ferry-Beziehung (Gleichung (5-3)), wenn das Mineralöl nicht kristallisieren würde, mit den c-Faktoren $c_1 = 11,87$ und $c_2 = 162,13 \text{ K}$ und $T_0 = 283,15 \text{ K}$ . Die blaue Linie gibt den Anteil an auskristallisierten Paraffinen nach Létoffé et al. [84] beziehungsweise Redlich [83] wieder. ....	26
Abbildung 5-3:	Viskosität des Mineralöls MO als Funktion der Schubspannung (a) und der Scherrate (b) im schubspannungsgesteuerten Messmodus (CSS) bei den Temperaturen -5, -10 und -15 °C. Die Grundölproben wurden, so schnell es die Temperierung zuließ, auf die gewünschte Messtemperatur gebracht und vor Messbeginn 15 Minuten bei dieser Temperatur belassen. ....	28
Abbildung 5-4:	Fließgrenze $\tau_f$ in logarithmischer Skalierung als Funktion der reziproken Temperatur für das Mineralöl (schwarz). Die Fließgrenzen wurden aus Fließkurven über den Schnittpunkt zweier Tangenten ermittelt. ....	29
Abbildung 5-5:	Viskosität des Mineralöls (MO) als Funktion der Temperatur, (a) bestimmt bei einer Scherrate von $6 \text{ s}^{-1}$ und Kühlraten $\beta$ von -0,167, -0,5 und -1 K min <sup>-1</sup> , und (b) bestimmt mit einer konstanten Kühlrate von -0,5 K min <sup>-1</sup> und verschiedenen Scherraten zwischen 1 und $100 \text{ s}^{-1}$ . ....	30
Abbildung 5-6:	Viskosität bei einer Scherrate von $6 \text{ s}^{-1}$ (offene schwarze Symbole) und komplexe Viskosität bei einer Kreisfrequenz von $\omega = 6 \text{ rad s}^{-1}$ und einer Deformation von $\gamma = 0,1 \%$ (geschlossene blaue Symbole) als Funktion der Temperatur der Syntheseöle PAO8, KR-008, PPG und EO2 während des Abkühlens mit -1 K min <sup>-1</sup> . Die Linien beschreiben den Fit der WLF-Gleichung mit den experimentellen Daten. Die Fehlerbalken der Viskosität am Pourpoint (Sterne) geben die Reproduzierbarkeit des Pourpoints nach ASTM D7346 an. ....	32
Abbildung 5-7:	(a) Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen bei einer Scherrate von $6 \text{ s}^{-1}$ beim Abkühlen mit Kühlraten zwischen -0,167 und -1 K min <sup>-1</sup> . Da EO1 so weit kristallisiert, dass das Rheometer blockiert, liegen keine Viskositätsdaten für den Aufheisschritt vor. (b) Wärmestrom $\dot{q}$ für EO1 aus DSC-Messungen beim Aufheizen mit Heizraten zwischen 0,5 und 5 K min <sup>-1</sup> . Während des Abkühlens ist kein exothermes Wärmestromsignal vorhanden, weshalb die dazugehörigen Wärmestromdaten nicht dargestellt sind. ....	34

- Abbildung 5-8: (a) Kristallisationstemperatur  $T_c$  (gefüllte Symbole) und Schmelztemperatur  $T_m$  (offene Symbole) für EO1, ermittelt aus DSC-Wärmeflussdaten als Funktion der Heizrate während der Heizzyklen (siehe Abbildung 5-7b). (b) Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  (geschlossene Kreise) aus rheologischen Messungen mit konstanter Scher- und Abkühlrate (siehe Abbildung 5-7a) als Funktion der Schergeschwindigkeit. Offene Dreiecke stellen Daten dar, die bei verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten von -0,05, -0,167, -0,5 beziehungsweise  $-1 \text{ K min}^{-1}$  gemessen wurden. Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint..... 35
