

**Auswirkungen von Ruß
im Schmieröl von DI-Dieselmotoren
auf das tribologische Verhalten
und Tribomutationen
von hochbelasteten Motorkomponenten**

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
der Fakultät für Maschinenbau
Universität Karlsruhe (TH)

genehmigte
Dissertation
von

Dipl.-Ing. Jens Bölter

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Januar 2010

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. U. Spicher

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. H. Bockhorn

Die Widerlegung unserer Irrtümer ist die positive Erfahrung,
die wir aus der Wirklichkeit gewinnen.
Sir Karl Raimund Popper, 1973

Danksagung

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden im Rahmen eines öffentlich geförderten DGMK-Forschungsvorhabens am Institut für Kolbenmaschinen der Universität Karlsruhe erarbeitet. Ich danke Professor Spicher für die Möglichkeit das Projekt durchführen zu können und für die Übernahme des Hauptreferates. Dr. Velji, Dr. Markus Stumpf, und Frau Tabery danke ich für die geduldige Unterstützung bei den organisatorischen Belangen.

Bei Professor Bockhorn bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn Ludzay danke ich für die hervorragende Projektkoordination bei der DGMK und die freundliche Begleitung. Den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses unter der Obmannschaft von Herrn Schweder bin ich sehr dankbar für ihre kontinuierliche und wertvolle Mitarbeit. Ihre lebendigen Diskussionen und umfangreichen Beiträge haben das Projekt wesentlich mitgetragen.

Eine Reihe von Untersuchungen wurde bei der IAVF Antriebstechnik durchgeführt und ich danke allen Mitarbeitern, die zum Gelingen der umfangreichen Experimente beigetragen haben, insbesondere Matthias Reichel und seinem Strahlenschutzteam sowie Bernd Flösser für die Betreuung am Tribometer und Rüdiger Wolf für die tatkräftige Unterstützung bei den Motorenversuchen. Dr. Pöhlmann sei gedankt für informative Hinweise auf materialwissenschaftliche Zusammenhänge. Bei Frau Erbacher möchte ich mich bedanken für die Freistellung vom Alltagsgeschäft in der Zeit der Projektbearbeitung.

Ausgezeichnete und ausdauernde Arbeit wurde von den Diplomanden Christoph König, Sebastien Wiramus und Stefan Kuse geleistet, für die ich sehr dankbar bin. Für die geduldige Korrektur der Manuskripte und viele wertvolle redaktionelle Hinweise danke ich Christiane Breu, Bernhard Baldas, Frauke Ruetz, Dr. Pöhlmann, und Dr. Velji.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei Dr. Wolfgang Mach, der durch seine langjährige, ausdauernde Vorarbeit wesentlich zum Zustandekommen des Projektes beigetragen hat und durch seine kontinuierliche Begleitung und konstruktive Unterstützung einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen des Projektes und der vorliegenden Arbeit geleistet hat.

Herrn Professor Gervé, der mein Interesse für die Tribologie geweckt und mich zu der vorliegenden Arbeit ermutigt hat fühle ich mich über die fachlichen Angelegenheiten hinaus sehr verbunden. Seine universellen Fragen haben mich, auch wenn er sie nicht gestellt hat, immer begleitet.

Jens Bölter

If the doors of perception were cleansed
everything would appear to man as it is, infinite.

William Blake, 1793

Kurzfassung

Ruß im Schmieröl von DI-Dieselmotoren tritt in der Folge von erhöhten Rußeinträgen, bedingt durch Maßnahmen zur Einhaltung von Emissionsgrenzwerten und durch verlängerte Ölwechselintervalle auf. Vielfach wurde dies für erhöhten Verschleiß an hochbelasteten Motorkomponenten, insbesondere im Ventiltrieb verantwortlich gemacht. Fraglich war, wie Ruß im tribologischen Kontakt zu erhöhtem Verschleiß beitragen kann. Hierzu wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit umfangreiche experimentelle Untersuchungen mit rußhaltigen Ölen und Frischölen zu den Auswirkungen auf das Verschleißverhalten von Ventiltriebkomponenten von DI-Dieselmotoren durchgeführt.

