

Aus dem Institut für Erdölforschung, Hannover

## Das Viskositäts-Druckverhalten von binären Gemischen mit Extremwerten der Viskosität\*

Von E. Kuss

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Juli 1971)

### Einleitung

Viskositätsmessungen unter Druck haben in den letzten Jahren im Zusammenhang mit *Schmierungsfragen* sehr an Bedeutung gewonnen (1).

Die ursprüngliche *klassische hydrodynamische Theorie* [1] setzte auch im Schmierespalt hochbelasteter Maschinen die bei 1 at gemessene Viskosität  $\eta_0$  ein. Für die Schmierfilmdicke  $h_0$  ergab sie den Ausdruck:

$$\begin{matrix} \text{Theorie I} \\ \text{klass. hydrodyn.} \end{matrix} \quad \frac{h_0}{r_E} = 2,45 \frac{\eta_0 v}{P/b} \quad [1]$$

Hierin ist  $v$  die Summengeschwindigkeit der bewegten Metallflächen  $v = v_1 + v_2$ ,  $r_E$  der Ersatzkrümmungsradius  $r_E = \frac{r_1 \cdot r_2}{r_1 + r_2}$ ,  $P$  die Belastung und  $b$  die Breite der *Hertzschen Kontaktzone*.

Diese Theorie führte *nicht* zu einer Erklärung der experimentell festgestellten Werte von Reibung und Verschleiß an Maschinen und Prüfgeräten. Die nach der Theorie erwarteten Werte der Schmierfilmdicke  $h_0$  und der Reibungszahl  $\mu$  lagen in ungünstigen Fällen um 2-3 Zehnerpotenzen zu niedrig. Untersuchungen auf verschiedenen Prüfmaschinen ergaben sogar eine unterschiedliche Reihenfolge in den Ölen.

Die in den sechziger Jahren entwickelte *elastohydrodynamische Theorie* [2] führte dagegen:

- den noch zu besprechenden Druckkoeffizienten  $\alpha$  der Viskosität,
- die Druck- und Temperatur-Verläufe im Schmierespalt, die wiederum vom Viskositäts-Druckverhalten des Schmiermittels abhängen, und
- die elastische Verformung der Metallflächen ein.

Im Unterschied zu [1] erhält man für die Schmierfilmdicke  $h_0$ :

$$\begin{matrix} \text{Theorie II} \\ \text{EHD-Theorie} \end{matrix} \quad \frac{h_0}{r_E} = 1,95 \frac{(\eta_0 v \alpha)^{8/11} E^{*1/11}}{r_E^{7/11} (P/b)^{1/11}} \quad [2]$$

\* ) Vorgetragen auf der Rheologen-Tagung in Darmstadt am 7. und 8. Juni 1971

Die Formel enthält zusätzlich zu [1] den Viskositäts-Druckkoeffizienten  $\alpha$  und den reduzierten Elastizitätsmodul  $E^* = E/(1 - \nu^2)$  mit der *Poisson-Zahl*  $\nu$ .

Die Gln. [1] und [2] sind dimensionslos. Es wird meist mit englischen Einheiten gerechnet, - es kann aber auch  $v$  in cm/sec,  $P/b$  in kp/cm und  $\eta$  in ksec/cm<sup>2</sup> eingesetzt werden.

Nach Formel [1] ist die Filmdicke  $h_0$  proportional zur Normalviskosität des Schmiermittels und umgekehrt proportional zur Belastung  $P$ . Nach Formel [2] (EHD-Theorie) ändert sich dagegen  $h_0$  wegen der Potenz 1/11 bei hohen Belastungen kaum noch mit  $P$ , dagegen geht der noch zu besprechende Viskositäts-Druckkoeffizient  $\alpha$  ein.

Nach Theorie [1] erhält man bei  $r_E = 1'' = 25,4$  mm und einer Belastung  $P/b = 2,5$  t/cm für die Spaltweite  $h_0$  15-20  $\mu$ m. Da die Werte über eine Zehnerpotenz kleiner sind als die in der Praxis vorhandene Oberflächenrauigkeit der Metallflächen, läge keine Vollschmierung vor. Die Spitzen der aufeinanderlaufenden Flächen würden gegeneinander schlagen und einen entsprechenden Verschleiß verursachen (1).

