

# Untersuchung der Laboralterung von Hydraulikölen im Hinblick auf den Alterungsaufbau sowie die Alterungsprodukte

Simone Keß<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Hochschule für angewandte Wissenschaften Coburg

## Abstract

Für die Entwicklung eines Sensors zur Erfassung des Alterungszustands von Hydraulikölen während des Produktionsprozesses ist die Kenntnis über die Produkte, die sich im Alterungsprozess bilden, von großer Bedeutung. Da der Alterungsprozess von hydraulischen Fluiden in der Realität sehr langsam vonstattengeht, sollte dieser mittels eines Laboraufbaus künstlich schneller herbeigeführt werden.

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Beurteilung eines, in der Arbeitsgruppe gängigen Aufbaus zur Alterung von Ölen und der Untersuchung der während des Alterungsprozesses gebildeten Produkte. Es wurden ein Mineralöl und zwei biologisch abbaubare Hydrauliköle, speziell ein Komplex- und ein synthetischer Ester, untersucht. Ein weiterer, ebenso wichtiger Aspekt dieser Arbeit war die Analyse des Einflusses von gängigen Verschmutzungen (Wasser, Metalle) in großindustriellen hydraulischen Anlagen auf den Alterungsprozess.

Zur Untersuchung der Beurteilung des Aufbaus und der Produkte wurden die Analysen der Öle mittels FTIR, potentiometrischer Titration, Viskosimeter sowie GPC herangezogen. Die Ergebnisse zeigten deutliche Unterschiede der Alterungsstabilität der untersuchten Öle. Ebenfalls konnte der katalytische Einfluss von Wasser und dem Vorkommen von Metallen im Öl auf den Alterungsprozess gezeigt werden. Der verwendete Aufbau erzielte, vor allem bei dem untersuchten Komplexester, eine schnelle Alterung. Der Ester ist aufgrund der enthaltenen Doppelbindungen anfällig für Oxidationsprozesse. Das Mineralöl hingegen erwies sich als das stabilste der untersuchten Öle, was auf die enthaltenen, unverzweigten Alkane zurückzuführen ist. Es zeigte sich, dass eine Modifikation des Versuchsaufbaus von Nöten ist, um den Effekt der schnellen Alterung, für alle Öle zu erzielen zu können.

## Einleitung

Gerade großindustrielle Anlagen verfügen über ein Systemvolumen von tausenden Litern Hydrauliköl. In der Praxis wird häufig die Notwendigkeit eines Ölwechsels nicht im Betrieb selbst bestimmt, sondern die Öle werden in nach Erfahrungswerten festgelegten Intervallen gewechselt oder Ölproben in externe Labore versendet. Aufgrund dieser Praxis fördert die bayerische Forschungstiftung ein Projekt zur „Entwicklung einer Sensorik zur Erfassung des Alterungszustands von Hydraulikölen während des Produktionsprozesses“ (TAC 2017). Ziel des Forschungsprojektes ist es, durch den Einsatz „geeigneter Sensorik Schäden an Hydraulikkomponenten durch vorzeitig herabgesetzte Ölqualität zu vermeiden“ (TAC 2017). Zudem gilt es „das Ölwechselintervall abhängig von der analysierten Ölqualität dynamisch zu bestimmen und gegebenenfalls deutlich zu verlängern.“ (TAC 2017). Zur Beurteilung der Ölqualität müssen zunächst die im laufenden Betrieb entstehenden Produkte charakterisiert werden. Dies dient als Grundlage der späteren Sensorentwicklung.

In einem Vorversuch wurde bereits ein Laboraufbau entwickelt, um den Alterungsvorgang unter einfachen Bedingungen kostengünstig zu beschleunigen. Der Aufbau sollte neben den eben genannten Bedingungen auch die entkoppelte Untersuchung von unterschiedlichen

Einflussfaktoren auf die Alterung möglich machen. Dies dient der Aufklärung, ob sich, je nach Einflussfaktor, andere Produkte bilden. Diese Produkte sollen im realen Einsatz des zukünftigen Sensors Rückschlüsse auf die für die Alterung verantwortliche Verschmutzung zulassen. Ziel dieser Bachelorarbeit ist es, den verwendeten Laboraufbau zur Alterung von Hydraulikölen zu beurteilen. Als Einflussfaktor wird Wasser und unterschiedliche Metalle ausgewählt. Ebenso wird untersucht, ob sich der Aufbau für Hydrauliköle mit unterschiedlichen chemischen Strukturen gleichermaßen eignet, um den ablaufenden Alterungsprozess und die gebildeten Produkte beurteilen zu können.

## Theoretische Grundlagen

Als Alterung wird die „Veränderung von Stoffen bzw. Schmierstoffen durch Einflüsse wie Luft-sauerstoff, Temperatur, Licht (allgemein: Strahlung) und durch die katalytische Wirkung von metallischen und sonstigen Verunreinigungen.“ (Carl Bechem GmbH) beschrieben. Chemisch betrachtet führen die oben aufgeführten Einflüsse zur Hydrolyse, zu thermischer und katalytischer Oxidation sowie zum Cracken von Molekülen (Zhang 2004, S. 7). Im Folgenden wird das Schema der Oxidation beschrieben.

