

# **Korrelation der rheologischen mit den strukturellen Eigenschaften von Schmierstoffen zur Beurteilung des anwendungstechnischen Verhaltens bei tiefen Temperaturen**

Zur Erlangung des akademischen Grades einer

DOKTORIN DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (DR.-ING.)

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

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Annika Benigna Hodapp

Tag der mündlichen Prüfung: 25.10.2023

Erstgutachter:

Prof. Dr. Norbert Willenbacher

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Karl-Heinz Jacob



# Kurzfassung

Schmierfette bestehen aus einem Grundöl, einem Verdicker und gegebenenfalls Additiven. Sowohl das Grundöl als auch der Verdicker beeinflussen die Fließeigenschaften des daraus hergestellten Schmierfettes. Der Verdicker führt zur Ausbildung einer Struktur im Fett. Oft wird dieser strukturelle Aufbau mit einem Schwamm verglichen, der mit Flüssigkeit vollgesogen ist [1]. Dieser Vergleich ist jedoch nicht immer realistisch [2], was sich auch im Rahmen dieser Arbeit bestätigte: Zumeist kommen in der Industrie Metallseifen als Verdicker zum Einsatz. Metallseifen sind Salze von Fettsäuren mit den Oxiden bzw. Hydroxiden von Metallen. Die Metallseifen bilden ein Netzwerk, welches das Grundöl einschließt und im Fall der Belastung wieder freisetzt. Auf diese Weise wird die Kontaktstelle geschmiert. Das Verständnis dieser Seifenstruktur und deren Einfluss auf die Wirkung des Schmierfettes ist entscheidend, um den Schmiervorgang zu verstehen und zu optimieren.

Die rheologischen Eigenschaften des Grundöls und des damit hergestellten Schmierfettes geben wichtigen Kennwerte zur Beurteilung der Einsatzfähigkeit von Schmierstoffen. Der erste Kennwert ist die dynamische Viskosität. Diese hängt von der Temperatur ab. Öle sind newtonsche Stoffe, das heißt die Viskosität hängt nicht von der Scherrate ab. Fette hingegen sind strukturviskos, was bedeutet, dass die Viskosität von der Scherrate abhängt. Der zweite Kennwert ist die Fließgrenze. Fette besitzen eine Fließgrenze, diese ist ebenfalls temperaturabhängig. Öle sind im nicht kristallisierten Zustand Flüssigkeiten und besitzen keine Fließgrenze. Als Grundöle wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl ein Mineralöl als auch vier synthetische Öle (alkyliertes Naphthalin, Trimellitsäureester, Poly- $\alpha$ -olefin, Polypropylenglykol) untersucht. Die damit hergestellten Fette hatten als Verdicker verschiedene Konzentrationen an Lithium-12-Hydroxystarat. Die Viskosität und die Fließgrenze wurde im Bereich von 20 °C bis -40 °C bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit beider Größen folgt bei allen untersuchten Schmierfetten einem Arrhenius-Ansatz. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Grundöle wird durch eine WLF-Gleichung beschrieben. Die Viskosität der Öle zeigt eine deutlich ausgeprägtere Temperaturabhängigkeit als die der Fette. Bei Raumtemperatur korrelieren die Fließgrenzen der Schmierfette gut mit deren NLGI-Klasse. Dabei handelt es sich um Konsistenz-Klassen, die das *National Lubricating Grease Institute* definiert und in der DIN 51818 [3] umgesetzt werden. Diese wird anhand der Eindringtiefe eines genormten Kegels innerhalb von 5 s in das Fett bestimmt [4]. Mit dem Kennwert der Eindringtiefe lässt sich feststellen, ob der Schmierstoff im gewünschten Prozess eingesetzt werden kann. Die Bestimmung der Fließgrenzen bis -40 °C und die gefundene Korrelation der Fließgrenze mit der NLGI-Klasse bei Raumtemperatur ermöglicht die Zuordnung eines Fettes zu einer raumtemperaturäquivalenten NLGI-Klasse bei jeder beliebigen Temperatur [5].

Das Einsatzgebiet von Schmierstoffen erstreckt sich zunehmend auf tiefe Temperaturen, z.B. bei Windkraftanlagen. Bisher gibt es jedoch kaum standardisierte Methoden zur Beurteilung der Tieftemperatureignung von Schmierfetten. Für die Tieftemperatureignung von Ölen wird nach DIN 3016 [6] der Stockpunkt (engl. Pourpoint) herangezogen. Der Pourpoint ist die Temperatur, bei der ein Öl durch visuelle Beobachtung gerade noch als fließfähig eingestuft wird. Um die

Relevanz der Pourpoint-Messungen für synthetische Schmierstoffe zu bewerten, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Kristallisations-, Schmelz- und Tieftemperatur-Fließverhalten von mineralischen und synthetischen Schmierölen und damit hergestellten Schmierfetten untersucht. Dabei enthielten die Fette neben den verschiedenen Grundölen auch neben Lithium-12-Hydroxystearat auch noch weitere Verdicker und Verdickerkonzentrationen. Daraus ergab sich die Einteilung in drei Gruppen:

Die Bildung von Paraffinkristallen in Mineralölen (Gruppe I) unterhalb der Kristallisationstemperatur führt zu scherverdünnendem Verhalten und der Ausbildung einer Fließgrenze. Die in rheologischen und thermoanalytischen Messungen ermittelte Kristallisationstemperatur korreliert gut mit dem Pourpoint [7]. Bei den Fetten auf Mineralölbasis steigt mit zunehmender Verdickerkonzentration die Kristallisationstemperatur  $T_K$  und sinkt die Schmelztemperatur  $T_S$ . Der Pourpoint des Mineralöls liegt dann 3 K unter  $T_K$  und definiert die niedrigste Anwendungstemperatur für Fette auf Mineralölbasis (MOE) nur ungenau [8].

Synthetische Schmieröle, die glasartig erstarren (Gruppe II) (alkyliertes Naphthalin, Poly- $\alpha$ -olefin, Polypropylenglykol), weisen einen stetigen Viskositätsanstieg mit sinkender Temperatur auf. Für diese Öle stimmt die Temperatur, bei der die Viskosität 1000 Pas erreicht, gut mit dem Pourpoint überein. Der Pourpoint der Grundöle korreliert gut mit dem Beginn des Glasübergangs im entsprechenden Fett, was durch einen starken Anstieg der Fettviskosität angezeigt wird [8].

Synthetische Öle, wie der hier untersuchte Ester, mit komplexem Kristallisationsverhalten (Gruppe III), zeigen eine Unterkühlung in Abhängigkeit von der Scherrate und den Abkühlbedingungen. Für diese Schmieröle gibt der Pourpoint keine Auskunft über die Tieftemperatureignung. Das reine Öl kristallisiert beim Abkühlen nicht aus, sondern zeigt eine nicht wahrnehmbare Unterkühlung und Kaltkristallisation [7]. Mit zunehmender Verdickerkonzentration in den entsprechenden Fetten kristallisiert mehr Öl. Dabei verändert der Verdicker das Kristallisationsverhalten von homogen zu heterogen und wirkt somit als Kristallisationskeim. Der Pourpoint des Grundöls gibt keinen Aufschluss darüber, unterhalb welcher Temperatur die Fette durch Kristallisation deutlich versteifen [8].

Da das Fließverhalten von Schmierfetten sowohl vom Grundöl als auch von Art und Konzentration des gelösten Verdickers abhängen, war es für ein vertieftes Verständnis der rheologischen Eigenschaften nötig, die Struktur der Seife im Schmierfett zu untersuchen [9]. Dabei werden die linearen viskoelastischen Eigenschaften von Schmierfetten durch die Kombination von oszillierender Scher- und Quetschströmung über einen breiten Frequenzbereich ( $0,1-10^5 \text{ rad s}^{-1}$ ) charakterisiert. Mit Hilfe der mikrorheologischen Messmethode Multi-Partikel-Tracking (MPT) wurden kleinste Bereiche in der Struktur des Fettes lokal untersucht. Zudem gab die Rasterelektronenmikroskopie (REM) weitere Einblicke in die Probenstruktur im Submikrometerbereich. Die Art und die Viskosität des Grundöls haben keinen signifikanten Einfluss auf den absoluten Wert der komplexen Viskosität und die von einem bestimmten Verdicker gebildeten Filamentform. Hochfrequenzrheologie-Messungen zeigten jedoch, dass der Verdicker Lithium-12-hydroxystearat in Poly- $\alpha$ -olefinen steifere Netzwerke/Filamente bildet als in Mineralölen. Wie erwartet steigt die Viskosität mit zunehmender Verdickerkonzentration, aber Mikroskopie und Hochfrequenzrheometrie zeigten, dass sich Dicke, Länge und Steifigkeit der einzelnen Filamente nicht ändern. In Mineralöl ergeben 12-Hydroxystearat-Verdicker eine höhere

---

Viskosität als entsprechende Stearate mit demselben Metallion. Die fadenförmigen Lithium-Verdicker bilden stärkere Netzwerke als die rundlichen Aggregate, die von Magnesium- und Zinkstearat gebildet werden. Die Maschenweite des gebildeten Verdickernetzwerks variiert zwischen etwa 100 nm und 300 nm, wie aus der REM-Bildanalyse und MPT-Experimenten hervorgeht. Die MPT-Experimente zeigten darüber hinaus die Existenz von gelartigen, vernetzten Partikeln mit einer Größe von etwa 130  $\mu\text{m}$  schon bei Verdickerkonzentrationen von 0,5 Gew.%, also bei Konzentrationen weit unter dem kritischen Wert von 6 Gew.%, bei dem sich ein probenübergreifendes Netzwerk ausbildet, das für eine Fettstruktur charakteristisch ist. [9]

Diese Dissertation zeigt umfassend, wie man Schmierstoffe anwendungsorientiert rheologisch charakterisiert und zu welchen Aussagen die rheologischen Größen anschließend sinnvoll herangezogen werden können. Dabei wurden auch die Einflüsse der gewählten Versuchsparameter auf die Ergebnisse betrachtet. Aus den rheologischen Messungen ging hervor, dass der Einfluss der Bestandteile des Schmierstoffs auf die Tieftemperatureignung enorm ist. Dabei ist ein bei tiefen Temperaturen ungeeignetes Öl nicht unbedingt auch als Grundöl in einem Fett bei tiefen Temperaturen ungeeignet. Zudem wurde deutlich, dass der gängige Kennwert des Pourpoints keine Sicherheit gibt, vor allem wenn der Pourpoint des Grundöls unmittelbar auf das damit hergestellte Fett übertragen wird.

Aus den Erkenntnissen über den Einfluss der Parameter der rheologischen Messungen und der Schmierstoffzusammensetzung konnte ein robustes rheologisches Messverfahren zur Vorhersage der Tieftemperatureignung von Schmierstoffen erarbeitet werden, wobei die Messprozedur sowohl auf Schmieröle als auch auf Schmierfette anwendbar ist. Dabei wird ein Temperatursweep von 20 °C bis -40 °C und wieder bis 20 °C in unter oszillatorischer Scherung durchgeführt. Zudem wurde deutlich, dass auch rheologische Messungen Informationen über die Struktur, die der Verdicker in Schmierfetten bildet, ergeben.



# Abstract

Lubricating greases consist of a base oil, a thickener and, if necessary, additives. Both the base oil and the thickener influence the flowability of the grease produced from them. The thickener forms a structure in the grease. This structural buildup is often compared to a sponge that is saturated with liquid [1]. However, this comparison proved to be misleading [2], which was also confirmed within the scope of this work. In most cases, metal soaps are used in industry. Metal soaps are salts of fatty acids with the oxides or hydroxides of metals. The metal soaps used form the network that traps the base oil and releases it when stressed. In this way, the contact point is lubricated. Understanding this soap structure and how it affects the action of the grease is crucial to understand and improve the lubrication process.

The rheological properties of the base oil and the lubricating grease produced with it provide important characteristic values for determining the suitability of lubricants for application. The first characteristic value is the dynamic viscosity. It depends on the temperature. Oils are Newtonian fluids, i.e., the viscosity does not depend on the shear rate. Greases, on the other hand, are pseudoplastic, which means that the viscosity depends on the shear rate. The second characteristic value is the yield stress. Greases have a yield stress, which is also temperature-dependent. Oils are liquids in the non-crystallized state and thus have no yield stress. Both a mineral oil and four synthetic oils (alkylated naphthalene, trimellitic acid ester, poly- $\alpha$ -olefin, polypropylene glycol) were investigated as base oils. The greases prepared with them had different concentrations of lithium 12-hydroxystearate as thickener. The viscosity and yield stress of greases were studied in the range from 20 °C to -40 °C. The temperature dependence of both quantities (viscosity and yield stress) of the greases follows an Arrhenius approach. The temperature dependence of the viscosity of the base oils is described by a WLF equation. The oils show a much more pronounced temperature dependence than the greases. At room temperature, the yield stresses of the greases clearly correlate with their NLGI class. These are consistency classes defined by the National Lubricating Grease Institute and implemented in DIN 51818 [3]. This determination based on the penetration depth of a standardized cone within 5 s into the grease [4]. The characteristic value of the penetration depth can be used to determine whether the lubricant can be used in the desired process. The determination of the yield stresses down to -40 °C and the found correlation of the yield stress with NLGI class at room temperature, allows a grease to be assigned to a room temperature equivalent NLGI class at any temperature [5].

The area of application of lubricants is increasingly extending to low temperatures, e.g., in wind turbines. To date, however, there are barely any standardized methods for determining the low-temperature suitability of lubricating greases. According to DIN 3016 [6], the pour point is used for the low-temperature suitability of oils. The pour point is the temperature at which an oil is just classified as flowable by visual observation. To evaluate the relevance of pour point measurements for synthetic lubricants, the crystallization, melting and low-temperature flow behavior of mineral and synthetic lubricating oils and lubricating greases produced with them are investigated. In addition to the various base oils, the greases also contain different thickeners and thickener concentrations. This resulted in the classification into three groups:

The formation of paraffin crystals in mineral oils (I) below the crystallization temperature leads to shear-thinning behavior and the formation of a yield point. The crystallization temperature determined in rheological and thermoanalytical measurements correlates well with the pour point [7]. In the case of mineral oil-based greases, the crystallization temperature  $T_K$  increases, and the melting temperature  $T_S$  decreases with increasing thickener concentration. The pour point of the mineral oil is then 3 K below  $T_K$  and does not accurately define the lowest application temperature for mineral oil-based greases [8].

Synthetic lubricating oils that solidify glassy (II) (alkylated naphthalene, poly- $\alpha$ -olefin, polypropylene glycol) exhibit a steady increase in viscosity with decreasing temperature. For these oils, the temperature at which viscosity reaches 1000 Pas agrees well with the pour point [7]. The pour point of base oils correlates well with the onset of glass transition in the corresponding grease, as indicated by a sharp increase in grease viscosity [8].

Synthetic oils, such as the ester studied here, with complex crystallization behavior (III), show supercooling as a function of shear rate and cooling conditions. For these lubricating oils, the pour point does not provide information on low-temperature suitability. The pure oil does not crystallize on cooling but shows imperceptible supercooling and cold crystallization [7]. With increasing thickener concentration in the corresponding greases, more oil crystallizes. In this process, the thickener changes the crystallization behavior from homogeneous to heterogeneous and thus acts as a crystallization nucleus. The pour point of the base oil does not provide any information on the temperature below which the greases stiffen significantly due to crystallization [8].

Because the flow behavior of greases depends on both the base oil and the type and concentration of the dissolved thickener, it was necessary for an advanced understanding of the rheological properties, to study the structure of the soap in the grease [9]. Here, the linear viscoelastic properties of lubricating greases are characterized by the combination of oscillatory shear and squeeze flow over a wide frequency range ( $0.1-10^5 \text{ rad s}^{-1}$ ). The microrheological measurement method multi-particle tracking (MPT) is used to locally investigate smallest areas in the structure of the grease. In addition, scanning electron microscopy (SEM) provides further insight into the sample structure in the sub micrometer range. The type and viscosity of the base oil have no effect on the absolute value of the complex viscosity and the filament shape formed by a particular thickener. However, high-frequency rheology measurements show that the thickener lithium 12-hydroxystearate forms stiffer networks/filaments in poly- $\alpha$ -olefins than in mineral oils. As expected, viscosity increases with increasing thickener concentration, but microscopy and high frequency rheometry show that the thickness, length, and stiffness of the individual filaments do not change. In mineral oil, 12-hydroxystearate thickeners give higher viscosity than corresponding stearates with the same metal ion. The filamentary and entangled lithium thickeners form stronger networks than the roundish aggregates formed by magnesium and zinc stearate. The mesh size of the formed thickener-network varies from about 100 nm to 300 nm, as shown by SEM image analysis and MPT experiments. The MPT experiments further show the existence of gel-like precursors with a size of about 130  $\mu\text{m}$  at thickener concentrations well below the critical value of 6 wt-%, at which a cross-sample network characteristic of a grease structure is formed. [9]



---

This dissertation shows comprehensively how to measure lubricants rheologically correctly and for what purpose these measurements can subsequently be used in a practical way. The influences of the selected experimental parameters on the results become obvious. The rheological measurements show that the influence of the lubricant's ingredients on low-temperature suitability is enormous. An oil that is unsuitable at low temperatures is not necessarily also unsuitable as a base oil in a grease at low temperatures. It also becomes clear that the common characteristic value of the pour point does not provide absolute reliability, especially if the pour point of the base oil is directly transferred to the grease produced with it.

With the knowledge gained about the influence of parameters in rheological measurements and lubricant composition, this work provides a robust rheological measurement method for predicting the low-temperature suitability of lubricants, where the measurement procedure is applicable to both lubricating oils and greases. A temperature sweep from 20 °C to -40 °C and again to 20 °C in oscillatory shear is recommended. In addition, it became clear that rheological measurements also provide information about the structure formed by the thickener in lubricating greases.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzfassung .....</b>	<b>i</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>v</b>
<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>viii</b>
<b>Abbildungsverzeichnis.....</b>	<b>xi</b>
<b>Tabellenverzeichnis.....</b>	<b>xvii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis.....</b>	<b>xix</b>
Symbole .....	xix
Griechische Symbole .....	xx
Abkürzungen .....	xxi
<b>Danksagung.....</b>	<b>xxiii</b>
<b>Vorwort .....</b>	<b>xxv</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Stand der Technik .....	1
1.2 Ziel dieser Arbeit .....	2
<b>2 Grundlagen zu Schmierstoffen .....</b>	<b>3</b>
2.1 Schmieröle.....	3
2.2 Schmierfette.....	5
2.2.1 Normen.....	6
2.2.2 Herstellung und Eigenschaften .....	7
<b>3 Viskositäts- und Fließgrenzmessungen.....</b>	<b>9</b>
3.1 Viskositätsmessungen Öle.....	9
3.2 Viskositätsmessungen Fette.....	11
3.3 Fließgrenzmessungen .....	17
3.4 Temperaturabhängigkeit der rheologischen Größen .....	19
3.5 Korrelation zwischen Fließgrenze und Konus-Penetration; temperaturabhängige Einteilung der Fette in NLGI-Klassen .....	22
3.6 Zusammenfassung .....	24
<b>4 Tieftemperaturverhalten von Schmierstoffen .....</b>	<b>27</b>
4.1 Fließverhalten von Schmierstoffen auf Basis von Mineralölen (MOE).....	28
4.2 Fließverhalten von Schmierstoffen auf Basis nicht-kristallisierender synthetischer Öle.....	30
4.3 Fließverhalten von Schmierstoffen auf Basis von kristallisierenden synthetischen Ölen (TMSE) .....	31
4.4 Detektion der Kristallisation mittels polarisierten Lichts.....	33

---

4.5	Detektion der Kristallisation mittels Ultraschall.....	37
4.6	Robustes rheologisches Messverfahren zur Vorhersage der Tieftemperatureignung von Schmierstoffen .....	38
4.7	Zusammenfassung.....	42
<b>5</b>	<b>Strukturanalyse Fette .....</b>	<b>43</b>
5.1	Viskoelastische Eigenschaften (VE) von Schmierfetten .....	44
5.1.1	Einfluss der Verdickerkonzentration auf die VE-Eigenschaften der Fette 44	
5.1.2	Einfluss der Verdickerart auf die VE-Eigenschaften der Fette.....	46
5.1.3	Einfluss der Viskosität und der Art des Grundöls auf die VE- Eigenschaften der Fette .....	48
5.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM) .....	50
5.3	Multiple Particle Tracking (MPT) .....	52
5.3.1	Konzentrationsabhängigkeit .....	56
5.3.2	Modelfette.....	59
5.4	Zusammenfassung.....	60
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>61</b>
<b>7</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>65</b>
<b>Anhang</b>	<b>.....</b>	<b>71</b>
	Weitere untersuchte Schmierfette .....	71
	Cox-Merz gilt nicht.....	72
	Kristallisation Polarisationsmikroskop .....	73
	<b>Aus der Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge .....</b>	<b>75</b>



# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Viskositätsfunktionen von Ölen, die bis $-40\text{ °C}$ nicht kristallisieren: a) KR008, b) PAG, c) PAO8. ....	9
Abbildung 2: Viskositätsfunktionen des MOEs a) bei $20, 10, 0, -10$ und $-20\text{ °C}$ (Zylinder-Becher-Geometrie, Scherratentreppe mit $5\text{ Pkt/Dec}$ & $15\text{s/Messpunkt}$ ) b) Messungen bei $-20\text{ °C}$ mit verschiedenen Versuchsbedingungen: Zylinder-Becher-Geometrie, Scherratentreppe mit $5\text{ Pkt/Dec}$ & $15\text{s/Messpunkt}$ (Quadrate), Kegel-Platte-Geometrie, Scherratentreppe mit $10\text{ Pkt/Dec}$ & $\log.$ Messpunktdauer (am Anfang kurz, am Ende lang) (Kreise) und Kegel-Platte-Geometrie, Scherratentreppe mit $5\text{ Pkt/Dec}$ & $15\text{s/Messpunkt}$ (Dreiecke). ....	10
Abbildung 3: TMSE: a) Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit bei $-7,5\text{ °C}$ und einer Schergeschwindigkeit von $6\text{ s}^{-1}$ zur Veranschaulichung der Bestimmung des Kristallisationszeitpunkts $t_c$ für die isotherme Kristallisation b) Abhängigkeit des Kristallisationszeitpunkts bei stationären Bedingungen: isothermen ( $T = -7,5\text{ °C}, -10\text{ °C}$ und $20\text{ °C}$ ) und konstanter Scherrate ( $\dot{\gamma} = 0,6 - 60\text{ s}^{-1}$ ). [1].....	11
Abbildung 4: MOE13: a) Gleitgeschwindigkeit, b) Scheinbare und korrigierte Viskositäten .....	12
Abbildung 5: Ausschnitte aus Videoaufnahmen beim Versuch in stetiger Scherung: a) Ausgangsposition, b) Gleiten unterhalb der Fließgrenze, c) Deformation der Probe.....	12
Abbildung 6: Ausschnitte aus Videoaufnahmen beim Versuch in oszillatorischer Scherung außerhalb des LVE-Bereichs: a) Ausgangsposition b) Maximale Amplitude nach links c) Maximale Amplitude nach rechts	13
Abbildung 7: Bestimmung der Bagley-Druckverluste bei der Messung des Fettes MOE 13 am Kapillarrheometer bei a) Raumtemperatur und b) $-20\text{ °C}$ . ....	14
Abbildung 8: Rabinowitsch-Weissenberg-Korrektur am KVM bei $20\text{ °C}$ für das Fett MOE 13 mit der $d_D = 0,5\text{ mm}$ . ....	15
Abbildung 9: Zusammenfassung der Korrekturverfahren bei Messungen an einem Kapillarrheometer.....	16
Abbildung 10: Viskosität PAO8 und PAO8-Fette mit $17,5$ und $22\text{ Gew.-%}$ Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker bei (a) $20$ und (b) $-20\text{ °C}$ .....	16
Abbildung 11: Viskosität MOE und MOE-Fette mit $11$ und $13\text{ Gew.-%}$ Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker bei (a) $20$ und (b) $-20\text{ °C}$ .....	17
Abbildung 12: a) Speicher- und Verlustmodul aus dem Amplitudensweep nach DIN 51810-2 [11] bei $20\text{ °C}$ für das Fett MOE 13 ( $\tau_{0,20\text{ °C}} = 522 \pm 10\text{ Pa}$ ). b) Deformation über der Schubspannung beim Kriechversuch (Flügel-Geometrie) bei $20\text{ °C}$ für das Fett MOE 11 ( $\tau_{0,20\text{ °C}} = 322 \pm 27\text{ Pa}$ ). c)	

Vergleich der Fließgrenzen bestimmt aus Amplitudensweeps gemäß DIN 51810-2 mit einer Platte-Platte-Geometrie und aus Kriechversuchen mit einer Flügelgeometrie für alle Modellfette (Tabelle 4). [3] .....	18
Abbildung 13: a) Normierte Viskositäten der Grundöle als Funktion der reziproken Temperatur. b) Normierte komplexe Viskositäten der Schmierfette über der reziproken Temperatur. c) Normierte Fließgrenzen der Schmierfette über der reziproken Temperatur. [3] .....	20
Abbildung 14: Korrelation zwischen Fließgrenze und Konus-Penetration $P_w$ bei 25 °C für die untersuchten Schmierfette. Die Korrelation (Gleichung (11)) zwischen Fließgrenze und Konus-Penetration ist als gestrichelte Linie dargestellt. [3] .....	23
Abbildung 15: Betrag der komplexen Viskosität $ \eta^* $ aus oszillatorischer Scherung mit kleiner Amplitude ( $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 0,05 \%$ ) während Abkühl- und Aufheizzyklen (durch Pfeile gekennzeichnet) bei $2 \text{ K min}^{-1}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint des MOEs. [1] .....	28
Abbildung 16: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur von MOE (a) bei konstanter Scherrate ( $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ ) und verschiedenen Abkühlraten zwischen $\beta = -0,167$ und $-1 \text{ K min}^{-1}$ , und (b) konstanter Abkühlrate ( $\beta = -0,5 \text{ K min}^{-1}$ ) und verschiedenen Scherraten zwischen $\dot{\gamma} = 1$ und $100 \text{ s}^{-1}$ . [1] .....	29
Abbildung 17: a) Abhängigkeit der komplexen Viskosität $ \eta^* $ von der Temperatur beim Abkühlen (offene Symbole) und beim wieder Aufheizen (gefüllte Symbole) bei oszillatorischer Scherung ( $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 0,05 \%$ ) für Fette mit MOE als Grundöl und Lithium-12-Hydroxystearatals Verdicker. b) Abhängigkeit von $T_K$ (Quadrate) und $T_S$ (Kreise) von der Verdickerkonzentration. Als gestrichelte Linie ist in a und b der Pourpoint (-12 °C) eingezeichnet. [2] .....	30
Abbildung 18: a) Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur von PAO8, KR-008, PAG und TMSE2 ( $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ , $\beta = -1 \text{ K min}^{-1}$ ). Die Daten folgen einer WLF-Gleichung. Die gestrichelte Linie entspricht der Viskosität von $\eta = 10^3 \text{ Pa s}$ . Die Sterne entsprechen dem Pourpoint des jeweiligen Öls. [1] b) Abhängigkeit der komplexen Viskosität $ \eta^* $ des PAO8-22 von der Temperatur beim Abkühlen ( $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ ) in oszillatorischer Scherung ( $\omega = 10 \text{ rad s}^{-1}$ und $\gamma = 0,05 \%$ ). Die gestrichelte Linie ist der Pourpoint des Grundöls PAO8 (-66 °C) und die durchgezogene Linie die Glasübergangstemperatur ( $T_g = -83 \text{ °C}$ ). [2] .....	31
Abbildung 19: TMSE: a) Viskosität $\eta$ (bei $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur bei Abkühlraten zwischen $-0,167$ und $-1 \text{ K min}^{-1}$ . Aufheizkurven konnten nicht aufgenommen werden. b) Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Scherrate bei einer Abkühlrate von $-0,5 \text{ K min}^{-1}$ . Der Pourpoint ist gestrichelt eingezeichnet. [1] .....	32

---

Abbildung 20: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des MOEs aus Bildern am Polarisationsmikroskop a) einheitlich graues Bild bei $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , da noch keine Kristalle vorhanden sind, b) erste sichtbare Veränderung bei $T_K = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$ b) deutlich sichtbare Kristalle bei $T = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tiefste mögliche Temperatur) .....	33
Abbildung 21: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des TMSEs aus Bildern am Polarisationsmikroskop a) einheitlich graues Bild bei $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , da noch keine Kristalle vorhanden sind, b) erste sichtbare Veränderung bei $T_K = -40\text{ }^{\circ}\text{C}$ c) deutlich gewachsene Kristalle bei $T = -50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tiefste mögliche Temperatur) .....	34
Abbildung 22: $T_K$ und $T_S$ : Vergleich der Ergebnisse aus Oszillationsversuchen ( $f = 1\text{ Hz}$ ) (Rechtecke) und aus Polarisationsmikroskopie (Dreiecke) a) MOE (Pourpoint = $-9$ bis $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), b) TMSE (Pourpoint $-57\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) .....	35
Abbildung 23: TMSE-12, Abkühlrate $\beta = 1\text{ K min}^{-1}$ a) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ b) $-13,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $= T_K$ ) c) $-14,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ d) $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e) $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ( $= T_S$ ) f) $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .....	35
Abbildung 24: a) Kristallisations- und Schmelztemperaturen von TMSE, TMSE-11 und TMSE-12 im Polarisationsmikroskop mit Scherzelle ( $f = 1\text{ Hz}$ , $\gamma = 40\%$ ), b) TMSE-12: Vergleich der Kristallisations- und Schmelztemperaturen im Rotationsrheometer (RVM), Polarisationsmikroskop ohne Scherzelle (PM) und mit Scherzelle ( $f = 1\text{ Hz}$ , $\gamma = 40\%$ ) (PM + Scherzelle). .....	36
Abbildung 25: $T_K$ und $T_S$ aus Ultraschallmessungen für eine Messung von MOE 13... 38	
Abbildung 26: Betrachtung des Verlaufes der Komplexen Viskosität zur Vorhersage der Tieftemperatureignung des Schmierstoffes (robustes rheologisches Messverfahren) a) Temperaturvorgabe von $20$ bis $-40$ und wieder bis $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $\beta = 1\text{ K min}^{-1}$ abkühlen bzw. aufheizen. b) Auftragung der komplexen Viskosität über der reziproken Temperatur und Auswertung der Kristallisationstemperatur $T_K$ mit der Tangentenmethode. (Schmelztemperatur $T_S$ entsprechend am zeitlich 2. Knick.) .....	39
Abbildung 27: Temperaturverläufe der Viskosität für a) KR008 und b) KR008 11: Bis $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist kein Knick zu erkennen, d.h. das Öl bzw. Fett kann bis zu dieser Temperatur bedenkenlos eingesetzt werden. ....	40
Abbildung 28: Temperaturverläufe der Viskosität für a) MOE: $T_S > T_K$ , d.h. das Öl ist für $T > T_S$ bedenkenlos einsetzbar und b) MOE 13: $T_S \approx T_K$ , d.h. das Fett ist bis zu dieser Temperatur bedenkenlos einsetzbar .....	41
Abbildung 29: Temperaturverläufe der Viskosität für a) TMSE: das Öl kristallisiert beim Abkühlen nicht (unterkühlte Flüssigkeit) sondern erst beim Aufheizen und schmilzt auch wieder beim Aufheizen. $T_S > T_K$ , d.h. das Öl ist für $T > T_S$ bedenkenlos einsetzbar und b) TMSE 12: hier ist $T_S > T_K$ , d.h. das Fett ist bis $T_S$ bedenkenlos einsetzbar. ....	41

Abbildung 30: MOE-Fette mit 10, 15 & 20 Gew.-% Verdicker Lithium-12-Hydroxystearat: Einfluss der Verdickerkonzentration: a) komplexe Viskosität $ \eta^* $ , b) Verlustfaktor $\tan(\delta)$ [4] .....	45
Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Fette mit Mineralöl als Grundöl und Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker bei unterschiedlichen Konzentrationen: (a) 11 Gew.-%; (b) 13 Gew.-%; und (c) 15 Gew.-%. [4] .....	45
Abbildung 32: Einfluss des Verdickertyps. Links: komplexe Viskosität $ \eta^* $ , rechts: Verlustfaktor $\tan(\delta)$ [4].....	47
Abbildung 33: Molekularer Aufbau der Verdicker: a) Lithium-12-Hydroxystearat, b) Magnesiumstearat .....	47
Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Fette mit Mineralöl als Grundöl und 15 Gew.-% Verdickungsmittel: (a) Magnesiumstearat als Verdickungsmittel; (b) Zinkstearat als Verdickungsmittel. [4] .....	47
Abbildung 35: Fette mit verschiedener Grundölviskosität und -art: a) komplexe Viskosität $ \eta^* $ , b) Verlustfaktor $\tan(\delta)$ [4] .....	49
Abbildung 36: REM-Aufnahmen der Fette mit 15 Gew.-% Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker und Mineralöl als Grundöl: (a) Grundölviskosität $\eta_{MOE} = 0.12$ Pas; (b) Grundölviskosität $\eta_{MOE2} = 2$ Pas. [4] .....	49
Abbildung 37: Prozessschritte der Probenvorbereitung für REM-Aufnahmen: a) Papierröhrchen mit Fettprobe im Becherglas mit Hexan, b) entfaltetes mit Öl vollgesogenes Filterpapier nach dem Auswaschen, c) trockener Verdicker nach dem Auswaschen. ....	50
Abbildung 38: REM-Aufnahme des Schmierfetts mit PAG als Grundöl und 15 Gew.-% Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker. Die roten Linien sind die ausgewählten und ausgewerteten Faserdurchmesser. [4] .....	51
Abbildung 39: Geometrisches Modell zur Abschätzung der Maschenweite der Fettstrukturen aus REM-Aufnahmen: Jede Kante des Würfels entspricht einer Faser mit Durchmesser $d_{Faser}$ und Kantenlänge $a$ ; die Raumdiagonale entspricht der Maschenweite $\xi_{SEM}$ der Fette (hier als rote Linie dargestellt). [4].....	51
Abbildung 40: Schematische Darstellung einer Fett-Probe mit der Maschenweite $\xi$ mit Tracerpartikeln mit einem Durchmesser $d_{Tracer}$ von (a) $d_{Tracer} \gg \xi$ : die Brownsche Bewegung spiegelt Bulk-Verhalten wieder, (b) $d_{Tracer} \sim \xi$ : die Brownsche Bewegung ist stark von den viskoelastischen Eigenschaften des Netzwerks beeinflusst, und (c) $d_{Tracer} \ll \xi$ : Die Brownsche Bewegung des Partikels ist durch die Viskosität der Flüssigkeit in einer individuellen Pore bestimmt. ....	53
Abbildung 41: (a) Schematische Darstellung der Moduli $G'$ und $G''$ von verschlauften Polymeren [90]. (b) schematische Darstellung der Maschenweite $\xi$ in einem Netzwerk .....	55
Abbildung 42: MSDs a) zeitabhängige MSDs des MOEs b) zeitunabhängige MSDs beim Fett MOE 13. [4] .....	56



---

Abbildung 43: Mittelwerte der MSDs für eine Konzentrationsreihe von a) paraffinischem Mineralöl, Fetten mit paraffinischem Mineralöl als Grundöl und b) 0,5 %, c) 1 %, d) 3 %, e) 6 %, f) 10 %, g) 15 % Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker. Die Mittelwerte der MSDs des reinen Öls sind zeitabhängig, je mehr Verdicker hinzugefügt wurde, umso zeitunabhängiger und niedriger werden die MSDs. [4].....	57
Abbildung 44: Konzentrationsreihe mit paraffinischem Mineralöl als Grundöl und Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker a) aus MPT-Experimenten bestimmte Moduli $G'$ und $G''$ , b) Plateaumodul $G_0$ und Maschenweite $\xi$ in Abhängigkeit von der Verdicker-Konzentration. [4].....	57
Abbildung 45: Darstellung der Probenstruktur bei niedrigen ( <b>a</b> ) und hohen ( <b>b</b> ) Verdickerkonzentrationen von Lithium-12-hydroxystearat [4] .....	58
Abbildung 46: Speichermoduli $G'$ von Fetten mit Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker und MOE als Grundöl aus ( <b>a</b> ) makroskopischen oszillierenden Scherexperimenten mit kleiner Amplitude (SAOS), die mit einem Rotationsrheometer (RVM) durchgeführt wurden, und ( <b>b</b> ) aus mikrorheologischen MPT-Experimenten bei 20 °C. [4].....	59
Abbildung 47: Vergleich der dynamischen Viskosität $\eta$ bestimmt mit einem Versuch in stetiger Scherung an einem Rotationsrheometer und einem Kapillarrheometer mit der komplexen Viskosität $ \eta^* $ gemessenen in oszillatorischer Scherung an einem Rotationsrheometer, mittels oszillatorischer Quetschströmung an einem PAV und mittels MPT: a) Grundöl MOE, b) Schmierfett MOE 13. ....	72
Abbildung 48: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des KR008 aus Bildern des Polarisationsmikroskop a) erste sichtbare Veränderung bei $T_c = -30$ °C b) deutlich gewachsene Kristalle bei $T = -50$ °C (tiefste mögliche Temperatur) .....	73
Abbildung 49: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des PAO8s aus Bildern des Polarisationsmikroskop a) Kristalle oder Verunreinigungen die als Kristallisationskeime wirken bei $T = 20$ °C b) erste sichtbare Veränderung bei $T_c = -46$ °C b) deutlich gewachsene Kristalle bei $T = -50$ °C (tiefste mögliche Temperatur).....	73