Kontinuierliche Reibungs- und RNT-Verschleißmessungen im Stift/Scheibe-Tribometer ergaben mit rußhaltigen Ölen weniger Reibung und mehr Verschleiß im nm/h-Regime im Vergleich zu Frischölen. Unvorhersehbare Instabilitäten mit Verschleißraten im $\mu\text{m}/\text{h}$ -Bereich traten bei Ölen mit höheren Rußgehalten und bei zentrifugierten Gebrauchtölen häufiger auf. Oberflächenanalysen ergaben, dass die oberflächennahen Bereiche von Materialien aus Versuchen mit rußhaltigen Ölen weniger Additivelemente enthalten und die Mikrostruktur der Oberflächen feiner ist. Bei HR-TEM/EDX Rußpartikelanalysen konnte vielfach in der Randzone eine Additivbindung beobachtet werden, was durch TGA und Ölanalysen bestätigt wurde. Untersuchungen am Mikrotribometer sowie umfangreiche Oberflächenanalysen ergaben, dass Ruß nicht hart ist und nicht abrasiv wirkt. In anschließenden Untersuchungen an einem Nocken/Stößel-Prüfstand wurden die tribologischen Ergebnisse weitgehend bestätigt. Außerdem konnte gezeigt werden, dass Tribometerexperimente hinsichtlich Reibwertminderung und Verschleißgeschwindigkeiten mit rußhaltigen Ölen sowie die dabei beobachteten Tribomutationen auf reale Systeme übertragen werden können. Basierend auf diesen ersten Ergebnissen wurden Schmierstoffmodifikationen entworfen und Modellöle formuliert, die in Motorenversuchen und am Tribometer mit kontinuierlicher Verschleißmessung gefahren wurden.

Folgende Modellvorstellungen zu den Wechselwirkungsmechanismen von Ruß im tribologischen System werden vorgeschlagen: Bedingt durch die herabgesetzte Reibleistung mit rußhaltigen Ölen im tribologischen Kontakt findet eine unzureichende Konditionierung der oberflächennahen Bereiche statt: Sie werden nicht ausreichend umgeformt und tribochemische Prozesse - insbesondere im Einlauf - sind eingeschränkt. Dies führt zu höheren Verschleißraten nach dem Grobeinlauf und im eingelaufenen System. Das beobachtete Additivelementdefizit in den oberflächennahen Bereichen und die feinere Mikrotopografie nach Experimenten mit rußhaltigen Ölen sind sichtbare Auswirkungen dieser Mechanismen. Wenn der verstärkte Abtrag konditionierter oberflächennaher Bereiche nicht ausreichend schnell wiederaufgebaut werden kann, führt dies zu einem instabilen tribologischen System. Es ist davon auszugehen, dass Bestandteile des am tribologischen Kontakt beteiligten Rußes ein Teil des oberflächennahen Volumens werden, das im Kontakt offensichtlich reibungsärmer und verschleißanfälliger ist. Als Ursachen für die Reibwertminderung kommen geringerer Scherwiderstand und graphitische Schmierung durch Rußbestandteile in Frage. Denkbar ist auch, dass durch Ruß reibwertbestimmende tribochemische Verschleißschutz-Prozesse durch folgende Mechanismen beeinflusst werden:

- Verhinderung von AW-Prozessen durch Belegung der Oberflächen mit Ruß,
- Beeinflussung von AW-Prozessen durch Reaktion mit Ruß an den Oberflächen,
- Reduzierung von aktiven AW-Wirkstoffen durch Bindung an Ruß im Schmieröl.

Abstract

Effects of Soot in Lubricants of DI-Diesel Engines on the tribological behaviour of Valve Train Components

Soot contents in lubricants of DI-Diesel engines increased in recent years as a result of higher soot entrainment due to compliance of more restrictive legal exhaust gas specifications and the tendency to enhance oil change intervals. Frequently soot was made responsible for higher wear that was observed on highly stressed engine components especially in the valve train. It was under question which role soot plays in the tribological contact and what interaction leads to higher wear. In order to pursue these questions, extensive experimental investigations were carried out on the influence of soot in lubricants on the tribological behaviour of valve train materials of DI-Diesel engines.