### Oxidation

Eine der häufigsten Oxidationsreaktionen ist die Autoxidation. Sie beschreibt die Reaktion von Sauerstoff (molekular) mit organischen Verbindungen und läuft unter Standardbedingungen ab. Autoxidationen, also freie radikalische Reaktionen, werden durch unterschiedliche Einflüsse wie Licht, Hitze, andere freie Radikale sowie durch Peroxide, vor allem an Doppelbindungen, katalysiert. Der Vorgang findet hauptsächlich an ungesättigten Teilen von Ölen durch den Verlust von Wasserstoff statt. Es kommt zur Bildung von freien Lipidradikalen, die eine Kettenreaktion initiieren. Dieser Reaktionsmechanismus ist in Tabelle 1 dargestellt. Gebildete Initiatoren führen zur leichteren Überwindung der Spinbarriere zwischen dem Lipid und dem Sauerstoff und können so über verschiedene Mechanismen Radikale produzieren (1). So können beispielsweise als Verunreinigungen vorliegende Hydroperoxide (ROOH) durch thermische Dissoziation zur Radikalbildung angeregt werden (2). Ein weiterer Weg zur Radikalbildung ist die Zersetzung von Hydroperoxiden (3, 4). Diese werden vor allem durch ubiquitär vorkommende Redoxmetalle unterschiedlicher Wertigkeit katalysiert. Schon Spurenmengen von Metallen wie Eisen und Kupfer wirken sich deutlich beschleunigend auf die Geschwindigkeit der Lipidoxidation aus.

Tabelle 1: Vereinfachte Darstellung des Prozesses der Autoxidation. (Frankel 2005, S. 15–18)

Initiation	(1)	$RH \rightarrow R^\bullet$
	(2)	$ROOH \rightarrow RO^\bullet + OH^\bullet$
	(3)	$ROOH + M^{3+} \rightarrow RO^\bullet + OH^- + M^{3+}$
	(4)	$ROOH + M^{2+} \rightarrow ROO^\bullet + OH^- + M^{2+}$

## Material und Methoden

### Probenmaterial

Um den Effekt biologisch abbaubarer Zwischenprodukte darzustellen wurden der biologisch abbaubare synthetische Ester HEES 46 EEL, der biologisch abbaubare Komplexester HEP 46 EEL sowie das Mineralöl HLP 46 untersucht. In Tabelle 2 sind einige chemisch-physikalische Kennwerte gelistet, die den Herstellerangaben entsprechen. Für die durchgeführten Untersuchungen sind vor allem die gelisteten Viskositäten von Bedeutung. Anhand der Viskositätsänderung soll ein Rückschluss auf den Alterungszustand des Öles gezogen werden. Zur

Vereinfachung wurden in der Arbeit nicht immer die gesamten Bezeichnungen der Öle verwendet, es ist jedoch immer die Rede von den unadditivierten Basisölen mit der Viskositätsklasse 46.

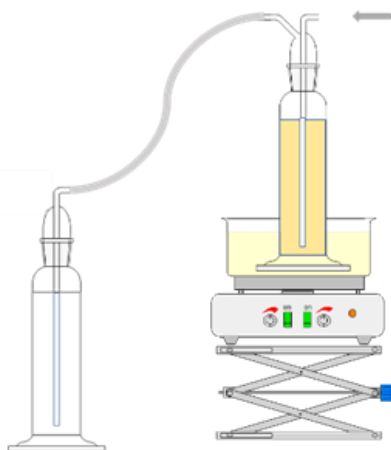
**Tabelle 2: Eingesetzte Fluide.**

	Dichte 15 °C [g/cm <sup>3</sup> ]	Kin. Viskosität 40 °C [mm <sup>2</sup> /s]	Kin. Viskosität 100 °C [mm <sup>2</sup> /s]	Viskositätsindex	Flammpunkt [°C]
HEES 46 EEL (Synth. Ester)	0,973	46	9	160	≥ 250
HEP 46 EEL (Komplexeester)	0,923	46	9	170	≥ 270
HLP 46 (Mineralöl)	0,87	46	6,7	≥ 95	≥ 215

## Methoden

### Labor-Alterung

Der in dieser Bachelorarbeit verwendete Versuchsaufbau zur thermisch-oxidativen Alterung von Hydraulikölen beruht auf den Ergebnissen eines Vorversuches. Als konstante Einflussfaktoren auf die Alterung wurden Luft und Temperatur gewählt.



- Temperatur: 85 °C  
 Luftfluss: 10 ± 1,0 L/h  
 Alterungsdauer: 480 h  
 Ölvolumen/Alterung: 250 mL  
 Probenehmen: alle 48 h  
 Probenvolumen: je 20 mL  
 Durchgeführte Analysen je Probe:
- FTIR
  - Säurezahl
  - kinematische Viskosität
  - GPC

**Abbildung 1: Schematische Darstellung des zur Alterung verwendeten Laboraufbaus.**  
 Der Pfeil kennzeichnet die aktive Lufteinleitung von 10 ± 1,0 L/h in den Aufsatz der Gaswaschflasche.

Abbildung 1 zeigt den Messaufbau, der Grundlage dieser Untersuchung ist. Wie dargestellt ist, wird eine Ölprobe thermisch erhitzt und gleichzeitig mit Luft durchströmt. Die Erhitzung (85 °C) sorgt dabei für die thermische Zersetzung der im Öl enthaltenen chemischen Verbindungen. Die gleichzeitige Luftdurchströmung (10 ± 1,0 L/h) sorgt für eine schnelle Oxidationsreaktion. Durch Kombination der beiden Effekte wird damit eine beschleunigte thermo-oxidative Probenalterung als Grundlage für die nachfolgende Sensorentwicklung erzielt.

Um die häufigsten Verschmutzungen in hydraulischen Systemen zu imitieren, werden die Öle mit Wasser (1 ± 0,04 m%), Eisenpulver (0,0507 ± 0,0004 mg/g), als auch mit Aluminiumpulver (0,0499 ± 0,0009 mg/g) versetzt. Als Referenz wird eine Alterung ohne Zusätze durchgeführt.

## **Analytik**

Zur Untersuchung der Ölproben werden vier unterschiedliche analytische Methoden herangezogen. Die Anwendung der FTIR ermöglicht eine schnelle Erfassung der in der Probe enthaltenen funktionellen Gruppen. Die Messtechnik basiert auf der spektralen Absorption durch wellenlängenspezifische Anregung molekularer Schwingungszustände spezieller Gruppen bzw. Moleküle. Die Schwingungsanregung führt zur Aufnahme von Energie, sodass eine Verringerung der Transmission Rückschlüsse auf die Anwesenheit absorbierender Moleküle in der Probe erlaubt.