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: DIN-Normen zur Charakterisierung von Mineralölen und Mineralölerzeugnissen.....	3
Tabelle 2: Verwendete Grundöle, Dichte bei 20 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C und Pourpoint.....	5
Tabelle 3: DIN-Normen zur Charakterisierung von Schmierfetten .....	7
Tabelle 4: Hergestellte Schmierfette mit Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker. Die Bezeichnung der Schmierfette setzt sich aus der Abkürzung des Grundöls (Tabelle 2) und der Verdickerkonzentration zusammen. Die Konuspenetration $P_w$ wurde bei 25 °C bestimmt.....	8
Tabelle 5: Fließgrenzen der Schmierfette nach DIN 51810-2 [11] bzw. mittels Flügel-Geometrie bestimmt (durch * gekennzeichnet). [3].....	19
Tabelle 6: Konstanten $c_1$ und $c_2$ aus der WLF-Gleichung für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Grundöle. [3] .....	20
Tabelle 7: Aktivierungsenergien für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität im Temperaturbereich von 20 bis -20 °C und für die Temperaturabhängigkeit der Fließgrenze im Temperaturbereich von 20 bis -40 °C der Fette. [3] .....	22
Tabelle 8: Zuordnung der Intervalle für die Konus-Penetrationswerte $P_w$ zu den NLGI-Klassen gemäß DIN 51818 [7] sowie die entsprechenden, an Hand von Gleichung (11) berechneten Wertebereiche für die Fließgrenze $\tau_0$ . [3] 23	
Tabelle 9: Temperaturabhängige NLGI-Klassen-Einordnung der untersuchten Schmierfette. [3].....	24
Tabelle 10: Kristallisations- und Schmelztemperaturen aus der Ultraschallmesszelle ..	38
Tabelle 11: Mittels Bildauswertung bestimmte Faserdurchmesser der Modellfette und daraus berechnete Kantenlängen $a$ und räumliche Diagonale des Würfels $\zeta_{REM}$ . [4].....	52
Tabelle 12: Vergleich der Maschenweiten berechnet aus REM-Aufnahmen $\zeta_{REM}$ und aus MPT-Messungen $\zeta_{MPT}$ für Modellfette mit Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker und verschiedenen Grundölen. [4] .....	59
Tabelle 13: Verwendete Grundöle .....	71
Tabelle 14: Verwendete Verdicker: Typ, Hersteller und Schmelztemperatur.....	71
Tabelle 15: Weitere untersuchte Schmierfette. Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses der Grundölviskosität, des Grundöltyps, des Verdickergehalts und der Verdickerart.....	71



# Abkürzungsverzeichnis

## Symbole

$a$	nm	Faserlänge
$a_T$	-	Temperatur-Shift-Faktor
$c$	mm s <sup>-1</sup>	Schallgeschwindigkeit
$w$	Gew.-%	Konzentration auf das Gewicht bezogen
$c_1$	-	Konstante in WLF-Gleichung
$c_2$	K	Konstante in WLF-Gleichung
$d$	mm oder nm	Durchmesser
$D$	mm	Diffusionskoeffizient
$d_D$	mm	Düsendurchmesser
$d_{\text{Faser}}$	nm	Faserdurchmesser
$d_K$	mm	Kanaldurchmesser
$d_{\text{Tracer}}$	nm	Durchmesser der Tracerpartikel
$\Delta p$	bar	Druckdifferenz
$\Delta p_B$	bar	Bagley-Druckverlust
$\Delta T$	K	Temperaturdifferenz
$E_a$	kJ mol <sup>-1</sup>	Aktivierungsenergie
$f$	Hz	Frequenz
$G'$	Pa	Speichermodul
$G''$	Pa	Verlustmodul
$G^*$	Pa	Schubmodul
$G_0$	Pa	Plateaumodul
$h$	mm	Spalthöhe
$k_B$	J K <sup>-1</sup>	Boltzmann-Konstante
$l$	mm	Länge
$l_D$	mm	Düsenlänge
$N$	-	Anzahl der Partikel pro Bild in MPT
$p$	bar Pa	Druck
$P_W$	10 <sup>-1</sup> mm	Penetrationswert
$R$	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	universelle Gaskonstante
$r_D$	mm	Düsenradius
$r_{\text{Tracer}}$	nm	Tracerradius
$s$	mm	Strecke
$T$	°C	Temperatur
$t$	s, min oder h	Zeit
$T^{-1}$	K <sup>-1</sup>	inverse Temperatur
$T_0$	°C oder K	Bezugstemperatur
$t_0$	s	Verzögerungszeit

$t_{\text{corr}}$	s	Korrekturzeit
$T_g$	°C	Glasübergangstemperatur
$T_K$	°C	Kristallisationstemperatur
$t_K$	s, min oder h	Zeit bis zur Kristallisation
$T_S$	°C	Schmelztemperatur
$t_S$	s, min oder h	Zeit bis zum Schmelzen
$u_s$	mm s <sup>-1</sup>	Plattengeschwindigkeit
$V$	ml	Volumen
$V_{\text{Faser}}$	nm <sup>3</sup>	Volumen einer Faser
$\dot{V}_g$	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	Gleitvolumenstrom
$\dot{V}_{\text{ges}}$	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	Volumenstrom
$\dot{V}_m$	m <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>	gescherte Volumenstrom
$V_{\text{Würfel}}$	nm <sup>3</sup>	Volumen eines Würfels

## Griechische Symbole

$\rho$	g cm <sup>-3</sup>	Dichte
$\nu$	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> oder cSt	kinematische Viskosität
$\eta$	Pas	dynamische Viskosität
$\dot{\gamma}$	s <sup>-1</sup>	Scherrate
$\Omega_r$	mm s <sup>-1</sup>	Geschwindigkeit
$\tau$	Pa	Schubspannung
$\tau_{0,\text{Fl}}$	Pa	Fließgrenze bestimmt mit Flügelgeometrie
$\tau_0$	Pa	Fließgrenze
$\tau_{0,\text{AS}}$	Pa	Fließgrenze bestimmt aus einem Amplitudensweep (AS)
$\tau_B$	Pa	Bagley-Druck
$\Delta\tau_B$	Pa	Bagley-Druckverlust
$\dot{\gamma}_M$	s <sup>-1</sup>	Mooney-Scherrate
$\tau_s$	Pa	scheinbare Schubspannung
$\omega$	rad s <sup>-1</sup>	Kreisfrequenz
$\gamma$	- oder %	Deformation
$\alpha$	-	Homogenitätsparameter
$\beta$	K min <sup>-1</sup> oder K h <sup>-1</sup>	Kühl- / Heizrate
$\delta$	°	Verschiebung
$\tan(\delta)$	-	Verlustfaktor
$\xi$	nm	Maschenweite
$\xi_{\text{REM}}$	nm	Maschenweite REM (Rasterelektronenmikroskop)
$\xi_{\text{MPT}}$	nm	Maschenweite MPT (multiple particle tracking)
$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$	µm	MSD (mean square displacement = mittleres Verschiebungsquadrat)

---

## Abkürzungen

AFM	Atomic force microscopy = Rasterkraftmikroskop
AS	Amplitudensweep
ASTM	American Society for Testing and Materials
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DSC	differential scanning calorimetry = dynamische Differenzkalorimetrie
IP	international standard test method for petroleum and related products
KR008	alkyliertes Naphthalin
KVM	Kapillarrheometer
Li-12OH	Lithium-12-Hydroxystearat
LVE-Bereich	linear-viskoelastischen (LVE) Bereich
MSD	mean square displacement = mittleres Verschiebungsquadrat
MOE	Mineralöl
MPT	Multiple Particle Tracking
NLGI	National Lubricating Grease Institute
NMR	nuclear magnetic resonance = Kernspinresonanz
PAG	Polypropylenglykol
PAO	Poly- $\alpha$ -olefin
PAV	Piezo Axial Vibrator
PM	Polarisationsmikroskop
REM	Rasterelektronenmikroskop
RVM	Rotationsrheometer
SAOS	Small amplitude oscillatory shear
TMSE	Trimellitsäureester
WAT	Wax apparent Temperature
WLF	Williams-Landel-Ferry





# Danksagung

Zuallererst möchte ich Prof. Dr. Norbert Willenbacher dafür danken, dass er mir die Möglichkeit gab, am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik in der Gruppe Angewandte Mechanik zu promovieren und mir mit Rat und Tat zur Seite stand.

Zwei Dankeschöns gehen nach Nürnberg an die TH-Nürnberg. Einmal an Prof. Dr. Karl-Heiz Jacob als mein Zweitgutachter. Und zum anderen an Andreas Conrad, der mit mir zusammen 4 Jahren das Fett-Thema rockte.

Ich bedanke mich bei allen Kollegen für die unvergessliche Zeit mit Ihnen in der Arbeitsgruppe Angewandte Mechanik. Ohne eure Hilfe, die Motivation sowie die zahlreichen Diskussionen und Unterstützung, wären die Ergebnisse meiner Arbeit nur ein Bruchteil dessen, was ich erreicht habe. Im speziellen:

- Danke an Dr. Bernhard Hochstein dafür, dass er mein Interesse an der Rheologie weckte, mir in unzähligen technischen und organisatorischen Fragen half und mich mit regelmäßigen Gummibärchen-Lieferungen motivierte.
- Danke an Dr. Claude Oelschläger für dein Wissen und Input beim Thema Mikro-Rheologie.
- Danke an das beste Büro R217.
- Danke an die Lieblings-Idioten, dass in euerem neuen Büro immer ein Sessel frei ist.
- Danke an meinen Studenten, die ihren Bachelor- und Masterarbeiten über mein Thema schrieben. Insbesondere Jonas und Alex, die darüber hinaus mich noch als Hiwis unterstützen.

Danke an meine Uni-Freunde, dass ihr mich so weit gebracht habt und speziell Jojo, Max und Yannik für das wöchentliche Mittagessen-(Mensa-)Date während der Promotion.

Danke an Mama, Papa, Constanze und Sven, dass ihr mich unterstützt und ausgehalten habt.

Der letzte Dank geht an die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) sowie der Forschungsvereinigung Antriebstechnik e.V. (FVA), die diese Arbeit finanzierten. Spezieller Dank an die Mitglieder der begleitenden FVA-Arbeitsgruppe „Schmierstoffe“.

Es grüßt die Fett(e) Dame.



# Vorwort

Diese Doktorarbeit basiert im Wesentlichen auf den Untersuchungen im Rahmen des Forschungsprojekts „Tieftemperatureignung von Schmierstoffen“ und wurde von der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF: Nummer 20001N) sowie der Forschungsvereinigung Antriebstechnik (FVA: Nummer 829I), gefördert. Versuche zum Forschungsprojekt wurden am KIT am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM), als auch an der Technischen Hochschule Nürnberg (THN) am Institut für Chemie, Material und Produktentwicklung (OHM-CMP) durchgeführt.

Diese Arbeit basiert hauptsächlich auf folgenden Publikationen:

- Conrad, A., Hodapp, A., Hochstein, B., Willenbacher, N., & Jacob, K. H. (2021). Low-Temperature Rheology and Thermoanalytical Investigation of Lubricating Oils: Comparison of Phase Transition, Viscosity, and Pour Point. *Lubricants*, 9(10), 99. [7]
- Conrad, A., Hodapp, A., Hochstein, B., Willenbacher, N., & Jacob, K. H. (2022). Low-Temperature Rheology and Thermoanalytical Investigation of Lubricating Greases: Influence of Thickener Type and Concentration on Melting, Crystallization and Glass Transition. *Lubricants* [8]
- Hodapp, A., Conrad, A., Hochstein, B., Jacob, K. H., & Willenbacher, N. (2022). Using Rheological Characteristics for Assessing the Suitability of Lubricating Greases at Low Temperatures. *Chemie Ingenieur Technik*, 94(3), 402-409. [5]
- Hodapp, A., Conrad, A., Hochstein, B., Jacob, K. H., & Willenbacher, N. (2022). Effect of Base Oil and Thickener on Texture and Flow of Lubricating Greases: Insights from Bulk Rheometry, Optical Microrheology and Electron Microscopy. *Lubricants*, 10(4), 55. [9]

Die wesentlichen Ergebnisse sind in diesen Arbeiten [5, 7–9] beschrieben und werden hier durch zusätzliche Informationen ergänzt, um die Verständlichkeit zu verbessern.

Karlsruhe, im Mai 2023

Annika Hodapp



# 1 Einleitung

## 1.1 Stand der Technik

In jedem mechanischen Prozess findet eine Interaktion von Bauteilen statt. An den Kontaktflächen wird dann ein Schmierstoff benötigt, um den Verschleiß durch Reibung der Bauteile aneinander zu minimieren und somit einen sicheren Betrieb zu gewährleisten. Schmierstoffe sind im Betrieb, manchmal auch über längere Zeiträume, tiefen Temperaturen ausgesetzt. Auch in gemäßigten Temperaturzonen, kann es nachts oder in großen Höhen wie z.B. in Windkraftanlagen zu sehr tiefen Temperaturen kommen. Es wird dennoch notwendig, dass der Schmierstoff auch bei diesen Temperaturen einwandfrei funktioniert. Tut dieser das nicht, kann es zu Störungen und im schlimmsten Fall zu Ausfällen kommen.

Schmierstoffe können sowohl Öle als auch Fette sein. Gängige Schmieröle sind zum Beispiel Mineralöle, synthetische Öle oder Pflanzenöle. Schmierfette sind Gemenge aus einer flüssigen und einer festen Phase. Die flüssige Phase ist das Grundöl. Die feste Phase sind hauptsächlich (Metall-) Seifen (Metallsalze von Fettsäuren) wie z.B. Lithium-, Calcium- oder Magnesiumseifen. Andere Verdickertypen wären z.B. anorganische Verdicker wie Bentonit, Polyharnstoffe oder Silika. Darüber hinaus können dem Fett noch jegliche Arten von Additiven hinzugefügt werden, z.B. um die Viskosität, den Pourpoint, den Tropfpunkt oder die chemische Beständigkeit zu beeinflussen. Das Fett setzt sich typischerweise aus ca. 80 % Grundöl, ca. 20 % Verdicker und geringen Beimengungen von Additiven zusammen. Für Anwendungen, die einen langen Wartungszyklus haben, sind Fette als Schmierstoffe geeigneter als Öle, da diese durch ihre höhere Viskosität und das Vorhandensein einer Fließgrenze besser an ihrem Einsatzort verbleiben. Zur Prüfung der rheologischen Eigenschaften von Schmierstoffen gibt es die DIN 51810. Teil I der Norm [10] beschreibt die Bestimmung der Viskosität von Schmierfetten mit einem Rotationsrheometer, Teil II [11] der Norm beschreibt die Bestimmung der Fließgrenze mit einem Oszillationsrheometer. Weitere Möglichkeiten zur Bestimmung der Fließgrenze (z.B. Spann- oder Kriechversuche mit Platte-Platte- oder Flügel-Geometrie) und die anschließende Auswertung sind bis jetzt nicht in einer Norm beschreiben.

Bei tiefen Temperaturen darf der Schmierstoff nicht auskristallisieren, da die Schmierwirkung bei schlagartiger Beanspruchung (Wiederanlaufverhalten) im kristallisierten Zustand nicht gewährleistet werden kann. Das Kristallisationsverhalten in Schmierfetten wird hauptsächlich durch das Grundöl bestimmt. Die Kristallisation von Mineralölen ist schon weitgehendst bekannt und es gibt bereits DIN-Normen, um den so genannten Pourpoint zu bestimmen. Die Bestimmung des Pourpoints ist in ASTM D97 [12] oder DIN 3016 [6] beschrieben als die Temperatur, bei der ein Öl durch visuelle Beobachtung gerade noch als fließfähig eingestuft wird.

Auf mikroskopischer Ebene bildet der Verdicker in einem Schmierfett eine charakteristische Struktur. Die Art und Konzentration des Verdickers beeinflusst die Eigenschaften des damit hergestellten Schmierfettes. Bei dem am häufigsten verwendeten Verdicker Lithium-12-

Hydroxystearat bildet sich eine Struktur von verdrehten Fasern, welche ineinander verschlauft sind. [13, 14]

## 1.2 Ziel dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es im ersten Teil herauszufinden, wie man rheologische Messungen mit Schmierstoffen korrekt durchführt, was dabei zu beachten oder zu vernachlässigen ist. Bei Schmierfetten ist davon auszugehen, dass diese gleiten, was bei der Bestimmung der rheologischen Größen (hier Viskosität und Fließgrenze) u.U. berücksichtigt werden muss. Darüber hinaus handelt es sich bei Schmierfetten um viskoelastische, strukturviskose Stoffe, was ebenfalls bei der Versuchsdurchführung beachtet werden muss. Nach Bestimmung der rheologischen Größen stellte sich die Frage, welchen Einfluss die einzelnen Komponenten (Grundöl und Verdicker) auf die rheologischen Eigenschaften haben und wie man diese rheologischen Größen anwendungsrelevant nutzen kann, z.B. zur Korrelation mit einem etablierten Fett-Kennwert, zur Strukturanalyse oder zur Vorhersage der Eignung des Fettes für bestimmte Einsatztemperaturen.

Im zweiten Teil wurde die Vorhersagbarkeit des Tieftemperaturverhaltens von Schmierstoffen untersucht. Es wurde geprüft, wie der Pourpoint aus einer rheologischen Messung bestimmt werden kann. Dabei wurde der Einfluss der Versuchsparameter (Scherrate und Abkühlrate) mit einbezogen. Zudem wurde untersucht, ob der für Mineralöle ausgelegte und genormte Kennwert des Pourpoints auch auf andere Öl-Typen angewendet werden kann. Bei der Übertragung auf Fette wurde der Einfluss des Grundöls und der Verdickerkonzentration untersucht. Aus den gewonnenen Erkenntnissen soll ein robustes rheologisches Messverfahren zur Vorhersage der Tieftemperatureignung von Schmierstoffen ausgearbeitet werden.

Daneben sollte mithilfe (mikro-) rheologischer Messmethoden die Struktur, welche der Verdicker im Schmierfett bildet, charakterisiert und mit mikroskopischen Messmethoden visualisiert werden. Ein Vergleich der Messmethoden sollte zeigen, ob die erstmals auf Schmierfette angewendete Messmethode MPT auch für die Strukturaufklärung genutzt werden kann.

# 2 Grundlagen zu Schmierstoffen

## 2.1 Schmieröle

Als Schmieröle oder als Grundöle für Schmierfette werden Mineralöle oder synthetische Öle verwendet. Synthetische Öle sind im Vergleich zu Mineralöl teuer. Sie kommen nur zum Einsatz, wenn bestimmte Eigenschaften gefordert sind. Die Realisierung bestimmter Eigenschaften kann auch über die Zugabe von Additiven erfolgen.

Mineralöle werden in aromatische, naphthenische und paraffinische Öle unterschieden. Auch Mischungen davon werden eingesetzt. Mineralöl wird direkt aus der Destillation und Raffination von Erdöl gewonnen. Als Schmierstoffe werden Kohlenwasserstoffe verwendet, die aus 16 bis 70 C-Atomen bestehen. Bei extremen Temperaturen (hoch und tief) kommen die Mineralöle allerdings an ihre Grenzen. Problem beim Mineralöl (Rohöl) ist die Wachskristallbildung und -absetzung in Rohrleitungen. Bei sinkender Temperatur bilden die im Rohöl enthaltenen n-Paraffine erste Kristalle (Nukleation). Diese wachsen und vermehren sich dann (Kristallwachstum). Die Temperatur, ab welcher Kristalle auftreten, wird wax appearance temperature (WAT) oder Cloudpoint genannt [15–20]. Da das Rohöl sehr unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen kann, ist hier eine differenzierte Untersuchung schwierig. Die Temperatur, ab welcher das Öl mit Kristallen durchzogen und damit kein Fließen mehr möglich ist, wird Pourpoint genannt. Der Pourpoint wird nach ASTM D97 [12] oder nach DIN 3016 [6] bestimmt und ist definiert als die *"niedrigste Temperatur, bei welcher die Probe eines Mineralölerzeugnisses gerade noch fließt, wenn sie unter bestimmten Standardbedingungen abgekühlt wird"*. Zwar ist laut Norm der Pourpoint nur für Mineralölerzeugnisse definiert, er wird aber auch für alle anderen Öle herangezogen. Weitere für Mineralöl und Mineralölerzeugnisse relevanten Normen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: DIN-Normen zur Charakterisierung von Mineralölen und Mineralölerzeugnissen

Norm	Erklärung
DIN 2909 [21]	Mineralölerzeugnisse – Berechnung des Viskositätsindex aus der kinematischen Viskosität
DIN 3016 [6]	Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Pourpoints
DIN 51757 [22]	Prüfung von Mineralölen und verwandten Stoffen – Bestimmung der Dichte
ASTM D97 [12]	Test Method for Pour Point of Petroleum Products

Poly- $\alpha$ -olefine (PAOs) sind synthetische Öle, die aus Alkenen mit einer Doppelbindung am ersten C-Atom durch Polymerisation und Hydratation hergestellt werden. Die Zahl in der Bezeichnung der PAOs entspricht der kinematischen Viskosität  $\nu$  des Öls bei 100°C (z.B. PAO8:  $\nu_{100^\circ\text{C}} \approx 8$  cSt). Die langkettigen, gesättigten Ketten enthalten keine Ringstrukturen, weshalb diese Öle eine hohe oxidative und thermische Beständigkeit aufweisen. Die Viskosität und auch der Pourpoint

können über die Kettenlänge, den Verzweigungsgrad und die Position der Verzweigung eingestellt werden. Für tiefe Temperaturen sind PAOs sehr gut geeignet, da die Verzweigungen des Moleküls die Kristallisation behindern. PAOs haben deshalb einen deutlich niedrigeren Pourpoint als Mineralöle. Bei hohen Temperaturen sind PAOs im Vergleich zu Mineralölen weniger flüchtig und haben entsprechend einen höheren Flammpunkt [23]. Aus den Daten von Shubkin [23] lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der kinematischen Viskosität und dem Pourpoint herleiten [7]. Damit wird deutlich, dass mit steigendem Molekulargewicht Viskosität und der Pourpoint ansteigen.

Alkyliertes Naphthalin wird durch eine Friedel-Crafts-Alkylierung von Naphthalin mit einem Alkylierungsmittel hergestellt [24]. Die physikalischen Eigenschaften des alkylierten Naphthalins hängen von der Länge und dem Verzweigungsgrad der Alkylgruppen, sowie von der Anzahl der Alkylgruppen ab [25]. Der Pourpoint des alkylierten Naphthalins steigt mit zunehmender Substitution am Naphthalinring [26]. Die zwei aromatischen Ringe in der Molekülstruktur bewirken eine sehr gute thermische Stabilität. Oft wird zur Optimierung der Eigenschaften das alkylierte Naphthalin auch mit PAOs gemischt.

Polypropylenglykole (PAG) sind synthetische Öle, die aus Epoxiden (z.B. Ethylenoxid) durch Polymerisation hergestellt werden. Die Kettenlänge ist entscheidend für die Viskosität. Durch die Polarität der Ketten sind PAGs affin gegenüber Metallen und es bildet sich an der Metalloberfläche auch bei großen mechanischen Belastungen ein durchgehender Schmierfilm. Die hydrophilen Anteile wirken hygroskopisch, was dazu führen kann, dass bei tiefen Temperaturen Feuchtigkeit aufgenommen wird und diese ausfriert. Abgesehen davon zeigen PAGs wegen der vielen Seitenketten ein gutes Tieftemperaturverhalten.

Ester von aromatischen Polycarbonsäuren wie z.B. der Trimellitsäureester (TMSE) werden ebenfalls als Schmier- oder Grundöl eingesetzt. Die Polarität der Carboxygruppe des Esters ist einerseits stabilisierend, andererseits auch reaktionsfreudig. Aufgrund des enthaltenen aromatischen Rings eignet sich das TMSE für hohe Temperaturen.

Wie für Mineralöle bereits erwähnt, spielt das Tieftemperaturverhalten von allen Schmierölen eine wichtige Rolle. Mittels rheologischer Messungen wurde das Fließverhalten, das newtonsche bzw. bei tiefen Temperaturen nicht-newtonsche Verhalten von Rohölen u.a. schon von Rønningesen [27], Webber [28] oder Wardhaugh [29] untersucht. Webber [28] fand heraus, dass die bei Mineralölen ausfallenden Paraffinkristalle bei tiefen Temperaturen einen plötzlichen Anstieg der Viskosität bewirken und zu einem nicht-newtonschen Verhalten führen. Dazu kommt, dass die Öle dann auch eine Fließgrenze aufweisen [30].

Mit Hilfe rheologischer Messungen wurden die Kristallisationstemperatur  $T_K$  und Schmelztemperatur  $T_S$  bestimmt [27, 31]. Dabei ist wichtig zu unterscheiden, ob die Belastung der Proben während der Abkühlung statisch (in oszillatorischer Scherung = keine Zerstörung der Struktur) oder dynamisch (stetiger Scherung = Struktur wird beeinflusst) ist [32–37].

Als weitere Messmethoden zur Bestimmung von  $T_K$  und  $T_S$  wurde auch die Dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry = DSC) genutzt [16, 17, 38–40]. Pedersen et al. [41] bestimmte diese Größen mit Hilfe von Kernspinresonanz (nuclear magnetic resonance = NMR). Die Ultraschallanalyse wurde von Lionetto et al. [20] zur Untersuchung von



Rohölen, von McClements und Povey [42] und Gladwell et al. [43] für die Untersuchung von Speiseölen und -fetten genutzt. Ebenfalls wurden bildgebende Verfahren (thermomicroscopy) genutzt [28, 32, 34, 35, 39, 44–46].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grundöle sind in Tabelle 2 aufgelistet. Die Öle wurden so gewählt, dass sie in etwa eine kinematische Viskosität von 40 cSt bei 40 °C besitzen. Angegeben ist jeweils die Dichte, die Viskosität und der Pourpoint. Im Weiteren wird die Bezeichnung als Abkürzung verwendet. Werden für einzelne Versuchsreihen weitere Öle untersucht, wird dieses explizit am Anfang des Kapitels erwähnt.

Tabelle 2: Verwendete Grundöle, Dichte bei 20 °C, kinematische Viskosität bei 40 °C und Pourpoint.

Bezeichnung	Typ	Dichte $\rho$ / g cm <sup>-3</sup>	kinematische Viskosität $\nu$ / cSt	Pourpoint / °C
MOE	Paraffinisches Mineralöl	0,967	48	-12
PAO8	Poly- $\alpha$ -olefin	0,826	47	-66
TMSE	Trimellitsäureester	0,967	52	-57
PAG	Polypropylenglykol	0,983	57	-51
KR008	Alkyliertes Naphthalin	0,907	36	-54

## 2.2 Schmierfette

Ein Schmierfett besteht im Wesentlichen aus einem Grundöl und einem Verdicker. Der Verdicker bildet mit und im Grundöl eine Struktur. Es gibt Aussagen in der Literatur, die diese Struktur mit einem Schwamm vergleichen, in welchem der Verdicker das Öl einschließt und bei mechanischer Belastung - wie beim Ausdrücken des Schwamms - das Öl wieder abgibt [2]. Es wird also davon ausgegangen, dass es keine chemische Reaktion zwischen dem Verdicker und dem Grundöl gibt. Das Öl wird durch van der Waals-, Kapillar-, elektrostatische und mechanische Kräfte in den Poren festgehalten [47]. Diese Kräfte bauen keine stabilen Strukturen auf, sodass es mit der Zeit zum sogenannten "Ausbluten" des Öls aus dem Fett kommt. Untersuchungen der Mikrostruktur mittels mikroskopischer Messmethoden zeigen, dass Fette mit Lithiumseife als Verdicker ein Netzwerk aus feinen verdrillten Fasern bilden. Dabei wurden Fasern mit einer Länge von 2 bis 25  $\mu\text{m}$  und einem Durchmesser von 0,1 bis 0,2  $\mu\text{m}$  detektiert [13, 14]. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass sowohl die Art und Konzentration des Verdickers als auch die Art und Viskosität des Grundöls einen Einfluss auf diese Struktur haben. Bei einer niedrigen Verdickerkonzentration bilden sich eher Plättchen, bei einer hohen Verdickerkonzentration bilden sich hingegen eher verdrillte und ineinander verschlaufte Fasern [48]. Wird als Grundöl z.B. ein polarer Ester verwendet, ergeben sich deutlich feinere schwammartige Strukturen [49]. Bei der Verwendung von Grundölen mit höherer Viskosität bildet sich ein lockereres Netzwerk mit weniger Verschlaufungen als bei Verwendung von Grundölen mit niedrigerer Viskosität [48].

## 2.2.1 Normen

Zur Beurteilung der Fette nach deren Eignung als Schmiermittel wurden einige DIN-Normen erstellt. Die wichtigsten sind in Tabelle 3 aufgelistet. Genauer eingegangen werden sollte auf die Einteilung der Schmierfette in Konsistenz-Klassen, den sogenannten NLGI-Klassen. Hierfür wird nach DIN 2137 [2] mit einem Penetrometer bei Raumtemperatur die Eindringtiefe eines genormten Kegels (nach fünf Sekunden) in die Schmierfettprobe gemessen. Die gemessene Konus-Penetration  $P_w$  wird nach DIN 51818 [3] einer von neun NLGI-Klassen zugeordnet. Die Beurteilung eines Schmierfettes nach der NLGI-Klasse ist damit nur eine Beurteilung der Eignung bei Raumtemperatur.

Die Konus-Penetration  $P_w$  hängt von der Fließgrenze und der Viskosität des Schmierfettes ab. Brunstrum [50] stellte einen Zusammenhang zwischen der Viskosität  $\eta$  bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  und der Konus-Penetration  $P_w$  fest:

$$\log_{10} \left( \frac{\eta(\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1})}{\text{Pas}} \right) = 16,5882 - 5,58 \log_{10} \left( \frac{P_w}{10^{-1} \text{ mm}} \right) \quad (1)$$

Hutton [51] setzt die von Brunstrum [50] gemessene Schubspannung bei  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  der Fließgrenze gleich.

Spiegel et al. [52] konnten zeigen, dass die Fließgrenze für Auslegung fettgeschmierter Apparate besser geeignet ist als die Viskosität und sie stellten eine Beziehung zur Berechnung der Fließgrenze aus der Konus-Penetration auf. Ein Vergleich ihrer Ergebnisse mit der Korrelation von Brunstrum [50] ergab signifikante Abweichungen bei geringen Penetrationen – also bei „steifen“ Fetten, wobei ihre berechneten Fließgrenzen besser mit gemessenen Penetrationen übereinstimmten. Zudem bemerkten sie, dass die Viskosität bei einer Scherrate von  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$  für viele Fette aufgrund auftretender Strömungsinstabilitäten nicht ohne weiteres bestimmbar ist.

Die DIN 51810 enthält spezielle rheologische Prüfverfahren für Schmierstoffe. Teil eins der Norm [10] beschreibt die Bestimmung der Viskosität von Schmierfetten mit einem Rotationsrheometer mit einer Kegel-Platte-Geometrie. Es wird ein Versuchsplan mit definierten (Vor-) Scherraten und Haltezeiten vorgeschrieben. Die eigentliche Viskositätsmessung geschieht im letzten Teil des Versuchs bei einer konstanten Scherrate. Teil zwei der Norm [11] beschreibt die Bestimmung der Fließgrenze mit einem Rotationsrheometer mit einer Platte-Platte-Geometrie in schubspannungskontrollierter oszillatorischer Scherung. Dabei wird aus dem durchgeführten Amplitudensweep die Schubspannungsamplitude beim Crossover – dem Schnittpunkt - des Speichermoduls  $G'$  und des Verlustmoduls  $G''$  als Fließgrenze definiert.

Die Beurteilung der Tieftemperatureignung von Schmierfetten erfolgt über die Messung des Fließdruckes nach DIN 51805 [53]. Der Fließdruck ist der Druck, der bei einer bestimmten Temperatur nötig ist, um das Schmierfett durch eine definierte Düse zu extrudieren. Alternativ erfolgt die Beurteilung mittels tribologischer/mechanischer Größen wie des Antriebsmomentes bei tiefen Temperaturen nach IP 186 [54]. Für beide Messmethoden sind spezielle und aufwendige Versuchsanordnungen nötig. Adolph und Litters [55] fanden heraus, dass der

Fließdruck und das Startdrehmoment gut miteinander korrelieren. Eine Korrelation zwischen dem Fließdruck und der Fließgrenze konnte nicht gefunden werden, jedoch eine Korrelation des Fließdruckes mit der Scherviskosität.

Tabelle 3: DIN-Normen zur Charakterisierung von Schmierfetten

Name	Definition
DIN 2137 [4]	Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe – Bestimmung der Konuspenetration von Schmierfetten und Petrolatum
DIN 2176 [56]	Mineralölerzeugnisse - Schmierfette - Bestimmung des Tropfpunktes
DIN 3838 [57]	Rohöl und flüssige oder feste Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Dichte oder der relativen Dichte – Verfahren mittels Pyknometer mit Kapillarstopfen und Bikapillar-Pyknometer mit Skale
DIN 51805 [53]	Bestimmung des Fließdruckes von Schmierfetten
DIN 51810-1 [10]	Prüfung von Schmierstoffen – Bestimmung der Scherviskosität von Schmierfetten mit dem Rotationsviskosimeter – Teil 1: Messsystem Kegel/Platte
DIN 51810-2 [11]	Prüfung von Schmierstoffen – Prüfung der rheologischen Eigenschaften von Schmierfetten – Teil 2: Bestimmung der Fließgrenze mit dem Oszillationsrheometer und dem Messsystem Platte/Platte
DIN 51818 [3]	Konsistenz-Einteilung für Schmierfette

## 2.2.2 Herstellung und Eigenschaften

Bei der Fettherstellung werden das Grundöl und der Verdicker unter ständigem Rühren auf den Schmelzpunkt des Verdickers bzw. bis zum vollständigen Aufschmelzen erhitzt. Die so entstandenen Roh-Fette werden anschließend abgekühlt und auf einem Dreiwalzenstuhl homogenisiert. Abschließend werden die Fette in einem Vakuum-Rührkessel unter Rühren bei Raumtemperatur entlüftet.

Grundsätzlich wurden in dieser Arbeit die in Tabelle 4 aufgeführten Fette untersucht. Diese enthalten als Verdicker den am meist verbreitetsten Verdicker Lithium-12-Hydroxystearat. Mit diesem Verdicker wurden neun Fette mit den Grundölen aus Tabelle 2 hergestellt. Zum einen wurde die Verdickerkonzentration  $w$  (in Gew.-%) so gewählt, dass die Fette in die NLGI-Klasse 2 fielen. Zum anderen wurde mit jedem Grundöl ein Fett mit 11 Gew.-% Verdicker hergestellt<sup>1</sup>. Die Bezeichnung der Schmierfette setzt sich aus der Abkürzung des Grundöls (Tabelle 2) und der Verdickerkonzentration zusammen. Als Kennwerte sind in Tabelle 4 die Konuspenetration und die sich daraus ergebende NLGI-Klasse angegeben.

<sup>1</sup> ausgenommen PAO8, da dieses Fett mit 11 % Verdicker eine NLGI-Klasse < 000 hat, was nach Definition kein Fett mehr ist

Tabelle 4: Hergestellte Schmierfette mit Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker. Die Bezeichnung der Schmierfette setzt sich aus der Abkürzung des Grundöls (Tabelle 2) und der Verdickerkonzentration zusammen. Die Konuspenetration  $P_w$  wurde bei 25 °C bestimmt.

Bezeichnung	Grundöl	Verdickergehalt $w / \text{Gew.}\%$	Konuspenetration $P_w / \text{mm}^{-1}$	NLGI-Klasse
TMSE 12	TMSE	12	281	2
PAG 15	PAG	15	222	3
MOE 13	MOE	13	279	2
PAO8 22	PAO8	22	268	2
TMSE 11	TMSE	11	357	0
PAG 11	PAG	11	322	1
MOE 11	MOE	11	298	1-2
KR008 11	KR008	11	258	2-3
KR008 10	KR008	10	276	2

Alle weiteren hergestellten Fette für weiterführende und ergänzende Versuchsreihen (andere Verdicker und Verdickerkonzentration) sind im Anhang aufgelistet. Bei Betrachtung dieser Fette wird am Kapitelanfang speziell drauf hingewiesen.

# 3 Viskositäts- und Fließgrenzenmessungen<sup>1</sup>

Die Messungen der rheologischen Größen der Viskosität und der Fließgrenze von Schmierölen und -fetten geben wichtige Informationen über deren rheologischen Eigenschaften, womit Rückschlüsse auf deren Schmierverhalten im Betrieb möglich sind. Die Viskositätsmessungen der Öle werden in Kapitel 3.1, die Viskositätsmessungen der Fette in Kapitel 3.2 und die Messung der Fließgrenze der Fette in Kapitel 3.3 dargestellt und diskutiert. Die Temperaturabhängigkeit beider rheologischen Größen im Temperaturbereich zwischen +20 °C und -40 °C wird in Kapitel 3.4 dargestellt und diskutiert. Auf Basis dieser rheologischen Messungen wird eine temperaturabhängige Zuordnung der Schmierfette zu NLGI-Klassen in Kapitel 3.5 vorgestellt.

## 3.1 Viskositätsmessungen Öle

Die Messungen wurden an zwei Rheometern mit unterschiedlichen Messgeometrien (Haake RS150 mit Zylindergeometrie Z 20 DIN und Anton Paar MCR 702 mit Kegel-Platte Geometrie CP50-1/S) durchgeführt. Es ergaben sich keine signifikanten Unterschiede in den Viskositätsfunktionen zwischen den beiden Rheometern.

Die Viskositäten der Öle KR008, PAG und PAO8 sind in Abbildung 1 dargestellt. Sie kristallisieren im untersuchten Temperaturbereich nicht und verhalten sich newtonsch. Die Viskosität steigt jedoch mit abnehmender Temperatur.

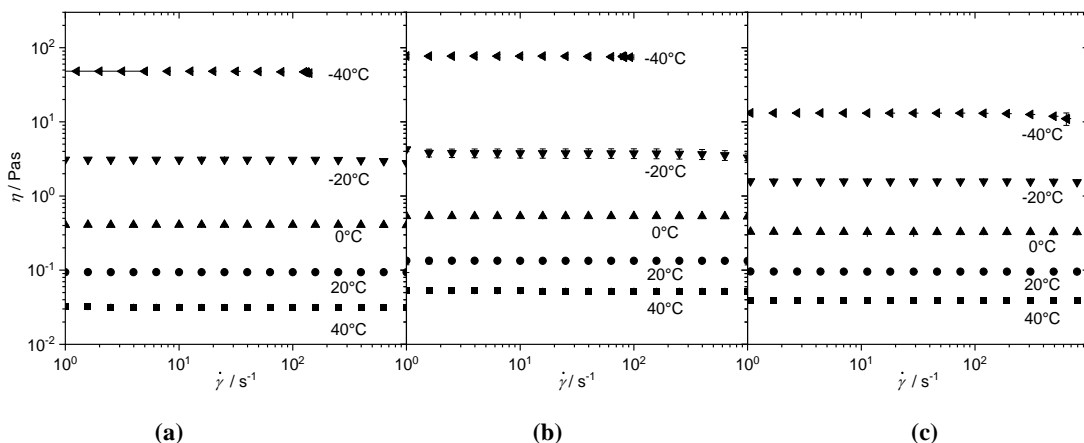


Abbildung 1: Viskositätsfunktionen von Ölen, die bis -40 °C nicht kristallisieren: a) KR008, b) PAG, c) PAO8.