Continuous wear- and friction measurements using a tribometer showed lower friction and increased wear rates in the nm/h-regime as compared to fresh oils. Instabilities with wear rates in the range of $\mu\text{m/h}$ appeared more frequent with higher soot levels and with centrifuged used oils. Surface analyses revealed lower concentrations of oil additive elements in surface near volumes of materials after experiments with sooted oils and surfaces showed a finer microstructure. HR-TEM/EDX analyses of soot particles often showed an additive containing surface layer. Studies using a microtribometer revealed, that soot is not hard nor acts abrasive. In the following investigations on a cam and tappet test stand the tribological results were widely confirmed and the transferability of tribometer experiments to the real system was proved concerning wear rates and friction reduction as well as the observed tribomutations. Based on these first results lubricant modifications were designed and model oils were formulated for engine and tribometer tests with continuous wear measurement.

The following model for the interaction mechanism of soot in the tribological system is proposed: Reduced values of friction power with soot oils in the tribological contact cause an insufficient conditioning of the surface near volume: The plastic deformation and tribochemical processes, especially during running-in are restricted. These effects result in higher wear rates after coarse running-in and in the run-in system. The deficit of additive elements and the finer micro structure of the topographies after experiments with sooted oils are visible effects of these mechanisms. If increased wear of conditioned surface near volume cannot be balanced by a quick enough regeneration this might lead to unstable conditions. It can be assumed that portions of the soot interacting in the tribological contact become part of the surface near volume, obviously resulting in lower friction and less wear resistance. The low shear resistance of the surface near volume and the graphitic lubrication of soot components are thought to be cause for friction reduction. Furthermore, friction affecting tribochemical processes might be influenced by soot due to the following mechanisms:

- blockade of anti wear processes caused by soot coating the material surfaces,
- manipulation of anti wear processes by chemical reaction with soot on material surfaces,
- reduction of active anti wear agent concentration caused by bonding on soot within the oil.

Inhaltsverzeichnis

1	Problemstellung und Ziel der Untersuchungen	1
1.1	Beobachtungen aus der Praxis	1
1.2	Ziel und Inhalt der Untersuchungen	1
2	Stand des Wissens	2
2.1	Tribologie	2
2.1.1	Reibung.....	2
2.1.2	Verschleiß	4
2.1.3	Energetische und dynamische Betrachtungen	6
2.1.4	Skalenabhängigkeit tribologischer Prozesse.....	11
2.2	Dieselfuß, Schmieröl und Rußgehaltmessung	12
2.2.1	Dieselfuß.....	12
2.2.2	Schmieröl, Additive und Ölanalytik.....	20
2.2.3	Bestimmung des Rußgehaltes in gebrauchten Ölen	26
2.3	Bestehende Modelle zum tribologischen Verhalten von rußhaltigen Ölen	28
2.3.1	Einfluss von Ruß im Schmieröl auf den Verschleiß.....	28
2.3.2	Beeinflussung des Reibwertes durch Ruß	34
2.3.3	Einfluss von Nanopartikeln auf Reibung und Verschleiß.....	35
3	Lösungsweg, Prüfstände, Komponenten und Analysemethoden.....	37
3.1	Lösungsweg, Vorgehensweise.....	37
3.2	Prüfstände.....	37
3.2.1	Tribometer.....	37
3.2.2	Nocken/Stößel-Prüfstand (NSP)	40
3.2.3	Motorenprüfstand	42
3.3	Untersuchte Komponenten und Öle	43
3.3.1	Ventiltriebkomponenten und –materialien	43
3.3.2	Verwendete Öle	44
3.4	Analysen und Analysemethoden.....	45
3.4.1	Kontinuierliche Verschleißmessung	45
3.4.2	Oberflächenanalysen	46
3.4.3	Tiefenprofile	47
3.4.4	Partikelanalysen.....	48
3.4.5	Mikrotribometrie	48
3.4.6	Ölanalysen	49
3.4.7	Rußgehaltbestimmung	50