Durch den Vergleich der Spektren lassen sich so Rückschlüsse auf die Veränderungen in der Molekülstruktur über die Zeit der Alterung bestimmen. Somit kann beispielsweise die für die Oxidation typische Säurebildung erfasst werden. Zur Analyse wurde die FTIR Nicolet 6700 von Thermo Scientific genutzt. Die Probenaufnahme erfolgt über eine ATR-Einheit (engl. attenuated total reflection), welche die benötigte Probenmenge verringert. Die Detektion erfolgt über einen DTGS-Detektor (engl. deuterated-triglycine sulfate) und einen KBr-Strahlenteiler.

Zur Untersuchung der Säurebildung in den gealterten Ölen wird mittels potentiometrischer Titration die total acid number (TAN) bestimmt. Als Säurezahlmessgerät wird der Metrohm Titrand 888 mit Metrohm Stirer 801 der Firma Metrohm GmbH & Co. KG verwendet. Die Messung erfolgte mittels einer für nichtwässrige Medien geeigneten Glaselektrode.

Da die Viskosität als wichtigste physikalische Eigenschaft bei Hydraulikölen gilt (Matthies und Renius 2012), wird diese mittels eines Stabinger Viskosimeters der Firma Anton Paar GmbH bestimmt (SVM 3000 Viskosimeter). Die Proben werden bei 40 °C mit jeweils fünf Messpunkten gemessen. Um stabilere Ergebnisse zu generieren, werden die Proben zunächst 3 Minuten (zur Temperierung) im Gerät temperiert.

Zur Beurteilung der Polymerisations-Prozesse während der Alterung werden die Proben mit Größenausschlusschromatographie analysiert (GPC). Die Auftrennung der Moleküle erfolgt bei dieser Messtechnik durch das Durchleiten des Analyten durch eine mit porösem Gel gefüllte Kolonne. Die Elution erfolgt am Ende nach der Molekülgröße, wobei große Teilchen langsamer die Säule durchwandern als kleine Teilchen, welche in die Poren eindringen. Verwendet wurde das Security 1260 Infinity GPC System von Agilent Technologies, bestehend aus einer G1311B Quat Pump und einem G1329B Autosampler. Die Detektion erfolgt mittels G1362A Brechzahl-detektor.

Die Säulen werden in einem separaten Säulenofen konstant bei einer Temperatur von 45 °C gehalten. Als Laufmittel wird Tetrahydrofuran eingesetzt. Für die Auftrennung werden vier Säulen (PSS SDV analytical) verwendet. Das Maß der Vorsäule beträgt 8\*50 mm. Die darauffolgenden analytischen Säulen entsprechen alle den Maßen 8\*300 mm. Nach der Vorsäule sind die Säulen (Material: modifiziertes Styrol-Divinylbenzol-Copolymer-Netzwerk) mit einer Porengröße von 1.000 Å, 100 Å und 50 Å in Reihe geschaltet.

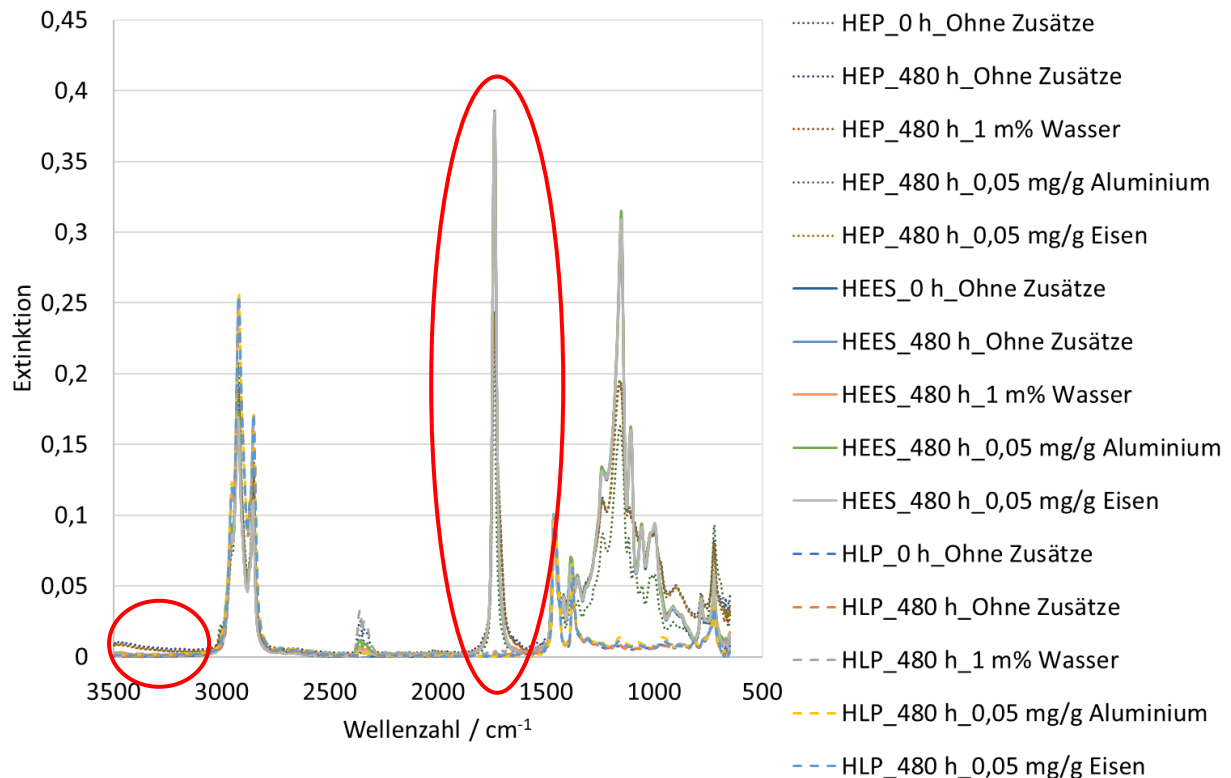
## **Ergebnisse und Diskussion**

Alle Ölproben werden über ihren gesamten Alterungsverlauf analysiert. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden im Folgenden jeweils nur die Ergebnisse der 480 Stunden gealterten Proben mit denen der Ausgangsproben (0 Stunden, ohne Zusätze) verglichen. Als analytische Methoden werden die FTIR, Säurezahl, Viskosität und GPC genutzt.