<sup>1</sup> Dieses Kapitel ist teilweise aus folgender Publikation der Autorin:

A. Hodapp, A. Conrad, B. Hochstein, K.-H. Jacob, N. Willenbacher, *Chemie Ingenieur Technik* **2022** (3), 1 – 9.  
DOI: 10.1002/cite.202100142. [5].

Das MOE verhält sich ab  $-10\text{ °C}$  scherverdünnend (Abbildung 2 a). Dies ist auf die Bildung von Paraffinkristallen zurückzuführen [28]. Bei rheologischen Messungen unterhalb der Kristallisationstemperatur ist auf Messpunktdauer, -anzahl und Vorscherung zu achten, da nur bei gleichen Einstellungen auch reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können (Abbildung 2 b).

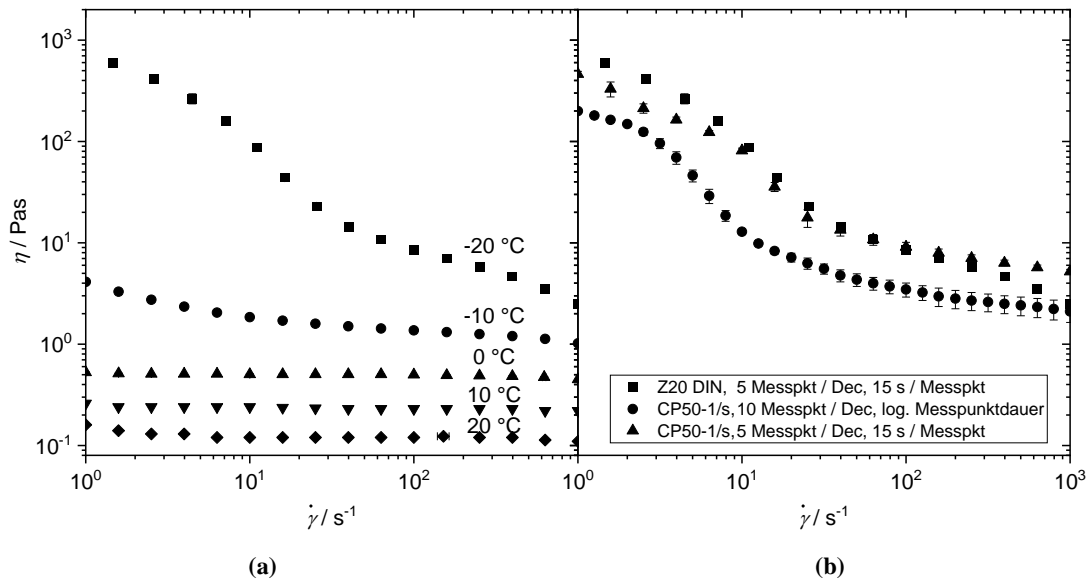


Abbildung 2: Viskositätsfunktionen des MOEs a) bei 20, 10, 0,  $-10$  und  $-20\text{ °C}$  (Zylinder-Becher-Geometrie, Scherratentreppe mit 5 Pkt/Dec & 15s/Messpunkt) b) Messungen bei  $-20\text{ °C}$  mit verschiedenen Versuchsbedingungen: Zylinder-Becher-Geometrie, Scherratentreppe mit 5 Pkt/Dec & 15s/Messpunkt (Quadrate), Kegel-Platte-Geometrie, Scherratentreppe mit 10 Pkt/Dec & log. Messpunktdauer (am Anfang kurz, am Ende lang) (Kreise) und Kegel-Platte-Geometrie, Scherratentreppe mit 5 Pkt/Dec & 15s/Messpunkt (Dreiecke).

Das TMSE unterkühlt und kristallisiert auch unter isothermen Bedingungen unterhalb der Schmelztemperatur schlagartig aus. In Abbildung 3 a ist die schlagartige Kristallisation des TMSE bei konstanter Temperatur ( $T = -7,5\text{ °C}$ ) und konstanter Scherrate ( $\dot{\gamma} = 6\text{ s}^{-1}$ ) dargestellt. Nach etwa 180 min ist eine deutliche Erhöhung der Viskosität zu erkennen. In Abbildung 3 b ist die Zeit bis zur Kristallisation für Temperaturen zwischen  $-7,5$  und  $-20\text{ °C}$  und bei verschiedenen Scherraten zwischen  $0,6$  und  $60\text{ s}^{-1}$  dargestellt. Sowohl die Temperatur als auch die Scherrate beeinflussen den Kristallisationszeitpunkt. Das TMSE kristallisiert früher aus bei tieferen Temperaturen, da die Unterkühlung größer ist, und bei höheren Scherraten, da die scherinduzierte Kristallisation begünstigt wird.

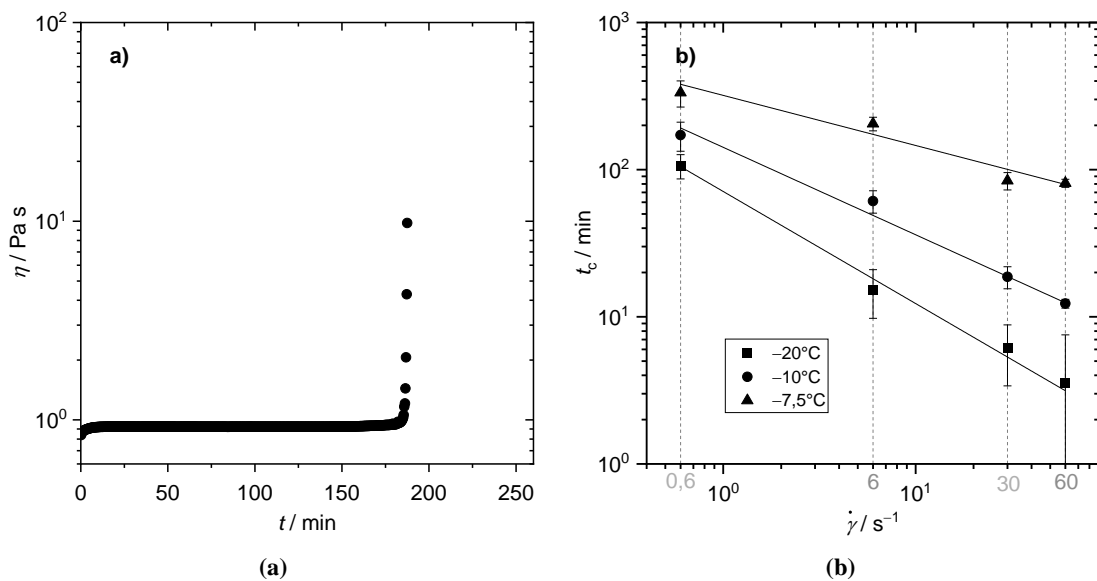


Abbildung 3: TMSE: a) Viskosität in Abhängigkeit von der Zeit bei  $-7,5^\circ C$  und einer Schergeschwindigkeit von  $6 s^{-1}$  zur Veranschaulichung der Bestimmung des Kristallisationszeitpunkts  $t_c$  für die isotherme Kristallisation b) Abhängigkeit des Kristallisationszeitpunkts bei stationären Bedingungen: isothermen ( $T = -7,5^\circ C, -10^\circ C$  und  $20^\circ C$ ) und konstanter Scherrate ( $\dot{\gamma} = 0,6 - 60 s^{-1}$ ). [7]

## 3.2 Viskositätsmessungen Fette

Bei der Messung der Viskosität von Proben in einem Rheometer wird vorausgesetzt, dass diese am Rand haften. Bei der Messung der Viskosität von Schmierfetten ist dies nicht immer der Fall – es tritt das so genannte Gleiten auf: die Wandhaftung des Fettes an der Geometrie ist nicht mehr gegeben. Die vom Rheometer ausgegebenen Viskositätswerte sind falsch, da die Voraussetzung der Wandhaftung nicht erfüllt ist. Der Fehler kann aber korrigiert werden. Gleiten ist ein Phänomen welches schubspannungsabhängig auftritt und bei konstanter Schubspannung unabhängig von der Spalthöhe ist. Diese Annahmen liegen der Gleit-Korrektur zur Berechnung der tatsächlichen Scherrate nach Yoshimura und Prud'homme [58] zu Grunde. Für diese Korrektur müssen Versuche in einem Platte-Platte-Rheometer mit zwei verschiedenen Plattenabständen durchgeführt werden.

In Abbildung 4 a ist für das MOE13 zu sehen, dass der Bereich zwischen 450 und 650 Pa, in welchem Gleiten auftritt, sehr klein ist. Auch die Gleitgeschwindigkeit ist mit unter  $0,2 mm s^{-1}$  sehr gering. Zudem liegt der Bereich, in welchem Gleiten auftritt, unterhalb der Fließgrenze des Fetts. Oberhalb 650 Pa wird die scheinbare Gleitgeschwindigkeit negativ, was physikalisch nicht sinnvoll ist. In Abbildung 4 b ist für dasselbe Fett die scheinbaren Viskositäten und die korrigierte (wahre) Viskosität dargestellt. Da die scheinbaren und korrigierte Viskositäten im Rahmen des Fehlerbalkens gleich sind, ist der Einfluss von Gleiten zu vernachlässigen. Video-Aufnahmen, die während der Messung aufgenommen wurden, bestätigen diese Beobachtungen (Abbildung 5). Hierfür wurde ein Graphitstrich über die obere Platte, Probe und untere Platte gezogen (Abbildung 5 a). Bei Erhöhung der Schubspannung bewegt sich die obere Platte und gleitet an

der Probe ab, welche sich auch bewegt, jedoch nicht deformiert wird (Abbildung 5 b). Nach überschreiten der Fließgrenze ist in Abbildung 5 c zu sehen, dass die Probe deformiert wird.

Darüber hinaus zeigen Videoaufnahmen, dass in Oszillation außerhalb des LVE-Bereichs (= oberhalb der Fließgrenze) kein Gleiten auftritt (Abbildung 6).

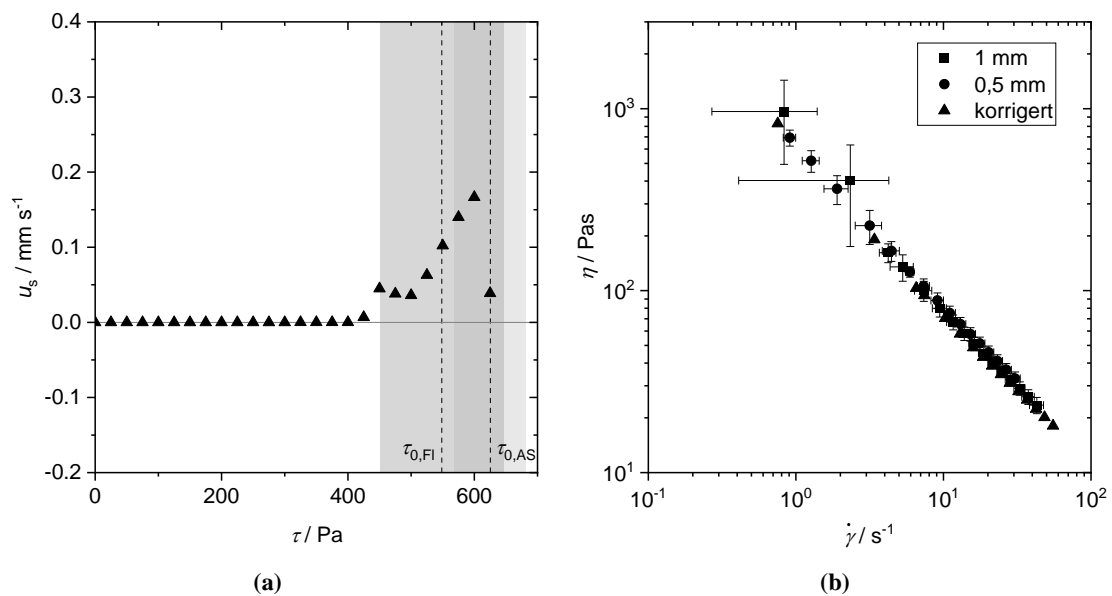


Abbildung 4: MOE13: a) Gleitgeschwindigkeit, b) Scheinbare und korrigierte Viskositäten

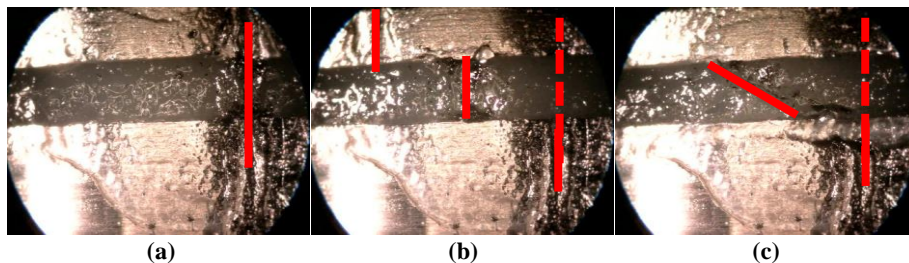


Abbildung 5: Ausschnitte aus Videoaufnahmen beim Versuch in stetiger Scherung. Mit Graphit wurde vor der Messung eine vertikale Markierung über die obere Platte, Probe und untere Platte aufgebracht. Zur Verdeutlichung sind diese in diesen Abbildungen mit roten Strichen markiert. a) Ausgangsposition, b) Gleiten unterhalb der Fließgrenze: Die Ausgangsposition ist gestrichelt dargestellt, die obere Platte hat sich nach links bewegt, der Strich auf der Probe ist weiterhin horizontal und hat sich in die Mitte des Bildes bewegt., c) Deformation der Probe: die obere Platte hat sich weiter nach links bewegt, der Strich auf der Probe ist schräg.



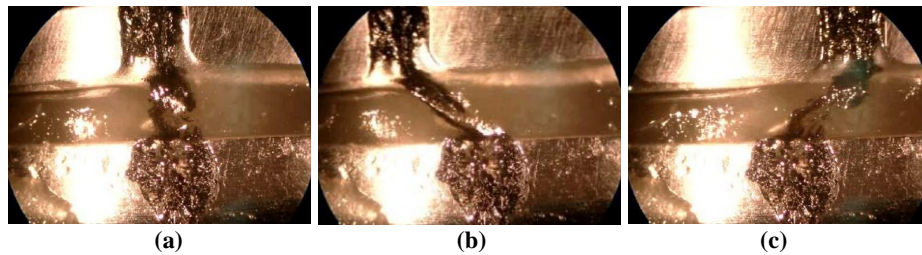


Abbildung 6: Ausschnitte aus Videoaufnahmen beim Versuch in oszillatorischer Scherung außerhalb des LVE-Bereichs: a) Ausgangsposition b) Maximale Amplitude nach links c) Maximale Amplitude nach rechts

Zur Erweiterung des Scherratenbereichs (bis  $\dot{\gamma} = 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) wurde ein Kapillarrheometer genutzt. Bei Messungen am Kapillarrheometer wird zunächst davon ausgegangen, dass die Probe newtonsch und inkompressibel ist, sowie zu jeder Zeit die Haftbedingung an der Wand erfüllt. Bei Proben bei denen diese Bedingungen nicht erfüllt sind, müssen drei Korrekturverfahren nach Bagley, Mooney und Rabinowitsch-Weißenberg [59] durchgeführt werden:

Direkt in der Düse kann der Druckverlust nicht gemessen werden, da der Drucksensor noch im Vorlagekanal kurz vor der Düse verbaut ist. Durch die Querschnittsverringern von  $d_K$  auf  $d_D$  kommt es zu Einlaufdruckverlusten. Ebenso kommt es am Ende der Düse zu Auslaufdruckverlusten. Diese Druckverluste addieren sich zu dem eigentlichen viskosen Druckverlust in der Düse. Dabei ist der viskose Druckverlust unabhängig von der Kapillarlänge. Mit Hilfe der Bagley-Korrektur [60] kann der Druckverlust und damit die Schubspannung korrigiert werden.

$$\tau_B = \frac{\Delta p - \Delta p_B}{l_D} \frac{r_D}{2} \quad (2)$$

Die Bestimmung des Bagley-Druckverlusts  $\Delta p_B$  erfolgt durch die Messung mit mindestens drei Düsen mit unterschiedlicher Düsenlänge  $l_D$  aber gleichem Düsendurchmesser  $d_D$ .

Zur Auswertung werden die gemessenen Drücke über  $l_D$  aufgetragen. Für jede Geschwindigkeit wird eine Ausgleichsgerade durch die gemessenen Drücke gelegt und auf  $l_D = 0$  extrapoliert. Der abgelesene y-Achsenabschnitt wird als  $\Delta p_B$  für die jeweilige Geschwindigkeit definiert. Dabei wurde sowohl bei 20 °C, als auch bei -20 °C deutlich, dass eine Korrektur der Einlauf- und Auslaufdruckverluste nach Bagley nötig ist. In Abbildung 7 sind die Bagley-Plots für das Fett mit paraffinischem Mineralöl als Grundöl und 13 Gew.-% Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker dargestellt. Für alle anderen untersuchten Fette ergaben sich vergleichbare Werte.

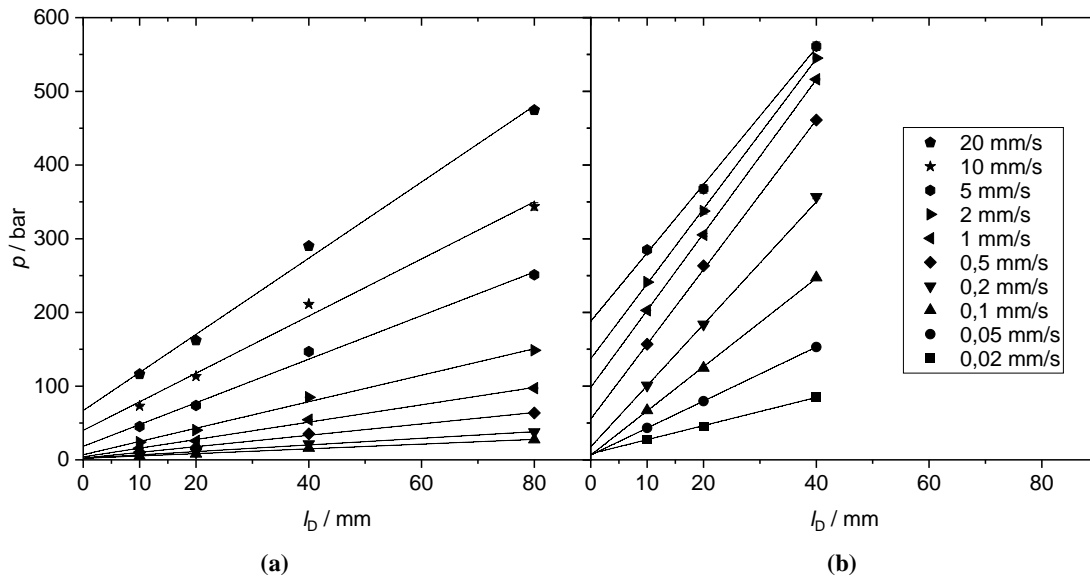


Abbildung 7: Bestimmung der Bagley-Druckverluste bei der Messung des Fettes MOE 13 am Kapillarrheometer bei a) Raumtemperatur und b)  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Wenn die Probe an der Düsenwand gleitet, erfährt die Probe nicht die durch die Stempelgeschwindigkeit und die Geometrie berechnete Scherrate. Mit Hilfe der Mooney-Korrektur [61] kann dieser Gleitanteil bestimmt und die Scherrate dementsprechend korrigiert werden. Der Gesamtvolumenstrom  $\dot{V}_{\text{ges}}$  setzt sich aus einem Gleit-Volumenstrom  $\dot{V}_G$  und dem wirklich gescherten Volumenstrom  $\dot{V}_M$  zusammen. Dabei ist Gleiten unabhängig vom Kapillardurchmesser (entsprechend dem Abstand bei Platte-Platte-Messungen wie oben beschrieben).

$$\dot{V}_M = \dot{V}_{\text{ges}} - \dot{V}_G \quad (3)$$

Dafür werden drei Düsen mit gleichem  $l/d$ -Verhältnis benötigt. Für jede dieser Düsen muss zuvor eine Bagley-Korrektur durchgeführt werden, weshalb sich eine Matrix von neun benötigten Düsen ergibt. Zur Auswertung muss  $\frac{\dot{V}}{\pi r_D^3}$  bei konstanter Schubspannung über  $\frac{1}{r_D}$  aufgetragen werden. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt das Vierfache der Gleitgeschwindigkeit.

$$\dot{\gamma}_M = \frac{\dot{V}_M}{\pi r_D^3} \quad (4)$$

Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte für die hier untersuchten Fette kein signifikantes Gleiten festgestellt werden, weshalb auf die Mooney-Korrektur verzichtet werden kann.

Da die untersuchten Fluide in der Praxis nicht newtonschen sind und innerhalb der Düse kein perfektes parabolisches Geschwindigkeitsprofil ausbilden, muss auch diese Annahme mit Hilfe der Rabinowitsch-Weissenberg-Korrektur [62] korrigiert werden. Zuvor müssen auch hier die Bagley- und – wenn Gleiten auftritt – Mooney-Korrekturen durchgeführt werden. Da es sich hier um eine rechnerische Korrektur handelt, müssen keine weiteren Versuche durchgeführt werden.

$$\dot{\gamma}_W = \frac{\dot{\gamma}_M}{4} \left[ 3 + \frac{d \ln(\dot{\gamma}_M)}{d \ln(\tau_B)} \right] \quad (5)$$

Aus der Auftragung von  $\ln(\dot{\gamma}_M)$  über  $\ln(\tau_B)$  lässt sich aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der Quotient  $\frac{d \ln(\dot{\gamma}_M)}{d \ln(\tau_B)}$  ablesen. In Abbildung 8 b) ist die Korrektur nach Rabinowitsch-Weissenberg dargestellt. Die Steigung der Kurven ist ungleich eins, weshalb eine Korrektur nach Rabinowitsch-Weissenberg nötig ist.

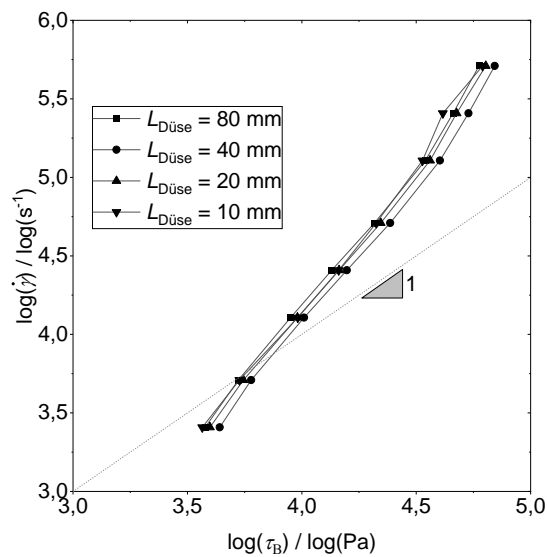


Abbildung 8: Rabinowitsch-Weissenberg-Korrektur am KVM bei 20 °C für das Fett MOE 13 mit der  $d_D = 0,5$  mm.

Nach Anwendung dieser drei Korrekturverfahren können die Daten als „tatsächliche“ oder „wahre“ Größen bezeichnet werden. Diese unterscheiden sich theoretisch von den zuerst gemessenen „scheinbaren“ Größen wie folgt (Abbildung 9): Die Bagley- Korrektur senkt die Kurve, die Mooney-Korrektur verschiebt die Kurve nach links, wohingegen die Rabinowitsch-Weissenberg-Korrektur die Kurve wieder nach rechts korrigiert.

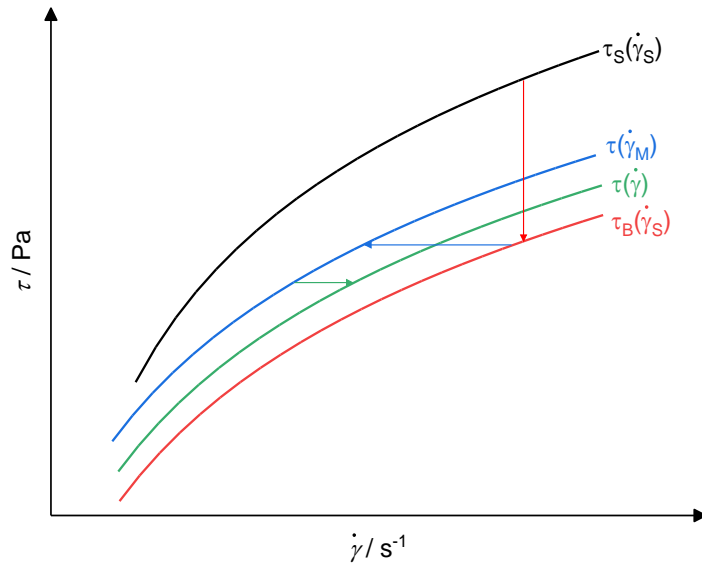


Abbildung 9: Zusammenfassung der Korrekturverfahren bei Messungen an einem Kapillarrheometer.

Für das PAO8 und die zwei damit hergestellten Fette (17,5 und 22 Gew.-% Verdicker) konnte so die wahre Viskositätsfunktion in einem sehr großen Scherratenbereich bei 20 und -20 °C ermittelt werden. In Abbildung 10a sind die Viskositätsfunktionen bei 20 °C dargestellt. Das PAO8 ist im untersuchten Scherratenbereich newtonsch, die zwei Fette scherverdünnend. Im niedrigen Scherratenbereich nimmt die Viskosität mit steigendem Verdickergehalt zu, bei hohen Scherraten nähern sich alle Kurven an und es ergibt sich auch für die Fette in etwa die Grundölviskosität. In Abbildung 10 b sind die gleichen Messungen bei -20 °C dargestellt. Das Öl ist weiterhin newtonsch und die Fette scherverdünnend. Die Viskositäten des Öls und der Fette sind bei -20 °C deutlich höher als bei 20 °C.

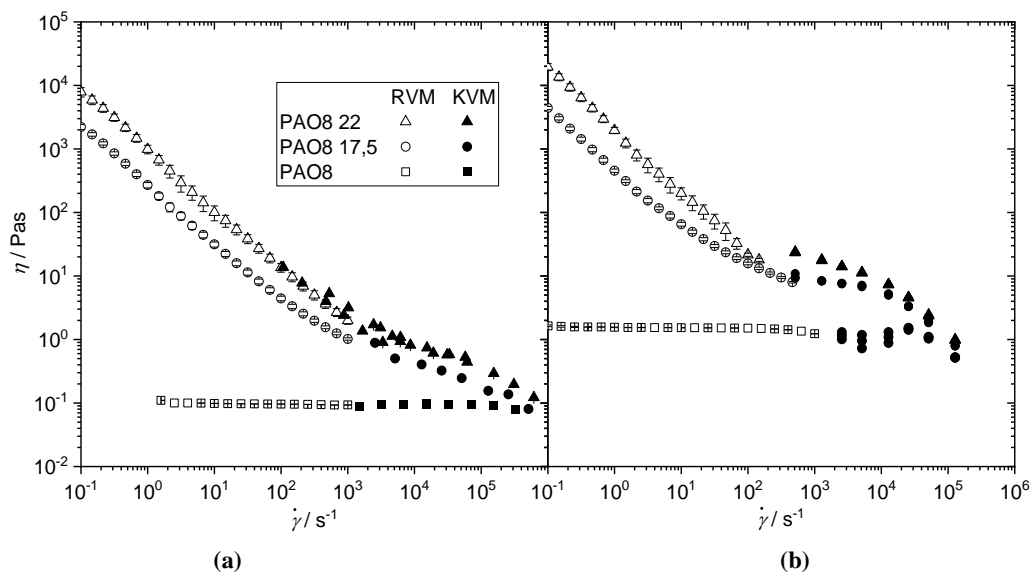


Abbildung 10: Viskosität PAO8 und PAO8-Fette mit 17,5 und 22 Gew.-% Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker bei (a) 20 und (b) -20 °C.

Die Messungen wurden für das MOE und die zwei damit hergestellten Fette (MOE 11 und MOE 13) bei ebenfalls 20 und -20 °C durchgeführt. In Abbildung 11 a sind die Viskositätsfunktionen bei 20 °C dargestellt. Das MOE ist im untersuchten Scherratenbereich newtonsch, die zwei Fette scherverdünnend. Im niedrigen Scherratenbereich nimmt die Viskosität mit steigendem Verdickergehalt zu. Bei hohen Scherraten nähern sich alle Kurven an und es ergibt sich auch für die Fette in etwa die Grundölviskosität. In Abbildung 11 b sind die gleichen Messungen bei -20 °C zu sehen. Hier sind Öl und Fett im untersuchten Scherratenbereich scherverdünnend und die Werte liegen näher beieinander als bei 20 °C.

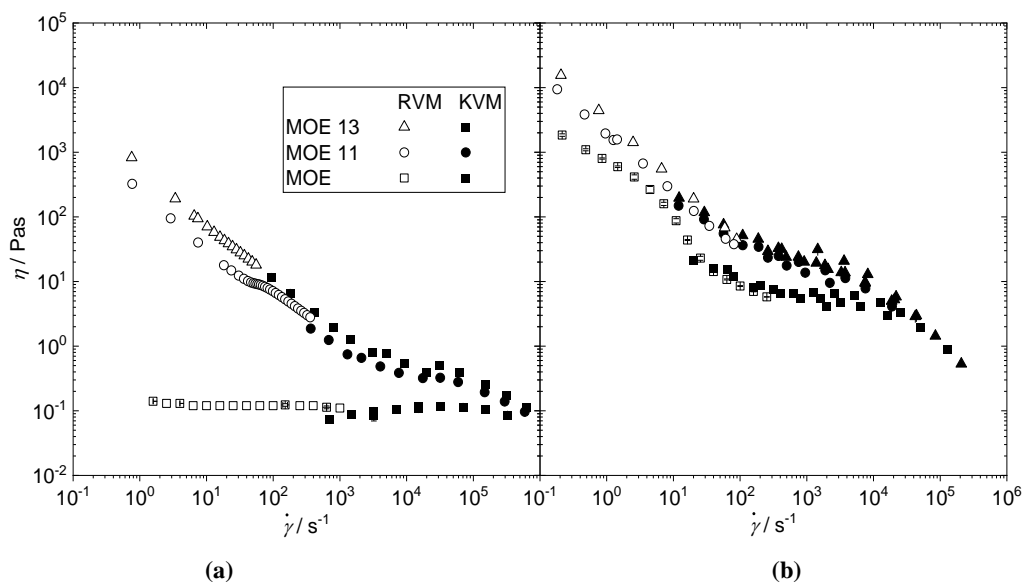


Abbildung 11: Viskosität MOE und MOE-Fette mit 11 und 13 Gew.-% Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker bei (a) 20 und (b) -20 °C

### 3.3 Fließgrenzenmessungen

Für die Bestimmung der Fließgrenzen wurde das Rheometer Physica MCR 301 (Anton Paar) und eine Platte-Platte Geometrie verwendet (Durchmesser  $d = 25$  mm, Spalthöhe  $h = 1$  mm). Die Temperierung erfolgte mittels Peltier-Kühlung in der unteren Platte (P-PTD 200) und in der Haube (H-PTD-200). In Anlehnung an die DIN 51810-2 [11] wurden die Amplitudensweeps im Schubspannungsbereich von  $\tau = 1$  bis  $10^4$  Pa mit einer Frequenz von  $\omega = 10$  rad  $s^{-1}$  bei Temperaturen zwischen -40 und +20 °C durchgeführt. Speichermodul  $G'$  und Verlustmodul  $G''$  wurden über die Schubspannung  $\tau$  doppellogarithmisch aufgetragen und als Fließgrenze  $\tau_{0,AS}$  die Schubspannungsamplitude beim Schnittpunkt von  $G'$  und  $G''$  detektiert (Abbildung 12 a). Dabei wurde kein signifikanter Einfluss der Frequenz beobachtet. Wandgleiten trat bei den Messungen nicht auf, was anhand von Videoaufnahmen des Proben- und Plattenrandes nachgewiesen werden konnte (Kapitel 3.2 Abbildung 6). Alternativ wurde die Fließgrenze mit einem Kriechversuch ( $\tau = 1$  bis  $10^4$  Pa) mit einer Flügelrad-Geometrie bestimmt. Dafür wurde eine Flügelrad-Geometrie ( $d = 10$  mm, Länge  $l = 22$  mm) an dem Rheometer MARS (Thermo Fisher Scientific) verwendet. Zur Auswertung wurde die Deformation  $\gamma$  über der Schubspannung  $\tau$

doppellogarithmisch aufgetragen. Die Fließgrenze  $\tau_{0,FI}$  ist die Schubspannung am Schnittpunkt der angelegten Tangenten [63] (Abbildung 12 b). Die Fließgrenzenmessung mit einem Kriechversuch in einem Platte-Platte-Rheometer war nicht möglich, da hier Wandgleiten auftritt (Kapitel 3.2 Abbildung 5).

In Abbildung 12 c ist der Vergleich der Fließgrenzen-Messungen bei 20 °C dargestellt. Die Fließgrenzen  $\tau_{0,AS}$ , welche in einem Amplitudensweep mit einer Platte-Platte-Geometrie nach DIN 51810-2 [11] bestimmt wurden, sind auf der x-Achse aufgetragen; die Fließgrenzen  $\tau_{0,FI}$ , welche mit einer Flügel-Geometrie bestimmt wurden, sind auf der y-Achse aufgetragen. Die links markierten Fette haben bei der Messung mit einer Platte-Platte-Geometrie nach DIN 51810-2 [11] die selbe Fließgrenze, jedoch unterschiedliche Fließgrenzen bei der Bestimmung mit einer Flügel-Geometrie. Die rechts markierten Fette haben bei der Messung mit einer Flügel-Geometrie die selbe Fließgrenze, jedoch unterschiedliche Fließgrenzen bei Bestimmung mit einer Platte-Platte-Geometrie nach DIN 51810-2 [11]. Somit eignet sich für Fette mit niedrigen Fließgrenzen (< 500 Pa) eine Flügel-Geometrie, für Fette mit hohen Fließgrenzen (> 500 Pa) eine Platte-Platte-Geometrie besser.

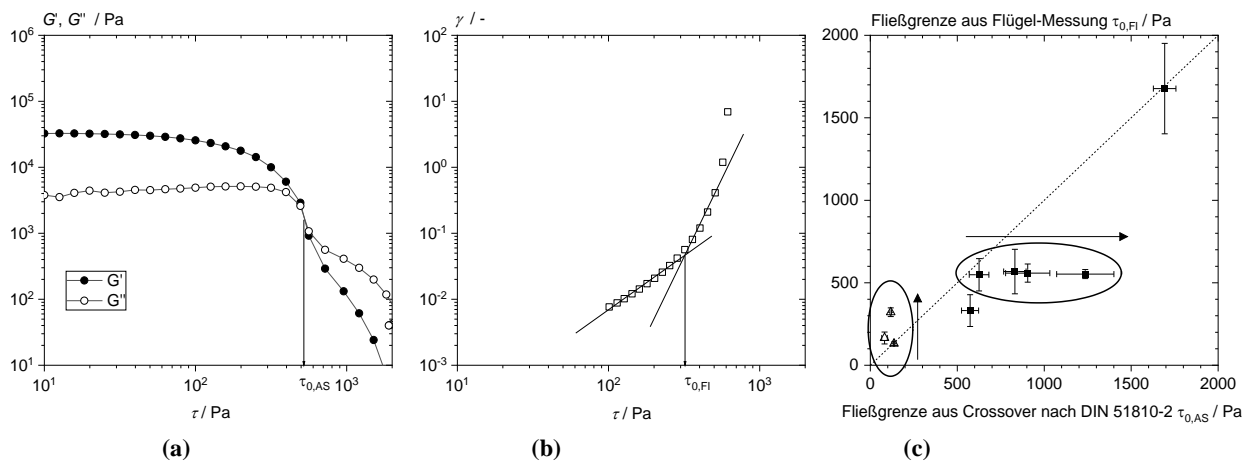


Abbildung 12: a) Speicher- und Verlustmodul aus dem Amplitudensweep nach DIN 51810-2 [11] bei 20 °C für das Fett MOE 13 ( $\tau_{0,20\text{ °C}} = 522 \pm 10$  Pa). b) Deformation über der Schubspannung beim Kriechversuch (Flügel-Geometrie) bei 20 °C für das Fett MOE 11 ( $\tau_{0,20\text{ °C}} = 322 \pm 27$  Pa). c) Vergleich der Fließgrenzen bestimmt aus Amplitudensweeps gemäß DIN 51810-2 mit einer Platte-Platte-Geometrie und aus Kriechversuchen mit einer Flügelgeometrie für alle Modellfette (Tabelle 4). [5]

Die Fließgrenzen aller Fette sind in Tabelle 5 aufgeführt. Die nicht mittels Amplitudensweep nach DIN 51810-2 [11] sondern mit Hilfe der Flügelgeometrie ermittelten Fließgrenzen sind durch \* gekennzeichnet.

Tabelle 5: Fließgrenzen der Schmierfette nach DIN 51810-2 [11] bzw. mittels Flügel-Geometrie bestimmt (durch \* gekennzeichnet). [5]

Bezeichnung	$\tau_{0, 20^\circ\text{C}}$ [Pa]	$\tau_{0, 0^\circ\text{C}}$ [Pa]	$\tau_{0, -20^\circ\text{C}}$ [Pa]	$\tau_{0, -40^\circ\text{C}}$ [Pa]
TMSE 12	$566 \pm 7$	$697 \pm 6$	-	-
TMSE 11	$131 \pm 10^*$	$221 \pm 2$	-	-
PAG 15	$2017 \pm 20$	$2735 \pm 47$	$4240 \pm 367$	$6975 \pm 386$
PAG 11	$165 \pm 36^*$	$533 \pm 75$	$1060 \pm 72$	$1953 \pm 116$
MOE 13	$522 \pm 11$	$692 \pm 22$	-	-
MOE 11	$322 \pm 27^*$	$312 \pm 3$	-	-
PAO8 22	$516 \pm 32$	$675 \pm 35$	$1068 \pm 51$	$1506 \pm 9$
KR008 11	$1073 \pm 14$	$1326 \pm 17$	$1995 \pm 57$	$2783 \pm 31$
KR008 10	$636 \pm 2$	$773 \pm 37$	$1114 \pm 46$	$1717 \pm 107$

Die Fließgrenzen aller Fette steigen mit abnehmender Temperatur. Die Fließgrenzen der Fette mit Trimellitsäureester bzw. Mineralöl als Grundöl (TMSE 11 und TMSE 12 bzw. MOE 11 und MOE 13) wurden unterhalb  $0^\circ\text{C}$  nicht ermittelt, da unterhalb dieser Temperatur die Konsistenz des Fettes derart ansteigt, dass der Antrieb des Rheometers die Probe nicht mehr deformieren kann. Diesen extremen Anstieg der Fließgrenze bei niedrigen Temperaturen wurde von Cyriac et al. [64] auch für Fette mit Mineralöl als Grundöl beschrieben. Sie führten diesen Anstieg auf die Bildung von Paraffinkristallen bei Temperaturen unterhalb des Pourpoints des Grundöls zurück.