4	Ergebnisse zum Einfluss von Ruß auf das tribologische Verhalten	51
4.1	Reibung und Verschleiß	51
4.1.1	Einlaufverhalten im Tribometer	51
4.1.2	Verhalten nach Frischöl-Einlauf im Tribometer	56
4.2	Verhalten nach Frischöl-Einlauf im Nocken/Stößel-Prüfstand	61
4.3	Untersuchungen zu Verschleißmechanismen mit rußhaltigen Ölen	65
4.3.1	Oberflächenstruktur	65
4.3.2	Untersuchungen zu Härte und Abrasivität am Mikrotribometer	68
4.4	Auswirkungen von Ruß auf die Tribomutation	69
4.4.1	Mikrostruktur der Topografie	69
4.4.2	Elementzusammensetzung im oberflächennahen Volumen	72
4.5	Rußcharakterisierung und Additivbindung an Ruß	76
4.6	Zum Einfluss des Ölalters und zu Belastungsgrenzen für Motoröle	79
4.7	Ähnlichkeit von Untersuchungen am Tribometer und am Zylinderkopf	84
4.8	Einfluss von Ruß und ZnDTP auf die Reibleistung	87
4.9	Schmierstoffmodifikationen und Untersuchungen mit Modellölen	90
4.9.1	Schmierstoffmodifikationen	91
4.9.2	Untersuchungen mit Modellölen am Vollmotor	92
4.9.3	Untersuchungen mit Modellölen am Tribometer	96
4.9.4	Oberflächenanalysen der Materialien aus den Motorversuchen	99
4.9.5	Partikelanalysen der Modellöle	100
4.9.6	Fazit der Untersuchungen mit Modellölen	101
5	Modellbildung	103
5.1	Interpretation und Diskussion der Untersuchungsergebnisse	103
5.1.1	Einfluss von Ruß auf energetische Prozesse	103
5.1.2	Zum Einfluss des Ölalters und zu Verschleißmechanismen	108
5.2	Modell zu tribologischen Wirkungsmechanismen von Ruß	110
5.3	Offene Fragen und Ausblick	111
6	Zusammenfassung	113
	Literatur	117
	Abkürzungen, Symbole, Einheiten	130
	Publikationen	132

1 Problemstellung und Ziel der Untersuchungen

1.1 Beobachtungen aus der Praxis

Mit Verlängerung der Ölwechselintervalle und Einführung neuer Brennverfahren sowie Maßnahmen zur Einhaltung der Abgasgesetzgebung stellten einige Motorenhersteller bei DI-Dieselmotoren erhöhten Verschleiß im Ventiltrieb, an den Kolbenringen und an Kettentrieben fest. Aufgrund der Korrelation von hohem Verschleiß und erhöhten Rußgehalten in den Ölen wurde Ruß häufig als primäre Verschleißursache angesehen. Im Gegensatz hierzu gingen andere Schmierstoff- und Motorenhersteller davon aus, dass Ruß zwar die Viskosität der Öle erhöhe, jedoch das Verschleißverhalten nicht maßgeblich verschlechtere. Es wurde kontrovers diskutiert, in welchem Maß und durch welche Reaktionen und Mechanismen Ruß das Verschleißverhalten von Motorkomponenten beeinflusst. Begleitet wurde diese Entwicklung von der Forderung nach Schmierölen mit geringeren Anteilen an aschebildenden Komponenten zur Schonung der Umwelt und von Abgasreinigungskomponenten. Dies ist problematisch vor dem Hintergrund, dass eine Reihe von Schmierstoffadditiven aschebildende Bestandteile beinhalten, die Verschleißschutz- und Dispersantwirkung haben.

1.2 Ziel und Inhalt der Untersuchungen

Ergebnisse vorgestellt wurden, die mit Testapparaturen gemessen wurden, die unrealistisch hohe Verschleißraten (im Bereich von $\mu\text{m}/\text{h}$) produzierten. Weichen die äußeren Beanspruchungen bzw. die Verschleißgeschwindigkeiten bei tribologischen Untersuchungen wesentlich von denen in der Praxis ab muss davon ausgegangen werden, dass die Energieeinträge in die Reiboberflächen nicht mehr praxistypisch sind. Außerdem wurden vielfach Öle untersucht, die nicht im dieselmotorischen Betrieb eingesetzt waren, sondern lediglich mit Abgas- oder Carbon Black-Ruß verunreinigte Frischöle. Die mechanisch orientierten Modellvorstellungen zu Reibung und Verschleiß sollten durch energetische, die Nano- und Mikrotribologie betreffende Vorstellungen ergänzt werden.