- Abbildung 5-9: Induktionszeit  $t_c$  für die isotherme Kristallisation von EO1 als Funktion der Scherrate bei den Temperaturen -7,5, -10, -20 °C. Inset: Viskosität gegen die Zeit bei -7,5 °C und einer Scherrate von  $6 \text{ s}^{-1}$  für EO1, zur Veranschaulichung der Bestimmung der Induktionszeit  $t_c$  für die isotherme Kristallisation. .... 36
- Abbildung 5-10: Bestimmung der Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_{m,0}$  durch die lineare Hoffman-Weeks-Extrapolation (rote Linie). Dafür wird der Ester bei verschiedenen Temperaturen isotherm kristallisiert ( $T_{c,iso}$ ), hier bei -40, -35, -30 und -25 °C für 10 min, und anschließend mit  $10 \text{ K min}^{-1}$  wieder aufgeheizt und die Schmelztemperaturen  $T_m$  (Kreise) bestimmt. Der Schnittpunkt der linearen Extrapolation und der Winkelhalbierenden ( $T_m = T_c$ ) ergibt die Gleichgewichtsschmelztemperatur  $T_{m,0}$ . .... 37
- Abbildung 6-1: Mittelwerte des mittleren Verschiebungsquadrats als Funktion der Zeitverzögerung für eine Konzentrationsreihe von (a) dem Mineralöl und Mineralölschmierfetten mit (b) 0,5 Ma.-%, (c) 1 Ma.-%, (d) 3 Ma.-% und (e) 6 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker. Die Mittelwerte des mittleren Verschiebungsquadrats des reinen Öls steigen linear mit der Zeit an, bei Zugabe zunehmender Mengen an Verdickungsmittel verschwindet die Zeitabhängigkeit und ihr absoluter Wert nimmt ab. Die genaue Versuchsbeschreibung und Interpretation finden sich in der Veröffentlichung von Frau Hodapp..... 41
- Abbildung 6-2: Schematische Darstellung der Verdickerstruktur (a) bei niedriger Verdickerkonzentration mit vereinzelt Netzwerkdomänen und (b) bei hoher Verdickerkonzentration mit durchgängigem Verdickernetzwerk. .... 42
- Abbildung 6-3: Fließgrenze  $\tau_f$  in logarithmischer Skalierung als Funktion der reziproken Temperatur  $T^{-1}$  für Schmierfette auf Basis des Mineralöls (MO) und des Alkyl-naphthalins (KR-008) mit je 11 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker im Temperaturbereich zwischen 40 und -40 °C. Die gestrichelten Linien geben den Pourpoint (PP) und die Schmelztemperatur des jeweiligen Grundöls an. .... 43

- Abbildung 6-4: Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur beim Abkühlen (offene Symbole) und Erhitzen (geschlossene Symbole) von reinem Mineralöl und zwei Schmierfetten auf Mineralölbasis mit unterschiedlichen Anteilen von (a) Li- und (b) Ca-12-Hydroxystearat bei einer Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit von  $2 \text{ K min}^{-1}$ , einer Kreisfrequenz von  $10 \text{ rad s}^{-1}$  und einer Deformation von  $0,05 \%$ . Die gestrichelte Linie markiert die Kristallisationstemperatur  $T_{c,rheo}$  und die Schmelztemperaturen  $T_{m,rheo}$  sind durch Pfeile gekennzeichnet.....45
- Abbildung 6-5: Kristallisations- ( $T_{c,rheo}$ ) und Schmelztemperatur ( $T_{m,rheo}$ ) in Abhängigkeit von der Verdickerkonzentration  $w$  für Li-12-Hydroxystearat (a) und Ca-12-Hydroxystearat (b) auf Mineralölbasis (MO), erhalten aus Messungen in oszillatorischer Scherung mit kleiner Amplitude (siehe Abbildung 6-4) mit einer Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ , einer Deformation von  $\gamma = 0,05 \%$  und einer Kühl- und Heizrate von  $= 2 \text{ K min}^{-1}$ .  $T_{c,rheo}$  und  $T_{m,rheo}$  ergeben sich aus dem Schnittpunkt der beiden Tangenten ober- und unterhalb der signifikanten Steigungsänderung in Abbildung 6-4. Die Unterkühlung ( $\Delta T = T_m - T_c$ ) sinkt von circa  $11 \text{ K}$  ohne Verdickungsmittel auf circa  $3 \text{ K}$  bei Li-12-Hydroxystearat und circa  $5 \text{ K}$  bei Ca-12-Hydroxystearat. Eine gestrichelte Linie markiert den Pourpoint von  $-12 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....46