### 3.4 Temperaturabhängigkeit der rheologischen Größen

Die Viskositäten der newtonschen Grundöle wurden an einem Rheometer Physica MCR 301 (Anton Paar) unter Verwendung einer Kegel-Platte-Geometrie (Durchmesser  $d = 50$  mm, Kegel-Winkel  $1^\circ$ ) in stetiger Scherung ( $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ ) im Bereich von  $20$  bis  $-40^\circ\text{C}$ , die Viskositäten der Schmierfette an einem Rheometer Physica MCR 501 (Anton Paar) und einer Platte-Platte-Geometrie ( $d = 25$  mm,  $h = 1$  mm) in oszillatorischer Scherung bei  $\omega = 6,28 \text{ rad s}^{-1}$  im Bereich von  $20$  bis  $-20^\circ\text{C}$  ermittelt. Die Temperierung erfolgt durch eine Peltier-Kühlung in der unteren Platte (P-PTD 200) und in der Haube (H-PTD-200). Die Messung der Fließgrenze erfolgte wie in Kapitel 3.3 beschrieben.

In Abbildung 13 sind die normierten Viskositäten der Grundöle bzw. die normierten Viskositäten und Fließgrenzen der Schmierfette in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur  $T^{-1}$  dargestellt. Normiert wurde auf die Viskosität bzw. Fließgrenze bei  $20^\circ\text{C}$  (Bezugstemperatur  $T_0 = 20^\circ\text{C}$ ).

Die dynamische Viskosität (bestimmt in stetiger Scherung) und die komplexe Viskosität (bestimmt in oszillatorischer Scherung) der Grundöle stimmen überein. Für reine (ungefüllte) Fluide wie Öle gilt die Cox-Merz-Beziehung. Diese besagt, dass die dynamische Viskosität bei einer Scherrate und die komplexe Viskosität bei der entsprechenden Kreisfrequenz gleich sind [65]:

$$(\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega = \dot{\gamma})|) \quad (6)$$

Für Schmierfette gilt die Cox-Merz-Beziehung nicht. Die Abweichung von der Cox-Merz-Beziehung [65] erklären Delgado et al. [48] mit dem scherinduzierten Strukturabbau durch die stetige Scherung wobei die relative Abweichung der Cox-Merz-Regel annähernd unabhängig von der Frequenz oder der Scherrate ist. Ein Vergleich der dynamischen mit der komplexen Viskosität von MOE und MOE13 im Anhang (Abbildung 47) dargestellt.

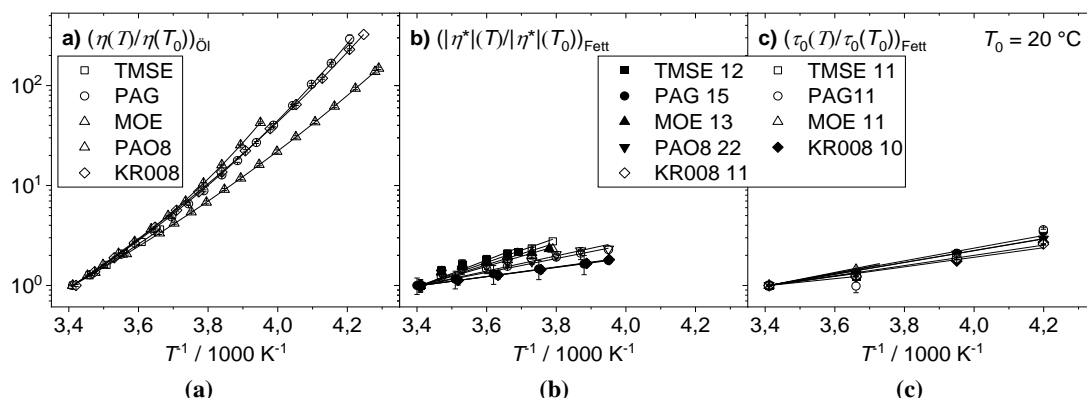


Abbildung 13: a) Normierte Viskositäten der Grundöle als Funktion der reziproken Temperatur. b) Normierte komplexe Viskositäten der Schmierfette über der reziproken Temperatur. c) Normierte Fließgrenzen der Schmierfette über der reziproken Temperatur. [5]

Abbildung 13a zeigt die Abhängigkeit der (normierten) Viskosität der Grundöle von der Temperatur. Die Temperaturabhängigkeit der Grundölviskosität lässt sich mit der Williams-Landel-Ferry-(WLF)-Gleichung [66] beschreiben:

$$\ln(a_{T,\eta,\dot{\gamma}}) = \ln\left(\frac{\eta(T)}{\eta(T_0)}\right) = \frac{-c_1(T - T_0)}{c_2 + T - T_0} \quad (7)$$

Dabei entspricht  $a_{T,\eta,\dot{\gamma}}$  der normierten Viskosität und wird Temperatur-Shift-Faktor genannt. Die Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  aus der WLF-Gleichung sind für die Öle in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 6: Konstanten  $c_1$  und  $c_2$  aus der WLF-Gleichung für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Grundöle. [5]

	TMSE	PAG	MOE	PAO8	KR008
$c_1$	8,0	8,1	6,4	8,8	9,8
$c_2$ [K]	144,5	134,7	108,2	165,3	155,9

Die beiden Grundöle MOE und TMSE kristallisieren unterhalb  $-9$  °C bzw.  $0$  °C und es entsteht ein Zweiphasengemisch. Die Viskositäten der beiden Öle unterhalb dieser Temperaturen zeigen damit eine andere Temperaturabhängigkeit und lassen sich nicht mehr mit den in Tabelle 6



angegebenen Konstanten für die WLF-Gleichung beschreiben. Analog gilt dies für die Viskositäten und die Fließgrenzen der auf diesen Ölen basierenden Fetten. [7]

In Abbildung 13 b sind die normierten Viskositäten der Schmierfette als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit ist deutlich weniger ausgeprägt als die der Öle ( $a_{T,\eta,Fett} \ll a_{T,\eta,\text{Öl}}$ ). Der Temperatur-Shift-Faktor  $a_{T,\eta,Fett}$  lässt sich mit einem Arrhenius-Ansatz beschreiben:

$$\ln a_{T,\eta,Fett} = \ln \left( \frac{|\eta^*(T)|}{|\eta^*(T_0)|} \right) = \frac{E_{a,\eta,Fett}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (8)$$

$R$  ist die universelle Gaskonstante ( $= 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ).

Die normierten Fließgrenzen der Schmierfette sind in Abbildung 13 c in Abhängigkeit der reziproken Temperatur dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Fließgrenzen lässt sich analog zu den Viskositäten durch einen Arrhenius-Ansatz beschreiben:

$$\ln a_{T,\tau_0,Fett} = \ln \left( \frac{\tau_0(T)}{\tau_0(T_0)} \right) = \frac{E_{a,\tau_0,Fett}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (9)$$

Die Aktivierungsenergien  $E_{a,\eta,Fett}$  bzw.  $E_{a,\tau_0,Fett}$ , welche die Temperaturabhängigkeiten der Viskosität bzw. der Fließgrenze nach den Gleichungen (8) und (9) beschreiben, ergeben sich zu:

$$E_{a,\eta,Fett} = R \frac{d \ln (a_{T,\eta,Fett})}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \quad \text{und} \quad E_{a,\tau_0,Fett} = R \frac{d \ln (a_{T,\tau_0,Fett})}{d \left( \frac{1}{T} \right)} \quad (10)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Öl- bzw. Fettviskosität wird durch grundsätzlich verschiedene mathematische Beziehungen beschrieben (vgl. Gleichung (7) und (8)). Betrachtet man darüber hinaus die Variation der Absolutwerte so ergibt sich folgendes: bei einer Temperaturänderung von  $+20 \text{ }^\circ\text{C}$  auf  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  erhöhen sich die Ölviskositäten um bis zu einem Faktor 32, die Fettviskositäten um maximal den Faktor 2,5. Das heißt die Viskosität der Öle zeigt eine deutlich größere Temperaturabhängigkeit als die der Fette.

Die so berechneten Aktivierungsenergien für die Temperaturabhängigkeit der Viskositäten bzw. der Fließgrenzen für alle Fette sind in Tabelle 7 gelistet.

Tabelle 7: Aktivierungsenergien für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität im Temperaturbereich von 20 bis -20 °C und für die Temperaturabhängigkeit der Fließgrenze im Temperaturbereich von 20 bis -40 °C der Fette. [5]

Bezeichnung	$E_{a,\eta,\text{Fett}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$E_{a,\tau_0,\text{Fett}} / \text{kJ mol}^{-1}$
TMSE 12	$18,2 \pm 1,3$	$10,9 \pm 5,6$
TMSE 11	$20,5 \pm 1,4$	$9,1 \pm 0,6$
PAG 15	$10,6 \pm 0,4$	$12,8 \pm 0,4$
PAG 11	$8,3 \pm 0,8$	$12,9 \pm 0,9$
MOE 13	$14,2 \pm 0,3$	$11,4 \pm 2,9$
MOE 11	$16,4 \pm 0,5$	$13,3 \pm 1,7$
PAO8 22	$10,5 \pm 0,5$	$11,2 \pm 0,2$
KR008 11	$8,8 \pm 0,4$	$9,9 \pm 0,2$
KR008 10	$8,8 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$

Mit Ausnahme der Fette mit TMSE als Grundöl zeigt sich bei allen Fetten, dass die beiden Aktivierungsenergien, welche die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bzw. der Fließgrenze beschreiben, ähnlich sind. Das heißt, die Viskosität und die Fließgrenze der jeweiligen Fette hängen in gleicher Weise von der Temperatur ab. Die Ursache, dass dies nicht für Fette mit TMSE als Grundöl zutrifft ist noch unklar.

### 3.5 Korrelation zwischen Fließgrenze und Konus-Penetration; temperaturabhängige Einteilung der Fette in NLGI-Klassen

Die beim Penetrationsversuch durch den Kegel auf die Fette ausgeübte Schubspannung muss größer sein als die Fließgrenze, um ein Eindringen des Kegels in das Fett zu erlauben. Die vom Kegel infolge seines Gewichtes auf das Fett ausgeübte Schubspannung nimmt mit zunehmender Eindringtiefe ab, da die benetzte Kegelfläche mit der Eindringtiefe zunimmt. Erreicht diese Schubspannung die Fließgrenze des Fettes, kommt der Kegel zum Stillstand. Bei Verwendung eines Standardkegels nach DIN ISO 2137 [4] bedeutet dies, dass bei allen Eindringtiefen kleiner 44,05 mm (entspricht einer Penetration von 440) der Kegel nicht vollständig in das Fett eintaucht (benetzt wird). Eine Penetration von 440 bildet die Grenze zur niedrigsten NLGI-Klasse, dem „weichsten“ Fett! Die Eindringtiefe nach 5 s kann darüber hinaus geringfügig von der Viskosität des Fettes abhängen, falls der Kegel zu dieser Zeit nicht bereits zum Stillstand gekommen ist.

Die bei Raumtemperatur gemessene Konus-Penetration  $P_w$  nach DIN 2137 [4] zur Einordnung der Fette in die NLGI-Klassen nach DIN 51818 [3] sind in Tabelle 4 aufgeführt, die Fließgrenzen in Tabelle 5.

Abbildung 14 zeigt die Fließgrenze  $\tau_0$  der Fette bei 25 °C in Abhängigkeit von der Konus-Penetration  $P_w$ . Die gefundene Korrelation (11) ist als gestrichelte Linien eingetragen. Der Vorteil der Korrelation von  $P_w$  mit der Fließgrenze gegenüber der in (1) vorgeschlagen Verknüpfung mit der stationären Scherviskosität von Brunstrum und Sisko [50] besteht darin, dass die Bestimmung der Fließgrenze gemäß DIN 51810-2 [11] weniger fehleranfällig ist (z.B.

durch Wandgeiten oder das Auftreten von Scherbändern) als eine Messung der stationären Scherviskosität. Zudem führt der Bezug auf andere Scherraten zu anderen Korrelationen. Ursache dafür ist das strukturviskose Verhalten der Fette, d.h. die Abhängigkeit der Viskosität eines Fettes von der Scherrate (Kapitel 3.2).

$$\log_{10} \left( \frac{\tau_{0,25^\circ\text{C}}}{\text{Pa}} \right) = 17,5627 - 6,08 \log_{10} \left( \frac{P_{w,25^\circ\text{C}}}{10^{-1} \text{ mm}} \right) \quad (11)$$

Mit dieser Korrelation können die NLGI-Klassen anstatt durch Intervalle für die Werte der Konus-Penetration  $P_w$  durch die Angabe von Wertebereichen für die Fließgrenzen definiert werden. Die den NLGI-Klassen zugeordneten  $P_w$  bzw.  $\tau_0$  Intervalle sind in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Zuordnung der Intervalle für die Konus-Penetrationswerte  $P_w$  zu den NLGI-Klassen gemäß DIN 51818 [3] sowie die entsprechenden, an Hand von Gleichung (11) berechneten Wertebereiche für die Fließgrenze  $\tau_0$ . [5]

NLGI-Klasse	$P_w / 10^{-1} \text{ mm}$	$\tau_0 / \text{Pa}$
0	355 – 385	70 – 114
1	310 – 340	148 – 260
2	265 – 295	352 – 675
3	220 – 250	962 - 2093
4	175 – 205	3215 - 8415

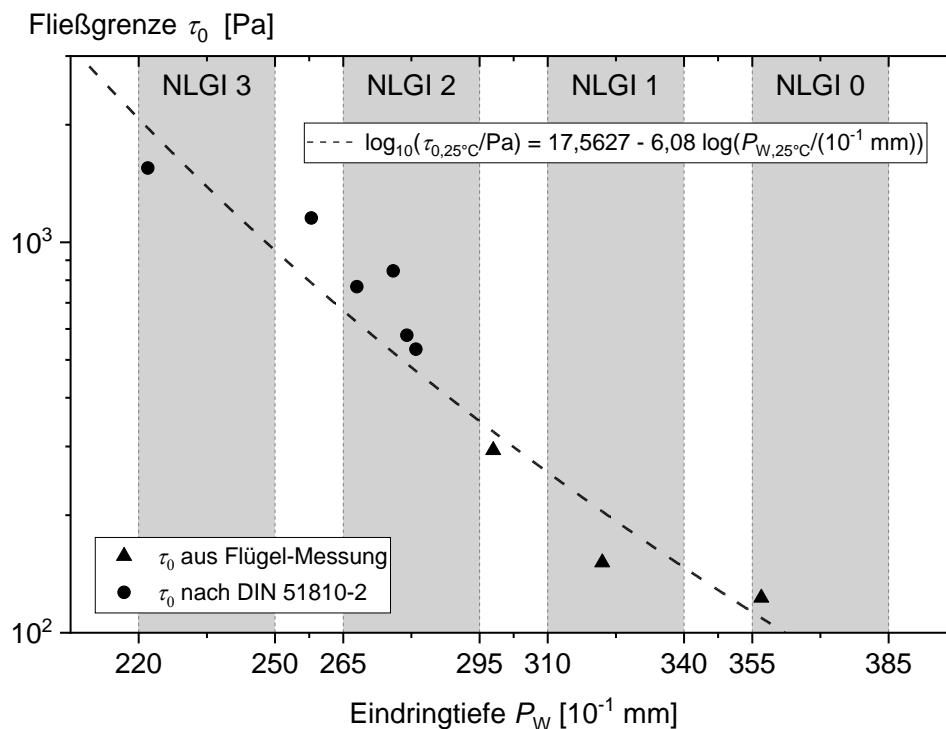


Abbildung 14: Korrelation zwischen Fließgrenze und Konus-Penetration  $P_w$  bei 25 °C für die untersuchten Schmierfette. Die Korrelation (Gleichung (11)) zwischen Fließgrenze und Konus-Penetration ist als gestrichelte Linie dargestellt. [5]

Die Ursache der Konus-Penetration ist die Gewichtskraft, die der Kegel auf das Fett ausübt. Eine Kraft- (Spannungs-) Vorgabe entspricht in der Rheometrie einem sogenannten „Kriechversuch“. Die Fließgrenze eines Stoffes kann nur mit einem Kriechversuch bestimmt werden. Bei einer Viskositätsmessung mit vorgegebener Scherrate (hier  $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ ), einem sogenannten „Spannversuch“, wird die Fettprobe zum Fließen gezwungen. Die Grenzschubspannung, die Fließgrenze, bei der Fließen eintritt, ist damit bereits überschritten. Die Fließgrenze kann daher nicht mit einem Spannversuch bestimmt werden. Eine Korrelation zwischen Fließgrenze und Konus-Penetration ist somit praxisnäher. Zudem ist die Fließgrenze gut reproduzierbar und leicht messbar.

Wird die Fließgrenze eines Fettes bei einer von 25 °C abweichenden Temperatur ermittelt, erlaubt Gleichung (11) die Zuordnung des Schmierfettes zu einer NLGI-Klasse, die der Einsatzfähigkeit des Fettes bei 25 °C entsprechen würde (Tabelle 8). Die temperaturabhängige Verschiebung anhand der Fließgrenze in eine andere (raumtemperaturäquivalente) NLGI Klasse kann als „Temperatur-NLGI-Shift“ verstanden werden. Daher kann die Anwendbarkeit von Fetten bei von Raumtemperatur abweichenden Temperaturen anhand einer Bestimmung der Fließgrenze bei entsprechender Temperatur vorhergesagt werden.

Für die hier untersuchten Fette ist in Tabelle 9 die Zuordnung in NLGI-Klassen bei entsprechend anderen Temperaturen aufgelistet. Nach dem Temperatur-NLGI-Shift zu tieferen Temperaturen fallen alle Fette in eine höhere NLGI-Klasse. Bei -20 °C sind alle Fette in mindestens eine NLGI-Klasse höher als bei 25 °C eingeordnet, was beim Einsatz des Schmierstoffes im Betrieb zu berücksichtigen ist.

Tabelle 9: Temperaturabhängige NLGI-Klassen-Einordnung der untersuchten Schmierfette. [5]

	NLGI-Klasse $T = 25 \text{ °C}$	NLGI-Klasse $T = 0 \text{ °C}$	NLGI-Klasse $T = -20 \text{ °C}$	NLGI-Klasse $T = -40 \text{ °C}$
TMSE 12	2	2,5	-	-
TMSE 11	0	1	-	-
PAG15	3	3,5	4	4
PAG11	2	2	3	3
MOE13	2	2,5	-	-
MOE11	1	1,5	-	-
PAO8 22	2	2,5	3	3
KR008 11	3	3	3	3,5
KR008 10	2	2,5	3	3

### 3.6 Zusammenfassung

Bei rheologischen Messungen von Schmierstoffen an Rotations- und Kapillarrheometern muss Gleiten nicht beachtet werden. Am Rotationsrheometer tritt dies nur unterhalb der Fließgrenze auf, was mit Videoaufnahmen nachgewiesen wurde. Am Kapillarrheometer muss Gleiten ebenso nicht beachtet werden. Hier sind jedoch die Korrekturen nach Bagley und Rabinowitsch-Weißenberg relevant und durchzuführen. Aus den wahren Viskositätsfunktionen der Öle und Fette bei 20 und -20 °C wird deutlich, dass die Viskosität der Schmierfette bei niedrigen

Scherraten hauptsächlich von der Verdickerkonzentration, und bei hohen Scherraten hauptsächlich von der Grundölviskosität abhängt.

Für die Messung der Fließgrenze von Schmierfetten eignet sich für Fette mit einer Fließgrenze unterhalb von 500 Pa ein Kriechversuch mit einer Flügel-Geometrie, wohingegen bei Fetten mit einer Fließgrenze von über 500 Pa sich ein Amplitudensweep nach DIN 51810-2 [11] mit einer Platte-Platte-Geometrie besser eignet. Die Fließgrenzen lassen sich mit dem Fettkennwert der Eindringtiefe bzw. der daraus bestimmten NLGI-Klasse korrelieren. Die gefundene Korrelation kann dann für einen Temperatur-NLGI-Shift genutzt werden, der es möglich macht, die NLGI-Klasse eines Fettes bei einer beliebigen Temperatur zu bestimmen, indem bei dieser Temperatur eine Fließgrenzenmessung durchgeführt wird.

Die Temperaturabhängigkeiten der rheologischen Größen Viskosität und Fließgrenze der Fette folgen einem ähnlichen Arrheniusansatz. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität der verwendeten Grundöle folgt hingegen einer WLF-Gleichung. Die Viskosität der Öle zeigt zudem eine deutlich stärkere Temperaturabhängigkeit als die Viskosität der Fette.



# 4 Tieftemperaturverhalten von Schmierstoffen

Die Kristallisation von Schmierstoffen ist ein Phasenübergang, welcher sich mit verschiedenen Messmethoden detektieren lässt. Wird eine bestimmte Temperatur unterschritten, kristallisiert der Schmierstoff aus. Beim Aufheizen schmilzt - ab einer bestimmten Temperatur - der Schmierstoff wieder. Diese zwei charakteristischen Temperaturen – die Kristallisationstemperatur  $T_K$  und die Schmelztemperatur  $T_S$  werden in den folgenden Kapiteln näher diskutiert.

Für Öle ist der Pourpoint nach DIN- oder ASTM-Norm [6, 12], der bei den Anwendern am meisten verbreitete Kennwert zur Beurteilung der Tieftemperatureignung. Die Pourpoint-Werte der hier untersuchten Öle sind in Tabelle 2 aufgelistet. Der untersuchte Trimellitsäureester TMSE2 hat dieselbe Summenformel wie TMSE, unterscheidet sich jedoch in der Molekülstruktur: TMSE hat lineare C8-C10 Alkylgruppen, TMSE2 verzweigte Seitenketten. Der Pourpoint des TMSE2 liegt bei  $-48\text{ °C}$ .

Das Kristallisationsverhalten von Schmierfetten mit Lithium-12-Hydroxystearat und den oben aufgelisteten Grundölen wurde ebenfalls untersucht. Dabei hatte nicht nur das Kristallisationsverhalten des verwendeten Grundöls, sondern auch die Verdickerkonzentration einen Einfluss.

Das rheologische Verhalten der untersuchten Schmierstoffe bei tiefen Temperaturen lässt sich, je nach verwendetem Grundöl, in drei Gruppen einteilen, welche in den Kapiteln 4.1 bis 4.3 betrachtet werden<sup>1</sup>:

- 1) Schmierstoffe auf Basis von Mineralölen wie das MOE, für welche die Norm ursprünglich erstellt wurde: Kapitel 4.1
- 2) Schmierstoffe auf Basis von synthetischen Ölen wie das KR008, PAG, PAO8 und TMSE2, die im untersuchten Temperaturbereich nicht kristallisieren aber einen Glasübergang aufweisen: Kapitel 4.2
- 3) Schmierstoffe auf Basis von synthetischen Ölen wie das TMSE, die ein komplexes Kristallisationsverhalten zeigen: 4.3

Die Kristallisation und das Schmelzen von Schmierstoffen wurden mit Hilfe von polarisiertem Licht visualisiert (Kapitel 4.4) und mit Ultraschall detektiert (Kapitel 4.5).

Aus allen gewonnenen Erkenntnissen wird in Kapitel 4.6 ein robustes rheologisches Messverfahren zur Vorhersage der Tieftemperatureignung von Schmierstoffen vorgestellt.

---

<sup>1</sup> Dieses Kapitel ist teilweise aus folgenden Publikationen der Autorin übernommen:

A. Conrad, A. Hodapp, B. Hochstein, N. Willenbacher, K.-H. Jacob, *Lubricants* **2021**, 9 (10), 99. [7]

A. Conrad, A. Hodapp, B. Hochstein, N. Willenbacher, K.-H. Jacob, *Lubricants* **2022**. [8].

## 4.1 Fließverhalten von Schmierstoffen auf Basis von Mineralölen (MOE)

Die rheologischen Messungen der Öle wurden mit einer Kegelplatte- (Durchmesser  $d = 50$  mm, Kegel-Winkel  $1^\circ$ ) oder mit einer konzentrischen Zylindergeometrie (Z20DIN: Rotordurchmesser:  $d_{\text{Rotor}} = 20$  mm) an vier verschiedenen Rheometern (MCR 301, 501 und 702 (Anton Paar, Ostfildern-Scharnhausen, Deutschland) und RS 150 (Haake, Karlsruhe, Deutschland)) durchgeführt. Für die Fette wurde eine Platte-Platte-Geometrie (Durchmesser  $d = 25$  mm, Spalthöhe  $h = 1$  mm) an den MCR 301 und 702 verwendet. Oberhalb von  $-40$  °C wurde die Temperaturregelung der MCR-Rheometer über das Peltier-Kühl- und Heizsystem P-PTD 200 und H-PTD-200 realisiert. Unterhalb von  $-40$  °C wurde die Zelle CTD 450 mit einem EVU10-Regler für flüssigen Stickstoff verwendet. Das RS 150 wurde mit einem Konvektionskühlsystem einschließlich eines geeigneten Kryostaten temperiert. Alle Messsysteme wurden mit trockener Luft (Taupunkt:  $-80$  °C) gespült, um Kondensation und Ausfrieren von Feuchtigkeit zu verhindern.

In Abbildung 15 ist die Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität des MOEs dargestellt, welche in oszillatorischer Scherung ( $\omega = 10$  rad  $s^{-1}$  und  $\gamma = 0,05$  %) gemessen wurde. Unterhalb der Kristallisationstemperatur ( $T_K = -12 \pm 0,5$  °C) steigt die Viskosität schlagartig um mehrere Dekaden an. Ab dieser Temperatur ist das Öl nicht mehr newtonsch, sondern scherverdünnend, was auf die Bildung von Paraffinkristallen zurückzuführen ist [28]. Das Öl besitzt dann eine Fließgrenze. Die Schmelztemperatur ist stets größer als die Kristallisationstemperatur ( $T_S = -2,5$  °C).

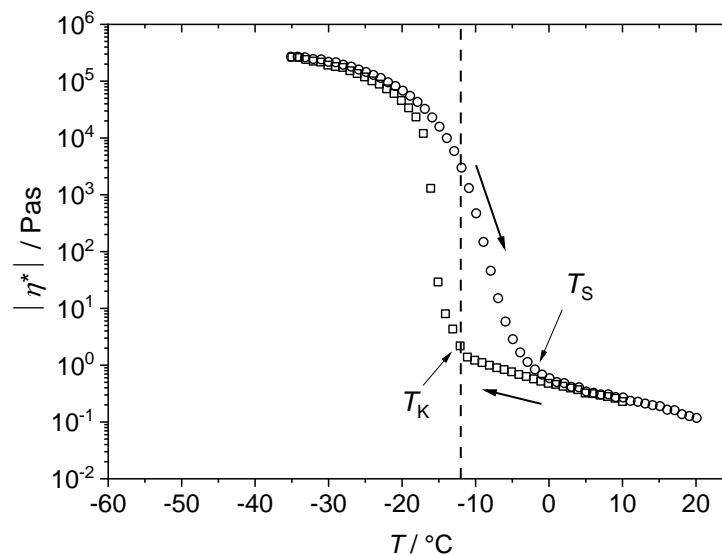


Abbildung 15: Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  aus oszillatorischer Scherung mit kleiner Amplitude ( $\omega = 10$  rad  $s^{-1}$  und  $\gamma = 0,05$  %) während Abkühl- und Aufheizzyklen (durch Pfeile gekennzeichnet) bei  $2$  K  $\text{min}^{-1}$ . Die gestrichelte Linie markiert den Pourpoint des MOEs. [7]



Die Abkühl- und die Scherrate beeinflussen das Kristallisations- und Schmelzverhalten von Schmierstoffen auf Basis von Mineralölen. Unterhalb der Schmelztemperatur liegt eine unterkühlte Flüssigkeit vor, aus der je nach Versuchsbedingungen Paraffinkristalle ausfallen können.

Mit steigender Abkühlrate (Abbildung 16 a) nimmt  $T_K$  ab. In ASTM D97 [12] wird bei der Bestimmung des Pourpoints eine Abkühlrate von  $1,5 \text{ K min}^{-1}$  vorgegeben. Mit einer Abkühlrate von  $1 \text{ K min}^{-1}$  kommt man bei diesem Öl dem Pourpoint jedoch am nächsten.

Die Scherrate (Abbildung 16 b) hat keinen Einfluss auf  $T_K$ , was auch schon Webber et al. [31] herausgefunden hat. Jedoch hat die Scherrate einen Einfluss auf die Steigung der Funktion  $\eta(T)$  unterhalb von  $T_K$ . Je größer die Scherrate ist, umso geringer ist die Steigung. Die gebildeten Kristalle werden durch die Scherung direkt wieder zerstört.

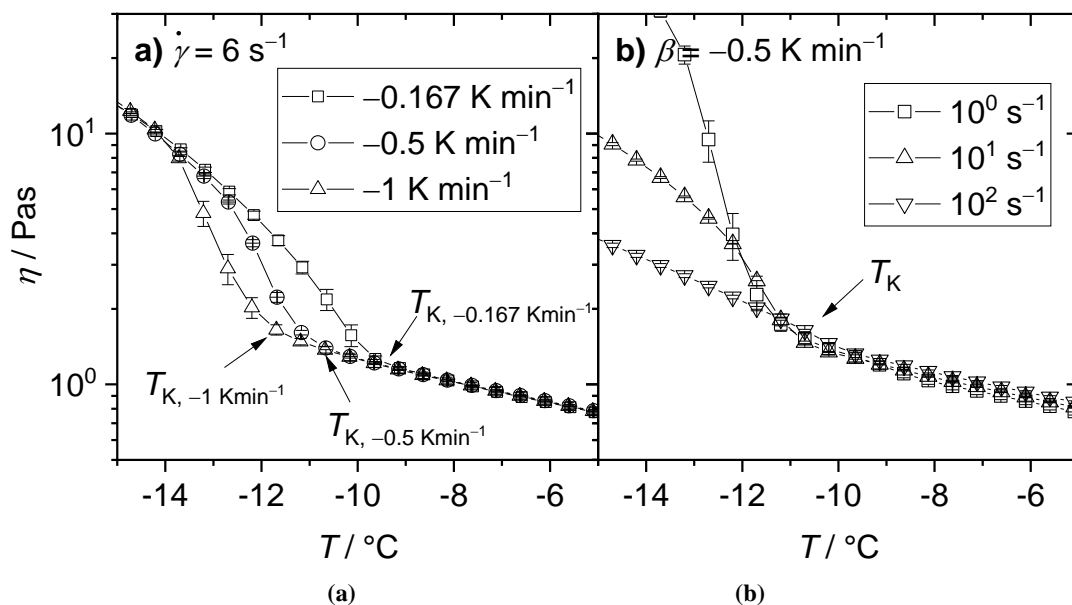


Abbildung 16: Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur von MOE (a) bei konstanter Scherrate ( $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ ) und verschiedenen Abkühlraten zwischen  $\beta = -0,167$  und  $-1 \text{ K min}^{-1}$ , und (b) konstanter Abkühlrate ( $\beta = -0,5 \text{ K min}^{-1}$ ) und verschiedenen Scherraten zwischen  $\dot{\gamma} = 1$  und  $100 \text{ s}^{-1}$ . [7]

In Abbildung 17 a ist die Abhängigkeit der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  von der Temperatur für MOE und Fette mit MOE als Grundöl und verschiedenen Konzentrationen an Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker dargestellt. Beim Abkühlen (offene Symbole) wird der Knick in der Viskositätsfunktion als Kristallisationstemperatur  $T_K$  interpretiert. Beim reinen MOE liegt dieser bei  $-12 \text{ °C}$ , was auch dem Pourpoint entspricht. Wird mit diesem Öl und dem Verdicker Lithium-12-Hydroxystearat ein Fett hergestellt, verschiebt sich die Kristallisationstemperatur zu höheren Temperaturen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Verdickerteilchen als Kristallisationskeime dienen. Beim Aufheizen (gefüllte Symbole) wird der Knick, ab welchem die Abkühlkurve wieder erreicht wird, als Schmelztemperatur  $T_S$  interpretiert. Beim reinen MOE liegt diese bei  $0 \text{ °C}$ . Wird mit diesem Öl und dem Verdicker Lithium-12-Hydroxystearat ein Fett

hergestellt, verschiebt sich die Schmelztemperatur zu niedrigeren Temperaturen. Die Schmelztemperatur ist immer größer als die Kristallisationstemperatur. Ab  $-20\text{ °C}$  ist die Viskosität vom MOE und den Fetten gleich, weil diese von den gebildeten Paraffinkristallen dominiert wird.

In Abbildung 17 b sind  $T_K$  (Quadrate) und  $T_S$  (Kreise) für das MOE und für damit hergestellte Fette mit Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker dargestellt. Beim reinen MOE ergibt sich eine Unterkühlung von  $\Delta T = T_S - T_K = 11\text{ K}$ . Bei Fetten mit mehr als 4 % Verdicker ergibt sich eine Unterkühlung von  $\Delta T = 3\text{ K}$ .

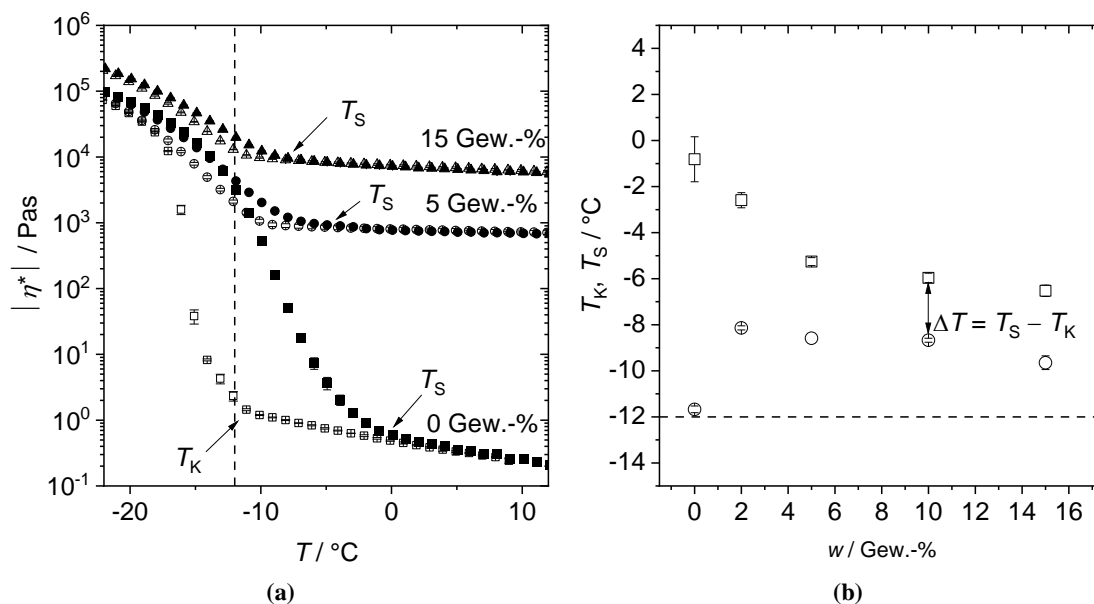


Abbildung 17: a) Abhängigkeit der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  von der Temperatur beim Abkühlen (offene Symbole) und beim wieder Aufheizen (gefüllte Symbole) bei oszillatorischer Scherung ( $\omega = 10\text{ rad s}^{-1}$  und  $\gamma = 0,05\%$ ) für Fette mit MOE als Grundöl und Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker. b) Abhängigkeit von  $T_K$  (Quadrate) und  $T_S$  (Kreise) von der Verdickerkonzentration. Als gestrichelte Linie ist in a und b der Pourpoint ( $-12\text{ °C}$ ) eingezeichnet. [8]

## 4.2 Fließverhalten von Schmierstoffen auf Basis nicht-kristallisierender synthetischer Öle

Die Öle KR008, PAG, PAO8 und TMSE2 kristallisieren im untersuchten Temperaturbereich nicht. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität dieser Öle folgt einer WLF-Gleichung [66]. Das wurde bereits in Kapitel 3.4 diskutiert (Abbildung 13). Die Erweiterung des Temperaturbereichs bis  $-70\text{ °C}$  zeigt, dass der Pourpoint der nicht kristallisierenden Öle der Temperatur entspricht, bei welcher die Öle eine Viskosität von  $10^3\text{ Pa s}$  erreichen (Abbildung 18a). Der Pourpoint ist durch einen Stern dargestellt und hat einen Fehlerbalken, da der Pourpoint mit  $\pm 3\text{ K}$  angegeben wird [67].

In Abbildung 18 b ist die Abhängigkeit der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  von der Temperatur für das PAO8-22 Fett bis  $-93\text{ °C}$  dargestellt. Oberhalb des Pourpoints des Grundöls ( $-66\text{ °C}$ , gestrichelte Linie) steigt  $|\eta^*|$  in der halblogarithmischen Darstellung annähernd linear an. Unterhalb des Pourpoints steigt  $|\eta^*|$  stärker an, bis zur Glasübergangstemperatur  $T_g$  ( $-83\text{ °C}$ ). Die Glasübergangstemperatur wurde von Conrad [68] aus DSC-Messungen bestimmt. Unterhalb von  $T_g$  ist die scheinbare komplexe Viskosität konstant ( $|\eta^*| = 10^7\text{ Pas}$ ).