### **FTIR**

Abbildung 2 zeigt die FTIR-Analysen der unterschiedlichen Ölproben (HEP, HEES, HLP). Auf der X-Achse sind die Wellenzahlen der anregenden Strahlung, auf der Y-Achse die Absorption auf diesen Wellenlängen dargestellt. Hohe Absorptionswerte repräsentieren damit eine

verstärkte Energieaufnahme durch molekulare Schwingungsanregungen. In Abbildung 2 sind dabei zwei Bereiche von besonderer Bedeutung, die durch rote Kreise gekennzeichnet sind. Diese Banden sind für den Nachweis von Alterungsprodukten von Ölen typischen (Knorr et al. 2016). Ein Signal im Wellenlängenbereich von  $3.000 - 3.600 \text{ cm}^{-1}$  lässt den Rückschluss auf die Bildung von Säuren und Alkoholen während des Alterungsvorgangs zu. Ebenso zeigt sich diese durch die Verbreiterung der Carbonyl-Bande (ca.  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 2: Vergleich der FTIR Spektren nach dem Alterungsprozess mit dem jeweiligen Referenz-Öl.** In der Grafik sind alle unterschiedlichen, reinen Grundöle als auch die Grundöle mit beigesetzten Zusätzen (jeweils vor und nach dem Alterungsprozess) dargestellt. Die Spektren von HEP 46 EEL sind mit Punkten illustriert. Alle HEES 46 EEL Proben mit Linien und HLP 46 mit gestrichelten Linien. Aufgetragen wurde die Extinktion gegen die Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Bei den gealterten HEP Proben kann sowohl eine Verbreiterung der Carbonyl-Bande als auch die Bildung einer Säuren- und Alkoholbande im Wellenlängenbereich von  $3.000 - 3.600 \text{ cm}^{-1}$  detektiert werden. Beide Signale lassen sowohl auf eine oxidative als auch hydrolytische Spaltung der Carbonsäureester schließen.

Im direkten Vergleich der HEP und HEES-Proben ist zu erkennen, dass nur bei ungealterten Proben eine sogenannte Schulter detektiert wird. Die Schultern zeigen eine Absorption im Wellenlängenbereich von ca.  $2.900 \text{ cm}^{-1}$  (HEES) und  $3.010 \text{ cm}^{-1}$  (HEP). Diese Änderung der spektralen Absorption bedeutet, dass bei den gealterten Proben Alkene Strukturen, also Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen in der Molekülstruktur nicht mehr nachgewiesen werden können. Es kommt also zu einer Spaltung der Moleküle an den für Alterungsprozesse anfälligen Doppelbindungen. Auch im Fingerprint-Bereich ( $< 1.500 \text{ cm}^{-1}$ ) wird durch die Bildung der Alterungsprodukte eine deutliche Verschiebung in der Signalintensität hervorgerufen. In den Untersuchungen der Infrarot-Spektren der HEES-Proben zeigt sich über den Alterungsverlauf keine Veränderung. Die fehlenden Banden bei den Wellenzahlen  $1.600-1.500 \text{ cm}^{-1}$  und  $3.010 \text{ cm}^{-1}$ , welche bei  $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung auftreten, lassen den Rückschluss darauf zu, dass es sich bei HEES um einen Ester mit gesättigten Fettsäuren handelt. Zwischen den gealterten HLP-Proben und der frischen Ölprobe konnte kein Unterschied beobachtet werden.

Die, trotz der hohen Sauerstoffzufuhr und thermischer Belastung des Öles, geringe Änderung der FTIR Signale kann theoretisch auf ein hohes Vorkommen von n-Alkanen zurückzuführen sein. Die fehlende Bande der oxidations-affinen C=C-Doppelbindungen bei  $1600\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$  ist eine weitere Erklärung für die festgestellte Alterungsbeständigkeit von HLP.

## Säurezahl

Zur Beurteilung der Säurezahlen wird zunächst die frischen Ölproben jeweils in Dreifachbestimmung gemessen. Der gekennzeichnete kritische Wert ergibt sich jeweils aus der Säurezahl des frischen Öles plus  $1\text{ mg KOH/g}$ . Die unterschiedlichen, sich daraus ergebenden kritischen Werte sind in Abbildung 3 mit einem roten Balken dargestellt.