- Abbildung 6-6: Frequenztests für ein Schmierfett auf Basis von PAO8 mit  $22 \text{ Ma.}\%$  Li-12-Hydroxystearat als Verdicker bei den Temperaturen  $-40, 10,$  und  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . (a) Speichermodul  $G'$ , (b) Verlustmodul  $G''$  und (c) Verlustfaktor  $\tan(\delta)$ , sowie für ein Schmierfett auf Basis von PAG mit  $11 \text{ Ma.}\%$  (d-f). Beide Schmierfette haben bei  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  eine ähnliche Konsistenz.....48
- Abbildung 6-7: (a) Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur für das Schmierfett aus dem Grundöl PAO8 mit  $22 \text{ Ma.}\%$  Li-12-Hydroxystearat als Verdicker (PAO8-Li-22), gemessen bei oszillierender Scherung mit der Deformation  $\gamma = 0,05 \%$ , der Kreisfrequenz  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$  und der Abkühlrate von  $-10 \text{ K min}^{-1}$ . Die Linien dienen als Orientierungshilfe. (b) Verhältnis der komplexen Viskosität von Schmierfett  $|\eta^*|_{\text{Fett}}$  und zugehörigem Grundöl  $|\eta^*|_{\text{öl}}$  als Funktion der reziproken Temperatur  $T^{-1}$ . (c) Spezifischer Wärmefluss  $\dot{q}$  des PAO8-22-Fetts bei einer Aufheizrate von  $10 \text{ K min}^{-1}$  nachdem das Grundöl mit  $-20 \text{ K min}^{-1}$  auf  $-180 \text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde. PAO8 weist eine Glasübergangstemperatur  $T_g$  von  $-83 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  auf, die durch eine durchgezogene Linie gekennzeichnet ist. Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint für das Grundöl PAO8 von  $-66 \text{ }^\circ\text{C}$ . .....50
- Abbildung 6-8: Differenz der Glasübergangstemperaturen  $T_g$  von reinen Grundölen PAO8, KR-008 und PPG und der darauf basierenden Schmierfette mit

- unterschiedlichen Li- und Ca-12-Hydroxystearat-Konzentrationen, aufgetragen gegen die Glasübergangstemperaturen der reinen Grundöle aus DSC-Messungen bei  $+10 \text{ K min}^{-1}$ . PAO8 mit 22 Ma.-% (PAO8-Li-22, PAO8-Ca-22), KR-008 mit 10 und 11 Ma.-% (KR-008-Li-10, KR-008-Li-11, KR-008-Ca-11) und PPG mit 11 und 15 Ma.-% (PPG-Li-11, PPG-Li-15, PPG-Ca-11)..... 51
- Abbildung 6-9: Betrag der komplexen Viskosität als Funktion der Temperatur für ein Schmierfett auf Basis EO1 mit 15,8 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat, gemessen mit einer Kreisfrequenz von  $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ , Deformation  $\gamma = 0,05 \%$  und einer Kühl- und Heizrate von  $2 \text{ K min}^{-1}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint von EO1..... 52