Diese Arbeit soll dazu beitragen, das Wissen um die in Nanometer-Bereichen unter den Oberflächen stattfindenden Wechselwirkungen zwischen den am tribologischen Prozess beteiligten Schmierstoffen, den Werkstoffen und Ruß zu erweitern. Ziel ist die Beanspruchungsgrenzen von Schmierstoffen und Motorkomponenten exakter zu erkennen und zur Entwicklung verbesserter Schmierstoffe beizutragen. Dazu wurde das tribologische Verhalten von rußhaltigen Ölen anhand von kontinuierlichen Messungen von Reibung und Verschleiß in Abhängigkeit von Betriebsparametern bei praxistypischen Verschleißraten von nur wenigen nm/h untersucht. Hierbei wurden gebrauchte Öle aus DI-Dieselmotoren mit unterschiedlichen Rußgehalten im Vergleich zu den jeweiligen Frischölen im Tribometer und an einem Zylinderkopfprüfstand gefahren. Neben der Analyse der Reibungs- und Verschleißmessung sollten weiterführende Analysen der Werkstoffoberflächen, der Öle sowie der Partikel aus den gebrauchten Ölen dazu beitragen, Ursachen und Wirkungsmechanismen zu erkennen. Vermutete Ursachen sollten mit Hilfe von geeigneten Schmierstoffmodifikationen praxisnah überprüft werden. Anschließend sollte ein Modell erarbeitet werden, das die Wechselwirkungen der am tribologischen Prozess beteiligten Stoffe beschreibt.

2 Stand des Wissens

2.1 Tribologie

Tribologie, abgeleitet aus dem griechischen τριβή (reiben), ist die Wissenschaft und Technik von aufeinander einwirkenden Oberflächen in Relativbewegung [DIN]. Sie umfasst das Gesamtgebiet von Reibung und Verschleiß, einschließlich Schmierung, und schließt entsprechende Grenzflächenwechselwirkungen sowohl zwischen Festkörpern als auch zwischen Festkörpern und Flüssigkeiten oder Gasen ein. Die Tribologie wird interdisziplinär von Maschinenbauern, Werkstoffwissenschaftlern, Physikern und Chemikern betrieben. Tribologie hat eine wesentliche wirtschaftliche Bedeutung, denn sie bestimmt die Standzeiten von Maschinen. Es wird geschätzt, dass Reibung, Verschleiß und Korrosion in den Industrieländern etwa 5 % des Bruttosozialprodukts verschlingen [GFT 07]. Eine Optimierung tribologischer Systeme erfordert Lösungsansätze, die heutige Kenntnisse der Grundmechanismen der Tribologie, Tribowerkstoffe, Einflüsse von Oberflächenstrukturen und Kontaktverhältnisse sowie der Wechselwirkungen in Tribosystemen berücksichtigen.

Theorien und Modelle zur Tribologie

Tribologische Prozesse sind komplexe Wechselwirkungen zwischen den beteiligten Materialien und Fluiden, die sich auf unterschiedlichen Skalen bezüglich Abmessungen, Kräften und Energieflüssen bewegen. Die Beschreibung der Vorgänge im tribologischen Kontakt waren und sind Gegenstand umfangreicher Forschungen und haben zur Bildung einer Reihe von Modellen geführt, welche die Entstehung von Reibung und Verschleiß sowie die Wirkungsmechanismen von Schmiermitteln beschreiben.

2.1.1 Reibung

„Friction taken out of the context is virtually a meaningless term“ [BLA 89]. So beschreibt der Materialwissenschaftler Blau die Bedeutungslosigkeit des aus dem Zusammenhang genommenen Begriffes Reibung, der in der Tribologie von großer Bedeutung ist. Da es beträchtliche Unterschiede gibt, was unter Reibung verstanden wird, schlägt er vor, den Begriff jeweils zu präzisieren. Er sollte mit Reibkraft oder Reibwert bezeichnet werden, wobei letzterer wiederum mit statisch, kinetisch, dynamisch oder dgl. zu qualifizieren wäre. Das nach dem Naturwissenschaftler Coulomb benannte Reibgesetz, das frühere Beobachtungen von da Vinci und Amontons bestätigt, setzt voraus, dass die Reibkraft F_R linear von der Normalkraft F_N und der mit dem Symbol μ bezeichnete Faktor Reibwert nicht von anderen Größen oder Parametern abhängt.