Nach Theorie [2] bekommt man je nach dem Wert von  $\alpha$  die um 1-2 Zehnerpotenzen größere Spaltweite  $h_0$  zwischen 0,2 und 2  $\mu$ m, die sich bei weiter wachsender Belastung kaum noch ändert. Man hat also Vollschmierung zu erwarten.

Für die experimentelle Bestimmung der Spaltweiten sowie der Druck- und Temperaturverläufe im Schmierespalt sind geschickte Verfahren entwickelt worden (1, 2), mit denen die Angaben der Theorie [2] bestätigt wurden. Entsprechendes ergab sich auch für die Reibungszahl  $\mu$ . Die EHD-Theorie schafft somit erstmalig die Grundlage, um die wirklichen Verhältnisse bei der Reibung und Schmierung von hochbelasteten Maschinen und Prüfgeräten zu erfassen, was angesichts der großen wirtschaftlichen Bedeutung der Maschinenschmierung einen erheblichen Fortschritt darstellt.

Aufgrund der Erfolge wurde verschiedentlich versucht, aus Ergebnissen an Prüfmaschinen Daten für das Viskositäts-Druckverhalten des Schmiermittels abzuleiten. Hierzu wird die „effektive Viskosität“ eingeführt, die einen Mittelwert der Viskosität im Schmierpalt darstellt (3–7). Für Vergleichszwecke im technischen Betrieb an derselben Maschine dürfte der Wert von großem Interesse sein. Bei einem Vergleich verschiedener Prüfgeräte hat man dagegen die komplizierten Druck- und Temperaturverteilungen im Schmierpalt zu berücksichtigen. Sie hängen nicht nur vom Viskositäts-Druckverhalten des gerade verwandten Schmiermittels, sondern auch von der jeweils vorliegenden geometrischen Form des Schmierpalts und somit von Art und Konstruktion der Maschine ab. Da die Viskosität aufgrund ihrer starken Druckabhängigkeit im Schmierpalt selbst eventuell um über 3 Zehnerpotenzen variiert, ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse verschiedener Prüfgeräte ohne weiteres nicht möglich und die Einführung einer „effektiven Viskosität“ zunächst noch problematisch.

### 1. Das $\eta$ - $p$ -Verhalten chemisch-einheitlicher Substanzen

Der noch vor einigen Jahren nicht allgemein anerkannte Einfluß der Viskositäts-Druckabhängigkeit des Öles auf den Schmierungsprozeß führt nun zu der Frage, jeweils welche Viskositätsänderungen mit dem Druck zu erwarten sind, und in welcher Weise die Viskositätsänderungen von der chemischen Struktur des Schmiermittels abhängen.

Zur Klärung der Frage haben wir im Laufe der Zeit mehrere verschiedenartige Hochdruckviskosimeter entwickelt (8), von denen z. Z. fünf bei uns in Betrieb sind. Die Abb. 1 und 2 geben das Prinzip der beiden wichtigsten Grundtypen wieder.

a) *Das automatische Kugelfall-Viskosimeter* (9): In einem abgeschlossenen Glaseinsatz  $G$  befindet sich die Untersuchungssubstanz, auf die der Druck durch einen exakt eingeschliffenen Glaskolben  $K$  übertragen wird. Bei Einlaufen der Kugel  $F$  in die obere Registrierspule wird ein Schwingkreis verstimmmt, eine fünfstellige elektronische Uhr an- bzw. bei Passieren einer zweiten Spule abgestoppt, und schließlich das Resultat ausgedruckt. Ferner wird selbsttätig eine Hydraulik angesteuert, die eine Magnetspule  $M$  längs eines unmagnetischen Stahlrohres nach oben bewegt und die Kugel  $F$

über eine Führung in die obere Anfangslage zurückbringt.

Ein Kippen der Apparatur zur Rückführung der Kugel wird somit vermieden, auch kann die Substanz völlig frei von Verunreinigungen gehalten werden. Die Messungen sind bei sehr unterschiedlichen Viskositäten im gesamten Druck- und Temperaturbereich auf 5‰ reproduzierbar. Die Absolutgenauigkeit wird mit 1–2‰ angesetzt.