- Abbildung 6-10: Wärmestrom  $\dot{q}$  aus DSC-Messungen beim Abkühlen (a) und Wiedererwärmen (b) für Ca-12-Hydroxystearat-Fette mit Verdickerkonzentrationen von 0,5, 1, 2, 7, 9 und 13 Ma.-% mit Trimellitat (EO) als Grundöl bei einer Abkühl- (a) beziehungsweise Aufheizrate (b) von  $2 \text{ K min}^{-1}$ . Das Integral der exothermen Signale beim Abkühlen und Aufheizen stellt die Kristallisationsenthalpie  $\Delta h_{c, \text{Abkühlen}}$  beziehungsweise  $\Delta h_{c, \text{Aufheizen}}$  dar.  $T_{c, \text{Abkühlen}}$  und  $T_{c, \text{Aufheizen}}$  sind die Anfangstemperaturen der Kristallisationspeaks.  $T_m$  ist der Offset des Schmelzpeaks..... 53
- Abbildung 6-11: Kristallisationstemperaturen beim Abkühlen ( $T_{c, \text{Abkühlen}}$ ) und Aufheizen ( $T_{c, \text{Aufheizen}}$ ) und Schmelztemperatur  $T_m$  in Abhängigkeit von der Verdickerkonzentration  $w$  für Li-12-Hydroxystearat (a) und Ca-12-Hydroxystearat-Fette (b) auf Basis von EO1, ermittelt aus der Anfangstemperatur der exothermen Peaks von DSC-Messungen mit einer Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeit von  $2 \text{ K min}^{-1}$  (Abbildung 6-10). Die Kristallisationstemperatur beim Aufheizen  $T_{c, \text{Aufheizen}}$  liegt unabhängig vom Verdickungsanteil bei etwa  $-45 \text{ °C}$  und die Schmelztemperatur beträgt etwa  $7,0 \pm 0,5 \text{ °C}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint von  $-57 \text{ °C}$ . Die dazugehörigen Daten finden sich auch in Tabelle 10.3 und Tabelle 10.4 im Anhang..... 54
- Abbildung 6-12: Spezifische Kristallisationsenthalpien beim Abkühlen  $\Delta h_{c, \text{Abkühlen}}$  (a) und Erhitzen  $\Delta h_{c, \text{Aufheizen}}$  (b), normiert auf die Gesamtkristallisationsenthalpie  $\Delta h_c = \Delta h_{c, \text{Abkühlen}} + \Delta h_{c, \text{Aufheizen}}$  der auf EO1 basierenden Fette in Abhängigkeit von der Konzentration von Li- und Ca-12-Hydroxystearat, wie aus DSC-Messungen (siehe Abbildung 6-10) bei Abkühl- und Aufheizgeschwindigkeiten von  $2 \text{ K min}^{-1}$  ermittelt. Die Gesamtkristallisationsenthalpie bleibt konstant bei  $\Delta h_c = 73,5 \pm 6,0 \text{ J g}^{-1}$  für beide Verdickertypen. Die Bereiche (1-3) verdeutlichen die Verschiebung des Unterkühlungseffekts. Bereich (1) bedeutet überwiegend Kaltkristallisation, (2) Kristallisation bei Kühlung und Erwärmung

---

	und (3) überwiegend Kristallisation bei Kühlung. Die zugehörigen Daten finden sich in Tabelle 10.3 und Tabelle 10.4 im Anhang. ....	56
Abbildung 7-1:	Betrag der komplexen Viskosität $ \eta^* $ als Funktion der Temperatur für Grundöle (oben) und Li-12-Hydroxystearat-Schmierfette (unten), die nicht kristallisieren (PAO8 und KR-008-11) (a und d) , die mit geringer Unterkühlung kristallisieren (Mineralöl MO und MO-11) (b und e) und für ein mit starker Unterkühlung kristallisierendes Grundöl (Trimellitsäureester EO1 und EO1-11) (c und f) Die Messungen wurden in oszillierender Scherung mit einem PP 25-Messsystem, einem Spaltabstand von 0,5 mm, einer Schubspannung von 50 Pa, einer Frequenz von $1 \text{ rad s}^{-1}$ und der Kühl- und Heizrate $1 \text{ K min}^{-1}$ durchgeführt.....	61
Abbildung 10-1:	Overlay der GC-FID-Chromatogramme des Mineralöles MO (lila) und der Standardlösung Polywachs 1000. Das Mineralöl hat eine Kohlenstoffverteilung von C20 – C33. Die Chromatogramme wurden mit einem Gaschromatographen Shimadzu GC-2010 Plus mit einem FID und einer MXT®-1HT Sim Dist Kappilarsäule mit $10 \text{ K min}^{-1}$ von $35 \text{ °C}$ bis $400 \text{ °C}$ aufgenommen. ....	74
