

# Additive für Schmierstoffe

Prof. Dr.-Ing. Wilfried J. Bartz

Regierungsrat Dr. P. Bartl  
Dr. rer. nat. habil. D. Christakudis  
C. G. A. von Eberan-Eberhorst  
Dr. E. Gegner  
Dr. P. C. Hamblin  
Dr. R. Holinski

Dr. A. Hubmann  
Dr. J. Korff  
Prof. Dr. K. Meyer  
Dipl.-Ing. J. Raddatz  
Dr. U. Schödel  
Dipl.-Ing. W. Siegert

Mit 253 Bildern, 94 Tafeln und 255 Literaturstellen



Kontakt & Studium  
Band 433

Herausgeber:  
Prof. Dr.-Ing. Wilfried J. Bartz  
Technische Akademie Esslingen  
Weiterbildungszentrum  
DI Elmar Wippler  
expert verlag

experttyll verlag

# Inhaltsverzeichnis

Herausgeber-Vorwort  
Autoren-Vorwort

## **Additive - Einführung in die Problematik**

W. J. Bartz

1.1	Einführung	1
1.2	Aufgaben von Schmierstoffen und Arbeitsflüssigkeiten - daraus resultierende Eigenschaften und deren Beeinflussung durch Additive	2
1.2.1	Aufgaben	2
1.2.2	Eigenschaften	3
1.2.3	Einsatz von Additiven	7
1.3	Additive für Schmierstoffe und Arbeitsflüssigkeiten	7
1.3.1	Wichtige Additivtypen	7
1.3.2	Zuordnung von Additiven und Schmierstoffanwendungen	8
1.4	Zusammenfassung	9

## **2 Grundsätzliche Betrachtungen zum Einsatz von Additiven** **15**

E. Gegner

2.1	Einführung	15
2.2	Anwendungstechnische Motivation für den Wirkstoffeinsatz	16
2.3	Einteilung der wichtigsten Additivtypen	17
2.4	Einfluß der Alkylgruppen auf die Additiveigenschaften	20
2.5	Rückblick und Ausblick	24
2.6	Literatur	25

## **3 Oxidations- und Korrosionsinhibitoren** **26**

E. Gegner

3.1	Einführung	26
3.2	Oxidationsinhibitoren und Metalldesaktivatoren	26

3.2.1	Wirkungsmechanismus	26
3.2.2	Radikalfänger	32
3.2.3	Hydroperoxidzersetzer	35
3.2.4	Metalldesaktivatoren	38
3.3	Rostinhibitoren	38
3.3.1	Wirkungsmechanismus	38
3.3.2	Aschegebende Rostinhibitoren	40
3.3.3	Aschefreie Rostinhibitoren	42
3.4	Oxidations- und Korrosionstests für Schmierstoffe	44
3.5	Anwendungsbeispiele	47
3.6	Ausblick	48
3.7	Literatur	51

## **4           Aschegebende Extreme - Pressure- und Verschleiß-Schutz-Additive           53**

C.G.A. von Eberan-Eberhorst, R. Hexter, A. Clark,  
B. O'Connor, R. Walsh

4.1	Einführung und Rückblick	53
4.2	Chemie der Zinkdithiophosphate	55
4.2.1	Synthese	55
4.2.2	Struktur	56
4.2.3	Zinkdithiophosphat-Zersetzung	61
4.3	Eigenschaften und Wirkungsmechanismen	68
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	79
4.5	Literatur	81
4.6	Anhang	84

## **5           Aschefreie Extreme-Pressure- und Verschleißschutz-Additive           88**

P.C. Hamblin, U. Kristen

5.1	Einführung	88
5.1.1	Reibung	88
5.1.2	Verschleiß	89
5.2	Wirkungsmechanismus	90
5.3	Aschefreie EP/AW-Additive	96
5.3.1	Phosphor-Verbindungen	96
5.3.2	Phosphor-Schwefel-Verbindungen	97
5.3.3	Schwefel-Träger	98
5.3.4	Chlor- und Chlor/Schwefel-Verbindungen	100