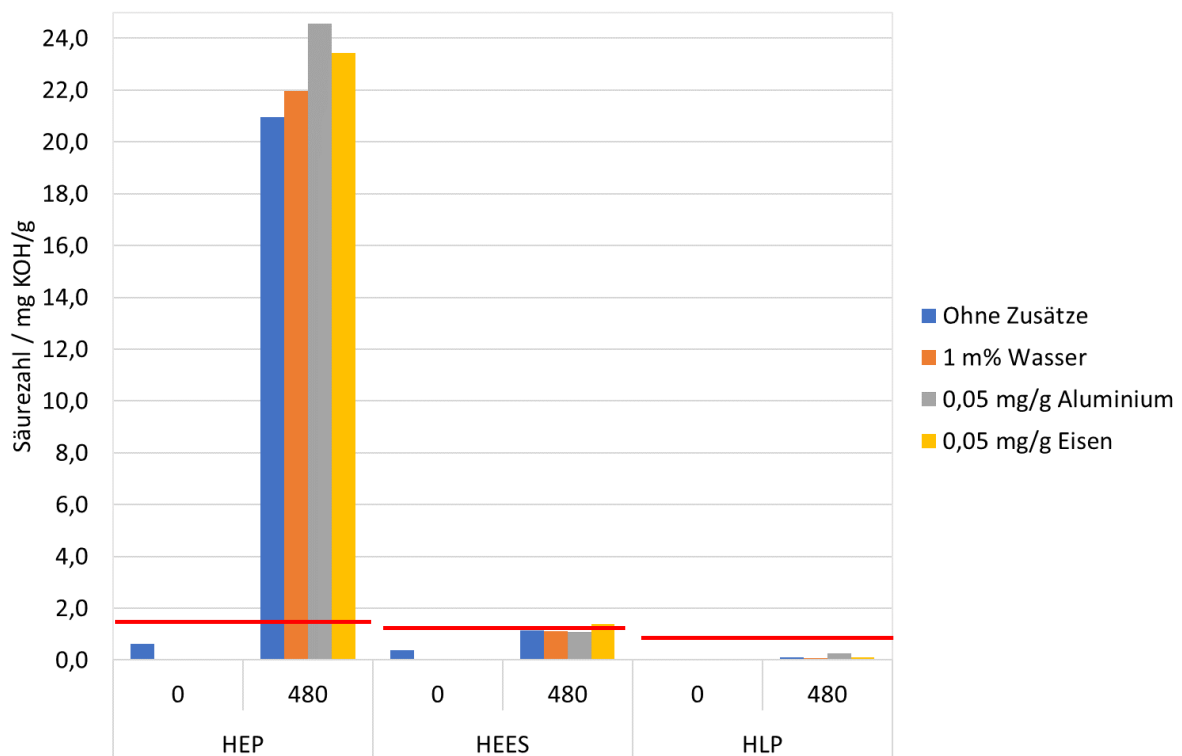


Abbildung 3: Darstellung der Säurezahlen nach 480 Stunden Alterung mit dem jeweiligen Referenz-Öl.

In der Grafik sind alle unterschiedlichen, reinen Grundöle sowie die Grundöle mit beigetzten Zusätzen (jeweils vor und nach Alterungsprozess) dargestellt. Der Wert der frischen Probe stellt den Mittelwert aus einer Dreifach-Bestimmung dar. Die rote Linie kennzeichnet jeweils den kritischen Wert (Säurezahl des Grundöles +  $1\text{ mg KOH/g}$ ).

Der kritische Wert liegt bei HEP bei  $1,61\text{ mg KOH/g}$ . Der Anstieg während der fortschreitenden Belastung verläuft bei HEP nahezu linear. Der kritische Punkt wird nach 96 Stunden in allen Aufbauten überschritten. Die Überschreitung dieses Punktes deutet auf eine starke Bildung von Säuren hin, die in der FTIR Analyse ebenfalls detektiert wird. Die Säurebildung könnte zum Beispiel durch hydrolytische Spaltungsreaktionen der Estergruppen erklärt werden.

Die niedrigste Säurezahl der gealterten Proben konnte im Aufbau ohne Zusätze gemessen werden. Bei HEP konnte ein Wert von  $20,95\text{ mg KOH/g}$  nach 480 Stunden Alterungsdauer nachgewiesen werden. Im Vergleich hierzu wurde in den Aufbauten mit Wasser  $21,97\text{ mg KOH/g}$ , mit Eisen  $23,44\text{ mg KOH/g}$  und mit Aluminium der höchste Wert von  $24,65\text{ mg KOH/g}$  gemessen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Metalle die Aktivierungsenergie der Prozesse herabsetzten. Zudem katalysieren die Zusätze die Hydroperoxid-Spaltung und initiieren somit eine radikalische Kettenreaktion. Die zunehmende Säurezahl kann daher als Indikator für die Hydrolyse- und Oxidationsanfälligkeit der Öle verwendet werden. Bei den

untersuchten HEES-Proben zeigt sich ebenfalls bei allen Aufbauten (mit und ohne Verschmutzung) ein Anstieg der Säurezahl über die Alterungsdauer von 480 Stunden. Allerdings wird der kritische Wert lediglich bei den mit Eisen versetzten Proben minimal überschritten. Die hier nachgewiesene entstandene Säure könnte auf die hydrolytische Spaltung des Carbonsäureesters zurückzuführen sein. Bei der HEES-Probe wird der kritische Messwert von 1,4 mg KOH/g nur bei der mit Eisen versetzten Probe überschritten. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Spektrum der FTIR, scheint die gebildete Menge an Säure unterhalb der Detektionsgrenze zu liegen. Dadurch wäre die FTIR als alleinige Methode zur Beurteilung der Ölqualität nicht geeignet. Die Untersuchungen der Mineralöl-Proben (HLP) ergaben, trotz des Anstiegs der Säurezahl, im Vergleich zur frischen Ölprobe keine Überschreitung des kritischen Wertes im Verlauf der Alterung, unabhängig von den beigefügten Zusätzen. Hier zeigt sich, anders als bei den untersuchten Estern, bis auf eine Ausnahme keine signifikante Veränderung der Säurezahl. Lediglich im Aufbau mit Aluminium konnte nach einer Alterungszeit von 480 Stunden ein starker Anstieg (über 300 %) im Vergleich zur frischen Probe festgestellt werden.

## Viskosität

Zur Beurteilung der Veränderung der kinematischen Viskosität, also zur Bestimmung der Bildung von Polymeren während des Alterungsprozesses, wird zunächst die ungealterten Ölproben jeweils in Dreifachbestimmung gemessen. Der gekennzeichnete kritische Wert ergibt sich aus den von der deutschen Industrienorm vorgeschriebenen Mindestanforderungen (DIN 51524-3). Der sich daraus ergebende kritische Wert ist in Abbildung 4 mit einem roten Balken dargestellt.