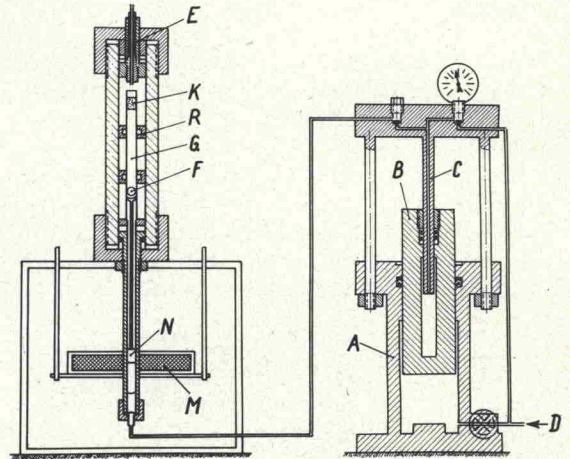


Abb. 1. Schema des automatischen Kugelfallviskosimeters für Drücke bis 2 kbar

A Niederdruckzylinder, B Niederdruckkolben und Hochdruckzylinder, E Elektrische Hochdruckdurchführungen, F Fallkugel, G kalibriertes Glasrohr, K eingeschliffener Glaskolben, M Magnetspule, N Weich-eisenkern, R Registrierspulen

b) *Das Hochdruck-Kapillarviskosimeter* (10): Innerhalb des Hochdruckautoklaven wird magnetisch ein Teflonbalg  $F$  (Abb. 2) zusammengepreßt. Aufgrund des Strömungswiderstandes an der Kapillare  $C$  steigt hierbei Quecksilber in einem zweiten Schenkel bis über  $P_1$  an. Unter der so entstandenen Druckdifferenz beginnt die Substanz im Viskosimeter zu zirkulieren, und es wird nun die Zeit bestimmt, in der das Volumen zwischen  $P_2$  und  $P_3$  abfließt.

Die Genauigkeit der Viskositätsbestimmung beträgt hier 1–2‰. Sogar die extrem kleinen Viskositäten von Gasen wie Methan und Wasserstoff ließen sich mit der Methode sehr genau unter Druck bestimmen (10).

Weitere Viskosimeter haben wir für den erweiterten Druckbereich bis 5 kbar mit voller Innensteuerung, für gleichzeitig hohe Drücke und hohe Temperaturen mit kapazitiver Registrierung und für die Untersuchung von Gas-Flüssigkeitslösungen bei hohem Druck unter Verwendung eines nicht-abgeschlossenen Systems in Erprobung.

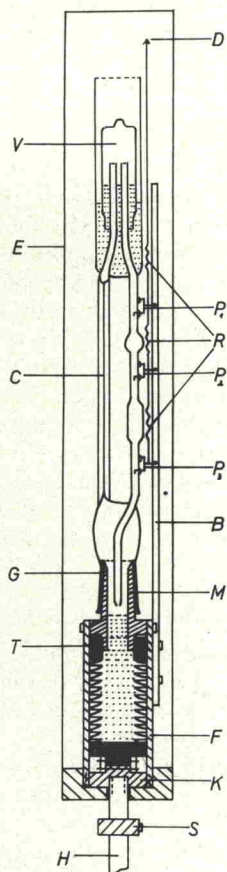


Abb. 2. Schema des Hochdruck-Kapillarviskosimeters B Schenkel mit Meßvolumen, C Kapillare, E Halterung, F Teflonbalg mit Führung, H Hubstange für Magnetsteuerung, M Schliff, V bewegliche Kappe mit Hg-Abschluß, P Platinkontakte, R Widerstände

c) *Einige Ergebnisse.* Mit dem Kugelfallviskosimeter untersuchten wir ca. 300 Öle bei verschiedenen Temperaturen im Druckbereich bis 2000 atü. Die Viskosität läßt sich annähernd in der Form:

$$\eta_p = \eta_0 e^{\alpha p}$$

darstellen. Hierin wird

$$\alpha = \frac{1}{\eta_p} \left( \frac{\partial \eta_p}{\partial p} \right)_t$$

als Viskositäts-Druckkoeffizient bezeichnet. Es ist die Größe, die in die EHD-Theorie der Schmierung eingeht.