5.4	Prüfmaschinen für Verschleißuntersuchungen	100
5.5	Stabilisieren von Schmierflüssigkeiten	101
5.6	Formulierungsbeispiele für Industrielle Flüssigkeiten	104
5.6.1	FZG-Versuchsprüfstand	106
5.6.2	Vickers Pumpentest	107
5.7	Formulierungsbeispiele für Motorenöle	109
5.7.1	SRV-Gerät (Schwing-Reib-Verschleiß)	109
5.7.2	Nocken/Stößel-Test	111
5.8	Entwicklungstendenzen	113
5.9	Literatur	116
<b>6</b>	<b>Bedeutung der Festschmierstoffe als Additive</b>	<b>118</b>
	R. Holinski	
6.1	Einführung	118
6.2	Wirkungsweise von Festschmierstoffen	119
6.3	Tribologische Eigenschaften von Festschmierstoffen	122
6.4	Typische Einsatzbereiche feststoffhaltiger Schmierstoffe	129
6.5	Ausblick	131
6.6	Literatur	133
<b>7</b>	<b>Friction Modifier und ihre Prüfung</b>	<b>134</b>
	D. Christakudis	
7.1	Einführung	134
7.2	Wirkungsweise und Einteilung der Friction Modifier	135
7.2.1	Grundsätzliches	135
7.2.2	Mechanisch wirkende FM	138
7.2.3	Adsorptionsschichten bildende FM	139
7.2.4	Reaktionsschichten bildende FM	140
7.2.5	Reibpolymere bildende FM	141
7.2.6	Metallorganische Verbindungen	141
7.3	Prüfung von reibsenkenden Zusätzen	142
7.3.1	Screening-Tests für die Vorauswahl von Additives	143
7.3.2	Wechselwirkung der FM mit anderen Zusätzen des Additivpaketes	146
7.3.3	Beispiele aus der Prüfung von Getriebe- und Motorenölen	148
7.4	Zusammenfassung	152
7.5	Literatur	160

**8 Detergent-Dispersant Additive, ihre Herstellung, Anwendung und Wirkungsweise 163**  
J.H. Raddatz

8.1	Einführung	163
8.2	Historische Entwicklung	164
8.3	Chemische Struktur und Herstellungsprozeß	165
8.3.1	Phenate	166
8.3.2	Sulfonate	168
8.3.3	Dispersants (Mono- und Bis-Succinimide)	173
8.4	Aufgaben und Wirkungsweise	176
8.4.1	Ottomotor - Mechanismus	176
8.4.2	Ottomotor - Funktion der Additive	179
8.4.3	Dieselmotor - Mechanismus	181
8.4.4	Dieselmotor - Funktion der Additive	182
8.4.5	Aufgaben von Detergents und Dispersants	183
8.4.6	Funktion und Wirkungsweise von Detergents und Dispersants	183
8.4.6.1	Peptisierung	184
8.4.6.2	Solubilisation	185
8.4.6.3	Neutralisation	186
8.5	Versuchsergebnisse	187
8.6	Zusammenfassung	195

**9 Chemie und anwendungstechnische Eigenschaften von V.I.-Verbesserern 197**  
U. Schödel

9.1	Einführung	197
9.2	Beschreibung des VT-Verhaltens	203
9.2.1	Der Viskositäts-Index (V.I.)	204
9.2.2	Ubbelohde Diagramm und "Steigung m"	205
9.3	Die Verbesserung des VT-Verhaltens	207
9.4	Chemie handelsüblicher V.I.-Verbesserer	209
9.4.1	Kohlenwasserstoff-V.I.-Verbesserer (KW-V.I.I.)	209
9.4.2	V.I.-Verbesserer auf Esterbasis	210
9.5	Einflüsse Polymerer V.I.-Verbesserer	212
9.5.1	Beschreibung durch T.W. Selby	212
9.5.2	Ergebnisse der Untersuchungen von Bartz und Nemes	213
9.5.3	Polymere im Vergleich zu Mineralöl	218
9.5.3.1	Grundsätzliches	218
9.5.3.2	Kohlenwasserstoff-V.I.-Verbesserer	220