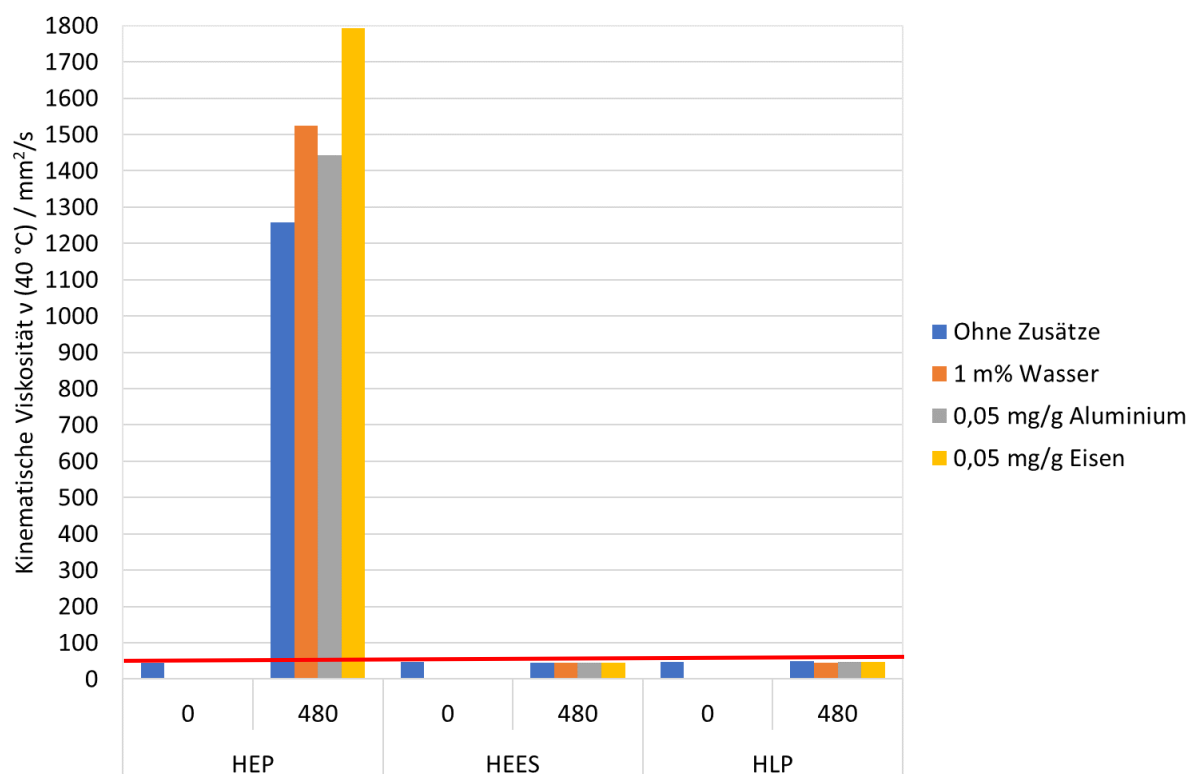


Abbildung 4: Darstellung der kinematischen Viskosität nach 480 Stunden Alterung mit dem jeweiligen Referenz-Öl. In der Grafik sind alle unterschiedlichen, reinen Grundöle sowie die Grundöle mit beigetzten Zusätzen (jeweils vor und nach dem Alterungsprozess) dargestellt. Der Wert der frischen Probe stellt den Mittelwert aus einer Dreifach-Bestimmung dar. Die rote Linie kennzeichnet jeweils den kritischen Wert (50,6 mm²/s, nach DIN 51524-3).

Die bei HEP gemessene Viskosität zeigt einen massiven Anstieg über den Alterungsverlauf. Der kritische Wert von  $50,6 \text{ mm}^2/\text{s}$  (dargestellt durch die rote Linie in Abbildung 4) wird bereits innerhalb der ersten 48 Stunden Alterungszeit überschritten. Der starke Anstieg ist auf eine vermehrte Polymerbildung zurückzuführen. Diese Polymerbildung kommt durch die Reaktionen von gebildeten Oxidationsprodukten miteinander zustande. Die Wechselwirkung der Oxidationsprodukte miteinander beeinflusst dann die Fließfähigkeit des Öles. Die Viskosität der HEES-Proben hingegen verändert sich nicht maßgeblich. Die nach DIN 51524-3 vorgeschriebene Mindestanforderung der kinematischen Viskosität  $\nu$  ( $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) im Bereich von  $41,4\text{-}50,6 \text{ mm}^2/\text{s}$  wird auch nach 480 Stunden Alterungszeit weder über- noch unterschritten. Da sich die Viskosität zudem bei allen Aufbauten zu keinem Zeitpunkt dem kritischen Wert nähert, ist davon auszugehen, dass es während der Alterung zu keiner nennenswerten Bildung größerer Moleküle gekommen ist.

Dies gilt ebenfalls für die untersuchten Mineralölproben. Auch für HLP wird die kinematische Viskosität zur weiteren Beurteilung der Alterung herangezogen. Die Viskosität schwankt über den gesamten Verlauf der thermisch-oxidativen Belastung, wobei der kritische Wert allerdings zu keinem Zeitpunkt überschritten wird.

## GPC

Eine weitere Möglichkeit, die Veränderungen der Molekülgrößen zu beurteilen, ist die GPC. Hier wird die Veränderung der Molekülgröße im Vergleich zur Viskosität jedoch mithilfe eines Größenstandards direkt gemessen.