Bei Mineralölen mit sehr extremem Verhalten, die z. T. für den praktischen Einsatz nicht in Betracht kommen, findet man für den Faktor  $(\eta_{2000}/\eta_1)$  bei 25 °C Zahlenwerte zwischen 30 und 30000, entsprechend den Druckkoeffizienten  $\alpha$  zwischen  $1,70 \cdot 10^{-3}$  und  $5,15 \cdot 10^{-3}$  [ $\text{kp}^{-1} \text{cm}^2$ ]. Es können also im Bereich bis 2 kbar Viskositätsänderungen bis zu 4 Zehnerpotenzen auftreten. Eine Ab-

schätzung der sehr unterschiedlichen Viskositäts-Druckkoeffizienten der Öle wurde anhand der *Waterman*-Analyse versucht. Es zeigte sich jedoch, daß die Angabe der  $C_A$ -,  $C_N$ - und  $C_P$ -Gehalte (Prozentsatz der C-Atome in aromatischer, naphthenischer und paraffinischer Bindung) *nicht* ausreicht, um das Viskositäts-Druckverhalten der Öle zu erfassen (11).

Um die Gründe hierfür zu finden, wurden anschließend Substanzenreihen chemisch-einheitlicher Substanzen bekannter Molekülstruktur untersucht, bei denen jeweils nur ein Parameter der Molekülstruktur z. B. die Kettenlänge die Zahl und Größe von aromatischen oder naphthenischen Ringgruppen, der Einfluß von Doppelbindungen oder die Zahl und Stellung von Seitengruppen im Molekül geändert wurde.

Besonders die gegenseitige Stellung von Seitengruppen im Molekül hat einen starken Einfluß auf  $\alpha$ . So wächst z. B. beim Übergang vom 2,3-Dimethylbutan zu 2,2-Dimethylbutan der Druckkoeffizient stark an, während die Viskosität bei Atmosphärendruck nur wenig beeinflußt wird. Zur Erfassung dieses Verhaltens schlugen wir ausgehend von dem *Altenburg*schen Radienquadrat (12) eine Definition für den „molekularen Verzweigungsgrad“ vor (13). Es scheint ein direkter Zusammenhang zwischen dieser Größe und dem Viskositäts-Druckkoeffizienten zu bestehen.

Anhand der gefundenen Zusammenhänge konnten dann schließlich Substanzen synthetisiert werden, deren Viskosität sich zwischen einer und 2000 atü um maximal 6 Zehnerpotenzen ändert (14).

## 2. Das $\eta - p$ -Verhalten von Gemischen mit Extremwerten der Viskosität

Sehr wenig untersucht wurde bisher das Verhalten von Gemischen bekannter Zusammensetzung, obwohl dies für die Beurteilung von Mineralölen grundlegend sein kann. Zu klären wäre besonders die Frage, in welcher Weise Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Gemischkomponenten den Druckkoeffizienten der Viskosität beeinflussen können.

Als Extremfall suchten wir nach Gemischen, deren Viskosität bei 1 ata in Abhängigkeit von der Konzentration ein ausgeprägtes Minimum oder Maximum durchläuft. Derartige Systeme gibt es nur wenige, sie beruhen meist auf einer chemischen Assoziation (15). Nachstehend seien 3 derartige Systeme mit verschiedenen Charakteristiken

von  $\rho$ ,  $\nu$ ,  $\eta$  und  $\alpha$  behandelt. Es wurde jeweils die Dichte bei Normaldruck mit Pyknometern, die kinematische Viskosität  $\nu$  und die dynamische  $\eta$  mit *Ubbelohde*-Viskosimetern und der Viskositäts-Druckkoeffizient  $\alpha$  mit dem oben erwähnten automatischen Hochdruckviskosimeter gemessen.

a) *Chlorparaffin (40% Cl)/Paraffin-Weißöl-Gemische*

Die dynamische Viskosität  $\eta$  durchläuft in Abhängigkeit von der Konzentration ein starkes Minimum, die kinematische Viskosität  $\nu$  ein wesentlich schwächeres und zu kleineren Konzentrationen verschobenes Minimum. Bemerkenswerterweise verlaufen die Dichte und der Viskositäts-Druckkoeffizient annähernd linear. Das Minimum in den Absolutwerten der Viskosität macht sich im Viskositäts-Druckkoeffizienten in keiner Weise bemerkbar.