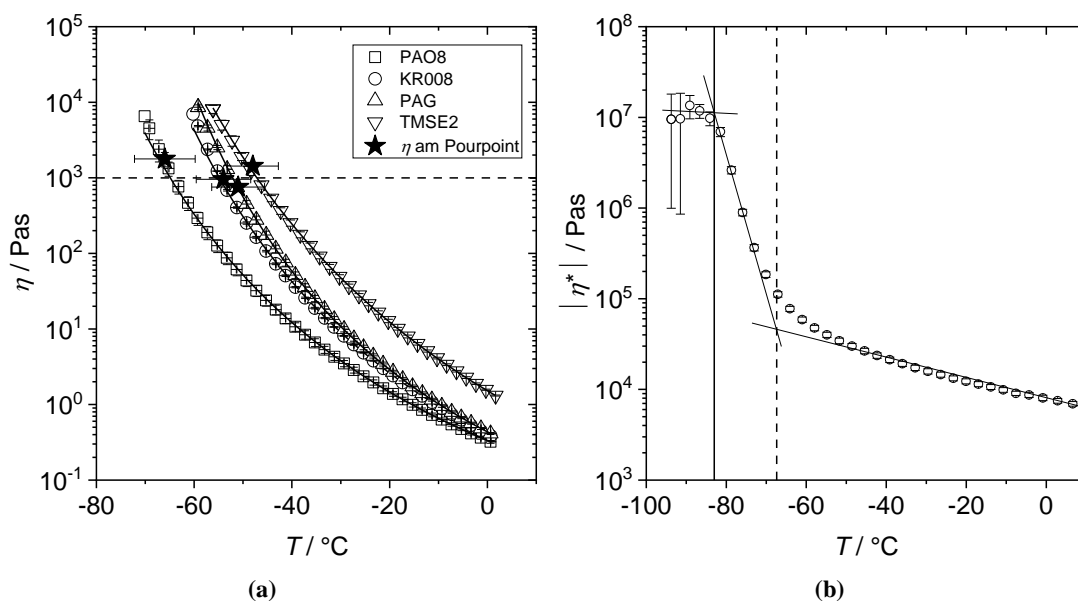


Abbildung 18: a) Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur von PAO8, KR-008, PAG und TMSE2 ( $\dot{\gamma} = 6\text{ s}^{-1}$ ,  $\beta = -1\text{ K min}^{-1}$ ). Die Daten folgen einer WLF-Gleichung. Die gestrichelte Linie entspricht der Viskosität von  $\eta = 10^3\text{ Pa s}$ . Die Sterne entsprechen dem Pourpoint des jeweiligen Öls. [7] b) Abhängigkeit der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  des PAO8-22 von der Temperatur beim Abkühlen ( $\beta = 10\text{ K min}^{-1}$ ) in oszillatorischer Scherung ( $\omega = 10\text{ rad s}^{-1}$  und  $\gamma = 0,05\%$ ). Die gestrichelte Linie ist der Pourpoint des Grundöls PAO8 ( $-66\text{ °C}$ ) und die durchgezogene Linie die Glasübergangstemperatur ( $T_g = -83\text{ °C}$ ). [8]

### 4.3 Fließverhalten von Schmierstoffen auf Basis von kristallisierenden synthetischen Ölen (TMSE)

Das TMSE zeigt ein komplexes Kristallisationsverhalten, welches sowohl von der Abkühl- als auch von der Scherrate abhängt. In Abbildung 19 a ist zu sehen, dass oberhalb der Kristallisationstemperatur die Viskosität unabhängig von der Abkühlrate ist, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität folgt einer WLF-Gleichung (siehe Kapitel 3.4). Unterhalb der Kristallisationstemperatur steigt die Viskosität sprunghaft an und wird so hoch, dass die Messung wegen Überschreitung des maximalen Drehmoments des Rheometers abbricht. Aus diesem Grund ist die Messung der Schmelztemperatur nicht möglich. Mit steigender Abkühlrate nimmt die Kristallisationstemperatur ab. Die Kristallisation ist kinetisch gesteuert, sodass eine höhere Abkühlrate eine stärkere Unterkühlung bedeutet.

Die Abhängigkeit der Kristallisationstemperaturen des TMSE von der Scherrate ist in Abbildung 19 b dargestellt. Diese wurden mit einer konstanter Abkühlrate von  $-0,5 \text{ K min}^{-1}$  gemessen. Mit steigender Scherrate nimmt die Kristallisationstemperatur zu. Es handelt sich um scherinduzierte Kristallisation [69]. Je geringer die Scherrate ist, umso näher kommt die Kristallisationstemperatur dem Pourpoint (gestrichelt in Abbildung 19 b eingezeichnet). Die Pourpoint-Bestimmung fand nach Norm ebenfalls in Ruhe statt. Bei hohen Scherraten bleibt die Kristallisationstemperatur bei ca.  $T_K = -15 \text{ °C}$ , da sich hier die scherinduzierte Kristallisation und die Zerstörung der gebildeten Kristalle auszugleichen scheinen.

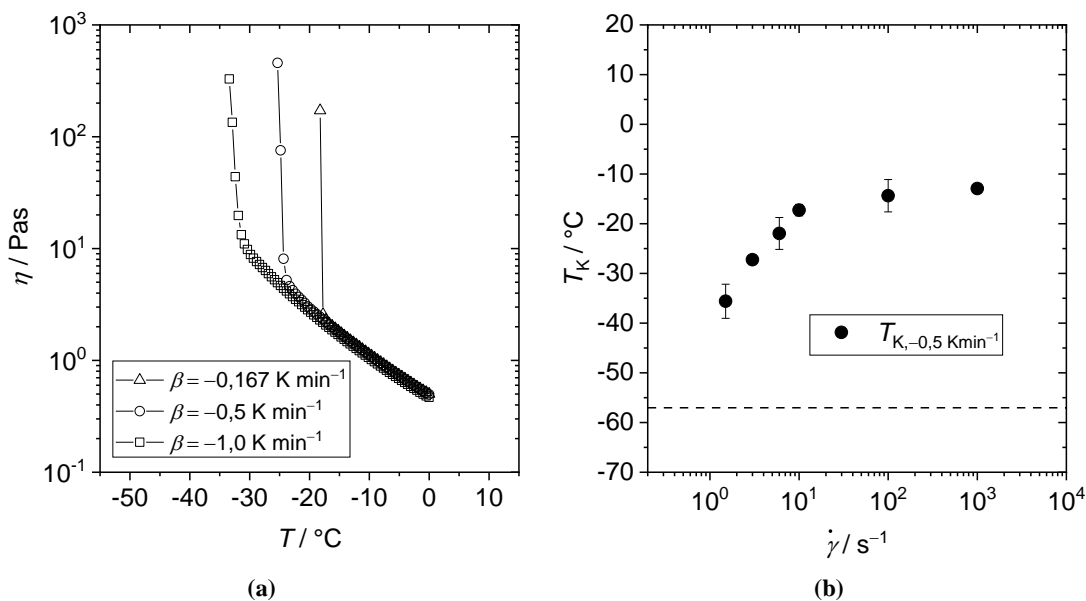


Abbildung 19: TMSE: a) Viskosität  $\eta$  (bei  $\dot{\gamma} = 6 \text{ s}^{-1}$ ) in Abhängigkeit von der Temperatur bei Abkühlraten zwischen  $-0,167$  und  $-1 \text{ K min}^{-1}$ . Aufheizkurven konnten nicht aufgenommen werden. b) Abhängigkeit der Kristallisationstemperatur von der Scherrate bei einer Abkühlrate von  $-0,5 \text{ K min}^{-1}$ . Der Pourpoint ist gestrichelt eingezeichnet. [7]

Das komplexe Kristallisationsverhalten des TMSE und der damit hergestellten Fetten wurde von Conrad et al. [8] mit Hilfe von DSC-Messungen untersucht. Da diese Untersuchungen in Ruhe und nicht unter Scherung durchgeführt werden, trat hier kein kristallisationsbedingter Messabbruch wie in den Rheometermessungen auf. Beim Abkühlen und wieder Aufheizen mit konstanter Abkühl- bzw. Aufheizrate wurden sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen exotherme Wärmeströme detektiert. Der Startpunkt des exothermen Signals beim Abkühlen ist gleichzusetzen mit der Kristallisationstemperatur  $T_K$ . Je mehr Verdicker enthalten ist, umso früher kristallisiert das Fett. Der Verdicker dient also als Kristallisationskeim. Der Endpunkt des endothermen Signals beim Aufheizen ist gleichzusetzen mit der Schmelztemperatur  $T_S$ . Diese erwies sich als unabhängig von der Verdickerkonzentration.

Weitere Untersuchungen bzgl. der Kristallisation, des Schmelzens, der Enthalpien und Prozentsatz der Kristallisation beim Abkühlen wurden von Conrad [7, 8, 68] durchgeführt.

## 4.4 Detektion der Kristallisation mittels polarisierten Lichts

In einem Polarisationsmikroskop wird polarisiertes Licht durch die Probe gesandt. Das wieder austretende Licht wird in einem Analysator aufgenommen. Polarisatorebene und Analyseebene sind gegeneinander verdreht, sodass nur Licht durchtritt, wenn sich eine optisch aktive Probe dazwischen befindet, welche die Polarisationssebene des Lichts dreht. Die Messungen wurden an einem Polarisationsmikroskop (Eclipse LV100ND) mit eingebautem Kühltisch (Linkam LTS240) durchgeführt. Für Versuche unter oszillatorischer Scherung wurde anstatt des Kühltisches eine Scherzelle (Linkam CSS-450) verwendet.

Am Kühltisch wurde die Probe auf einen Objektträger aufgebracht und mit einem Deckglas abgedeckt. Bei Verwendung der Scherzelle wurde die Spalthöhe auf 0,5 mm für Schmierfette und auf 0,1 mm für Grundöle eingestellt. Während des Abkühlvorgangs wurden die Proben mit einer Frequenz von  $f = 1$  Hz und einer Deformation von  $\gamma = 40$  % oszillatorisch beansprucht. Zur Aufnahme der Bilder wurde die Oszillation für 3 s unterbrochen, um Bewegungsunschärfe zu vermeiden. Die Versuche wurden bei verschiedenen Abkühlraten mit und ohne oszillatorischer Scherung untersucht und mit den Kristallisations- und Schmelztemperaturen, welche mit dem Rotationsrheometer bestimmt wurden, verglichen. Die Kristallisationstemperatur  $T_K$  wurde der Temperatur gleichgesetzt, bei welcher das erste Mal ein Kristall (Öle) bzw. ein Farbumschlag (Fette) zu erkennen war. Beim Aufheizen wurde die Temperatur als Schmelztemperatur  $T_S$  gewählt, bei der eine Unterscheidbarkeit einzelner Kristalle und/oder ein Farbumschlag auftrat.

Öle sind im flüssigen Zustand nicht optisch aktiv. Erst wenn diese unter die Kristallisationstemperatur abgekühlt werden, bilden sich optisch aktive Kristalle aus. Die Bilder der Öle bei Raumtemperatur sind deshalb einheitlich grau (Abbildung 20 a). Die Messungen der MOE, TMSE, KR-008, PAO8 und PAG in Ruhe wurden bei einer Abkühlrate von  $\beta = 1$  K  $\text{min}^{-1}$  zwischen 0 und  $-50$  °C durchgeführt. Das MOE, das KR-008, das TMSE und das PAO8 kristallisieren im untersuchten Temperaturbereich. Das Polyethylenglycol (PAG) zeigte keine Kristallisation.

Die Kristallisation des MOEs ist in Abbildung 20 dargestellt. Es bildeten sich keine abgegrenzten einzelne Kristalle, sondern ein Netzwerk. Unterhalb einer Temperatur von  $T_K = -20$  °C war dies sichtbar Abbildung 20 a.

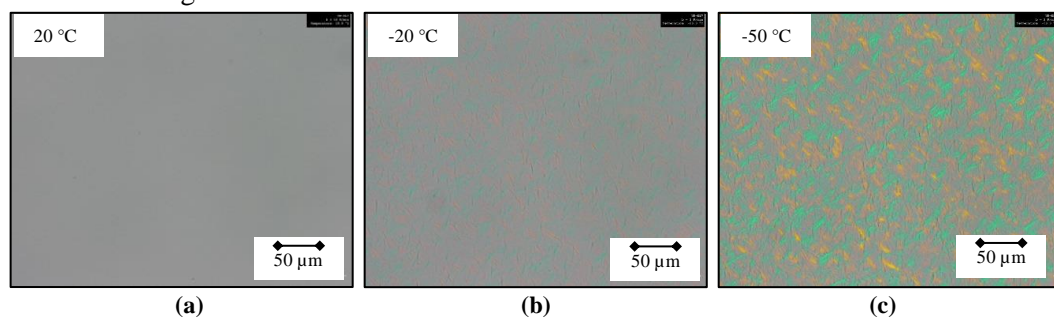


Abbildung 20: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des MOEs aus Bildern am Polarisationsmikroskop  
 a) einheitlich graues Bild bei  $T = 20$  °C, da noch keine Kristalle vorhanden sind, b) erste sichtbare Veränderung bei  $T_K = -20$  °C b) deutlich sichtbare Kristalle bei  $T = -50$  °C (tiefste mögliche Temperatur)

Die Kristallisation des TMSE ist in Abbildung 21 dargestellt. Bei der Kristallisationstemperatur von  $T_K = -40\text{ °C}$  bildeten sich Kristalle, welche bei weiterem Abkühlen wuchsen (Abbildung 21 b). Beim KR-008 und beim PAO8 bildeten sich ebenfalls einzelne Kristalle, welche bei weiterem Abkühlen anwuchsen. Die Bilder der Kristallisation von KR-008 und PAO8 befinden sich im Anhang.

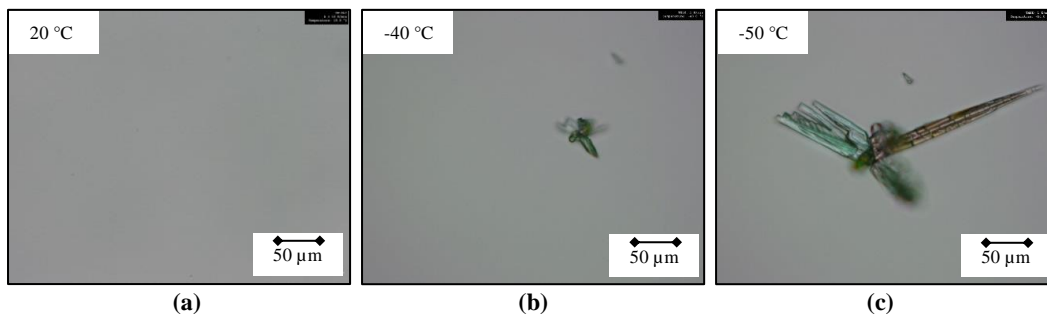


Abbildung 21: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des TMSEs aus Bildern am Polarisationsmikroskop  
 a) einheitlich graues Bild bei  $T = 20\text{ °C}$ , da noch keine Kristalle vorhanden sind, b) erste sichtbare Veränderung bei  $T_K = -40\text{ °C}$  c) deutlich gewachsene Kristalle bei  $T = -50\text{ °C}$  (tiefste mögliche Temperatur)

Für das MOE ist aus Abbildung 22 a ersichtlich, dass auch im Polarisationsmikroskop die Schmelztemperaturen stets deutlich über den Kristallisationstemperaturen lagen. Jedoch waren die Kristallisations- und Schmelztemperaturen deutlich niedriger als bei den Rotationsrheometer-Versuchen ( $f = 1\text{ Hz}$ ,  $\tau$  im LVE-Bereich). Ein empfindliches Rheometer detektiert hier deutlich früher kleinste Veränderungen. Die DSC-Messungen stimmten mit den Messungen am Rheometer und im Polarisationsmikroskop überein. Kristallisations- und Schmelztemperatur waren gleich groß und liegen im Bereich des Pourpoints. Dies stimmt mit Ergebnissen von Jacob und Eck [70] überein.

Aus Abbildung 22 b ist für das TMSE ersichtlich, dass die Werte für die Kristallisations- und Schmelztemperaturen aus dem Polarisationsmikroskop und den Rheometerversuchen gut übereinstimmen. Der Trend, dass mit steigender Abkühlrate die Kristallisationstemperatur sinkt, setzt sich bei höheren Abkühlraten im Polarisationsmikroskop fort. Die Schmelztemperatur ist auch im Polarisationsmikroskop nicht von der Abkühlrate abhängig.

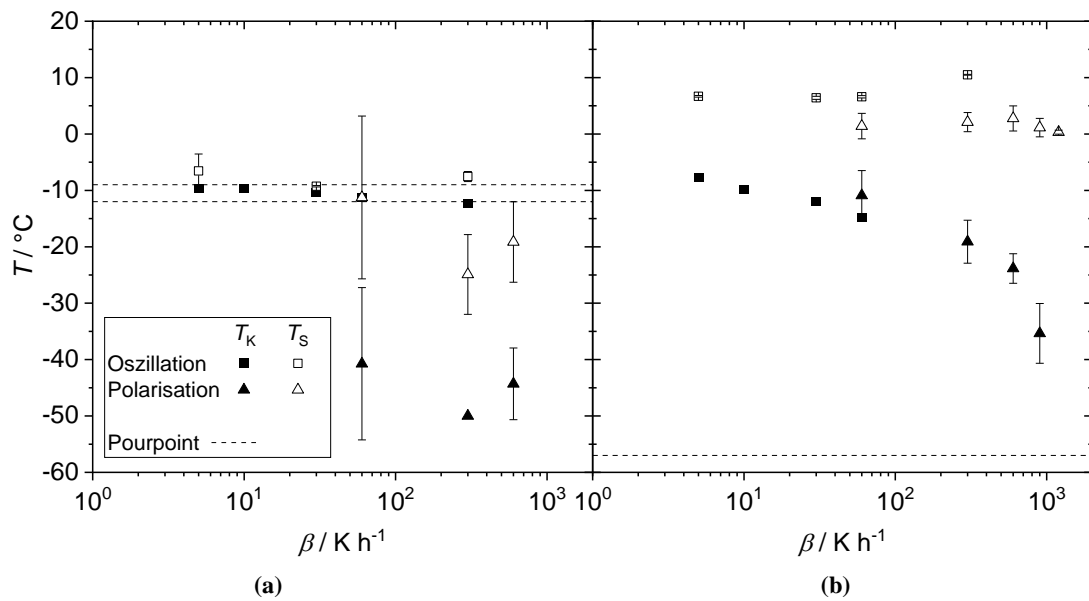


Abbildung 22:  $T_K$  und  $T_S$ : Vergleich der Ergebnisse aus Oszillationsversuchen ( $f = 1$  Hz) (Rechtecke) und aus Polarisationsmikroskopie (Dreiecke) a) MOE (Pourpoint = -9 bis -12 °C), b) TMSE (Pourpoint = -57 °C)

Bei den Fetten ist festzustellen, dass sich bereits bei Raumtemperatur eine Struktur ausbildet (Beispiel TMSE 12 bei 20 °C in Abbildung 23 a. Zur Analyse des Verdickernetzwerks in Schmierfetten konnte diese Messmethode wegen der zu geringen Bildauflösung nicht genutzt werden, jedoch zur Bestimmung der Schmelz- und Kristallisationstemperaturen. Nur die Fette mit MOE und TMSE als Grundöle kristallisierten im Polarisationsmikroskop aus.

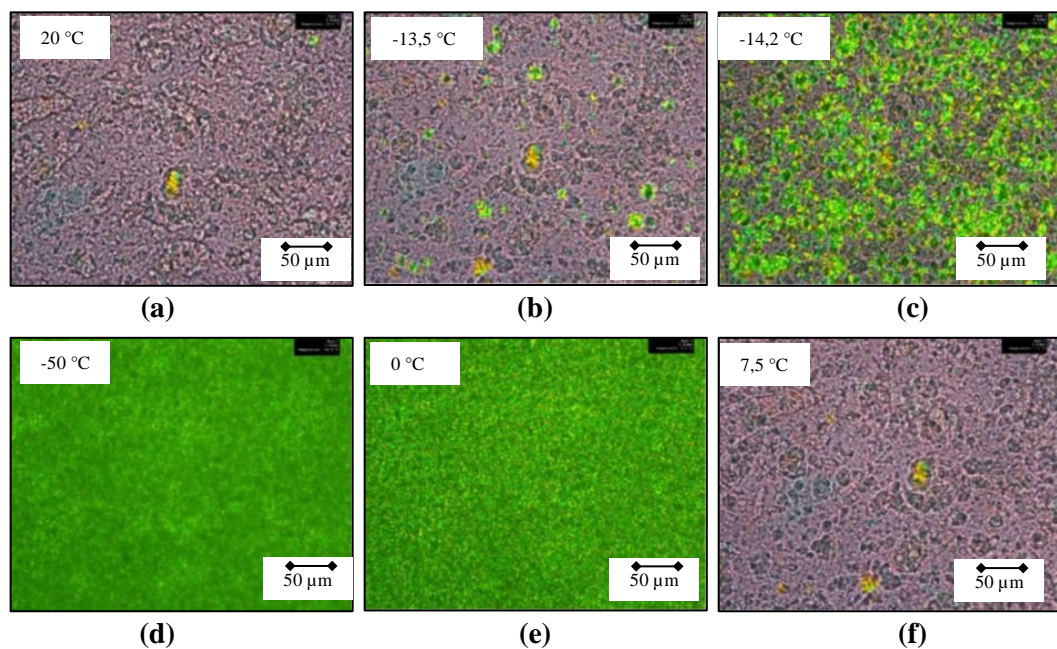


Abbildung 23: TMSE-12, Abkühlrate  $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$  a) 20 °C b) -13,5 °C (=  $T_K$ ) c) -14,2 °C d) -50 °C e) 0 °C (=  $T_S$ ) f) 7,5 °C

In Abbildung 24 a ist die Abhängigkeit der Kristallisations- und Schmelztemperaturen für die Modellfette mit TMSE als Grundöl (12 bzw. 11 Gew.-% Verdicker) sowie des Grundöls TMSE von der Abkühlrate  $\beta$  dargestellt. Mit niedrigerer Verdickerkonzentration, sowie bei höherer Abkühlrate wurden niedrigere Kristallisationstemperaturen erreicht.

Das reine Grundöl TMSE zeigte bei einer Abkühlrate von  $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$  beim Abkühlen bis  $-50 \text{ °C}$  keine Anzeichen eines Kristallisationsvorgangs. Die wahre Kristallisationstemperatur liegt demnach unterhalb dieser Temperatur. Stellvertretend ist in Abbildung 24 a eine Kristallisationstemperatur  $T_K$  von  $-50 \text{ °C}$  eingezeichnet, welche jedoch mit einem Pfeil nach unten ergänzt wurde. Bei der Abkühlrate von  $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$  hat das Grundöl erst beim Wiederaufheizen auf eine Temperatur von  $T = -36,6 \text{ °C}$  Anzeichen eines Kristallisationsvorgangs gezeigt.

Die Tendenzen aus den Messungen im Rotationsrheometer und am Polarisationsmikroskop mit und ohne Scherzelle stimmen überein (Abbildung 24 b). Bei höheren Abkühlraten werden niedrigere Kristallisationstemperaturen erreicht. Allerdings wurde die Unabhängigkeit der Schmelztemperatur von der Abkühlrate nicht bestätigt, was physikalisch nicht sinnvoll ist. Im Polarisationsmikroskop mit Scherzelle liegen die Kristallisationstemperaturen niedriger als ohne Scherzelle. Scherung verhindert hier die Kristallisation. Im Polarisationsmikroskop mit Scherzelle liegen die Kristallisationstemperaturen niedriger als im Rotationsrheometer mit gleicher Scherbelastung. Das Rheometer detektiert die Kristallisation früher als für das menschliche Auge eine Änderung auf den Polarisationsmikroskop-Bildern zu erkennen ist.

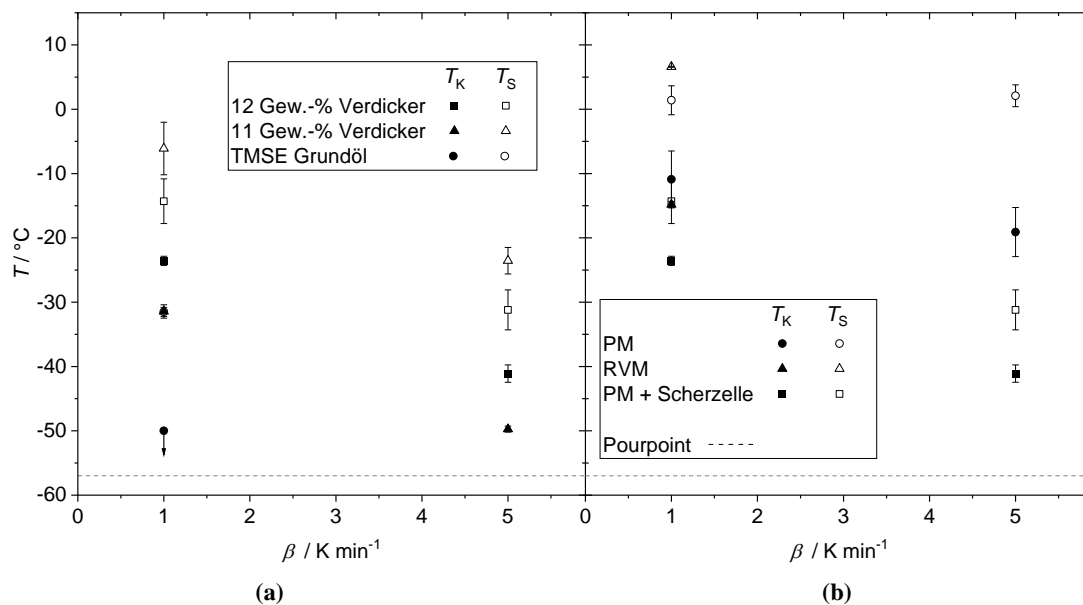


Abbildung 24: a) Kristallisations- und Schmelztemperaturen von TMSE, TMSE-11 und TMSE-12 im Polarisationsmikroskop mit Scherzelle ( $f = 1 \text{ Hz}$ ,  $\gamma = 40 \%$ ), b) TMSE-12: Vergleich der Kristallisations- und Schmelztemperaturen im Rotationsrheometer (RVM), Polarisationsmikroskop ohne Scherzelle (PM) und mit Scherzelle (oszillatorische Scherung,  $f = 1 \text{ Hz}$ ,  $\gamma = 40 \%$ ) (PM + Scherzelle).



## 4.5 Detektion der Kristallisation mittels Ultraschall

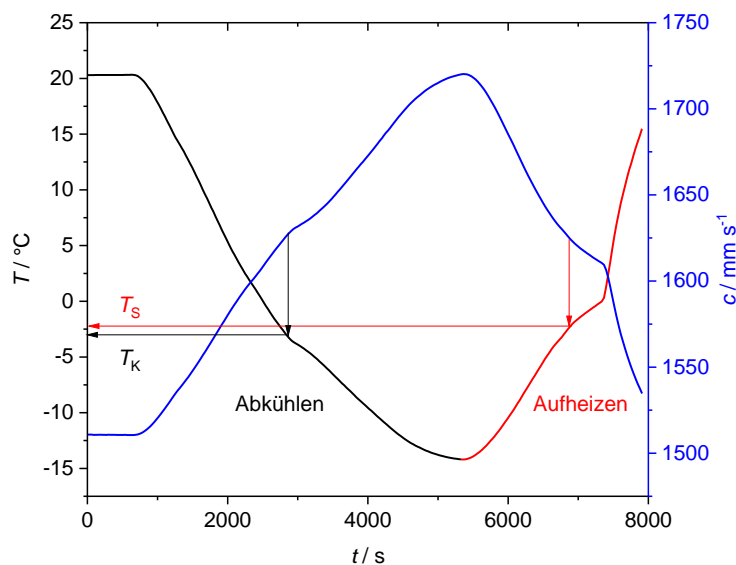
Schallwellen sind mechanische Schwingungen, die sich in Gasen, Flüssigkeiten oder Festkörpern ausbreiten. Ultraschall sind Schallsignale, deren Frequenz mit  $f = 20 \text{ kHz} - 1 \text{ GHz}$  oberhalb des menschlichen Wahrnehmungsvermögens liegen. Die Geschwindigkeit des Schalls nimmt von Gasen ( $330 \text{ m s}^{-1}$  in Luft) zu Flüssigkeiten ( $1500 \text{ m s}^{-1}$  in Wasser) zu Feststoffen ( $> 5000 \text{ m s}^{-1}$ ) zu [71]. Anwendungen für Ultraschall sind vielfältig und reichen von bildgebenden Verfahren über zerstörungsfreie Prüfungen bis hin zu Reinigungs- oder Schweißprozesse. In der Lebensmittelindustrie sind die Analyse von Kristallisationsprozessen und die Bestimmung des Fettgehalts mittels Ultraschallgeschwindigkeitsmessungen gängige Praxis. McClements et al. [42] untersuchten bei der Abkühlung den Übergang von Rohöl zu einem wachsartigen Gel mit Ultraschalltransmissionsmessungen bei 10 MHz. Ab dem Pourpoint bilden sich bei der Abkühlung zunehmend Kristalle und ordnen sich zu Clustern an, was zu einer Erhöhung der Ultraschallgeschwindigkeit führt.

Für die Messungen wurde eine speziell angefertigte, temperierbare Transmissionszelle mit einem Probenvolumen von  $V = 15 \text{ ml}$  verwendet. Piezokristalle dienen als Sender und Empfänger der Ultraschallwellen zur Wandlung von oder in elektrische Signale. Bei der Transmissionsmessung befindet sich die Probe zwischen dem Sender und dem gegenüberliegenden Empfänger (Abstand:  $d = 1 \text{ cm}$ ). Zur Messung der Ultraschallgeschwindigkeit wird neben der Anregungsfrequenz (hier  $f = 3 \text{ MHz}$ ) auch der Abstand aufeinanderfolgender Maxima bzw. Minima herangezogen.

Die Schallgeschwindigkeit  $c$  wird aus der Laufzeit des Schallsignals  $t$  über die Strecke  $s$  und einer Korrekturzeit  $t_{\text{Korr.}}$ , welche sich aus der Kalibrierung des Gerätes mit Wasser ergibt, berechnet. Es sind bei allen Parametern deren Temperaturabhängigkeit zu berücksichtigen:

$$c(T) = \frac{s}{t(T) - t_{\text{Korr.}}(T)} \quad (12)$$

Es wurde von  $20 \text{ °C}$  auf  $-25 \text{ °C}$  und wieder auf  $20 \text{ °C}$  mit einer konstanten Abkühl-/Aufheizrate von  $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$  abgekühlt bzw. aufgeheizt. In der Ultraschallmesszelle kristallisierten ebenfalls nur TMSE, MOE und damit hergestellte Fette. Zwar konnte durch eine nicht optimale Kühlung keine perfekt konstante Abkühlrate realisiert werden, dennoch konnten die Kristallisations- und Schmelztemperaturen wie in Abbildung 25 dargestellt ausgewertet werden. Die Ultraschallgeschwindigkeit zeigt beim Abkühlen und beim Aufheizen Knicke, welche der Kristallisations- bzw. Schmelztemperatur zugeordnet werden.

Abbildung 25:  $T_K$  und  $T_S$  aus Ultraschallmessungen für eine Messung von MOE 13

Beim MOE-11 war beim Abkühlen kein Knick zu erkennen, sodass hier keine Kristallisationstemperatur bestimmt werden konnte. Ansonsten stimmten die Tendenzen und Größenordnungen mit den Messungen am Rotationsrheometer und dem Polarisationsmikroskop überein.

Tabelle 10: Kristallisations- und Schmelztemperaturen aus der Ultraschallmesszelle

	$T_K / ^\circ\text{C}$	$T_S / ^\circ\text{C}$
TMSE-12	$-8,4 \pm 0,4$	$-0,9 \pm 1,3$
TMSE-11	$-9,5 \pm 0,4$	$0,2 \pm 4,4$
MOE-13	$-3,8 \pm 0,3$	$-2,7 \pm 0,7$
MOE-11		$-2,56 \pm 1$

## 4.6 Robustes rheologisches Messverfahren zur Vorhersage der Tieftemperatureignung von Schmierstoffen

Aus den gewonnenen Ergebnissen wurde ein Vorschlag für ein robustes rheologisches Messverfahren zur Vorhersage der Tieftemperatureignung von Schmierfetten erstellt, welches wenig störanfällig, gut reproduzierbar von jedem Anwender an handelsüblichen Rheometern durchgeführt werden kann.

Um eine für alle Schmierstoffe geeignete Geometrie zu nutzen, wird eine Platte-Platte-Geometrie verwendet. Zuerst wird ein Amplitudensweep zur Bestimmung des LVE-Bereichs nach DIN 51810-2 [11] bei 20 und bei  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Danach wird ein Temperatursweep von 20 bis -40 und zurück auf 20 °C durchgeführt. Die Abkühl- bzw. Aufheizrate beträgt dabei  $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$  (Abbildung 26 a). Während des Temperatursweeps wird der Schmierstoff in oszillatorischer Scherung bei konstanter Frequenz von  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$  und einer konstanten Schubspannungsamplitude innerhalb des LVE-Bereichs vermessen. Als Wert für die Schubspannungsamplitude wird, wenn er innerhalb des LVE-Bereiches liegt,  $\tau = 50 \text{ Pa}$  gewählt. Für die allermeisten Schmierstoffe zeigte sich, dass 50 Pa im LVE-Bereich liegt.

Betrachtet wird der Betrag der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$ . Zur Auswertung wird die komplexe Viskosität  $|\eta^*|$  über der Temperatur  $T$  oder der reziproken Temperatur  $T^{-1}$  dargestellt (Abbildung 26 b). Zeigt der Verlauf der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  Knickpunkte werden diese mit der Tangentenmethode ausgewertet. Der (zeitlich) erste Knick (nicht immer beim Abkühlen!) ist die Kristallisationstemperatur  $T_K$  und der (zeitlich) zweite Knick die Schmelztemperatur  $T_S$ . Der Schmierstoff ist dann bis  $T_S$  bedenkenlos einsetzbar.

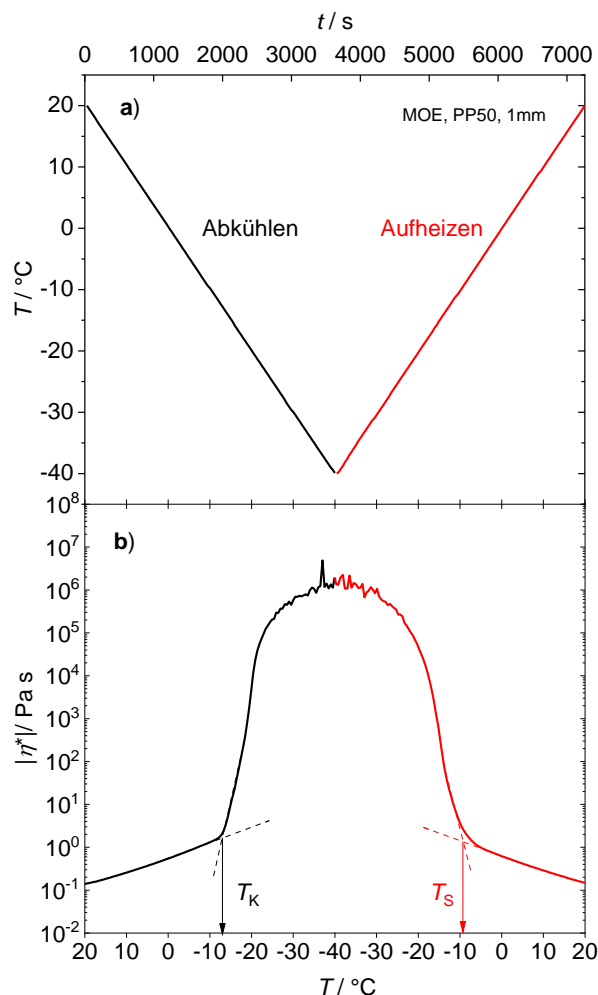


Abbildung 26: Betrachtung des Verlaufes der Komplexen Viskosität zur Vorhersage der Tieftemperatureignung des Schmierstoffes (robustes rheologisches Messverfahren) a) Temperaturvorgabe von 20 bis -40 und wieder bis 20 °C mit  $\beta = 1 \text{ K min}^{-1}$  abkühlen bzw. aufheizen. b) Auftragung der komplexen Viskosität über der reziproken Temperatur und Auswertung der Kristallisationstemperatur  $T_K$  mit der Tangentenmethode. (Schmelztemperatur  $T_S$  entsprechend am zeitlich 2. Knick.)

### Anwendung des „robusten rheologischen Messverfahrens“ auf

#### a) Nichtkristallisierende Öle und Fette mit nicht kristallisierenden Ölen

In Abbildung 27 ist für das KR008 (Abbildung 27 a) und für das damit hergestellte Fett KR008 11 (Abbildung 27 b) kein Knick im Viskositätsverlauf zu sehen. Die Kurvenverläufe beim Abkühlen bzw. Aufheizen liegen aufeinander. Für die Öle PAO8 und PAG, sowie die damit hergestellten Modelfette zeigen dasselbe Verhalten. Bis  $-40\text{ °C}$  können sowohl die Öle als auch die Fette damit bedenkenlos eingesetzt werden.

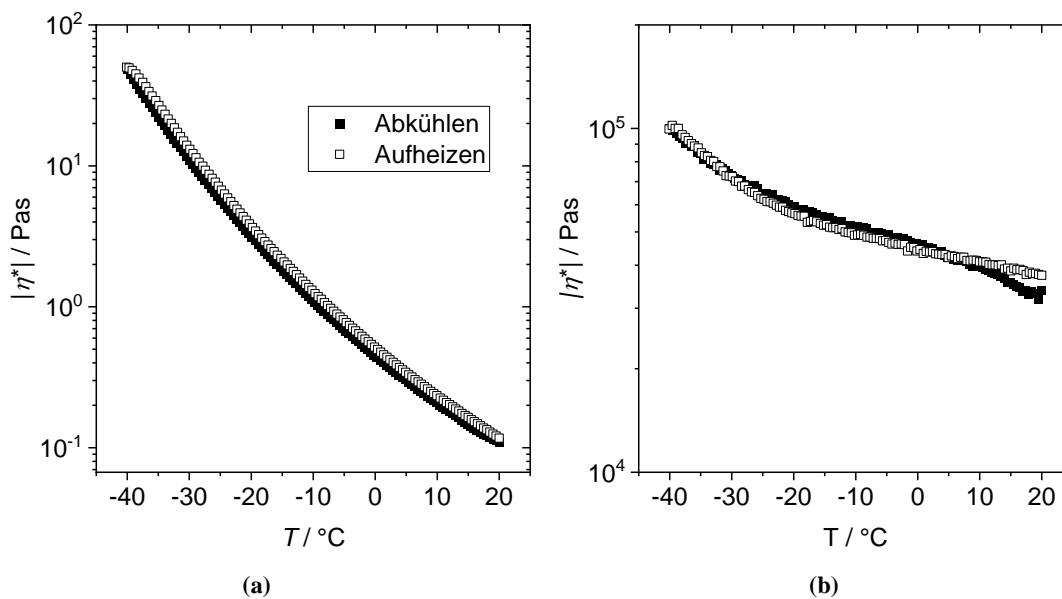


Abbildung 27: Temperaturverläufe der Viskosität für a) KR008 und b) KR008 11: Bis  $-40\text{ °C}$  ist kein Knick zu erkennen, d.h. das Öl bzw. Fett kann bis zu dieser Temperatur bedenkenlos eingesetzt werden.