$$\mu = \frac{F_R}{F_N}$$

Tatsächlich wird der Reibwert eines tribologischen Systems von einer Vielzahl von Bedingungen beeinflusst, weshalb die Anwendung von - unter definierten Bedingungen ermittelten - Reibwerten problematisch und ihre Übertragbarkeit fraglich ist [SC 00]. Die Tatsache, dass auch bei fehlender Belastung durch eine Normalkraft eine Reibkraft gemessen werden kann, wenn Adhäsion und Mikroformschluss in den Berührungsebenen wirksam sind, führt das einfache Reibgesetz ad absurdum und wirft die Frage auf, wie der Reibwiderstand zustande kommt. Folgende Modelle werden vertreten:

- Oberflächenrauigkeiten, die Verzahnungen der Kontaktpartner bewirken, werden gemäß mechanistischen Vorstellungen als ursächlich für eine Reibkraft genannt.
- Die Flüssigkeitsreibung eines strömenden Mediums, beschrieben durch die Viskosität, formulierte Newton als Quotient aus Schubspannung und Schergeschwindigkeit. Die Verallgemeinerung dieser Beziehung bilden die Grundgleichungen der Strömungsmechanik, die heute die Grundlage für Lagerberechnungen sind.
- Die Adhäsion bzw. Kohäsion zwischen sich berührenden Körpern wurde von Desaguliers im 18. Jahrhundert eingeführt und für Reibung verantwortlich gemacht. 200 Jahre später entwarfen Bowden und Tabor ein Modell, das die Ursache der Reibkraft im Abscheren von Mikrokontakten, also als Produkt aus Scherspannung und realer Kontaktfläche, beschreibt. Die Coulomb-Reibung hat demnach nur Gültigkeit, solange die reale Kontaktfläche proportional mit der Normalkraft zunimmt. Adhäsion kann aufgrund verschiedener Bindungen der jeweiligen Oberflächen entstehen [CZI 92]:
 - Kovalente Atombindung zwischen den kontaktierenden Oberflächenatomen
 - Heterogene Ionenbindung zwischen Metall- und Nichtmetallatomen
 - Metallische Bindung durch Elektronenaustausch der metallischen Partner
 - Physisorption durch Van-der-Waals-Bindung oder polare Oberflächengruppen.
- Atomare Reibung mit Instabilitäten wurde von G.A. Tomlinson vor 80 Jahren wie folgt beschrieben: Energiedissipation erfolgt durch Gitterschwingungen, die nach dem Auslenken und der Relaxation einzelner, elastisch aufgehängter Oberflächenatome angeregt werden [TOM 29]. Diese Prozesse konnten 70 Jahre später mit dem Rasterkraftmikroskop gemessen werden [GIE 02].

Mit dem Ziel wenig Reibung und Verschleiß zu erzeugen, wird in geschmierten technischen Tribosystemen die Trennung der Festkörper durch Fluide angestrebt. Praktisch ist das nicht immer und in allen Betriebszuständen möglich. Nach dem Grad der Trennung der Oberflächen wird zwischen verschiedenen Reibungszuständen unterschieden:

- Festkörperreibung (Grenzreibung): Die Festkörperoberflächen sind nicht durch ein Schmiermittel getrennt. Die Reibung wird durch plastische und/oder elastische Deformation der im Kontakt stehenden Rauheitshügel (Asperiten) und die Scherfestigkeit der Adhäsionsverbindungen bestimmt.
- Elastohydrodynamik: Hierbei sind die hydrodynamischen Eigenschaften des Fluides und die elastischen Eigenschaften des Festkörpers bestimmend für die Reibung.
- Hydrodynamik: Die Festkörperoberflächen sind vollständig durch ein Schmiermittel getrennt. Die Reibung wird durch verlustbehaftete Fluidodynamik bestimmt.

Mischreibung beschreibt eine Kombination aus mehreren Zuständen. Die beschriebenen Begriffe sind in dem Schema in Abbildung 2-1 veranschaulicht.

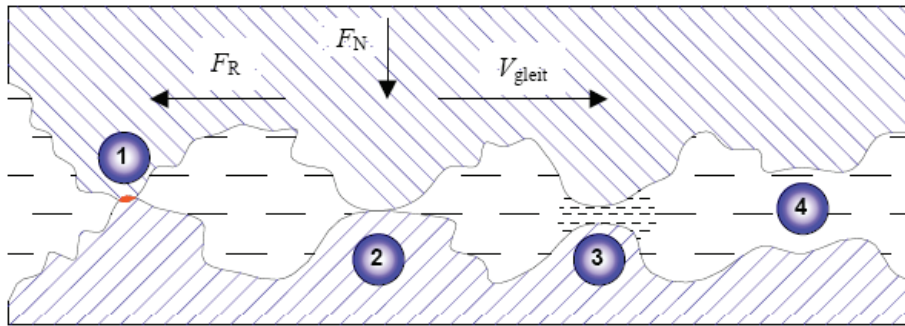


Abbildung 2-1: Kontaktmodell Festkörper-Flüssigkeits-Reibung (Mischreibung)
1. Plastische Verformung, 2. Elastische Deformation; 3. EHD, 4. HD; aus [CHA 01].