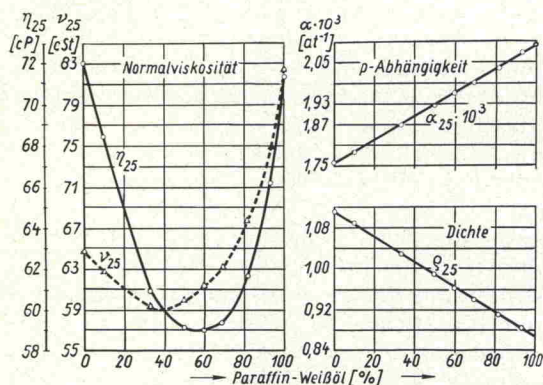
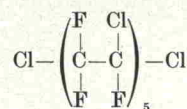


Abb. 3. Das Verhalten von Chlorparaffin (40% Cl)/Paraffin-Weißöl-Gemischen

b) *Fluorkohlenstoff/Paraffin-Weißöl-Gemische*

In demselben Paraffin-Weißöl wird hier als zweite Komponente ein Fluorkohlenstoff

der Zusammensetzung:



verwandt.

Wie man aus Abb. 4 ersieht, durchläuft bei diesem Gemisch nur noch die kinematische Viskosität  $\nu$  ein ausgeprägtes Minimum.

Für den Viskositäts-Druckkoeffizienten  $\alpha$  erhielten wir keine exakte Linearität, es ist jedoch zu bemerken, daß im mittleren Konzentrationsbereich unter Druck Entmischungen auftraten und wegen Konzentrationschwankungen den dort gemessenen Werten nicht mehr die übliche Genauigkeit zugeschrieben werden kann. Die Abweichungen von dem gestrichelt eingezeichneten linearen Verlauf sind jedoch in  $\alpha$  auch hier nie größer als 10%.

c) *Essigsäure/Wasser-Gemische*

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Systemen durchläuft bei Essigsäure/Wasser die Viskosität bei einer bestimmten Konzentration ein *Maximum*.

Die bei verschiedenen Konzentrationen gemessene Viskositäts-Druckisothermen ergeben zunächst ein wenig übersichtliches Bild (Abb. 5a). Es ist jedoch zu ersehen, daß die Steigung der Isothermen zu höheren Essigsäure-Konzentrationen immer größer wird.

Trägt man dagegen die Meßwerte als Isobaren in Abhängigkeit von der Konzentration auf, so wird das Bild viel übersichtlicher (Abb. 5b). Mit wachsendem Druck scheint das Maximum stärker hervortreten, die Kurven werden jedoch aufgebogen. Da der Viskositäts-Druckkoeffizient  $\alpha$  mit wachsender Konzentration immer weiter steigt, muß

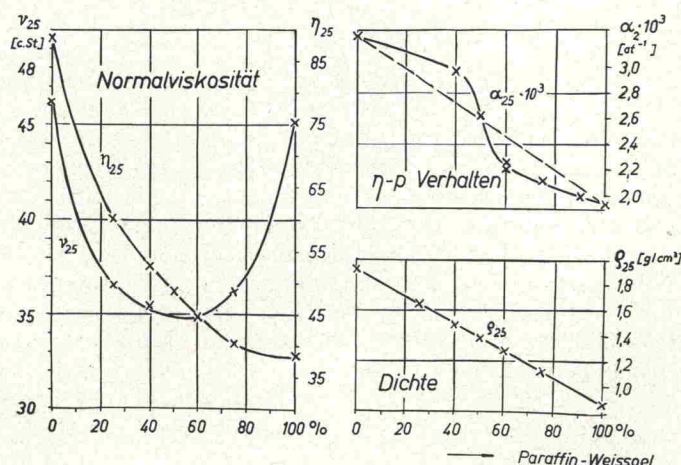


Abb. 4. Das Verhalten von Fluorkohlenstoff/Paraffin-Weißöl-Gemischen

schließlich bei genügend hohen Drücken die Gemischkomponente mit dem größten Wert von  $\alpha$  auch den höchsten Absolutwert in der Viskosität  $\eta$  haben.

Bei genügend hohen Drücken muß also das Maximum in der Viskositäts-Konzentrationskurve verschwinden. Entsprechendes gilt auch für die oben behandelten Fälle eines *Minimums* in der Viskositäts-Konzentrationskurve. Der Druckkoeffizient der Viskosität  $\alpha$ , in dem sich die Änderung der Aktivierungsenergie mit dem Druck widerspiegelt, ist sicher auch bei Gemischen leichter zu interpretieren als der Absolutwert der Viskosität bei Atmosphärendruck oder das Viskositäts-Temperaturverhalten.

reits früher gefunden (16), daß Additive einschließlich der V.I.-Verbesserer im technisch-interessierenden Konzentrationsbereich unter 5-10% das Druckverhalten des Schmiermittels nur sehr wenig beeinflussen.