#### b) Kristallisierende Öle und Fette mit kristallisierendem Öl:

##### Paraffinisches Mineralöl

In Abbildung 28 sind für das paraffinische Mineralöl (Abbildung 28 a) und das damit hergestellte MOE 13 (Abbildung 28 b) zwei Knickpunkte in den Viskositätsverläufen erkennbar.  $T_K$  und  $T_S$  können mit der Tangentenmethode bestimmt werden. Beim Öl ist  $T_K < T_S$ , weshalb das Öl nur bis  $T_S$  eingesetzt werden kann. Beim Fett ist  $T_K \approx T_S$ , weshalb es bis zu dieser Temperatur eingesetzt werden kann. MOE 11 zeigt dasselbe Verhalten.

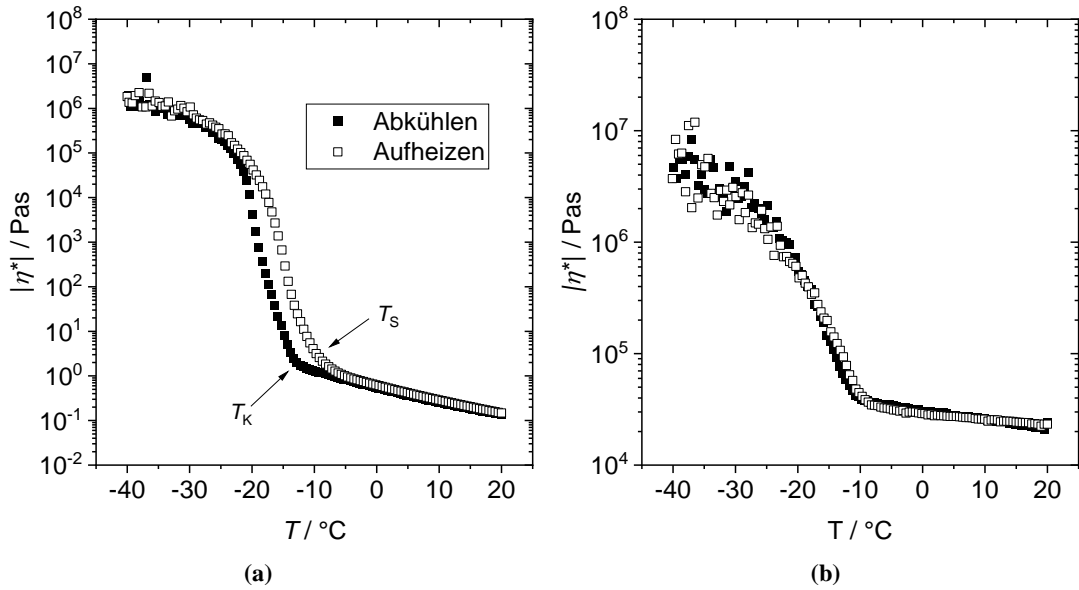


Abbildung 28: Temperaturverläufe der Viskosität für a) MOE:  $T_s > T_K$ , d.h. das Öl ist für  $T > T_s$  bedenkenlos einsetzbar und b) MOE 13:  $T_s \approx T_K$ , d.h. das Fett ist bis zu dieser Temperatur bedenkenlos einsetzbar

### TMSE

In Abbildung 29 a ist zu sehen, dass das Öl beim Aufheizen kristallisiert und schmilzt. Das Fett 1 kristallisiert beim Abkühlen und schmilzt beim Aufheizen (Abbildung 29 b).  $T_K$  und  $T_M$  können mit der Tangentenmethode bestimmt werden.  $T_K < T_s$ , weshalb sowohl das Öl als auch das Fett nur bis  $T_s$  eingesetzt werden kann.

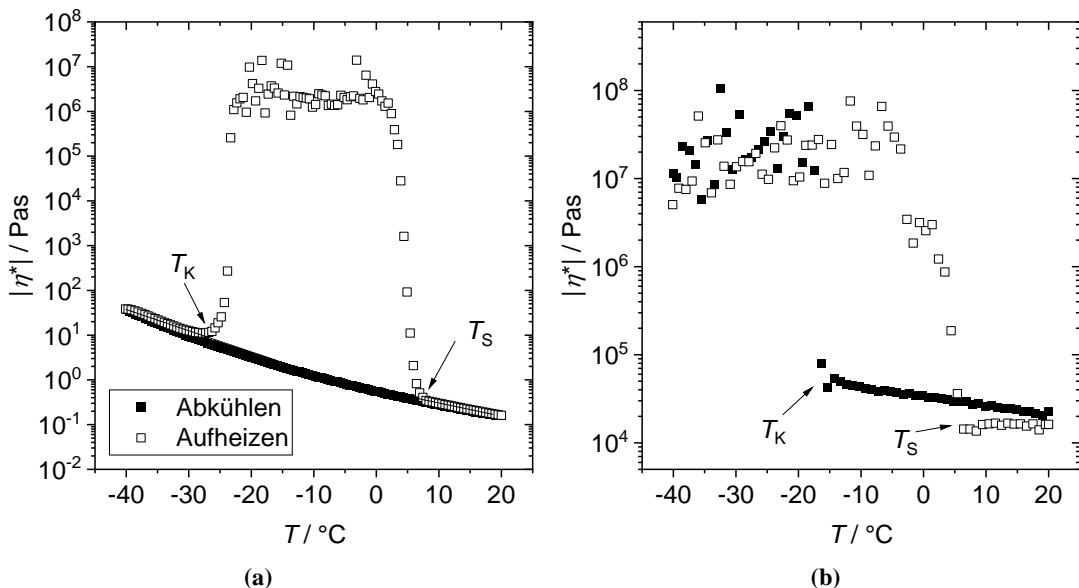


Abbildung 29: Temperaturverläufe der Viskosität für a) TMSE: das Öl kristallisiert beim Aufheizen nicht (unterkühlte Flüssigkeit) sondern erst beim Aufheizen und schmilzt auch wieder beim Aufheizen.  $T_s > T_K$ , d.h. das Öl ist für  $T > T_s$  bedenkenlos einsetzbar und b) TMSE 12: hier ist  $T_s > T_K$ , d.h. das Fett ist bis  $T_s$  bedenkenlos einsetzbar.

## 4.7 Zusammenfassung

Für MOE ist der Pourpoint ein gut geeigneter Kennwert da die Kristallisationstemperatur nicht von der Scherrate und nur gering von der Abkühlrate beeinflusst wird. Für nicht kristallisierende Öle korreliert der Pourpoint mit der Temperatur beim Abkühlen, an welcher das Öl eine Viskosität von  $10^3$  Pas erreicht. Bei komplexerem Kristallisationsverhalten wie beim TMSE ist der Pourpoint dagegen nicht aussagekräftig, da der Kristallisationspunkt von der Scher- und Abkühlrate abhängig ist.

Alle hier untersuchten Methoden (Rheometrie, Polarisationsmikroskopie, DSC oder Ultraschall) eignen sich zur Bestimmung der Kristallisations- und Schmelztemperaturen von Schmierstoffen. Die meisten Möglichkeiten zur Variation hat jedoch die Rheometrie, da hier neben einem großen Temperatur- und Abkühlratenbereich auch Versuche mit verschiedenen mechanischen Belastungen (stetige oder oszillatorische Scherung) durchgeführt werden können. Die DSC-Messungen trugen zu einer Erweiterung der Abkühlrate bis  $\beta = 1200 \text{ K h}^{-1}$  bei. Im Polarisationsmikroskop konnten die mittels Rheologie detektierte Kristallisation sichtbar gemacht werden. Es wurde deutlich, dass sich beim MOE ein Netzwerk bildet, wohingegen beim TMSE einzelne Kristalle sichtbar wurden. Für die Fette wurden die Kristallisations- und Schmelztemperaturen auch in einer Ultraschallmesszelle bestätigt.

Das Ergebnis dieses Kapitels ist das robuste rheologische Messverfahren, welches in Kapitel 4.6 vorgestellt wurde. Es macht deutlich, dass die gewonnenen Erkenntnisse über das Kristallisations- und Schmelzverhalten sehr komplex sind. Jedoch lassen sich alle hier untersuchten Schmierstoffe – unabhängig von ihrem Schmelz- und Kristallisationsverhalten - mit diesem Verfahren untersuchen. Es wird für alle Schmierstoffe eine Platte-Platte-Geometrie verwendet und ein Temperatursweep von 20 bis -40 und wieder bis 20 °C unter oszillatorischer Scherung mit vorgegebener Kühl-/Heizrate durchgeführt. Graphisch ausgewertet werden anschließend die Knicke in der Funktion  $|\eta^*|(T)$ , die Knicke können Kristallisations- und Schmelztemperaturen zugeordnet werden. Entscheidend ist hierbei zum einen, dass der Versuch in oszillatorsicher Scherung durchgeführt wird, da es hier im Gegensatz zur stetigen Scherung nicht zu Wandgleiten kommt (Kapitel 3.2). Zum anderen wird der Versuch mit Schubspannungsvorgabe durchgeführt, da beim Verfestigen der Probe der Auslenkwinkel zwar sehr klein wird, jedoch an den entscheidenden Punkten (Kristallisations- und Schmelztemperatur) noch innerhalb der Messgrenzen des Rheometers liegt. Bei Deformationsvorgabe würde der Versuch bei einer fest werdenden Probe schon beim Abkühlen abbrechen, da zum Erreichen der Deformation ein Moment nötig wäre, was das Rheometer nicht mehr aufbringen kann.

# 5 Strukturanalyse Fette<sup>1</sup>

Die Untersuchungen der viskoelastischen Eigenschaften (VE) von Schmierfetten werden in Kapitel 5.1 vorgestellt. Eine schonende rheologische Messmethode ist die oszillatorische Scherung bei kleinen Amplituden (Small amplitude oscillatory shear - SAOS). Dabei werden die Speicher- und Verlustmoduli bestimmt. Das Speichermodul  $G'$  repräsentiert die Elastizität der Probe und kann bei Fetten mit den Eigenschaften des Verdicker-Netzwerks korreliert werden. Das Verlustmodul  $G''$  repräsentiert die viskosen Eigenschaften der Probe und wird bei Fetten durch die Eigenschaften des Grundöls bestimmt. Das Verhältnis von  $G''$  zu  $G'$  wird Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  genannt; er liefert Informationen über das Verhältnis der viskosen zu den elastischen Eigenschaften der Probe unabhängig von der absoluten Höhe der Viskosität. Delgado et al. [48] untersuchten sowohl die komplexe Viskosität  $|\eta^*|$  als auch den Verlustfaktor  $\tan(\delta)$ : mit steigender Verdickerkonzentration nahm die komplexe Viskosität zu, die Grundölviskosität hatte keinen Einfluss. Der Verlustfaktor hing nur von der Grundöl-Viskosität und nicht von der Verdickerkonzentration ab.

Mit mikroskopischen Messmethoden (REM und AFM) wurde die Struktur eines Schmierfetts mit Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker (und meist Mineralöl als Grundöl) als verdrillte und ineinander verschlaufte Fasern detektiert [48, 72–75]. Delgado et al. [48] zeigten, dass sich diese Struktur erst ab einer Verdickerkonzentration  $> 14\%$  bildet und je höher die Verdickerkonzentration ist, umso mehr Verschlaufungen bilden sich. Bei niedrigeren Verdickerkonzentrationen bilden sich Plättchen. Je höher die Grundöl-Viskosität ist umso länger sind die Fasern, umso größer sind die Hohlräume und umso weniger sind die Fasern verschlauft. Die Faserdurchmesser von Lithium-Fetten (Lithium-12-Hydroxystearat oder Lithium-Komplexseifen als Verdicker), bestimmt aus REM und AFM-Aufnahmen, liegen zwischen  $0,1$  und  $0,5\ \mu\text{m}$  [72, 74, 75]. Unterschiedliche Faserdurchmesser bei REM- und AFM-Aufnahmen sind auf das Auswaschen des Grundöls aus der Fettstruktur vor den REM-Aufnahmen zurückzuführen [72]. Verschiedene Grundöle haben anscheinend keinen Einfluss auf den Faserdurchmesser [74]. Fette mit Calcium-Seifen oder Polyharnstoffe als Verdicker bilden eine Struktur aus sphärischen Partikeln bzw. Plättchen [73, 76]. Die Präparation der (REM-)Proben und die Strukturen der untersuchten Fette werden in Kapitel 0 vorgestellt.

Die in Kapitel 5.3 vorgestellte mikrorheologische Messmethode Multiple Particle Tracking (MPT) wurde bisher noch nicht auf Schmierfette angewendet. MPT ist eine bewährte Methode für die Strukturanalyse in komplexen Flüssigkeiten mit heterogeneren Strukturen wie bei polymeren Verdickerlösungen [77] oder Fasersuspensionen [78].

---

<sup>1</sup> Dieses Kapitel ist teilweise aus folgender Publikation der Autorin entnommen:

A. Hodapp, A. Conrad, B. Hochstein, K.-H. Jacob, N. Willenbacher, *Lubricants* **2022**, *10* (4), 55.  
DOI: 10.3390/lubricants10040055.[9].

## 5.1 Viskoelastische Eigenschaften (VE) von Schmierfetten

Oszillatorische Scherexperimente am Rotationsrheometer wurden innerhalb des zuvor bestimmten linear-viskoelastischen (LVE-) Bereichs (Schubspannung je nach Probe zwischen  $\tau = 5 - 50$  Pa) in einem Frequenzbereich von  $\omega = 100 - 0,1$  rad s<sup>-1</sup> an einem Physica MCR 501 von Anton Paar und einer Platte-Platte-Geometrie (Durchmesser  $d = 25$  mm, Spalthöhe  $h = 1$  mm) bei 20 °C durchgeführt. Jedes Fett wurde drei Mal, jeweils mit einer neuen Probe, vermessen.

Zur Erweiterung des Frequenzbereichs bis  $\omega = 10^5$  rad s<sup>-1</sup> wurde die oszillatorische Quetschströmung in einem Piezo-Axial-Vibrator (PAV) [79] genutzt. Jede Messung wurde drei Mal, jeweils mit einer neuen Probe, durchgeführt.

Untersucht wurden der Einfluss der Verdickerkonzentration (Kapitel 5.1.1) und -art (Kapitel 5.1.2) und der Grundölviskosität und -art (Kapitel 5.1.3) auf die viskoelastischen Eigenschaften (VE) der Schmierfette.

Dafür wurden die bisher untersuchten Schmierfette durch weitere Schmierfette ergänzt. Eine Zusammenfassung der Grundöl-Daten und der hergestellten Schmierfette befindet sich im Anhang.

### 5.1.1 Einfluss der Verdickerkonzentration auf die VE-Eigenschaften der Fette

Um den Einfluss der Verdickerkonzentration auf die komplexe Viskosität und die Verdickerstruktur zu untersuchen, wurden Fette mit Mineralöl (MOE) als Grundöl und Lithium-12-Hydroxystearat (11, 13 und 15 %) hergestellt. Wie erwartet stieg die komplexe Viskosität mit zunehmender Verdickungsmittelkonzentration unabhängig von der Kreisfrequenz (Abbildung 30 a).

Zur Berechnung des Verlustfaktors  $\tan(\delta)$  wurden die Werte der Verlustmodule der Fette  $G''_{\text{Fett}}$  um den Beitrag des Grundöls  $G''_{\text{öl}}$  korrigiert, da diese nicht relevant für den Beitrag des Verdickernetzwerks sind. Der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  ergibt sich dann zu:

$$\tan(\delta) = \frac{G''_{\text{Fett}} - \omega|\eta^*|_{\text{öl}}}{G'_{\text{Fett}}} \approx \frac{G''_{\text{Fett}} - G''_{\text{öl}}}{G'_{\text{Fett}}} \quad (13)$$

Betrachtet man den Verlustfaktor (Abbildung 30 b) im niedrigen Frequenzbereich nimmt dieser mit steigender Verdickerkonzentration ab, d.h. die elastischen Eigenschaften nehmen zu, was darauf hinweist, dass das Verdickernetzwerk steifer wird und/oder die Vernetzungsdichte zunimmt, was auch aus der Erhöhung des Plateaumoduls geschlossen werden kann (Abbildung 46 a). Im hohen Frequenzbereich wird der Verlustfaktor von Relaxationsphänomenen dominiert, die auf kürzeren Zeit- und Längenskalen auftreten. Der Verlustfaktor war hier unabhängig von der Verdickerkonzentration und wurde durch den Beitrag einzelner Verdickerfasern dominiert, die in dieser Probenserie nicht variierten. In den REM-Aufnahmen in Abbildung 31 sind für die



Fette mit verschiedenen Verdickerkonzentrationen keine Unterschiede hinsichtlich des Durchmessers oder der Länge der Verdickerfasern zu erkennen.

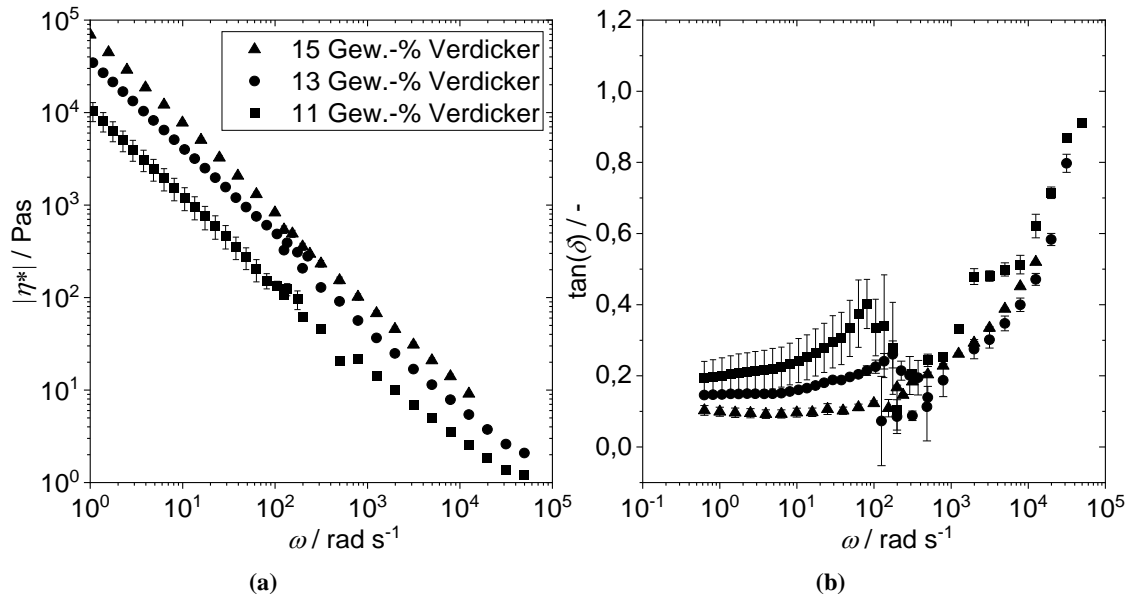


Abbildung 30: MOE-Fette mit 10, 15 & 20 Gew.-% Verdicker Lithium-12-Hydroxystearat: Einfluss der Verdickerkonzentration: a) komplexe Viskosität  $|\eta^*|$ , b) Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  [9]

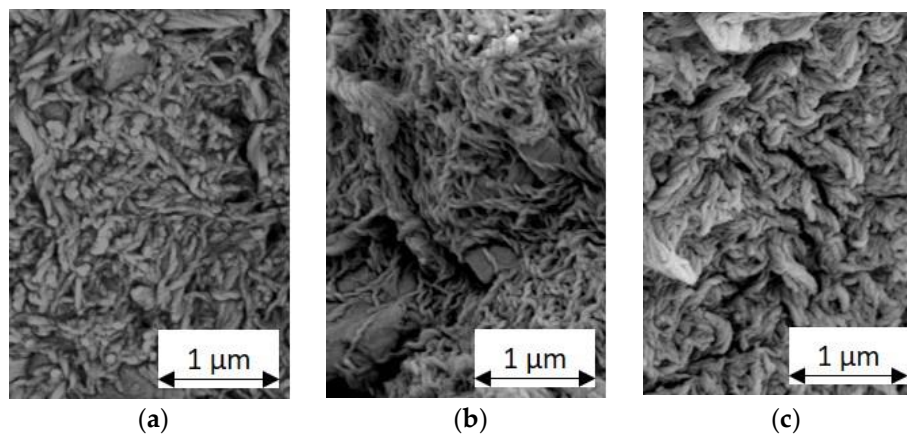


Abbildung 31: REM-Aufnahmen der Fette mit Mineralöl als Grundöl und Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker bei unterschiedlichen Konzentrationen: (a) 11 Gew.-%; (b) 13 Gew.-%; und (c) 15 Gew.-%. [9]

## 5.1.2 Einfluss der Verdickerart auf die VE-Eigenschaften der Fette

Um den Einfluss der Verdickerart auf die komplexe Viskosität und die Verdickerstruktur zu untersuchen, wurden Fette mit Mineralöl (MOE) als Grundöl und 15 Gew.-% der Verdicker Lithium-12-Hydroxystearat, Calcium-12-Hydroxystearat, Lithium-Stearat, Calcium-Stearat, Zink-Stearat und Magnesium-Stearat betrachtet.

Die Absolutwerte der komplexen Viskositäten der Fette mit 12-Hydroxystearaten als Verdicker (gefüllte Symbole in Abbildung 32 a: Lithium-12-hydroxystearat oder Calcium-12-Hydroxystearat) zeigen höhere Werte als die der Fette mit den entsprechenden Stearaten als Verdicker (offene Symbole in Abbildung 32 a: Lithium-Stearat oder Calcium-Stearat).

Die Auswirkung der Wertigkeit der Metall-Ionen auf die komplexe Viskosität des Schmierfettes ist bei den vier Fetten mit Stearaten als Verdicker erkennbar: das Fett mit dem einwertigen Verdicker Lithiumstearat (Abbildung 33 a) hat die höchste komplexe Viskosität, während die zweiwertigen Verdicker Calcium-, Zink- und Magnesiumstearat (Abbildung 33 b) niedrigere komplexe Viskositäten verursachen.

Abbildung 32 b zeigt die frequenzabhängigen Verlustfaktoren der verschiedenen Fette. Im niedrigen Frequenzbereich dominiert die elastische Komponente aufgrund des Filamentnetzwerks, die  $\tan(\delta)$ -Werte liegen unter 0,2, während im hohen Frequenzbereich der viskose Beitrag des Öls zunehmend dominant wird. In diesem Bereich haben die Fette mit 12-Hydroxystearaten als Verdicker geringere Verlustfaktoren im Vergleich zu den Fetten mit Stearaten als Verdicker. Der Verlustfaktor für das Fett aus dem einwertigen Verdicker ist deutlich niedriger als bei Fetten auf Basis von zweiwertigen Verdickern. Dies weist darauf hin, dass in den Fetten mit gleichem Grundöl unterschiedliche Filament- und Netzwerkstrukturen ausgebildet werden. Die drastische Erhöhung in  $\tan(\delta)$  bei hohen Frequenzen können ferner darauf hindeuten, dass ein Teil des Verdickungsmittels im Öl gelöst wird, wodurch der Verlustmodul  $G''$  des Fettes erhöht wird. Die Hydroxystearate wären dann weniger löslich als die Stearate; die höchste Löslichkeit wird für die Stearate mit zwei Alkylketten entsprechend ihrer höheren Hydrophobizität erreicht. In der Reihe der vier Fette mit Stearaten als Verdicker hat das Fett mit Lithiumstearat als Verdicker den niedrigsten Verlustfaktor, was bedeutet, dass die elastischen Eigenschaften bei diesem Fett am stärksten ausgeprägt sind. Dies liegt daran, dass seine Struktur aus einem Netzwerk verschlungener Fasern besteht, wie es für Lithiumfette typisch ist (Abbildung 31). Diese Struktur ist deutlich steifer als die Struktur, die in Fetten mit Magnesium- oder Zinkstearat als Verdickungsmittel erzeugt werden, welche aus kugelförmigen Partikeln bestehen, die zu probenübergreifenden Netzwerken aggregiert sind (Abbildung 34).

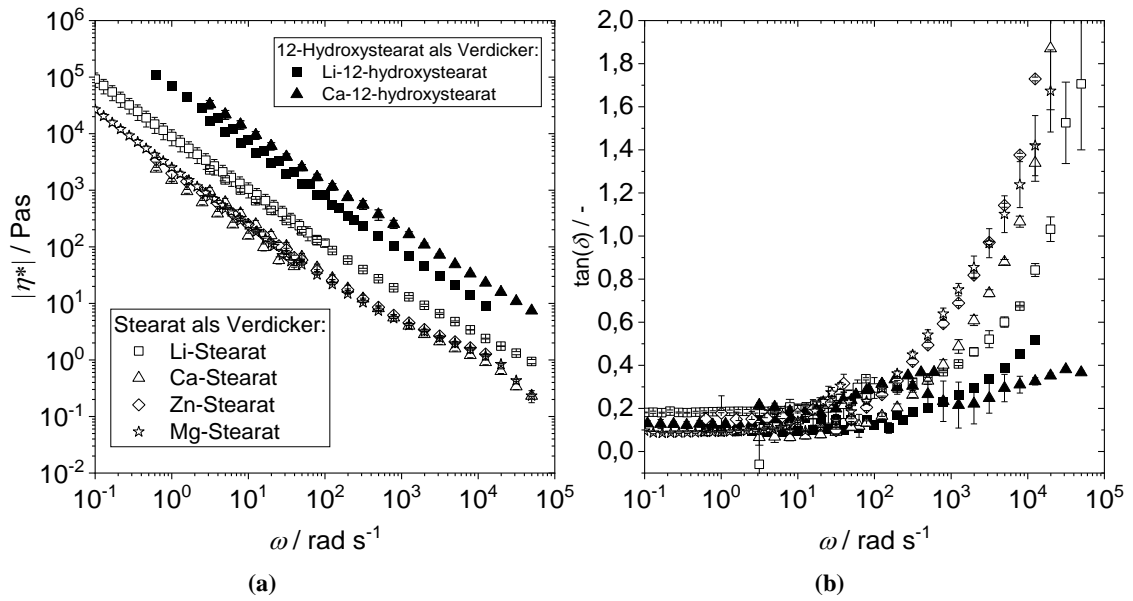


Abbildung 32: Einfluss des Verdickertyps. Links: komplexe Viskosität  $|\eta^*|$ , rechts: Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  [9]

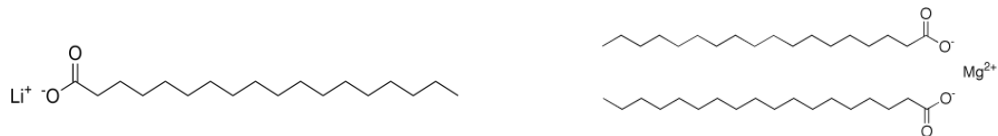


Abbildung 33: Molekularer Aufbau der Verdicker: a) Lithium-12-Hydroxystearat, b) Magnesiumstearat

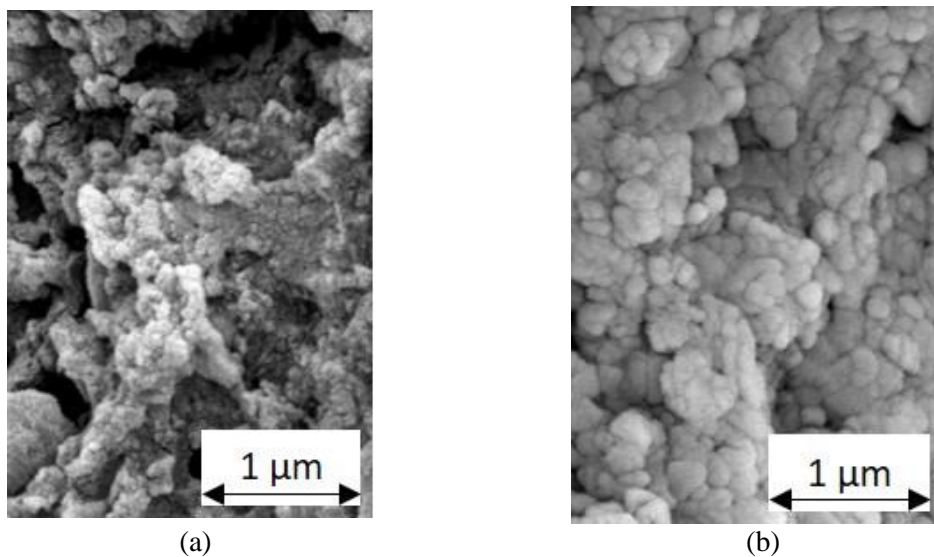


Abbildung 34: REM-Aufnahmen der Fette mit Mineralöl als Grundöl und 15 Gew.-% Verdickungsmittel: (a) Magnesiumstearat als Verdickungsmittel; (b) Zinkstearat als Verdickungsmittel. [9]

### 5.1.3 Einfluss der Viskosität und der Art des Grundöls auf die VE-Eigenschaften der Fette

Um den Einfluss der Grundölviskosität und -art auf die komplexe Viskosität und die Verdickerstruktur zu untersuchen, wurden Fette mit 15 % Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker und zwei Mineralölen (MOE und MOE2) und zwei Poly- $\alpha$ -olefinen (PAO8 und PAO4) als Grundöl betrachtet.

Die Absolutwerte der komplexen Viskositäten der Fette mit 15 Gew.-% Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker und den verschiedenen Mineral- und Poly- $\alpha$ -Olefin-Grundölen sind ähnlich, obwohl sich die Absolutwerte der komplexen Viskosität der Grundöle um etwa zwei Größenordnungen unterscheiden (Abbildung 35 a). Allerdings hat das Fett aus dem hochviskosen Mineral-Grundöl (MOE2) eine nur 1,4-mal höhere komplexe Viskosität als das Fett auf Basis des niedrigviskosen Grundöls (MOE) (bei  $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ :  $|\eta^*|_{\text{MOE2+15\% Li-12-OH}} = 100.000 \text{ Pa s}$  und  $|\eta^*|_{\text{MOE+15\% Li-12-OH}} = 70.000 \text{ Pa s}$ ). Die komplexe Viskosität der Poly- $\alpha$ -Olefine unterscheidet sich um den Faktor 3 ( $|\eta^*|_{\text{PAO8}} = 0,1 \text{ Pa s}$ ,  $|\eta^*|_{\text{PAO4}} = 0,3 \text{ Pa s}$ ), die damit hergestellten Fette haben jedoch in etwa die gleiche komplexe Viskosität (bei  $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ :  $|\eta^*|_{\text{PAO+15\% Li-12-OH}} = 50.000 \text{ Pa s}$ ).

Unterschiedliche Grundölviskositäten ( $|\eta^*|_{\text{öl}} = 0,03 - 2 \text{ Pa s}$ ) und unterschiedliche chemische Zusammensetzungen (Mineralöle und Poly- $\alpha$ -Olefine) führen zu ähnlichen Fettviskositäten ( $|\eta^*|_{\text{Fett}} = 50.000 - 100.000 \text{ Pa s}$ ). Eine Abhängigkeit der Fettviskosität vom Grundölyp wurde nur im Hochfrequenzbereich ( $\omega > 1 \text{ rad s}^{-1}$ ) beobachtet, wo der Beitrag der Verdickerstruktur weniger ausgeprägt ist. Der Absolutwert der komplexen Viskosität variierte um weniger als eine Größenordnung, jedoch ohne systematischen Trend bezüglich der Grundölviskosität.

Unterschiede in der Fettstruktur spiegeln sich in den Verlustfaktoren wider (Abbildung 35 b). Bei niedrigen Frequenzen, bei denen die Elastizität von der Vernetzungs- oder Verschlingungsdichte in der Struktur dominiert wird, gibt es kaum einen Unterschied zwischen den Fetten, die auf unterschiedlichen Grundölen basieren. Betrachtet man jedoch den Verlustfaktor bei hohen Frequenzen, zeigen die Fette aus Poly- $\alpha$ -Olefinen (PAO8 und PAO4) niedrigere  $\tan(\delta)$ -Werte als die Fette auf Mineralölbasis (MOE und MOE2). Das bedeutet, dass bei den Fetten auf Basis von Poly- $\alpha$ -Olefinen die elastischen Eigenschaften ausgeprägter sind, was darauf hindeutet, dass der Verdicker ein stärkeres Netzwerk bildet. Bei hohen Frequenzen ist der Verlustfaktor des Fettes mit MOE2 als Grundöl (höchste Viskosität) am höchsten, während das Fett aus dem Grundöl mit der niedrigsten Viskosität (PAO4) den niedrigsten Verlustfaktor aufweist. Delgado et al. [48] führen den höheren Verlustfaktor auf die schwächere Struktur des Netzwerks zurück. Diese Schlussfolgerung basiert auf REM-Aufnahmen, die zeigen, dass sich mit zunehmender Grundölviskosität ein Netzwerk mit größeren Fasern, geringerer Verflechtungsdichte und größeren Hohlräumen bildet. Diese signifikanten strukturellen Eigenschaften wurden auch durch REM-Bildern der in dieser Arbeit untersuchten Fette bestätigt (Abbildung 36). Darüber hinaus zeigen die  $\tan(\delta)$ -Werte, dass das Grundöl einen signifikanten Einfluss auf die Struktur und damit die Steifheit des Verdickers hat.

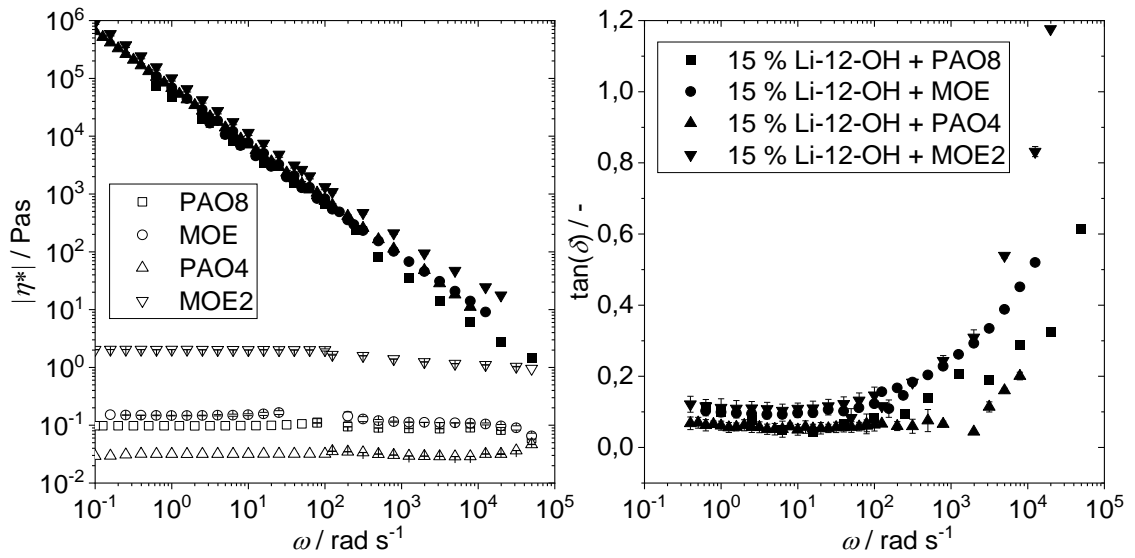


Abbildung 35: Fette mit verschiedener Grundölviskosität und -art: a) komplexe Viskosität  $|\eta^*|$ , b) Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  [9]

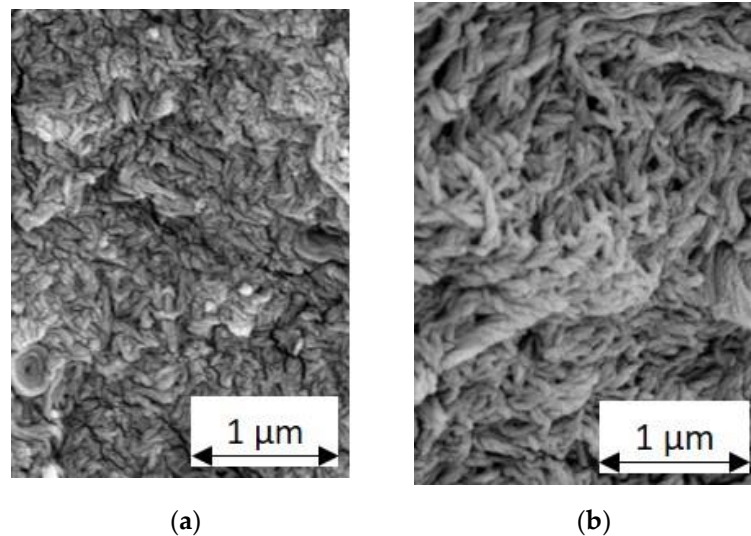


Abbildung 36: REM-Aufnahmen der Fette mit 15 Gew.-% Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker und Mineralöl als Grundöl: (a) Grundölviskosität  $\eta_{\text{MOE}} = 0.12$  Pas; (b) Grundölviskosität  $\eta_{\text{MOE2}} = 2$  Pas. [9]

## 5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Da in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) unter Hochvakuum gearbeitet wird, können keine flüssigen oder flüchtigen Proben untersucht werden. Für die Untersuchung von Fetten bedeutet das, dass zuerst das Öl aus der Fettstruktur entfernt werden muss. Die gängigste Methode ist, das Öl mit Hilfe eines geeigneten Lösemittels auszuwaschen. Dabei erwies sich Hexan am geeignetsten und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet [48, 49, 72, 80]. In Anlehnung an Anderson et al. [81] wurde das Auswaschen mit Hilfe eines Filterpapiers durchgeführt. Hierfür wurde das Filterpapier 401 von VWR verwendet (Durchmesser  $d = 70$  mm, Partikelretention 12-15  $\mu\text{m}$ ). Am Rand des Filterpapiers wurde eine Fläche von ca. 1  $\text{cm}^2$  dünn mit der Fett-Probe bestrichen und das Filterpapier zusammengerollt, sodass sich das Fett etwa in der Mitte befindet. Das Filter-Röhrchen wird dann in ein mit Hexan gefülltes Becherglas ( $V = 4$  ml) gestellt (Abbildung 37 a). Der Teil der Filterrolle, der die Fettprobe enthält, bleibt oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Nach ca. 4-5 Stunden und 1-2-maligem Nachfüllen des Hexans verdrängt das Hexan das Grundöl und es bleibt nur der trockene Verdicker übrig. Nach vollständigem Trocknen fallen im Idealfall Flocken vom Filterpapier ab, wenn nicht konnte dies durch leichtes Klopfen erreicht werden (Abbildung 37 c). An dem übrig gebliebenen Filterpapier ist deutlich das ausgewaschene Öl zu erkennen (Abbildung 37 b).