Stribeck beschrieb die Abhängigkeit des Reibwertes in geschmierten Lagern von kinematischen und schmierstoffbedingten Größen, wie Gleitgeschwindigkeit, Belastung und Viskosität [STRI 02]. Die später nach ihm benannte Stribeckkurve ist in Abbildung 2-2 dargestellt und zeigt ein Reibwertminimum im Übergangsbereich zwischen Misch- und Flüssigkeitsreibung. Wegen der Bedeutung der Stribeckkurve für die Gleitlagertechnik ist an der Abszisse die Sommerfeldzahl aufgetragen. Die beschriebenen Zusammenhänge sind aber auch auf eine Vielzahl anderer geschmierter Kontakte anwendbar. Der rechte steigende Ast der Stribeckkurve ist gekennzeichnet durch die Zunahme der Reibung aufgrund der zunehmenden Strömungsverluste im Schmiermittel. Der nach links steigende Ast wird durch den zunehmenden Anteil der Grenzreibung verursacht.

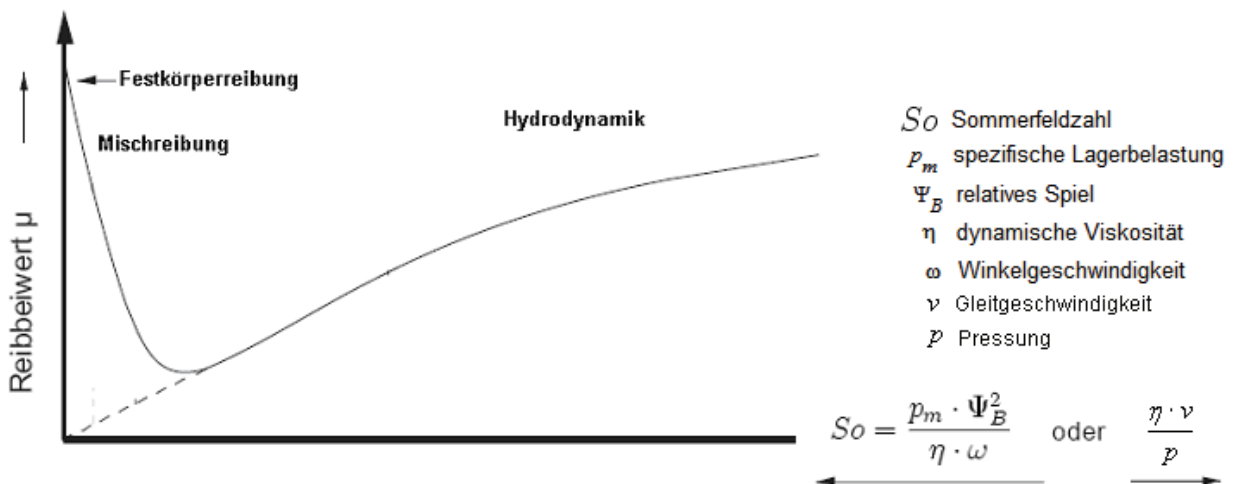


Abbildung 2-2: Stribeckkurve; nach [STRI 02].

2.1.2 Verschleiß

Eng verknüpft mit der Reibung und so vielfältig, wie die Modelle zu ihrer Entstehung, sind die Mechanismen, die zu Verschleiß führen. Wenngleich Reibung ohne Verschleiß vorstellbar ist [BAY 94], tritt Reibung in der Praxis immer mit Verschleiß verbunden auf. Die zurückgezogene DIN 50320 beschreibt Verschleiß als fortschreitenden Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, das heißt Kontakt- und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers. Einflussgrößen sind hierbei

- Werkstoff, Form und Oberfläche der Kontaktkörper,
- Art und Eigenschaften des Schmiermittels,
- Größe, zeitlicher Verlauf der Belastung, Geschwindigkeit und Temperatur,
- Art der Bewegung und
- Umgebungsbedingungen (Verunreinigungen, Feuchte).