9.5.3.3	V.I.-Verbesserer auf Esterbasis	220
9.5.4	Polymerbedarf moderner Mehrbereichsöle	220
9.6	Theorie der VT-Verbesserung	221
9.7	Anwendung - Beispiele	222
9.7.1	Motorenöle	222
9.7.1.1	Grundsätzliches	222
9.7.1.2	VT-Verhalten	223
9.7.1.2.1	Tieftemperatureigenschaften	223
9.7.1.2.1.1	Kaltstartfähigkeit	223
9.7.1.2.1.2	Stocken des Öls - Pour Point (ASTM D 97)	224
9.7.1.2.1.3	Stable Pour Point (FTM 791 B)	224
9.7.1.2.1.4	Pumpverhalten nach dem Kaltstart	226
9.7.1.2.2	Hochtemperaturviskositäten	230
9.7.1.2.3	Viskosität bei hohen Schergefällen und Temperaturen	231
9.7.1.3	Scherstabilität	233
9.7.2	Hydraulikflüssigkeiten	236
9.7.2.1	Internationaler Standard ISO 3448	236
9.7.2.2	Schwedischer Standard SS 15 54 34	236
9.7.2.3	Weitere Spezifikationen für Hydraulikflüssigkeiten	237
9.7.3	Getriebeöle	240
9.7.3.1	Mehrbereichsgetriebeöle für den Automobilsektor	240
9.7.3.2	Automatic Transmission Fluids (ATF)	244
9.8	Zusätzliche Effekte - Varianten	245
9.8.1	PAMA mit Dispergiervermögen	245
9.8.2	PIB mit Dispergierwirkung	246
9.8.3	Dispergierende KW-V.I.-Verbesserer	246
9.8.4	Dispergierende Mixed Polymer Systeme	248
9.8.5	Verhalten der V.I.-Verbesserer im Motorbetrieb	248
9.9	Lieferformen	250
9.10	Zusammenfassung	251
9.11	Literatur	251

## **10 Pourpointerniedriger, Schauminhibitoren, Haftverbesserer und andere Additive 253**

A. Hubmann

10.1	Pourpointerniedriger	253
10.1.1	Definition und Bedeutung des Pourpoints für die Qualität von Schmierölen	253
10.1.2	Wirkung der Pourpointerniedriger	254
10.1.3	Messung von Pourpoints und Fließverhalten	259
10.1.4	Struktur und Herstellung von Pourpointerniedrigern	261
10.2	Schauminhibitoren	264

10.2.1	Schäumungseigenschaften von Schmierölen und ihre Beeinflussung	264
10.2.2	Prüfung der Schäumungseigenschaften und des Luftabscheidevermögens von Schmierölen	266
10.2.3	Struktur, Herstellung und Anwendung von Schauminhibitoren	270
10.3	Haffestigkeitsverbesserer	272
10.4	Demulgatoren	274
10.5	Ölnebel-Verminderer	277
10.6	Farbstoffe	278
10.7	Geruchsverbesserer	278
10.8	Markierungs-Additive	278
10.9	Antistatische Additive	278
10.10	Literatur	279

## **11 Additive für Kühlschmierstoffe 280**

J. Korff

11.1	Einführung	280
11.2	Aufgaben von Kühlschmierstoffen	281
11.3	Additive für nichtwassermischbare Kühlschmierstoffe	282
11.3.1	Allgemeines	282
11.3.2	Verschleißschutzadditive	283
11.3.2.1	Übersicht	283
11.3.2.2	Polare Wirkstoffe	285
11.3.2.3	Schwefelhaltige Additive	286
11.3.2.4	Chlorhaltige Additive	288
11.3.2.5	Phosphorhaltige Additive	289
11.3.2.6	Festschmierstoffe	291
11.3.3	Korrosionsschutz-Additive	292
11.3.3.1	Allgemeines	292
11.3.3.2	Chemie und Wirkung von Korrosionsschutz-Additiven	294
11.3.3.3	Buntmetalldesaktivatoren	295
11.3.4	Antioxidantien	295
11.4	Additive für wassermischbare Kühlschmierstoffe	295
11.4.1	Verschleißschutzadditive	296
11.4.2	Emulgatoren	296
11.4.3	Korrosionsschutzadditive	299
11.4.4	Konservierungsmittel	300
11.4.5	Entschäumer	300
11.5	Literatur	301