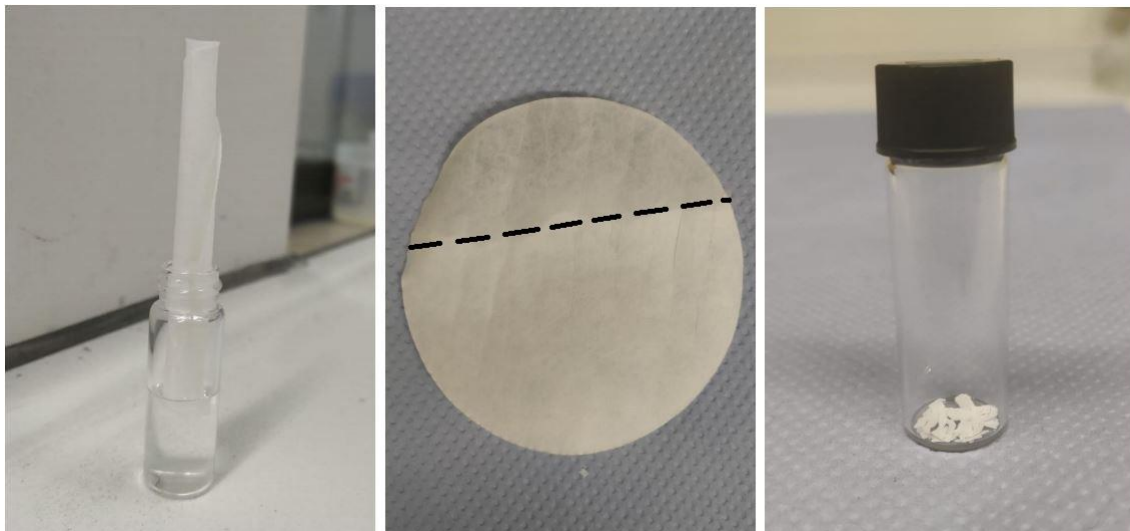


Abbildung 37: Prozessschritte der Probenvorbereitung für REM-Aufnahmen: a) Papierröhrchen mit Fettprobe im Becherglas mit Hexan, b) entfaltetes mit Öl vollgesogenes Filterpapier nach dem Auswaschen, c) trockener Verdicker nach dem Auswaschen.

Der trockene Verdicker wurde dann auf einen Probenhalter montiert und mit einer Platin/Palladium-Legierung (70/30) beschichtet, um einen Kontrast für die Abbildung im REM zu erzeugen. Nach  $t = 300$  s wird das Gerät zwei Mal mit Argon gespült und die Probe ein zweites Mal beschichtet.

Die Proben wurden in einem Hitachi S-4500 Rasterelektronenmikroskop untersucht. Als Beschleunigungsspannung wurde  $U = 5 - 7,5$  kV gewählt, da höhere Spannungen die Struktur sichtlich beschädigten. So waren Vergrößerungen bis zum 25.000-fach möglich.

Die Faserdurchmesser  $d_{\text{Faser}}$  aus den REM-Aufnahmen wurden mit der Software Image Processing System (iPS, Visiometrics, Konstanz, Deutschland) ausgewertet (Abbildung 38).

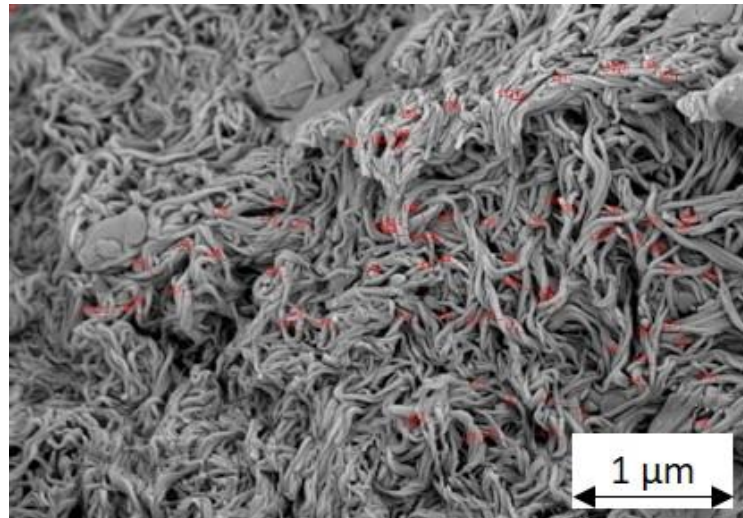


Abbildung 38: REM-Aufnahme des Schmierfetts mit PAG als Grundöl und 15 Gew.-% Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker. Die roten Linien sind die ausgewählten und ausgewerteten Faserdurchmesser. [9]

Die charakteristischen Werte des Faserdurchmessers  $d_{\text{Faser}}$  und der Maschenweite  $\zeta_{\text{REM}}$  wurden abgeschätzt. Dafür wurde ein einfaches geometrisches Modell zugrunde gelegt: Die Verdickerstruktur wird als einfaches kubisches Gitter mit einer Kantenlänge  $a$  angenommen.

Um die Ergebnisse der REM-Bilder mit den Ergebnissen der MPT-Messungen zu vergleichen (Kapitel 5.3), wurde mit Hilfe der abgeschätzten Faserdurchmesser die Maschenweite  $\zeta_{\text{REM}}$  bestimmt. Die Verdickerfäden sind auf einem kubischen Gitter mit einer Kantenlänge  $a$  angeordnet (Abbildung 39). Jede Kante entspricht einer zylindrischen Faser mit dem Durchmesser  $d_{\text{Faser}}$  und der Länge  $a$ . Jeder Würfel hat 12 Kanten, wobei jede Faser ebenfalls vier benachbarten Zellen angehört, so dass in Summe zu jedem Würfel drei Fasern gehören.

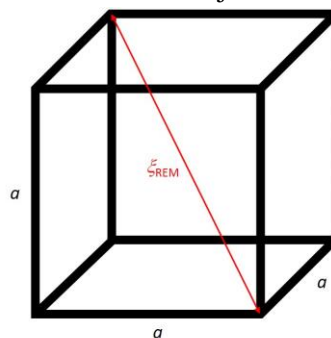


Abbildung 39: Geometrisches Modell zur Abschätzung der Maschenweite der Fettstrukturen aus REM-Aufnahmen: Jede Kante des Würfels entspricht einer Faser mit Durchmesser  $d_{\text{Faser}}$  und Kantenlänge  $a$ ; die Raumdiagonale entspricht der Maschenweite  $\zeta_{\text{SEM}}$  der Fette (hier als rote Linie dargestellt). [9]

Das Gesamtvolumen der Fasern in einem Würfel ( $3V_{\text{Faser}}$ ) ergibt sich aus der Verdickerkonzentration  $c$  und dem Gesamtvolumen des Würfels  $V_{\text{Würfel}}$ :

$$3V_{\text{Faser}} = cV_{\text{Würfel}} \quad (14)$$

Daraus ergibt sich die Kantenlänge  $a$ :

$$a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3\pi}{c}} d_{\text{Faser}} \quad (15)$$

Die Raumdiagonale des Würfels entspricht dann der Maschenweite des Fettes:

$$\xi_{\text{REM}} = \sqrt{3}(a - d_{\text{Faser}}) \quad (16)$$

Dieser Abschätzung liegt die Annahme zugrunde, dass sich die Faserdicke beim Auswaschen nicht ändert. Da sich die Struktur durch das Auswaschen mit Hexan jedoch zusammenzieht, sind auf den REM-Aufnahmen keine Maschenweiten mit entsprechender Größe zu erkennen.

Tabelle 11: Mittels Bildauswertung bestimmte Faserdurchmesser der Modellfette und daraus berechnete Kantenlängen  $a$  und räumliche Diagonale des Würfels  $\xi_{\text{REM}}$ . [9]

Fett	Faserdurchmesser $d_{\text{Faser}} / \text{nm}$	Kantenlänge $a / \text{nm}$	Maschenweite REM $\xi_{\text{REM}} / \text{nm}$
TSME-12	$31 \pm 8$	$137 \pm 35$	$184 \pm 63$
PAG-15	$79 \pm 12$	$313 \pm 48$	$405 \pm 85$
MOE-13	$51 \pm 16$	$217 \pm 68$	$288 \pm 121$
PAO8-22	$29 \pm 7$	$95 \pm 23$	$114 \pm 41$
TMSE-11	$42 \pm 11$	$194 \pm 51$	$264 \pm 90$
PAG-11	$48 \pm 12$	$222 \pm 56$	$302 \pm 98$
MOE-11	$38 \pm 9$	$176 \pm 42$	$239 \pm 74$
KR008-11	$24 \pm 6$	$111 \pm 28$	$151 \pm 49$
KR008-10	$57 \pm 14$	$262 \pm 68$	$360 \pm 120$

## 5.3 Multiple Particle Tracking (MPT)

Mit der optischen mikrorheologischen Messmethode MPT, die für (Bio)-Polymer- und Tensidlösungen entwickelt wurde [82], ist es möglich, verschiedene Bereiche innerhalb der Struktur gesondert zu untersuchen und damit Inhomogenitäten nachzuweisen. Dafür werden monodisperse Tracer-Partikel in die Probe eingearbeitet und deren Brownsche Bewegung verfolgt. Daraus können die Moduli  $G'$  und  $G''$  berechnet werden. Für eine homogene Probe ergeben die klassischen rheologischen Messungen (Bulk-Rheologie) und die MPT übereinstimmende Ergebnisse. Für inhomogene Proben wie z.B. biologisches Material stimmen die Ergebnisse nicht überein und es ergeben sich aus den mikrorheologischen Messungen zusätzliche Erkenntnisse. Für die mikrorheologischen Messungen ist der Durchmesser der Tracer-Partikel von großer Bedeutung. Um die Netzwerkstruktur der Probe zu charakterisieren, müssen die Tracer größer sein als das zu untersuchende Netzwerk (Abbildung 40 b). Sind die Partikel deutlich größer als die Maschenweite des Netzwerks wird das Bulk-Verhalten des Netzwerks



erfasst (Abbildung 40 a). Sind die Tracer hingegen deutlich kleiner als die Maschen des Netzwerkes, kann das umgebende Medium untersucht werden (Abbildung 40 c). In allen Fällen muss die Probe um die Tracerpartikel herum als Kontinuum betrachtet werden.

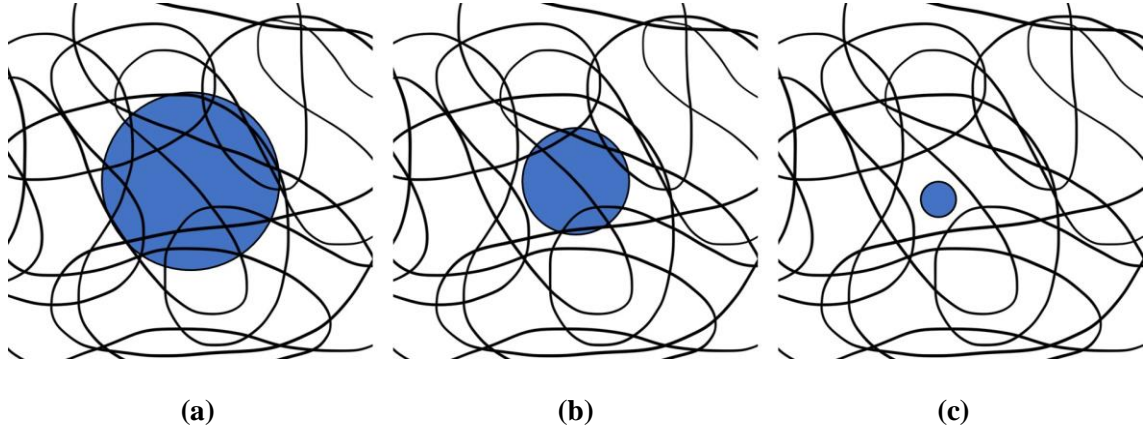


Abbildung 40: Schematische Darstellung einer Fett-Probe mit der Maschenweite  $\xi$  mit Tracerpartikeln mit einem Durchmesser  $d_{\text{Tracer}}$  von (a)  $d_{\text{Tracer}} \gg \xi$ : die Brownsche Bewegung spiegelt Bulk-Verhalten wieder, (b)  $d_{\text{Tracer}} \sim \xi$ : die Brownsche Bewegung ist stark von den viskoelastischen Eigenschaften des Netzwerkes beeinflusst, und (c)  $d_{\text{Tracer}} \ll \xi$ : Die Brownsche Bewegung des Partikels ist durch die Viskosität der Flüssigkeit in einer individuellen Pore bestimmt.

Da keine zusätzliche Kraft auf die Probe aufgebracht wird, ist Multiple-Particle-Tracking eine passive Messmethode. Es wird nur die Brownsche Bewegung der Tracerpartikel beobachtet. Gemessen wird dabei das mittlere Verschiebungsquadrat  $MSD$  (mean square displacement)  $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ . Es ist bestimmt durch den mittleren Abstand zwischen den Positionen eines Partikels zu zwei verschiedenen Zeitpunkten mit dem Abstand der Verzögerungszeit  $t_0$ .

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = \langle |\vec{r}(t + t_0)|^2 - |\vec{r}(t)|^2 \rangle \quad (17)$$

Für ideal viskose Fluide ist die Diffusion linear von der Zeit abhängig. Das  $MSD$  kann über die Stokes-Einstein-Beziehung bestimmt werden. Das Quadrat der Verschiebung wächst linear mit der Zeit:

$$\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = 6Dt \quad (18)$$

Dabei ist  $D$  der Diffusionskoeffizient. Die Stokes-Einstein-Beziehung verknüpft den Diffusionskoeffizienten mit der thermischen Energie  $k_B T$ , der Viskosität  $\eta$  und dem Partikelradius  $r_{\text{Tracer}}$  [83, 84]:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{\text{Tracer}}} \quad (19)$$

Dabei ist  $k_B$  die Boltzmann-Konstante.

Eine verallgemeinerte Stokes-Einstein-Beziehung kann für viskoelastische Fluide angewendet werden, wenn die Probe als isotropes Kontinuum um die Tracer-Partikel angenommen werden

kann. Aus der Laplace-Transformation des  $MSD \langle \Delta \bar{r}^2(i\omega) \rangle$  kann dann der komplexe Schubmodul  $G^*$  berechnet werden, welcher wiederum in  $G'$  und  $G''$  aufgeteilt werden kann [83, 85]:

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) = \frac{k_B T}{\omega \pi r_{\text{Tracer}} i \langle \Delta \bar{r}^2(i\omega) \rangle} \quad (20)$$

Um die Heterogenität der Struktur zu untersuchen, wird die Van-Hove-Korrelationsfunktion  $G_S(x, t)$ , welche die Verteilung der mittleren Verschiebungsquadrate betrachtet [86, 87], genutzt:

$$G_S(x, t) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta[x + x_i(0) - x_i(t)] \right\rangle = \frac{N(x, t)}{N} \quad (21)$$

Dabei ist  $N$  die Gesamtzahl der Partikel,  $x$  der Abstand des Massenschwerpunkts des Teilchens entlang der  $x$ -Koordinate und  $N(x, t)$  die Anzahl der Teilchen, die an Positionen zwischen  $x$  und  $(x + dx)$  nach der Verzögerungszeit  $t_0$  gefunden werden.

Wenn alle Partikel einer ähnlichen Umgebung ausgesetzt sind, hat  $G_S(x, t)$  für einen gegebenen Zeitpunkt  $t$  eine Gaußform. Abweichungen von dieser Form spiegeln das Vorhandensein von Heterogenität wider. Solche Abweichungen werden durch den nicht-Gaußschen Parameter  $\alpha$  charakterisiert [88]:

$$\alpha = \frac{\langle x^4(t) \rangle}{3 \langle x^2(t) \rangle^2} - 1 \quad (22)$$

Ist  $\alpha < 1$ , so ist die Probe homogen, besitzt  $\alpha$  jedoch Werte größer als 1, so ist das Medium inhomogen.

In der Polymerrheologie zeigen sich bei unterschiedlichen Frequenzen unterschiedliche Relaxationsmechanismen (Abbildung 41 a). Bei niedrigen Frequenzen sieht man die Antwort des gesamten Netzwerks, bei hohen Frequenzen dominieren die Relaxationsprozesse auf einer kleineren Längenskala, was den einzelnen Filamenten entspricht. Wenn sich die Partikel in einer homogenen Umgebung befinden, kann aus dem Plateaumodul  $G_0$  die Maschenweite  $\xi$  berechnet werden (Abbildung 41 b) [82]:

$$\xi = \left( \frac{k_B T}{G_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (23)$$

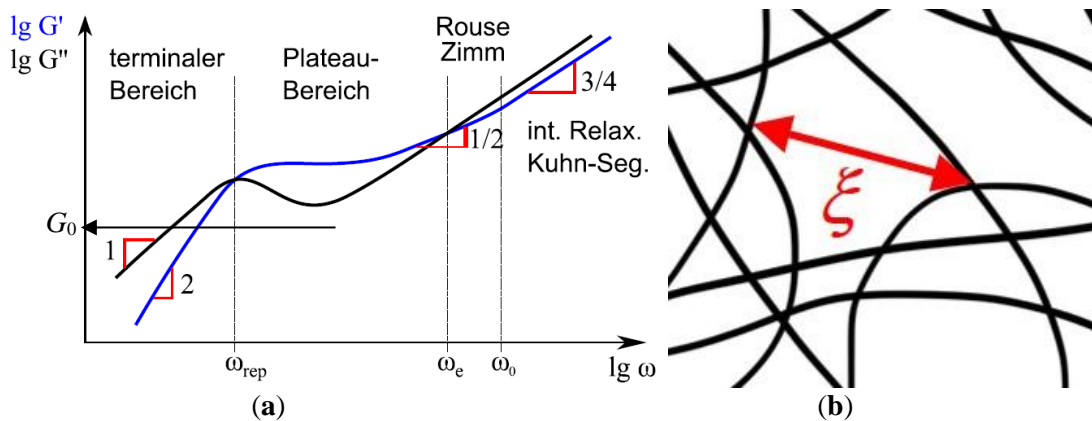


Abbildung 41: (a) Schematische Darstellung der Moduli  $G'$  und  $G''$  von verschlauften Polymeren [89]. (b) schematische Darstellung der Maschenweite  $\xi$  in einem Netzwerk

Als (Tracer-)Partikel wurden hydrophobisierte fluoreszierende Melaminharzpartikel mit einem Durchmesser von  $d_{\text{Tracer}} = 366 \text{ nm}$  (PS-FluoOrange-S886-1, microparticles GmbH, Berlin, Absorptions- / Emissionsfrequenz 560/584 nm, Fluoreszenzanregung LED-Lampe mit 555 nm Wellenlänge) verwendet.

Diese Partikel wurden direkt auf einem Objektträger mit einem Spatel in das Fett eingeknetet. Zur Untersuchung der Öle wurden die Partikel durch mehrmaliges Aufziehen mit einer Pipette aus einem Mikrozentrifugenröhrchen dispergiert und die Probe ebenfalls auf den Objektträger gegeben. Die Brownsche Bewegung der Tracerpartikel wurde mit einem inversen Fluoreszenzmikroskop Axio Observer D1 (Carl Zeiss, Oberkochen, Deutschland) beobachtet. Fünfzig Bilder pro Sekunde mit einer Größe von  $127 \times 127 \mu\text{m}$  wurden mit einer Zyla X sCMOS-Kamera (Andor Technology, Irland, mit 21,8 mm Sensordiagonale und  $2560 \times 2160$  Pixel im Quadrat) aufgenommen. Auf jedem Bild waren etwa  $N = 20-100$  Tracer zu sehen. Die Partikelbewegung wurde mit der Software Image Processing System (iPS, Visiometrics, Konstanz, Deutschland) und einem angepassten MATLAB-Code analysiert, der auf dem Tracking-Algorithmus von Crocker und Grier basiert [90].

Die in Abbildung 42 dargestellten mittleren MSDs der Tracerpartikel im paraffinischen Mineralöl (MOE) sind zeitabhängig und nehmen im Durchschnitt linear mit der Verzögerungszeit zu, was bedeutet, dass die Partikel frei diffundieren. Das MOE ist somit newtonsch. Die aus den MSDs ermittelte komplexe Viskosität  $|\eta^*|_{\text{MPT}}$  stimmt gut mit der aus der Rotationsrheometrie ermittelten komplexen Viskosität überein ( $|\eta^*|_{\text{RVM}} = 0,12 \text{ Pa s}$ ,  $|\eta^*|_{\text{MPT}} = 0,1 \text{ Pa s}$ ).

Die MSDs des aus diesem Grundöl mit 13 Gew.-% Lithium-12-hydroxystearat als Verdickungsmittel hergestellten Fettes (Abbildung 42) sind zeitunabhängig, was bedeutet, dass die Partikel in eine elastische Umgebung eingebettet sind. Die Partikel können nicht diffundieren, weil sie größer sind als die Maschenweite des Verdickernetzes. Wären die Partikel kleiner als die Maschenweite, hätten sie durch die ölfüllten Hohlräume des Verdickernetzes diffundieren können. Sowohl bei Öl als auch bei Fett variieren die MSD-Werte bei einer bestimmten Verzögerungszeit nur in einem kleinen Bereich, was darauf hindeutet, dass die Proben homogen sind und alle Partikel eine ähnliche Umgebung wahrnehmen.

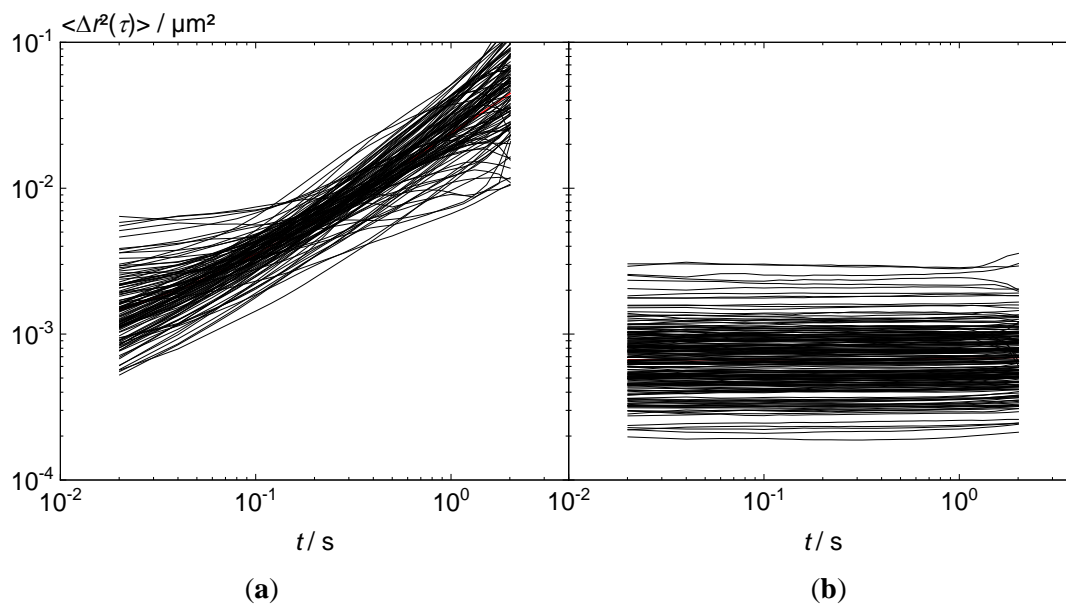


Abbildung 42: MSDs a) zeitabhängige MSDs des MOEs b) zeitunabhängige MSDs beim Fett MOE 13. [9]

### 5.3.1 Konzentrationsabhängigkeit

Abbildung 43 zeigt die Mittelwerte der MSDs von mindestens drei verschiedenen Messungen einer Konzentrationsreihe von paraffinischem Mineralöl und entsprechenden Fetten mit 0,5 - 15 Gew.-% Lithium-12-hydroxystearat als Verdickungsmittel. Die durchgezogenen Linien stellen den Mittelwert der MSDs aus einer Messung mit etwa 60 beobachteten Partikeln dar. Selbst bei einer geringen Zugabe von nur 0,5 Gew.-% Verdickungsmittel bildete sich bereits ein Netzwerk aus.

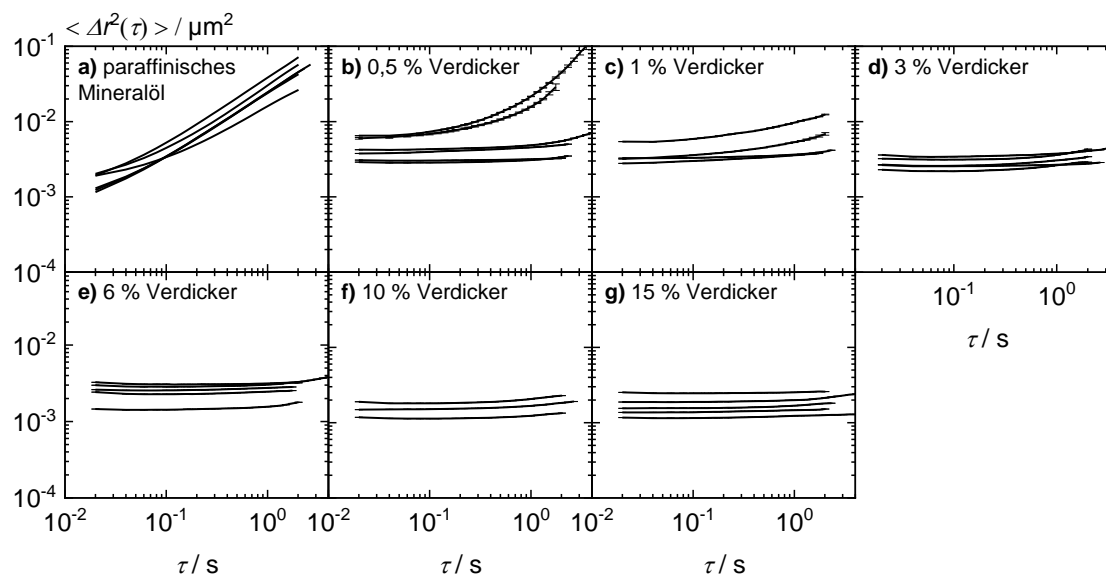


Abbildung 43: Mittelwerte der MSDs für eine Konzentrationsreihe von a) paraffinischem Mineralöl, Fetten mit paraffinischem Mineralöl als Grundöl und b) 0,5 %, c) 1 %, d) 3 %, e) 6 %, f) 10 %, g) 15 % Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker. Die Mittelwerte der MSDs des reinen Öls sind zeitabhängig, je mehr Verdicker hinzugefügt wurde, umso zeitunabhängiger und niedriger werden die MSDs. [9]

Die aus den REM-Bildern gewonnenen Maschenweiten der Fettstrukturen ( $\xi_{\text{REM}} = 114\text{-}405$  nm, Tabelle 11) sind kleiner oder gleich dem Durchmesser der für die MPT-Messungen verwendeten Tracerpartikel ( $d_{\text{Tracer}} = 366$  nm). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Tracerpartikel eine homogene Umgebung wahrgenommen haben. Aus den durch MPT ermittelten Moduli (Abbildung 44) kann daher die Maschenweite nach Gleichung (23) bestimmt werden. Mit steigender Verdickerkonzentration ergeben sich höhere Plateaumoduli  $G_0$  und damit kleinere Maschenweiten  $\xi_{\text{MPT}}$ ; die absoluten Werte variierten zwischen 165 nm bei 0,5 Gew.-% Verdicker und 113 nm bei 15 Gew.-% Verdicker.

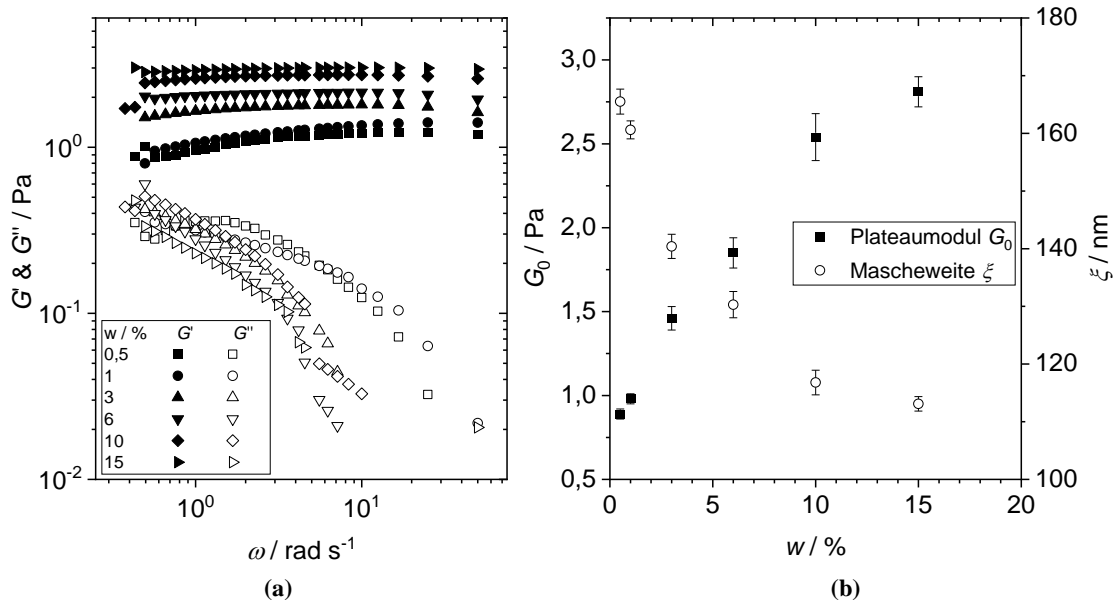


Abbildung 44: Konzentrationsreihe mit paraffinischem Mineralöl als Grundöl und Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker a) aus MPT-Experimenten bestimmte Moduli  $G'$  und  $G''$ , b) Plateaumodul  $G_0$  und Maschenweite  $\xi$  in Abhängigkeit von der Verdicker-Konzentration. [9]

Bei einer Konzentration von 0,5 Gew.-% traten sowohl zeitabhängige als auch zeitunabhängige MSDs, d. h. einige Tracer waren in einer elastischen Umgebung gefangen, während andere in einer schwach viskoelastischen Flüssigkeit diffundierten. Dies deutet darauf hin, dass vernetzte Netzwerkstrukturen als Vorläufer für die Bildung eines probenübergreifenden Netzwerks existieren, das sich bei einer Verdickerkonzentration von 6 Gew.-% bildet. Bei den in Abbildung 43 dargestellten MSD-Werten handelt es sich um Durchschnittswerte, die aus den einzelnen Trajektorien berechnet wurden. Die Streuung der MSDs innerhalb eines Bildes ist gering; entweder sind alle Trajektorien zeitunabhängig, oder sie nehmen mit der Zeit zu. Die Größe dieser Bilder beträgt  $127 \times 127 \mu\text{m}$ , woraus wir schließen, dass die im Grundöl schwimmenden

Netzwerkkerne eine typische Länge von etwa  $130\ \mu\text{m}$  hatten. Die unterschiedlichen Strukturen in den 0,5 und 6 Gew.-%igen Proben sind in Abbildung 45 schematisch dargestellt.

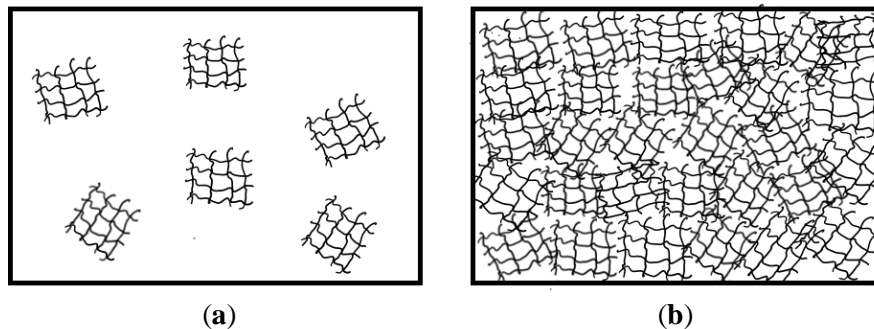


Abbildung 45: Darstellung der Probenstruktur bei niedrigen (a) und hohen (b) Verdickerkonzentrationen von Lithium-12-hydroxystearat [9]

Abbildung 46 zeigt die Frequenzabhängigkeit des Speichermoduls  $G'$  aus oszillatorischen Messungen mit kleiner Amplitude (a), sowie die entsprechenden Daten aus MPT-Experimenten (b) für die Verdickerkonzentrationsreihe von 0,5 bis 10 Gew.-%. Die Bulk-Daten zeigen einen klaren Übergang von einem schwach elastischen Verhalten, das durch eine starke Frequenzabhängigkeit von  $G'$  gekennzeichnet ist, zu einem Gelzustand, der durch einen frequenzunabhängigen Speichermodul bei einer Verdickerkonzentration von 6 Gew.-% angezeigt wird. Bei dieser Verdickerkonzentration wird die typische Textur und Konsistenz eines Schmierfetts erreicht. Es ist anzumerken, dass die aus den MSD-Daten auf der Grundlage von Gleichung (20) berechneten Plateaumoduli um Größenordnungen niedriger sind als die aus makroskopischen rheologischen Messungen ermittelten Werte. Ähnliche Abweichungen wurden bereits für andere Systeme mit heterogenen Strukturen beobachtet ([77, 78]). Diese Abweichungen sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass bestimmte Bereiche des Materials so dicht vernetzt sind, dass sie für die Tracerpartikel unzugänglich sind. Für solche Systeme kann die Maschenweite der Netzwerkstruktur nicht aus dem Bulkmodul nach Gleichung (23) berechnet werden. Andererseits charakterisiert  $G_{0,\text{MPT}}$  nur die lokale Elastizität. Unter der Annahme, dass das Material auf dieser Submikron-Längenskala, die von einem einzelnen Tracer-Teilchen detektiert wird, homogen ist wurde  $G_{0,\text{MPT}}$  in Kombination mit Gleichung (23) zur Berechnung der Maschenweite  $\xi$  herangezogen.

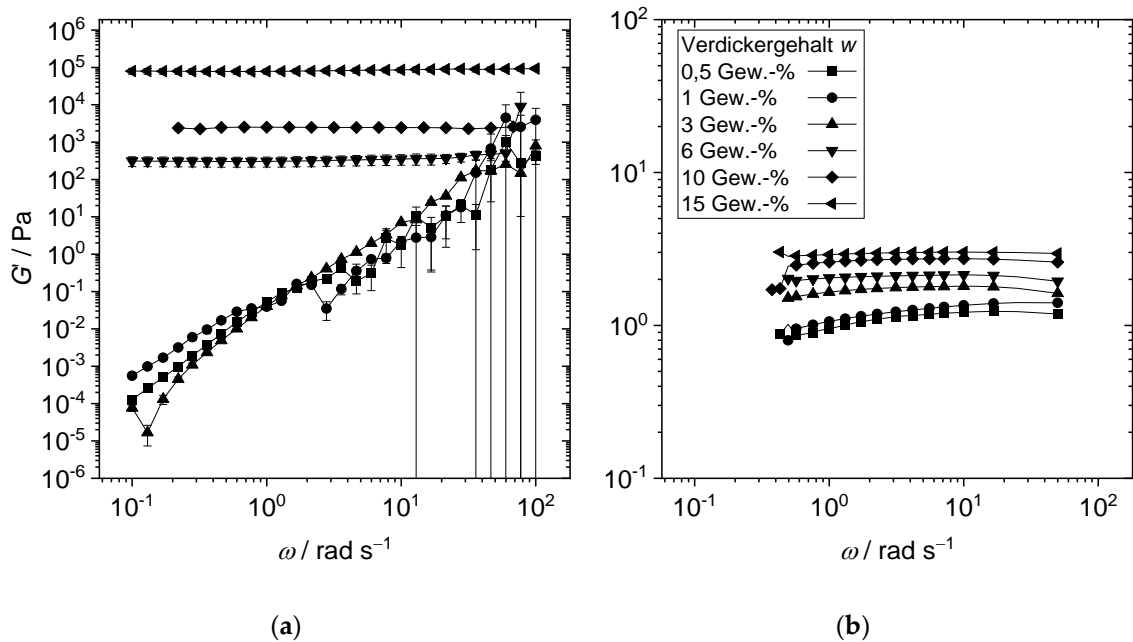


Abbildung 46: Speichermoduli  $G'$  von Fetten mit Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker und MOE als Grundöl aus (a) makroskopischen oszillierenden Scherexperimenten mit kleiner Amplitude (SAOS), die mit einem Rotationsrheometer (RVM) durchgeführt wurden, und (b) aus mikrorheologischen MPT-Experimenten bei 20 °C. [9]

### 5.3.2 Modelfette

Für die untersuchten (Modell-)fette mit Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker (11 bis 22 Gew.-%) mit verschiedenen Grundölen (TMSE, PAG, PAO8 und MOE) ergaben die MPT-Messungen Maschenweiten zwischen 106 nm und 173 nm (Tabelle 12,  $\zeta_{\text{MPT}}$ ). Die gleichen Fette wurden bereits mit Hilfe von REM-Bildern (Kapitel 5.2) untersucht, dabei wurden Maschenweiten von 114-405 nm ermittelt (Tabelle 12,  $\zeta_{\text{REM}}$ ). Die Gegenüberstellung in Tabelle 12 zeigt, dass die Ergebnisse aus beiden Methoden nahe beieinander liegen.