Abbildung 10-2:	C13-Spektrum des Trimellitsäureesters EO1. Die Struktur ist in Abbildung 4-1 zu sehen. Aufgenommen mit einem Agilent MR400 Spektrometer in $\text{CDCl}_3$ , 2500 Hz Sweepweite, 1,3 s Aufnahmezeit, einem Relaxationsdelay von 1 s, einer Anregung von $45^\circ$ und 2000 Einzelaufnahmen. ....	75
Abbildung 10-3:	C13-Spektrum des Trimellitsäureesters EO2 (Abbildung 4-1). Aufgenommen mit einem Agilent MR400 Spektrometer in $\text{CDCl}_3$ , 2500 Hz Sweepweite, 1,3 s Aufnahmezeit, einem Relaxationsdelay von 1 s, einer Anregung von $45^\circ$ und 2000 Einzelaufnahmen.....	76
Abbildung 10-4:	Amplitudentest für das Mineralöl (MO, Tabelle 4.1) gemessen in Anlehnung an DIN 51810-2 bei $-20 \text{ °C}$ unter Vorgabe der Deformation mit einer Kreisfrequenz von $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ . Für die Messung wurde ein Platte-Platte-Messsystem mit 50 mm Durchmesser (PP50/TG (true gap) Anton Paar) bei einem Plattenabstand von 0,5 mm verwendet. Die Ölprobe wurde bei Raumtemperatur (circa $25 \text{ °C}$ ) in den Messspalt gefüllt und mit $-0,4 \text{ K min}^{-1}$ auf $-20 \text{ °C}$ gekühlt. Die Messung des Amplitudentests erfolgte direkt im Anschluss. ....	77
Abbildung 10-5:	Kristallisations- $T_c$ (geschlossene Symbole) und Schmelztemperatur $T_m$ (offene Symbole) des Mineralöls (MO) als Funktion der Heiz- und Kühlrate (a) bestimmt bei einer Scherrate von $6 \text{ s}^{-1}$ und ohne Scherung in DSC Messungen; (b) bestimmt mit einer konstanten Kühlrate von $-0,5 \text{ K min}^{-1}$ und den verschiedenen Scherraten 1, 6 und $100 \text{ s}^{-1}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint. ....	77

- Abbildung 10-6: Viskositätskurven der Syntheseöle, die nicht kristallisieren KR-008, PAO8, PPG und EO2 bei  $-40\text{ °C}$  in einem Scherratenbereich von  $0,1$  bis  $100\text{ s}^{-1}$ . Für das EO2 konnte nur bis  $20\text{ s}^{-1}$  gemessen werden, da höhere Schubspannungen für das Messsystem CP50 nicht mehr im Messbereich des Rheometers lagen. .... 78
- Abbildung 10-7: Wärmestrom  $\dot{q}$  für die Grundöle PAO8, PPG, KR-008 und EO2 im Temperaturbereich von  $-100$  bis  $-60\text{ °C}$  mit einer Heizrate von  $10\text{ K min}^{-1}$ . Die Grundöle zeigen Glasübergangstemperaturen zwischen  $-70$  und  $-85\text{ °C}$  (siehe Tabelle 5.1). .... 79
- Abbildung 10-8: (a) Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur für das Schmierfett aus dem Grundöl PAO8 mit 22 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker (PPG-Li-11), gemessen bei oszillierender Scherung mit der Deformation  $\gamma = 0,05\%$ , der Kreisfrequenz  $\omega = 10\text{ rad s}^{-1}$  und der Abkühlrate von  $-10\text{ K min}^{-1}$ . Die Linien dienen als Orientierungshilfe für das Auge. (b) Spezifischer Wärmefluss  $\dot{q}$  des PPG-11-Fetts bei einer Erwärmungsrate von  $10\text{ K min}^{-1}$ . .... 79