<b>12</b>	<b>Konservierungs-Wirkstoffe für Kühlschmierstoffe und ihre Anwendung</b>	<b>302</b>
	K.-H. Diehl, W. Siegert	
12.1	Einleitung	302
12.2	Pflege von Kühlschmierstoffen	304
12.2.1	Allgemeines	304
12.2.2	Konservierung	304
12.2.2.1	Allgemeines	304
12.2.2.2	Systemreinigung	305
12.2.2.3	Ansatz der Gebrauchslösung	308
12.2.2.4	Praktische Anwendung der Konservierungsmittel	309
12.2.2.4.1	Grundlagen	309
12.2.2.4.2	Resistenzbildung	312
12.2.2.4.3	Toxikologie der Konservierungsmittel	313
12.2.2.4.4	Umwelttoxikologische Parameter	314
12.2.2.5	Pflegeleichte Kühlschmierstoffe	314
12.2.3	Konservierungsmittel	327
12.2.3.1	Anforderungsprofil chemischer Konservierungsmittel	327
12.2.3.2	Wirkstoffklassen	328
12.2.3.2.1	Aldehyde	328
12.2.3.2.2	Formaldehyd-Depots	329
12.2.3.2.2.1	O-Formale	329
12.2.3.2.2.2	N-Formale	330
12.2.3.2.3	Nitro-Derivate	332
12.2.3.2.4	Thiazole/Isothiazolinone	333
12.2.3.2.5	Phenole	335
12.2.3.2.6	Kationische Verbindungen	337
12.2.3.2.7	Amine	337
12.2.3.3	Vergleich von mikrobiologischen und anwendungstechnischen Parametern	338
12.3	Zusammenfassung	339
<b>13</b>	<b>Grundöle - deren Abstimmung mit Additiven und Bedeutung für die Anwendungseigenschaften der Schmierstoffe</b>	<b>341</b>
	A. Hubmann	
13.1	Einführung	341
13.2	Grundöle auf Kohlenwasserstoffbasis	343
13.2.1	Allgemeine Zusammenhänge	343
13.2.2	Grundöle auf Erdölbasis	344

13.2.2.1	Olstruktur	345
13.2.2.2	Grundölherstellung	353
13.2.3	Synthetische KW-Grundöle	360
13.2.4	Eigenschaften der KW-Grundöle	361
13.2.4.1	Ansprechbarkeit der Additive	361
13.2.4.2	Viskositätseigenschaften	366
13.2.4.3	Kälteverhalten	370
13.2.4.4	Flüchtigkeit	370
13.2.4.5	Thermo- und Oxidationsstabilität	372
13.2.4.6	Grenzflächeneigenschaften	378
13.2.4.7	Gaslöslichkeit	380
13.2.4.8	Verträglichkeitseigenschaften	381
13.2.4.9	Toxizität	383
13.3	Syntheseöle	385
13.4	Grundölabhängige Schmierstoffeigenschaften	386
13.4.1	Allgemeine Hinweise	386
13.4.2	Auswahlkriterien	387
13.4.3	Anforderungen	388
13.5	Schlußbemerkungen	388
13.6.	Literatur	389

## **14 Wirkungsmechanismen von Schmierstoff-additiven** **392**

K. Meyer

14.1	Einführung	392
14.2	Additive und ihre Aufgaben	395
14.3	Wirkungsmechanismus ausgewählter Additive	402
14.3.1	Antioxidanzwirkung	402
14.3.2	Detergent/Dispersant-Wirkung	404
14.3.3	Extrem-Pressure-Wirkung	404
14.3.4	Multifunktionelle Wirkung der Metaldithiophosphate	405
14.4	Synergistische und antagonistische Wechselwirkungen der Schmierstoffadditive	408
14.4.1	Beispiele für synergistische Wirkungen	408
14.4.1.1	Reibungseigenschaften	409
14.4.1.2	Anti-Wear- und Extreme-Pressure-Eigenschaften	410
14.4.1.3	Ermüdungslebensdauer	411
14.4.2	Bewertung synergistischer Wirkungen	413
14.5	Schlußfolgerungen	417
14.6	Literatur	417

<b>15</b>	<b>Analytik der Additive in Schmierölen</b>	<b>419</b>
	P. Bartl	
15.1	Einführung	419
15.2	Identifizierung von Additiven - Kontrolle der Rezeptur	422
15.2.1	Motorenöladditive	422
15.2.1.1	Viskositätsverbesserer	422
15.2.1.2	Dispersant/Detergent-Additive	426
15.2.1.3	Zn-Dithiophosphate	430
15.2.2	Getriebeöladditive	430
15.2.3	Hydrauliköladditive	438
15.2.4	Nachweis von Festschmeinstoffzusätzen in Fetten	438
15.3	Additivabbau-Gebrauchtlölbewertung	439
15.4	Additive auf Oberflächen	442
15.5	Literatur	444
1 5.6	Anhang - Kurzbeschreibung der vorgestellten Analysenverfahren	444
15.6.1	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPCL)	444
15.6.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	445
15.6.3	Infrarotspektroskopie und Ramanspektroskope	446
15.6.4	Massenspektrometrie (MS)	447
15.6.5	Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)	447
15.6.6	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)	450
15.6.7	Photoelektronen-Spektroskopie (ESCA oder XPS)	453

**Sachregister** **452**

**Autorenverzeichnis** **457**