Tabelle 12: Vergleich der Maschenweiten berechnet aus REM-Aufnahmen  $\zeta_{\text{REM}}$  und aus MPT-Messungen  $\zeta_{\text{MPT}}$  für Modelfette mit Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker und verschiedenen Grundölen. [9]

Fett	Maschenweite REM $\zeta_{\text{REM}} / \text{nm}$	Maschenweite MPT $\zeta_{\text{MPT}} / \text{nm}$
TSME-12	$184 \pm 63$	$165 \pm 7$
PAG-15	$405 \pm 85$	$163 \pm 20$
MOE-13	$288 \pm 121$	$148 \pm 18$
PAO8-22	$114 \pm 41$	$136 \pm 21$
TMSE-11	$264 \pm 90$	$106 \pm 17$
PAG-11	$302 \pm 98$	$169 \pm 19$
MOE-11	$239 \pm 74$	$173 \pm 26$
KR008-11	$151 \pm 49$	$93 \pm 9$
KR008-10	$360 \pm 120$	$109 \pm 23$

## 5.4 Zusammenfassung

Rheologische Größen aus der oszillatorischen Scherung für die Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften heranzuziehen, ist hauptsächlich in der Polymerrheologie Standard. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit auf Schmierfette übertragen. Dabei wurde angenommen, dass die viskosen Eigenschaften den Einfluss des Grundöls und die elastischen Eigenschaften den Einfluss des Verdickers widerspiegeln. Dazu wurde der Verlustfaktor herangezogen, da dieser unabhängig von der absoluten Viskosität das Verhältnis der viskosen zu den elastischen Eigenschaften der Probe wiedergibt. Die Erweiterung des Messbereichs zu höheren Frequenzen mittels oszillatorischer Quetschströmung in einem PAV erlaubte die Struktur des Verdickers zu untersuchen. Aus diesen Messungen lässt sich der Einfluss des Grundöls auf die Festigkeit des Verdickernetzwerks ablesen.

Die Untersuchung der Schmierfette mit Lithium-12-hydroxystearat als Verdicker und verschiedene Grundölen zeigten, dass die komplexe Viskosität der Fette nur von der Verdickerkonzentration und nicht von der Grundölviskosität abhängt. Je mehr Verdicker ein Fett enthält, desto höher ist seine komplexe Viskosität. Die Verdickerkonzentration hatte keinen Einfluss auf den Verlustfaktor, jedoch steigt dieser mit steigender Grundölviskosität.

Mit einer geeigneten Methode zum Auswaschen des Grundöls aus der Verdickerstruktur ließen sich Proben herstellen, welche in einem REM untersucht werden konnten. Diese Aufnahmen zeigen die Struktur der Schmierfette. Die REM-Aufnahmen der Lithium-12-Hydroxystearat-Fette zeigen Netzwerke aus verschlauften Fasern, die den in der Literatur bereits publizierten entsprachen [2-7]. In den REM-Aufnahmen der Fette, die mit verschiedenen Grundölen hergestellt wurden, waren keine signifikanten Unterschiede in der Verdickerstruktur (Faserdicker und Grad der Verschlaufung) zu erkennen.

Werden Magnesiumstearat oder Zinkstearat anstelle von Lithium-12-Hydroxystearat als Verdickungsmittel verwendet, weist das Fett eine deutlich niedrigere komplexe Viskosität auf und der Verlustfaktor ist (bei gleicher Verdickerkonzentration) deutlich höher. Der Anstieg des Verlustfaktors kann auf eine Schwächung des Verdickernetzwerks zurückgeführt werden. Dies steht im Einklang mit der auf den REM-Bildern sichtbaren Struktur: Sowohl Magnesium- als auch Zinkstearat bilden eine Struktur aus kugelförmigen Partikeln.

Eine weitere Analyse der REM-Bilder von Fetten, die Lithium-12-hydroxystearat als Verdickungsmittel und verschiedene Grundöle enthielten, ergab, dass die Struktur-Fasern einen Durchmesser von 30-80 nm annehmen. Reduziert auf ein einfaches kubisches Gitter entspricht dies einer Maschenweite von 120-430 nm. Zudem zeigte die erstmals auf Schmierfette angewendete Messmethode MPT, dass die Verdickernetzwerkbildung lokal bereits bei Lithium-12-hydroxystearat-Konzentrationen von 0,5 Gew.-% einsetzt. Die aus diesen Experimenten abgeschätzten Maschenweiten liegen zwischen 93 nm und 180 nm. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen der REM-Bildanalyse überein. Die Größe der vereinzelt vorliegenden vernetzten Gelpartikel beträgt ca. 130  $\mu\text{m}$ .



# 6 Zusammenfassung und Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schmierstoffe sind Modellschmierstoffe wie sie auch in der industriellen Forschung und Entwicklung verwendet werden. Diesen Modellschmierstoffen sind keine weiteren Additive hinzugefügt. Abgedeckt wird mit den Modellschmierstoffen eine Auswahl an gängigen Ölen wobei sowohl ein Mineralöl als auch vier synthetische Öle (TMSE, PAG, PAO8, KR008) untersucht wurden. Alle Öle haben eine kinematische Viskosität von ~40 cSt. Die neun untersuchten Modellfette haben alle die gebräuchlichste Metallseife Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker. Dabei wurde eine Gruppe an Fetten hergestellt, welche eine Verdickerkonzentration von 11 Gew.% hatten und eine zweite Gruppe, die alle die NLGI-Klasse 2 angehörten. Für weiterführende Untersuchungen wurde die Matrix durch zwei Öle mit gleicher chemischer Zusammensetzung, aber deutlich höherer bzw. niedrigerer Viskosität (MOE2 und PAO4) und Metallseifen mit anderen Metallionen (Calcium-12-Hydroxystearat, Lithium-Stearat, Calcium-Stearat, Magnesium-Stearat, Zink-Stearat) erweitert, und verschiedene Konzentrationsreihen dargestellt.

Die Rheometrie ist weit mehr als nur die Bestimmung der Viskosität und der Fließgrenze. Doch bereits die Bestimmung der Viskosität von Schmierfetten bringt ein Problem mit sich: sie gleiten. Im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch gezeigt werden, dass Gleiten nur unterhalb der Fließgrenze nennenswert Einfluss hat. Im Kapillarrheometer – in dem die Fließgrenze grundsätzlich überschritten ist - zeigte sich gar kein Gleiten. Die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit Hilfe von Rotations- und Kapillarrheometern zeigten, dass die Viskosität von Schmierfetten bei niedrigen Scherraten hauptsächlich von der Verdickerkonzentration, und bei hohen Scherraten hauptsächlich von der Grundölviskosität bestimmt wird. Handelt es sich bei dem Grundöl um ein Mineralöl, wird bei niedrigen Temperaturen, bei denen das Öl auskristallisiert, die Viskosität des Fettes durch die des Öls bestimmt.

Mit Hilfe rheologischer Messungen können industrielle Kennwerte ersetzt werden. Man spart dadurch Messungen an verschiedenen Geräten, da für die meisten Kennwerte jeweils ein spezielles Gerät benötigt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde gezeigt, wie ein Fett durch eine Fließgrenzen-Bestimmung einer bestimmten NLGI-Klasse zugeordnet werden kann. Was den Vorteil hat, dass durch eine (bei einer beliebigen Temperatur bestimmten) Fließgrenze das Fett mit einer raumtemperaturäquivalenten NLGI-Klasse korreliert werden kann. Der Pourpoint kann der Kristallisationstemperatur gleichgesetzt werden, welche in einem Temperatursweep am Rheometer oder in einer DSC ermittelt werden kann. Im Polarisationsmikroskop konnten die mittels rheologischer Messungen detektierte Kristallisation sichtbar gemacht werden. Es wurde deutlich, dass sich beim MOE ein Netzwerk bildet, wohingegen beim TMSE einzelne Kristalle sichtbar werden. Für diese Fette wurden die Kristallisations- und Schmelztemperaturen in einer Ultraschallmesszelle bestätigt.

Aus den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit konnte ein robustes rheologisches Messverfahren erarbeitet werden, mit welchem man die Tieftemperatureignung von

Schmierstoffen – ob Öl oder Fett - mit Hilfe eines relativ schnellen und einfachen Versuches bestimmen kann. Der vorgeschlagene Temperatursweep ( $\beta = 1 \text{ K/min}$ ) wird für alle Schmierstoffe mit einer Platte-Platte-Geometrie in Oszillation ( $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$ ,  $\tau$  innerhalb des LVE-Bereichs) von 20 bis -40 und wieder bis 20 °C durchgeführt. Die Kristallisations- und Schmelztemperatur ( $T_K$  und  $T_S$ ) zeigen sich als Knicke in der Funktion  $|\eta^*|(T)$ . Dieser Versuch ließ sich für alle hier untersuchten Schmierstoffe (Öle und Fette) durchführen und auswerten. Da  $T_K \leq T_S$  ist, ist der Schmierstoff dann bedenkenlos bis  $T_S$  einsetzbar.

Ebenfalls konnten die rheologischen Messungen dazu genutzt werden mehr über die viskoelastischen Eigenschaften und die Struktur in Schmierfetten zu erfahren. Dazu wurden am Rotationsrheometer Messungen in oszillatorsicher Scherung durchgeführt. Aus einem Frequenzsweep lassen sich Informationen über die viskoelastischen Eigenschaften gewinnen. Dabei spiegeln die viskosen Eigenschaften den Einfluss des Grundöls und die elastischen Eigenschaften den Einfluss des Verdickers wider. Dabei nutzen wir den Verlustfaktor, da dieser unabhängig von der absoluten Viskosität der Probe ist und das Verhältnis der viskosen zu den elastischen Eigenschaften in der Probe widerspiegelt. Die Erweiterung des Messbereichs des RVM zu höheren Frequenzen mittels oszillatorischer Quetschströmung in einem PAV hat den Vorteil, dass die Unterschiede deutlicher werden: Bei gleichem Verdicker hat die Grundölviskosität keinen Einfluss auf die Viskosität des Fettes, jedoch ist der Verlustfaktor umso größer, je höher die Grundölviskosität ist. Fette mit Magnesiumstearat oder Zinkstearat als Verdicker haben deutlich niedrigere komplexe Viskositäten als Fette mit Lithium-Stearat als Verdicker. Der Verlustfaktor ist (bei gleicher Verdickerkonzentration) jedoch deutlich höher. Der Anstieg des Verlustfaktors kann auf eine „Aufweichung“ des Verdickernetzwerks zurückgeführt werden.

REM-Aufnahmen zeigten wie die verschiedenen Verdicker unterschiedliche Netzwerke bilden. Lithium-Verdicker bilden verschlaufte Strukturen von Fasern, Magnesium-Stearat und Zink-Stearat bilden eine Struktur aus kugelförmigen Partikeln. Damit lassen sich die rheologischen Ergebnisse erklären: das verschlaufte Netzwerk aus den Lithium-Verdickern resultiert in einer höheren Viskosität. Genauer betrachtet wurden die Fette mit Lithium-12-Hydroxystearat als Verdicker, da diese ein Netzwerk aus verschlaufenen Fasern zeigten. Hier ist es bildanalytisch möglich, Faserdurchmesser zu bestimmen. Ausgehend von einem Modell eines kubischen Gitters lassen sich aus bekannter Verdickerkonzentration und der Faserdurchmesser die Maschenweiten bestimmen. Die Fasern hatten einen Durchmesser von 30-80 nm, reduziert auf das einfache kubische Gitter entspricht dies einer Maschenweite von 120-430 nm.

Die erstmals auf Schmierfette angewendete Messmethode MPT zeigte, dass die lokale Bildung eines Verdickernetzwerks bereits bei Lithium-12-Hydroxystearat-Konzentrationen von 0,5 Gew-% einsetzt. Die aus diesen Experimenten erhaltenen Maschenweiten lagen zwischen 93 nm und 180 nm. Dies stimmte gut mit den Ergebnissen der REM-Bildanalyse überein. Ein die gesamte Probe umfassendes Netzwerk bildet sich jedoch erst bei einer etwa zehnfach höheren Verdickerkonzentration.

Zukünftige Arbeiten sollten hier anknüpfen und die rheologischen Messungen und im speziellen das vorgeschlagene robuste rheologische Messverfahren auch auf nicht-Lithium-Seifen-Verdicker oder auf anorganische Verdicker (Bentonite) oder Polyharnstoff anwenden. Ebenfalls

---

könnte das vorgeschlagene robuste rheologische Messverfahren in eine Norm zur Vorhersage der Tieftemperatureignung von Schmierstoffen überführt werden.

Zudem wurde im Rahmen dieser Arbeit deutlich, dass das mikrorheologische Messverfahren MPT sehr gut auf Schmierstoffe anwendbar ist. Eine weitere Messmethode, mit welcher Schmierfette untersucht werden konnten, war das optische (mikrorheologische) Messverfahren Diffusing Wave Spectroscopy (DWS).

Zur Interpretation der Ergebnisse wird es nötig sein, einen oder mehrere neue Parameter zur Charakterisierung der Struktur zu definieren, da gezeigt werden konnte, dass einige Verdicker nicht das klassische Netzwerk aus verschlauften Fasern bilden und die Maschenweite somit keine relevante Größe darstellt.



# 7 Literatur

- [1] Phillips 66 Company, *Premium Greases Guide: A versatile lineup of high-quality greases for all major industry segments.*, <http://lubricamp.com/pdf/conoco.pdf> **2012**.
- [2] L. Salomonsson, G. Stang, B. Zhmud, *Tribology Transactions* **2007**, 50 (3), 302 – 309. DOI: 10.1080/10402000701413471.
- [3] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Konsistenz-Einteilung für Schmierfette*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **1981** (51818) (04.07.2019).
- [4] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Mineralölerzeugnisse und Schmierstoffe – Bestimmung der Konuspenetration von Schmierfetten und Petrolatum*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **2016** (2137) (04.07.2019).
- [5] A. Hodapp, A. Conrad, B. Hochstein, K.-H. Jacob, N. Willenbacher, *Chemie Ingenieur Technik* **2022** (3), 1 – 9. DOI: 10.1002/cite.202100142.
- [6] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Mineralölerzeugnisse – Bestimmung des Pourpoints*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **2017** (3016).
- [7] A. Conrad, A. Hodapp, B. Hochstein, N. Willenbacher, K.-H. Jacob, *Lubricants* **2021**, 9 (10), 99.
- [8] A. Conrad, A. Hodapp, B. Hochstein, N. Willenbacher, K.-H. Jacob, *Lubricants* **2022**.
- [9] A. Hodapp, A. Conrad, B. Hochstein, K.-H. Jacob, N. Willenbacher, *Lubricants* **2022**, 10 (4), 55. DOI: 10.3390/lubricants10040055.
- [10] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Prüfung von Schmierstoffen – Bestimmung der Scherviskosität von Schmierfetten mit dem Rotationsviskosimeter – Teil 1: Messsystem Kegel/Platte*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **2007**, 75.100 (51810-1).
- [11] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *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, 10772 Berlin **2011**, 75.100 (51810-2).
- [12] D02 Committee, *Test Method for Pour Point of Petroleum Products*, ASTM International, West Conshohocken, PA (D97-17b) (04.07.2019).
- [13] *Schmierfette: Zusammensetzung, Eigenschaften, Prüfung und Anwendung ; mit 33 Tabellen und 126 Literaturstellen*, Kontakt & Studium (Eds: W. J. Bartz), Expert-Verlag **2000**.
- [14] R. Mas, A. Magnin, *Journal of Rheology* **1994**, 38 (4), 889 – 908. DOI: 10.1122/1.550598.
- [15] D. E. V. Andrade, A. C. B. da Cruz, A. T. Franco, C. O. R. Negrão, *Rheol Acta* **2015**, 54 (2), 149 – 157. DOI: 10.1007/s00397-014-0812-0.
- [16] A. B. Hansen, E. Larsen, W. Batsberg Pedersen, A. B. Nielsen, H. P. Roenningsen, *Energy Fuels* **1991**, 5 (6), 914 – 923. DOI: 10.1021/ef00030a021.
- [17] Z. Jiang, J. Hutchinson, C. Imrie, *Fuel* **2001**, 80 (3), 367 – 371. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00092-2.
- [18] M. V. Kok, J.-M. Létoffé, P. Claudy, D. Martin, M. Garcin, J.-L. Volle, *Fuel* **1996**, 75 (7), 787 – 790. DOI: 10.1016/0016-2361(96)00046-4.

- [19] M. V. Kök, J. M. Letoffe, P. Claudy, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **1999**, 56 (2), 959 – 965. DOI: 10.1023/A:1010159718321.
- [20] F. Lionetto, G. Coluccia, P. D’Antona, A. Maffezzoli, *Rheol Acta* **2007**, 46 (5), 601 – 609. DOI: 10.1007/s00397-006-0144-9.
- [21] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Mineralölerzeugnisse – Berechnung des Viskositätsindex aus der kinematischen Viskosität*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **2004** (2909) (04.07.2019).
- [22] DIN Deutsches Institut für Normung e.V., *Prüfung von Mineralölen und verwandten Stoffen: Bestimmung der Dichte*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **2011** (51757) (04.07.2019).
- [23] R. L. Shubkin, *Lubrication Engineering* **1994**, 50 (3).
- [24] T. Laue, A. Plagens, in *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie (Eds: C. Elschenbroich et al.), Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden **1999**.
- [25] E. T. Hessell, R. A. Abramshe, *J. Synth. Lubr.* **2003**, 20 (2), 109 – 122. DOI: 10.1002/jsl.3000200203.
- [26] M. J. Hourani, T. Hessell, R. A. Abramshe, J. Liang, *Tribology Transactions* **2007**, 50 (1), 82 – 87. DOI: 10.1080/10402000601105581.
- [27] H. P. Rønningsen, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **1992**, 7 (3), 177 – 213. DOI: 10.1016/0920-4105(92)90019-W.
- [28] R. M. Webber, *Journal of Rheology* **1999**, 43 (4), 911 – 931. DOI: 10.1122/1.551045.
- [29] *Rheology of waxy crude oils* (Eds: L. T. Wardhaugh, D. V. Boger, S. P. Tonner), Society of Petroleum Engineers **1988**.
- [30] R. M. Webber, *Industrial & engineering chemistry research* **2001**, 40 (1), 195 – 203. DOI: 10.1021/ie000417d.
- [31] R. M. Webber, H. F. George, M. J. Covitch, in *Oil flow studies at low temperatures in modern engines*, ASTM STP 1388 (Eds: H. Shaub), ASTM International, West Conshohocken, Pa., W. Conshohocken, Pa. **2000**.
- [32] C. Cheng, D. V. Boger, Q. D. Nguyen, *SPE journal* **2000**, 5 (02), 148 – 157.
- [33] M. Kané, M. Djabourov, J.-L. Volle, *Fuel* **2004**, 83 (11-12), 1591 – 1605. DOI: 10.1016/j.fuel.2004.01.017.
- [34] M. Kané, M. Djabourov, J.-L. Volle, J.-P. Lechaire, G. Frebourg, *Fuel* **2003**, 82 (2), 127 – 135. DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00222-3.
- [35] M. Lin, C. Li, F. Yang, Y. Ma, *Journal of Petroleum Science and Engineering* **2011**, 77 (3-4), 351 – 358. DOI: 10.1016/j.petrol.2011.04.010.
- [36] I. M. El-Gamal, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1998**, 135 (1-3), 283 – 291. DOI: 10.1016/S0927-7757(97)00261-6.
- [37] Cheng Chang and, David V. Boger, and Q. Dzuy Nguyen, *Industrial & engineering chemistry research* **1998**, 37 (4), 1551 – 1559.
- [38] P. Redelius, *Thermochimica Acta* **1985**, 85, 331 – 334. DOI: 10.1016/0040-6031(85)85593-3.
- [39] J. M. Létoffé, P. Claudy, M. V. Kok, M. Garcin, J. L. Volle, *Fuel* **1995**, 74 (6), 810 – 817. DOI: 10.1016/0016-2361(94)00006-D.
- [40] R. Venkatesan, P. Singh, H. S. Fogler, *SPE journal* **2002**, 7 (04), 349 – 352.

- 
- [41] W. Pedersen Batsberg, A. Baltzer Hansen, E. Larsen, A. B. Nielsen, H. P. Roenningsen, *Energy Fuels* **1991**, 5 (6), 908 – 913. DOI: 10.1021/ef00030a020.
- [42] D. McClements, M. J. Povey, *Ultrasonics* **1992**, 30 (6), 383 – 388. DOI: 10.1016/0041-624X(92)90094-3.
- [43] N. Gladwell, C. Javanaud, K. E. Peers, R. R. Rahalkar, *J Am Oil Chem Soc* **1985**, 62 (8), 1231 – 1236. DOI: 10.1007/BF02541833.
- [44] R. Venkatesan, N. R. Nagarajan, K. Paso, Y.-B. Yi, A. M. Sastry, H. S. Fogler, *Chemical Engineering Science* **2005**, 60 (13), 3587 – 3598. DOI: 10.1016/j.ces.2005.02.045.
- [45] R. F. G. Visintin, R. Lapasin, E. Vignati, P. D'Antona, T. P. Lockhart, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* **2005**, 21 (14), 6240 – 6249. DOI: 10.1021/la050705k.
- [46] H. P. Rønningsen, B. Bjoerndal, A. Baltzer Hansen, W. Batsberg Pedersen, *Energy Fuels* **1991**, 5 (6), 895 – 908. DOI: 10.1021/ef00030a019.
- [47] P. M. Lugt, *Tribology Transactions* **2009**, 52 (4), 470 – 480. DOI: 10.1080/10402000802687940.
- [48] M. A. Delgado, C. Valencia, M. C. Sánchez, J. M. Franco, C. Gallegos, *Industrial & engineering chemistry research* **2006**, 45 (6), 1902 – 1910. DOI: 10.1021/ie050826f.
- [49] C. Roman, C. Valencia, J. M. Franco, *Tribol Lett* **2016**, 63 (2), 411. DOI: 10.1007/s11249-016-0710-y.
- [50] L. C. Brunstrum, *NLGI spokesman* **1962**, 25 (10), 311.
- [51] J.F. Hutton, in *The principles of lubrication* (Eds: A. Cameron), Longmans. London **1966**.
- [52] K. Spiegel, J. Fricke, K.-R. MEIS, *Tribologie und Schmierungstechnik* **1991**, 38 (6), 326 – 331.
- [53] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Bestimmung des Fließdruckes von Schmierfetten: Verfahren nach Kesternich*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **1974**, 75.100 (51805) (18.03.2020).
- [54] IP Test methods for petroleum and related products, *IP 186: Determination of low temperature torque of lubricating grease* **2015** (186).
- [55] H. Adolph, T. Litters, *Tieftemperaturverhalten von Schmierfetten – Korrelation von Prüfmethode (Startdrehmoment, Fließdruck und Fließgrenze)*, 51. Tribologie-Fachtagung, Göttingen **2010**.
- [56] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Mineralölerzeugnisse - Schmierfette - Bestimmung des Tropfpunktes*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **1997**, 75.100 (2176) (01.04.2020).
- [57] DIN Deutsches Institut für Normung e. V., *Rohöl und flüssige oder feste Mineralölerzeugnisse – Bestimmung der Dichte oder der relativen Dichte – Verfahren mittels Pyknometer mit Kapillarstopfen und Bikapillar-Pyknometer mit Skale*, Beuth Verlag GmbH, 10772 Berlin **2004** (3838) (04.07.2019).
- [58] A. Yoshimura, R. K. Prud'homme, *Journal of Rheology* **1988**, 32 (1), 53 – 67. DOI: 10.1122/1.549963.
- [59] M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun, Verein Deutscher Ingenieure. Gesellschaft Kunststofftechnik. Seminare, *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*, VDI-Verlag Düsseldorf **1991**.
- [60] E. B. Bagley, *Journal of Applied Physics* **1957**, 28 (5), 624 – 627.
- [61] M. Mooney, *Journal of Rheology* **1931**, 2 (2), 210 – 222. DOI: 10.1122/1.2116364.
- [62] B. Rabinowitsch, *Zeitschrift für physikalische Chemie* **1929**, 145 (1), 1 – 26.

- [63] H. A. Barnes, J. O. Carnali, *Journal of Rheology* **1990**, 34 (6), 841 – 866.
- [64] F. Cyriac, P. M. Lugt, R. Bosman, *Tribol Lett* **2016**, 63 (1), 517. DOI: 10.1007/s11249-016-0693-8.
- [65] W. P. Cox, E. H. Merz, *Journal of Polymer Science* **1958**, 28 (118), 619 – 622.
- [66] M. L. Williams, R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77 (14), 3701 – 3707. DOI: 10.1021/ja01619a008.
- [67] D02 Committee, *Standard Test Method for No Flow Point and Pour Point of Petroleum Products and Liquid Fuels*, ASTM International, West Conshohocken, PA (D7346 – 15).
- [68] A. Conrad, *Tieftemperaturrheologie an Schmierölen und Schmierfetten*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT).
- [69] S. Vleeshouwers, H. E. H. Meijer, *Rheol Acta* **1996**, 35 (5), 391 – 399. DOI: 10.1007/BF00368990.
- [70] Prof. Dr. Karl-Heinz Jacob, M. S. Jonas Eck, *Schriftenreihe Vorlaufforschung der Technischen Hochschule Nürnberg Georg Simon Ohm* **2016/2017**, 48-55.
- [71] D. J. McClements, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **1997**, 37 (1), 1 – 46. DOI: 10.1080/10408399709527766.
- [72] S. Hurley, R. M. Cann, *NLGI spokesman* **2001**, 65 (5), 17 – 26.
- [73] A. Magnin, J. M. Piau, *J. Mater. Res.* **1989**, 4 (4), 990 – 995. DOI: 10.1557/JMR.1989.0990.
- [74] P. Baart, B. van der Vorst, P. M. Lugt, R. A. van Ostayen, *Tribology Transactions* **2010**, 53 (3), 340 – 348. DOI: 10.1080/10402000903283326.
- [75] F. Cyriac, P. M. Lugt, R. Bosman, C. J. Padberg, C. H. Venner, *Tribol Lett* **2016**, 61 (2), 470. DOI: 10.1007/s11249-015-0633-z.
- [76] M. C. Sánchez, J. M. Franco, C. Valencia, C. Gallegos, F. Urquiola, R. Urchegui, *Tribol Lett* **2011**, 41 (2), 463 – 470. DOI: 10.1007/s11249-010-9734-x.
- [77] A. Kowalczyk, C. Oelschlaeger, N. Willenbacher, *Polymer* **2015**, 58, 170 – 179. DOI: 10.1016/j.polymer.2014.12.041.
- [78] J. Hafner, C. Oelschlaeger, N. Willenbacher, *Soft Matter* **2020**. DOI: 10.1039/d0sm01096k.
- [79] J. J. Crassous, R. Régisser, M. Ballauff, N. Willenbacher, *Journal of Rheology* **2005**, 49 (4), 851 – 863. DOI: 10.1122/1.1917843.
- [80] M. A. Delgado, M. C. Sánchez, C. Valencia, J. M. Franco, C. Gallegos, *Chemical Engineering Research and Design* **2005**, 83 (9), 1085 – 1092. DOI: 10.1205/cherd.04311.
- [81] F. W. Anderson, R. C. Nelson, F. F. Farley, *NLGI spokesman* **1967**, 31, 252.
- [82] M. Rubinstein, R. H. Colby, *Polymer physics*, Vol. 23, Oxford university press New York **2003**.
- [83] T. A. Waigh, *Reports on progress in physics* **2005**, 68 (3), 685. DOI: 10.1088/0034-4885/68/3/R04.
- [84] T. G. Mason, D. A. Weitz, Mason, Weitz, *Physical review letters* **1995**, 74 (7), 1250 – 1253. DOI: 10.1103/PhysRevLett.74.1250.
- [85] K. S. Breuer, *Microscale diagnostic techniques*, Springer **2005**.
- [86] L. van Hove, *Phys. Rev.* **1954**, 95 (1), 249 – 262. DOI: 10.1103/PhysRev.95.249.
- [87] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press **1986**.
- [88] Weeks, Crocker, Levitt, Schofield, Weitz, *Science (New York, N.Y.)* **2000**, 287 (5453), 627 – 631. DOI: 10.1126/science.287.5453.627.



- 
- [89] M. Schopferer, *Rheologische Charakterisierung polymerer Netzwerke mittels mechanischer Hochfrequenzmethoden*, Shaker **2010**.
- [90] J. C. Crocker, D. G. Grier, *Journal of colloid and interface science* **1996**, 179 (1), 298 – 310. DOI: 10.1006/jcis.1996.0217.



# Anhang

## Weitere untersuchte Schmierfette

Tabelle 13: Verwendete Grundöle

Bezeichnung	Typ	Dichte / g cm <sup>-3</sup>	Viskosität / Pa s	Pourpoint / °C
MOE2	Paraffinisches Mineralöl	0,894	2,03	n.a.
PAO4	Poly- $\alpha$ -olefin	0,816	0,03	n.a.
TMSE2	Trimellitsäureester	n.a.	n.a.	-48

Tabelle 14: Verwendete Verdicker: Typ, Hersteller und Schmelztemperatur

Typ	Hersteller	Schmelztemperatur / °C
Lithium-Stearat	Carl Roth GmbH + Co KG	190-210
Calcium-Stearat	Acros Organics BVBA	145-160
Magnesium-Stearat	Acros Organics BVBA	130-140
Zink-Stearat	Acros Organics BVBA	118-128

Tabelle 15: Weitere untersuchte Schmierfette. Versuchsreihen zur Untersuchung des Einflusses der Grundölviskosität, des Grundöltyps, des Verdickergehalts und der Verdickerart.

	Grundöl	Verdicker	Verdickergehalt / Gew.-%
Variation Grundölviskosität und -typ	MOE	Lithium-12-Hydroxystearat	15
	MOE2		
	PAO8		
	PAO4		
Variation Verdickergehalt	MOE	Lithium-12-Hydroxystearat	11
			13
			15
Variation Verdickerart	MOE	Lithium-12-Hydroxystearat	15
		Lithium-Stearat	
		Calcium-12-Hydroxystearat	
		Calcium-Stearat	
		Zink-Stearat	
		Magnesium-Stearat	

## Cox-Merz gilt nicht

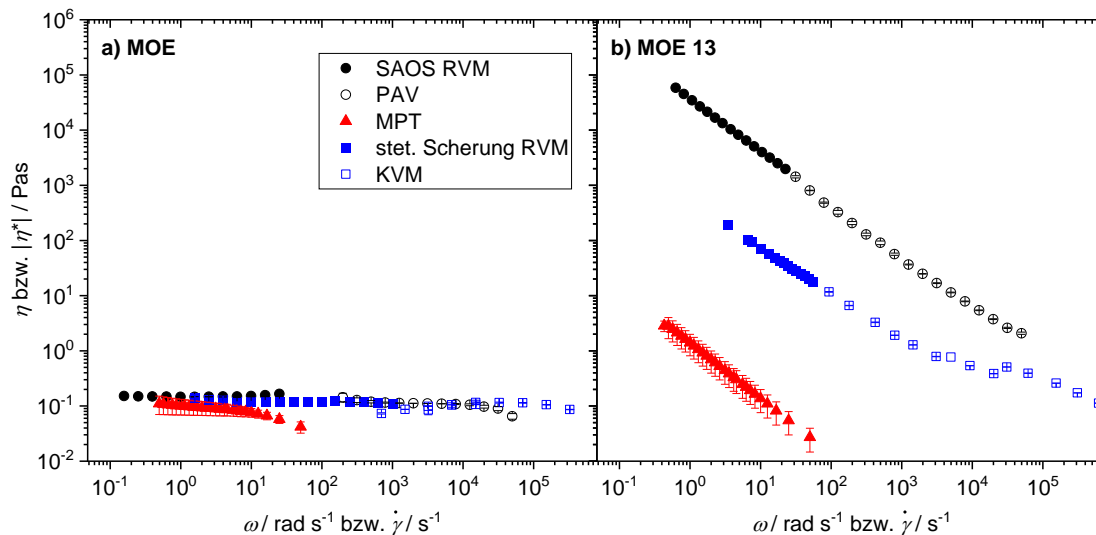


Abbildung 47: Vergleich der dynamischen Viskosität  $\eta$  bestimmt mit einem Versuch in stetiger Scherung an einem Rotationsrheometer und einem Kapillarrheometer mit der komplexen Viskosität  $|\eta^*|$  gemessenen in oszillatorischer Scherung an einem Rotationsrheometer, mittels oszillatorischer Quetschströmung an einem PAV und mittels MPT: a) Grundöl MOE, b) Schmierfett MOE 13.

In Abbildung 47 a ist zu sehen, dass die Viskosität des MOEs immer bei etwa 0,1 Pas liegt. In Abbildung 47 b ist zu sehen, dass die Viskosität des MOE13 sich je nach Messmethode um mehrere Größenordnungen unterscheidet. Die komplexe Viskosität, die mittels SAOS und PAV bestimmt wurde, ist höher als die dynamische Viskosität die mittels stetiger Scherung (RVM und KVM) ermittelt wurde. Diese Abweichung von der Cox-Merz-Beziehung [65] erklären Delgado et al. [48] mit dem scherinduzierten Strukturabbau durch die stetige Scherung wobei die relative Abweichung der Cox-Merz-Regel unabhängig von der Frequenz oder der Scherrate ist.

Die komplexe Viskosität des MOE13 die mittels MPT bestimmt wurde ist nochmals geringer als die komplexe Viskosität die mittels SAOS (und PAV bestimmt wurde). Dies ist darauf zurückzuführen, dass das MPT eine lokale Messmethode auf Mikro-Ebene ist. Die Strukturen, welche sich auf makroskopischer Ebene bilden und mittels Rheometer-Messungen (in stetiger und oszillatorsicher Scherung) charakterisiert werden, sind deutlich fester da es wohl hochfeste Bereiche gibt, die für die Tracerpartikel nicht zugänglich sind. Auch bei der Bestimmung der komplexen Viskosität aus MPT-Messungen ist die relative Abweichung der Cox-Merz-Regel unabhängig von der Frequenz oder der Scherrate.

## Kristallisation Polarisationsmikroskop

Die Kristallisation des alkylierten Naphthalins (KR-008) ist in Abbildung 48 dargestellt. Es bilden sich Kristalle unterhalb von  $T_C = -30\text{ °C}$  (Abbildung 48 b), welche bei weiterem Abkühlen wachsen (Abbildung 48 c).

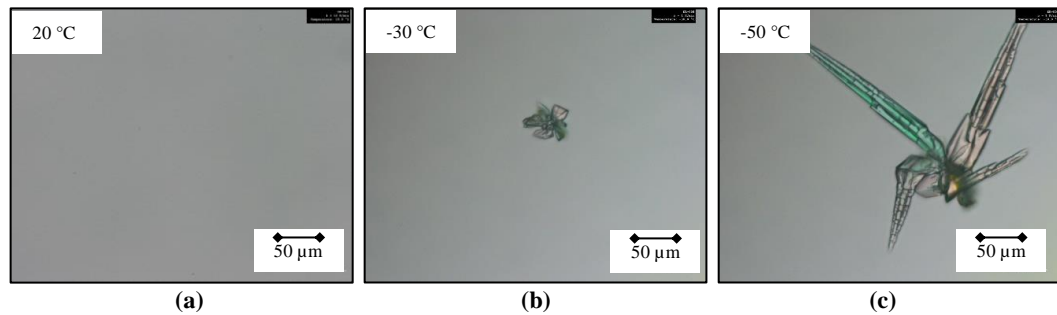


Abbildung 48: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des KR008 aus Bildern des Polarisationsmikroskop a) erste sichtbare Veränderung bei  $T_C = -30\text{ °C}$  b) deutlich gewachsene Kristalle bei  $T = -50\text{ °C}$  (tiefste mögliche Temperatur)

Die Kristallisation des PAO8s ist in Abbildung 49 dargestellt. Es sind von Beginn an Kristalle oder Verunreinigungen vorhanden (Abbildung 49 a). Sind es Verunreinigungen, dienen diese ebenfalls als Kristallisationskeime. Unterhalb einer Temperatur von  $-46\text{ °C}$  wachsen die Kristalle (Abbildung 49 b). Im Vergleich zu den anderen Ölen wachsen diese jedoch sehr langsam.

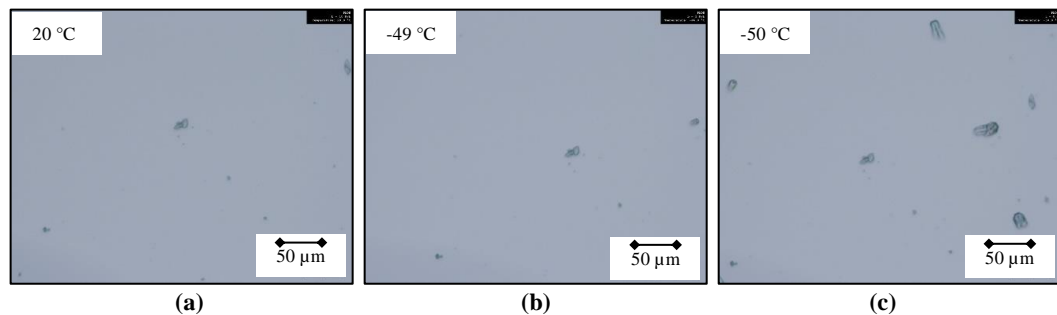


Abbildung 49: Bestimmung der Kristallisationstemperatur des PAO8s aus Bildern des Polarisationsmikroskop a) Kristalle oder Verunreinigungen die als Kristallisationskeime wirken bei  $T = 20\text{ °C}$  b) erste sichtbare Veränderung bei  $T_C = -46\text{ °C}$  b) deutlich gewachsene Kristalle bei  $T = -50\text{ °C}$  (tiefste mögliche Temperatur)



# Aus der Arbeit hervorgegangene Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Peer-Reviewed Publications

Conrad, A., Hodapp, A., Hochstein, B., Willenbacher, N., & Jacob, K. H. (2021). Low-Temperature Rheology and Thermoanalytical Investigation of Lubricating Oils: Comparison of Phase Transition, Viscosity, and Pour Point. *Lubricants*, 9(10), 99.

Conrad, A., Hodapp, A., Hochstein, B., Willenbacher, N., & Jacob, K. H. (2021). Low-Temperature Rheology and Thermoanalytical Investigation of Lubricating Greases: Influence of Thickener Type and Concentration on Melting, Crystallization and Glass Transition. *Lubricants*, 10(1), 1.

Hodapp, A., Conrad, A., Hochstein, B., Jacob, K. H., & Willenbacher, N. (2022). Using Rheological Characteristics for Assessing the Suitability of Lubricating Greases at Low Temperatures. *Chemie Ingenieur Technik*, 94(3), 402-409.

Hodapp, A., Conrad, A., Hochstein, B., Jacob, K. H., & Willenbacher, N. (2022). Effect of Base Oil and Thickener on Texture and Flow of Lubricating Greases: Insights from Bulk Rheometry, Optical Microrheology and Electron Microscopy. *Lubricants*, 10(4), 55.

## Konferenzbeiträge

Hodapp, Annika; Conrad, Andreas; Hochstein, Bernhard; Jacob, Karl-Heinz; Willenbacher, Norbert: Rheological behavior of lubricants at low temperatures (Vortrag), AERC, 13.-15.04.2021, Virtuelles Event