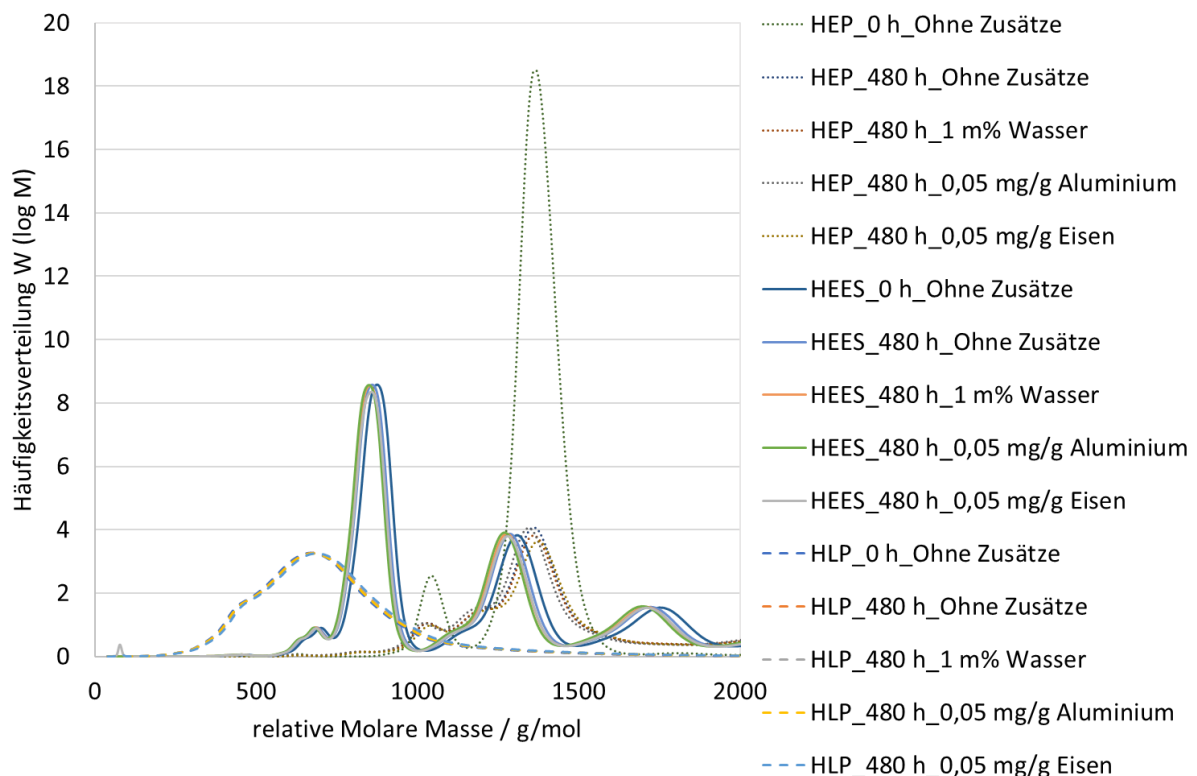


Abbildung 5: Vergleich der GPC Massenverteilungsdiagramme (Vergrößerung).

In der Grafik sind alle unterschiedlichen, reinen Grundöle sowie die Grundöle mit beigesetzten Zusätzen (jeweils vor und nach dem Alterungsprozess) dargestellt. Die Spektren von HEP 46 EEL sind mit Punkten illustriert. Alle HEES 46 EEL Proben mit Linien und HLP 46 mit gestrichelten Linien. Aufgetragen wurde die Extinktion gegen die Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ].



Bei HEP kann bei den gealterten Proben eine deutliche Verschiebung in größere Massenbereiche festgestellt werden. Diese unterscheiden sich allerdings, trotz der unterschiedlichen Zusätze während des Alterungsprozesses, nicht. Die Massenverteilungsdiagramme bestätigen die Hypothese der Viskositätssteigerung aufgrund der Bildung größerer Moleküle. Während die Molekülmasse des frischen Öls zu 90 % eine relative molare Masse von weniger als 1.600 g/mol aufweist, zeigt sich bei den gealterten Ölen aller Aufbauten die Verschiebung zu 90 % der relativen molaren Masse über 1.600 g/mol. Bei dem Einsatz der GPC ist allerdings zu beachten, dass nicht unterschieden werden kann, ob sich tatsächlich größere Molekülstrukturen gebildet haben oder es innerhalb eines Moleküls zu einer Verknäulung kommt, welche ebenfalls zu einer Detektion im höher molekularen Bereich führt.

Bei den beiden anderen untersuchten Ölen (HEES, HLP) kann, analog zu FTIR, Säurezahl und Viskosität, keine signifikante Veränderung über den Alterungsverlauf verzeichnet werden. Die Massenverteilungsdiagramme der unterschiedlichen Alterungsaufbauten überlagern sich komplett mit denen des frischen Öles. Im Massenverteilungsdiagramm der gealterten HEES-Proben kann kein Unterschied in der molaren Massenverteilung bei den gealterten Proben festgestellt werden (Abbildung 5). Die vom Hersteller (im technischen Datenblatt des Öles) beschriebene hohe Alterungsbeständigkeit wird durch die Untersuchungen bestätigt. Trotz der, mittels Titration nachgewiesenen, bereits eingetretenen Alterung, ist diese in den weiteren durchgeführten analytischen Methoden noch nicht nachzuweisen. Die Untersuchung mittels Größenausschluss-Chromatographie zeigt eine deutlich abweichende Massenverteilung innerhalb des Mineralöles im Vergleich zu den beiden Estern. Während dort eine Verteilung auf mindestens zwei unterschiedliche molare Massen festzustellen ist, kann bei HLP im Diagramm nur ein einzelnes Signal festgestellt werden. Die Tatsache, dass alle aufgenommenen Massenverteilungsspektren von HLP keinen Unterschied aufweisen, ergeben mit den Ergebnissen der bereits vorgestellten Untersuchungen ein Gesamtbild, bei dem keine Veränderungen in der Struktur des Mineralöls nachgewiesen werden kann.