Für die eingangs erwähnte Theorie des Schmierungsvorganges hochbelasteter Maschinen sind diese Befunde vielleicht von Nutzen. Zur ersten Orientierung kann bei Gemischen der Viskositäts-Druckkoeffizient aufgrund der annähernd linearen Konzentrationsabhängigkeit aus den Werten der reinen Komponenten abgeschätzt werden. Dies ist von besonderem Interesse, da – wie erwähnt – das Viskositäts-Druckverhalten chemisch-einheitlicher Substanzen mit cha-

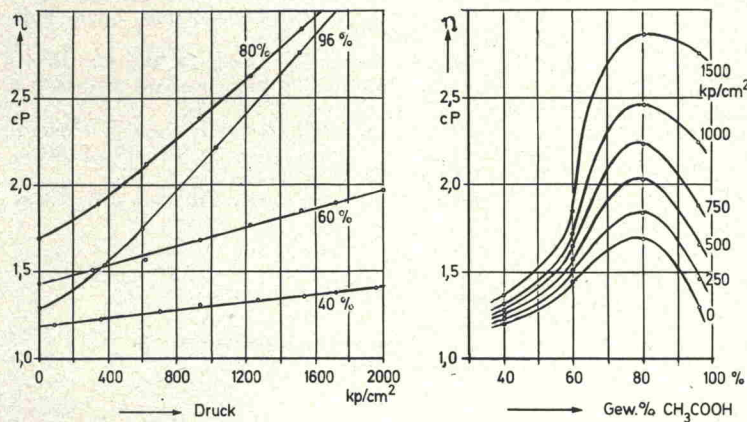


Abb. 5. Die Druckabhängigkeit der Viskosität von Essigsäure/Wasser-Gemischen  
a) Kurven gleicher Konzentration. b) Isobaren

In Abb. 6 sind die Werte von  $\rho$ ,  $\nu$ ,  $\eta$  und  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Im Gegensatz zu den oben behandelten Systemen (a) und (b) durchlaufen  $\nu$ ,  $\eta$  und  $\rho$  einen Extremwert, während  $\alpha$  im gesamten Konzentrationsbereich gleichmäßig ansteigt. In ähnlicher Weise hatten wir be-

rakteristischen Merkmalen der Molekülstruktur in Verbindung gebracht werden kann.

*Danksagung.* Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die weitgehende Förderung dieser und der in diesem Zusammenhang zitierten Arbeiten zu großem Dank verpflichtet.

*Zusammenfassung*

Nach der elasto-hydrodynamischen Theorie der Schmierung hängt die Filmdicke und damit auch Verschleiß und Reibung in hochbelasteten Maschinen vom Viskositäts-Druckkoeffizienten des Schmiermittels ab. Nachdem mit Hochdruck-Kugelfall- und Kapillar-Viskosimetern an chemisch-einheitlichen Substanzen Zusammenhänge zwischen dem Viskositäts-Druckkoeffizienten  $\alpha$  und Parametern der Molekülstruktur nachgewiesen werden konnten, wurden im folgenden die drei binären Gemische: Chlorparaffin/Paraffin-Weißöl; Fluorkohlenstoff/Paraffin-Weißöl und Essigsäure/Wasser bis 2 kbar untersucht. Im 1. Gemisch durchläuft die dynamische und die kinematische Viskosität bei Atmosphärendruck bei einer bestimmten Konzentration ein *Minimum*, im 2. Gemisch weist nur die kinematische Viskosität ein Minimum, im 3. Gemisch die kinematische und dynamische Viskosität sowie die Dichte ein *Maximum* auf. In allen drei Fällen tritt im Viskositäts-Druckkoeffizienten  $\alpha$  kein Extremwert auf. Bei genügend hohen Drücken verschwinden die Extremwerte der Viskosität. Der Viskositäts-