- Abbildung 10-9: (a) Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  als Funktion der Temperatur für das Schmierfett aus dem Grundöl KR-008 mit 10 Ma.-% Li-12-Hydroxystearat als Verdicker (KR-008-Li-10), gemessen bei oszillierender Scherung mit der Deformation  $\gamma = 0,05\%$ , der Kreisfrequenz  $\omega = 10\text{ rad s}^{-1}$  und der Abkühlrate von  $-10\text{ K min}^{-1}$ . Die Linien dienen als Orientierungshilfe für das Auge. (b) Spezifischer Wärmefluss  $\dot{q}$  des KR-008-10-Fetts bei einer Erwärmungsrate von  $10\text{ K min}^{-1}$ . .... 80

---

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Auflistung einer Auswahl von Normen zur Bestimmung des Pourpoints.....	4
Tabelle 2.2:	Auflistung einer Auswahl von Normen zur Bestimmung des Cloudpoints .....	4
Tabelle 4.1:	Klassifizierung (Gruppe I-III), kinematische Viskosität $\nu$ , Viskositätsindex (VI), Pourpoint (PP nach ASTM D7346) und Bezeichnung der Grundöle. Die hier angegebenen Kennwerte sind Herstellerangaben. Der Pourpoint aller Schmieröle wurde von Fuchs Schmierstoffe GmbH in Mannheim nach ASTM D7346 bestimmt. ....	18
Tabelle 4.2:	Grundöl, Massenkonzentration $w$ des Verdickers, Walkpenetration $P_w$ [49] und entsprechende NLGI-Klasse [51] der mit Li-12-Hydroxystearat hergestellten Modellschmierfette.....	20
Tabelle 4.3:	Grundöl, Massenkonzentration $w$ des Verdickers, Walkpenetration $P_w$ [49] und entsprechende NLGI-Klasse [51] der mit Ca-12-Hydroxystearat hergestellten Modellschmierfette.....	21
Tabelle 5.1:	Glasübergangstemperaturen $T_{G,DSC}$ , Parameter $c_1$ und $c_2$ der WLF-Beziehung [85] mit $T_0 = 273,15$ K, Pourpoint (PP) nach ASTM D 7346 [3], Temperatur, bei der die Viskosität von 1000 Pa s erreicht wird und Viskosität am Pourpoint. ....	31
Tabelle 7.1:	Vorgabeparameter für die Durchführung eines Temperatursweeps zur Bestimmung des Fließverhaltens von Schmierölen und -fetten bei tiefen Temperaturen. ....	60
Tabelle 10.1:	Parameter $c_1$ und $c_2$ der WLF-Beziehung [85] mit der Bezugstemperatur $T_0$ und dem Temperaturbereich, in dem die c-Faktoren bestimmt wurden.....	78
Tabelle 10.2:	Isotherme Kristallisationstemperaturen $T_{c,iso}$ und Schmelztemperaturen $T_m$ für die Hoffman-Weeks-Extrapolation zur Bestimmung der Schmelztemperatur im Gleichgewicht $T_{m,0}$ . Hierfür wurden die Proben mit $50 \text{ K min}^{-1}$ auf $-70 \text{ °C}$ abgekühlt und dann mit $40 \text{ K min}^{-1}$ auf die jeweilige Kristallisationstemperatur gebracht. Nach vollständiger Kristallisation (10 min) wurden die Proben mit $10 \text{ K min}^{-1}$ auf $20 \text{ °C}$ aufgeheizt, um die Schmelztemperatur $T_m$ zu bestimmen. ....	80
Tabelle 10.3:	Kristallisationstemperatur beim Abkühlen $T_{c,Abkühlen}$ und Aufheizen $T_{c,Aufheizen}$ , Schmelztemperatur $T_m$ , spezifische Kristallisationsenthalpie beim Abkühlen $\Delta h_{c,Abkühlen}$ und Aufheizen $\Delta h_{c,Aufheizen}$ und Schmelzenthalpie $\Delta h_m$ für das Esteröl EO1 in Abhängigkeit des Massenanteils $w$ an Ca-12-Hydroxystearat. ....	81

Tabelle 10.4: Kristallisationstemperatur beim Abkühlen $T_{c,Abk\u00fchlen}$ und Aufheizen $T_{c,Aufheizen}$ , Schmelztemperatur $T_m$ , spezifische Kristallisationsenthalpie beim Abk\u00fchlen $\Delta h_{c,Abk\u00fchlen}$ und Aufheizen $\Delta h_{c,Aufheizen}$ und Schmelzenthalpie $\Delta h_m$ f\u00fcr das Ester\u00f6l EO1 in Abh\u00e4ngigkeit des Massenanteils $w$ an Li-12-Hydroxystearat. ....	82
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----