Letztendlich lässt sich sagen, dass sich die gewünschte Alterung und die damit einhergehende Bildung von anderen Produkten bei zwei von drei untersuchten Ölproben nicht eingestellt hat. Aufgrund der hohen Stabilität des Öles müsste die Belastungszeit deutlich erhöht werden. Zudem wäre eine höhere Zufuhr von Sauerstoff und Hitze denkbar, um den Prozess zu beschleunigen.

## **Zusammenfassung und Ausblick**

Die Bachelorarbeit wurde zur Beurteilung einer Alterungsapparatur zur beschleunigten Alterung von Ölproben durchgeführt. Ziel war die thermo-oxidative Alterung in der Apparatur mit drei unterschiedlichen Hydraulikölen (mit jeweils unterschiedlichen Zusätzen) und anschließender Analyse.

Die Analysen des Komplexesters (HEP) ergaben bei jeder der angewandten Mess-Methoden eine deutliche Veränderung der Werte im Verlauf der Belastung. Die Bildung von Säuren konnte mittels der Säurezahl-Analyse und auch der FTIR Detektion nachgewiesen werden. Neben der Säurebildung konnte ebenfalls die Alkoholbildung mittels Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Säure- und Alkoholbildung lässt sich durch die Esterspaltung erklären. Ebenfalls wurde die Polymerbildung im gealterten Öl sowohl durch GPC als auch durch die steigende Viskosität im Alterungsverlauf nachgewiesen. Der synthetische Ester (HEES) wies lediglich bei der Bestimmung der Säurezahlen eine Veränderung über den Verlauf der Alterung auf. Die steigende Säurezahl bei der Alterung von HEES 46 EEL lässt vermuten, dass nach längerer Belastungsdauer ebenfalls der gewünschte Alterungseffekt eingetreten wäre.

Bei HLP 46 konnte in keiner Untersuchung eine auftretende Alterung nachgewiesen werden. Lediglich bei der 480 Stunden gealterten Mineralölprobe konnte überhaupt eine Veränderung im Vergleich zum frischen Öl festgestellt werden. Die Stabilität des Mineralöls ist aufgrund des molekularen Aufbaus des Öles (vermutlich vorwiegend n-Alkane) jedoch zu erwarten gewesen.

Betrachtet man den Erfolg der erzielten Alterung im Ganzen, ist das Ergebnis dieses Versuches als nicht zufriedenstellend zu betrachten. Ein Erfolg, das heißt eine möglichst starke Alterung, konnte nur bei dem Komplexester HEP 46 EEL erzielt werden. Daraus resultiert, dass die Alterungsapparatur noch nicht allgemein verwendet werden kann und für die Alterung aggressivere Randbedingungen geschaffen werden müssen. So wäre eine längere Alterungszeit unter den gleichen Konditionen denkbar. Um die Alterung weiter zu beschleunigen, könnte zum einen der einströmende Luftfluss erhöht oder dieser durch die Einleitung von reinem Sauerstoff ersetzt werden. Eine Erhöhung der thermischen Belastung, also die Erhöhung der Aktivierungsenergie, ist eine weitere Möglichkeit, um den Alterungsprozess weiter zu beschleunigen. Hier ist allerdings zu beachten, dass dies die Beigabe von Wasser während des Alterungsprozesses erschwert. Weitere Optimierungsmöglichkeiten lägen in der Verwendung eines Rührfisches, um gerade in den mit Zusätzen versehenen Aufbauten eine homogene Vermischung der Zusätze zu gewährleisten. Die im Versuch verwendeten Ventile zur Kontrolle des Luftflusses erwiesen sich für diesen Versuch ebenfalls nicht als optimal, da dieser während des Alterungsprozesses schwankte. Es sollten zukünftig Ventile eingesetzt werden, bei denen eine Regulierung auf einen bestimmten Fluss über den gesamten Belastungszeitraum möglich ist. Um letztlich den Laboraufbau auf seine Tauglichkeit, speziell zur Alterung von hydraulischen Fluiden, zu beurteilen, ist ein weiterer Vergleich mit Real- bzw. Prüfstands-Proben notwendig.

## Literaturverzeichnis

Carl Bechem GmbH (Hg.): Schmierstoff ABC. Online verfügbar unter <https://www.bechem.de/service/schmierstoff-abc.html>, zuletzt geprüft am 08.05.2019.

DIN 51524-3, 2017: Druckflüssigkeiten – Hydrauliköle – Teil 3: Hydrauliköle HVLP, Mindestanforderungen, zuletzt geprüft am 08.03.2019.

Frankel, E. N. (2005): Lipid Oxidation. 2nd ed. Burlington: Elsevier Science (Oily Press Lipid Library Series). Online verfügbar unter <http://gbv.ebib.com/patron/FullRecord.aspx?p=1770243>.

Knorr, Markus; Singer, Anja; Krahl, Jürgen (2016): Grundölalterung mit zeitgemäßen Biokraftstoffen. In: *MTZ extra*, S. 52–59.

Matthies, Hans Jürgen; Renius, Karl Theodor (2012): Einführung in die Ölhydraulik. 7., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, 2011. Wiesbaden: Vieweg+Teubner (Studium). Online verfügbar unter <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-8348-8102-1>.

TAC (2017): LASCO - HYDRAULIKPRÜFSTAND AN HOCHSCHULE COBURG ÜBERGEBEN. Hg. v. Technologietransferzentrum Automotive der Hochschule Coburg. Online verfügbar unter <https://www.tac-coburg.de/neuigkeiten/90-lasco-hydraulikpruefstand-an-hochschule-coburg-uebergeben.html>, zuletzt geprüft am 21.04.2019.

Zhang, Xingang (2004): Alterungsmechanismen ökologisch verträglicher Druckflüssigkeiten. Aachen: Shaker (Reihe Fluidtechnik, Bd. 36).