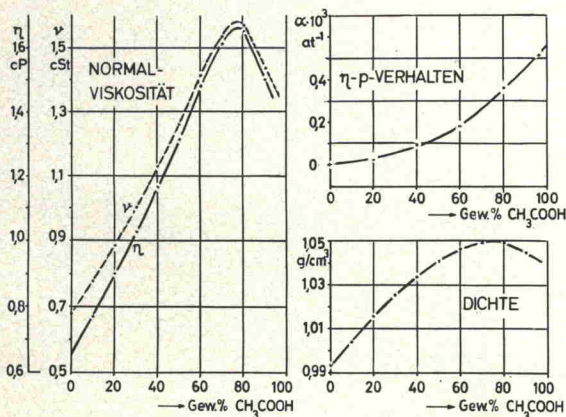


Abb. 6. Die Konzentrationsabhängigkeit der Dichte, der Viskosität und des Viskositäts-Druckverhaltens von Essigsäure/Wasser

Druckkoeffizient des Gemisches kann somit in erster Näherung aus den Koeffizienten der Komponenten abgeschätzt werden.

#### Summary

The elasto-hydrodynamic theory of lubrication demands the film-thickness and therefore wear and friction in highly loaded machines to be depending on the viscosity-pressure coefficient of the lubricant. Using high pressure falling-ball and capillary viscometers relations between the viscosity pressure coefficient  $\alpha$  and parameters of molecular structure could be demonstrated. In extension three binary mixtures: Chlorparaffin/Paraffin-Whiteoil, Fluorcarbon/Paraffin-Whiteoil and Acetic Acid/Water were investigated at pressures up to 2 kbar. In the first mixture the kinematic and dynamic viscosity pass a *minimum* at a distinct concentration, in the second mixture only the kinematic viscosity shows a minimum, whereas in the third mixture there appears a *maximum* as well in the kinematic as in the dynamic viscosity and also in the density. But in all the three systems the pressure-viscosity coefficient  $\alpha$  never shows an extreme value. At pressures high enough the extreme values of viscosity disappear. In the first approximation the pressure-viscosity coefficient  $\alpha$  can be evaluated from the coefficients of the pure components.

#### Literatur

- 1) Dowson, D und G. R. Higginson, Elasto-hydrodynamic Lubrication. 235 S. (Oxford 1966).
- 2) Archard, J. F. und M. T. Kirk, Proc. Roy. Soc. **A253**, 52 (1961); J. Mech. Engng. Sci. **6**, 101 (1964).
- 3) Crook, A. W., Phil. Trans. Roy. Soc. **A254**, 223 (1961); **255**, 281 (1963).
- 4) Smith, F. W., Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. **D87**, 170 (1965).
- 5) Dyson, A., Phil. Trans. Roy. Soc. **A258**, 529 - 564 (1965).
- 6) Johnson, K. L. and R. Cameron, Proc. Inst. Mech. Engrs. **182**, 307-319 (1967/68).
- 7) Stößel, K., Reibungszahlen unter elasto-hydrodynamischen Bedingungen. Diss. Techn. Univ. München (1971).
- 8) Tätigkeitsbericht des Instituts für Erdölforschung (Anstalt des öffentlichen Rechts) für das Jahr 1970, S. 1-34.
- 9) Kuss, E., Z. angew. Phys. **7**, 372-378 (1955); Naturwiss. **33**, 312 (1964).
- 10) Kuss, E., Z. angew. Phys. **4**, 203-207 (1952); Naturwiss. **33**, 102 (1951).
- 11) Kuss, E., Materialprüfung **2**, 189-197 (1960).
- 12) Altenburg, K., Kolloid-Z. **178**, 112-119 (1961); Kolloid-Z. u. Z. Polymere **216/217**, 120-125 (1967).
- 13) Kuss, E. und P. Pollmann, Z. phys. Chem. N.F. **68**, 205-227 (1969).
- 14) Kuss, E., Chem.-Ing.-Techn. **37**, 465-472 (1965); Angew. Chem. Internat. Edition English **4**, 944-950 (1965).
- 15) Kuss, E. und G. R. Schultze, Proc. IV<sup>th</sup> World Petrol. Congr. Sect. V/A 5 (1955/56) 101-117; E. Kuss, Erdöl-Z. (Wien) **78**, 678-688 (1962).
- 16) Kuss, E., Z. angew. Phys. **10**, 566-575 (1958).

Anschrift des Verfassers:

Prof. Dr. E. Kuss  
3 Hannover, Rühmkorfstr. 8