Als Resultat vielfältiger Wechselwirkungen von Einflussgrößen ist Verschleiß eine Systemeigenschaft und nicht eine Eigenschaft der beteiligten Werkstoffe [CZI 78]. Eine grobe Einteilung von Verschleißarten soll aufgrund des Wechselwirkungsmechanismus vorgenommen werden und ist in Abbildung 2-3 dargestellt.

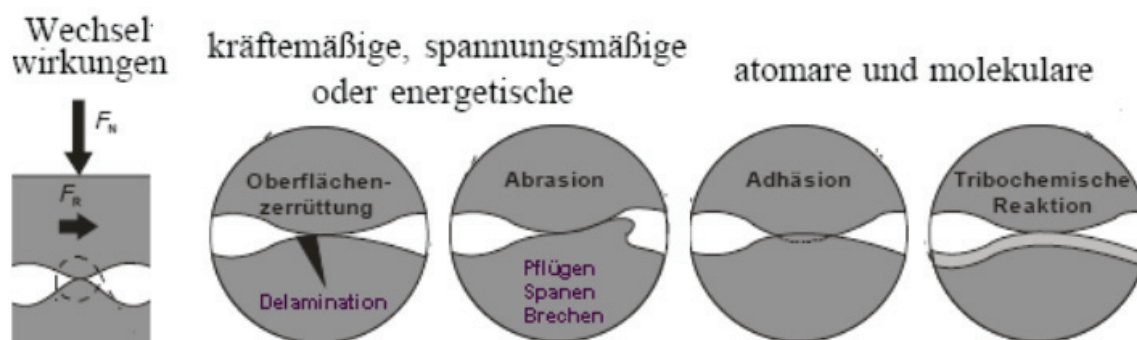


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung der Einteilung von Verschleißarten aufgrund des Wechselwirkungsmechanismus; nach [CZI 92].

Oberflächenermüdung und Delamination

Oberflächenermüdung wird durch vielfache Beanspruchung der Oberfläche durch Kräfte verursacht, die Spannungsmaxima unter der Oberfläche verursachen und führt zu wiederholten plastischen und elastischen Deformationen sowie zu Rissbildung und -ausbreitung, die eine Delamination dünner Verschleißplatten bewirken können [SUH 77].

Abrasion

Das Eindringen eines härteren Körpers in einen weicheren Körper bei tangentialer Bewegung führt zu dem Verschleißmechanismus der Abrasion. Die Verschleißerscheinungsformen können nach der Art der Wechselwirkungen zwischen den abrasiven Teilchen und der verschleißenden Werkstoffoberfläche in Mikropflügen, Mikrospanen, Mikroermüden und Mikrobrechen unterteilt werden [ZUM 87].

Adhäsion

Das Verschleißphänomen der Adhäsion, manchmal auch als Gleitverschleiß bezeichnet, basiert auf der Abscherung lokaler Grenzflächen-Haftverbindungen zweier Oberflächen, der mit Materialübertrag verbunden ist. Er tritt vorzugsweise beim Abtrennen von kaltverschweißten metallischen Oberflächen auf.

Tribochemische Reaktion

Durch den Reibprozess angeregte Reaktionen der beteiligten Feststoffe und Fluide verändern die Oberflächen in ihrer chemischen Zusammensetzung. Das Resultat ist wiederkehrende Entfernung und Neubildung der Oberflächen. Hierbei spielen Adsorptions-, Diffusions- und Sublimationsprozesse, Lösungen und Ausscheidungen sowie Reduktion und Katalyse und außerdem Phasenumwandlungen und thermochemische Prozesse eine Rolle. Korrosion und Oxidation sind die bekanntesten Vertreter dieser Verschleißgruppe. Derartiger Verschleiß verläuft nach experimenteller

Erfahrung in tribologisch belasteten Prozessen um bis zu 3 Größenordnungen schneller als in unbelasteten [HEI 84].

Reale Verschleißprozesse sind in der Regel durch eine Kombination der beschriebenen Mechanismen gekennzeichnet, wobei diese auch ineinander übergehen können.

2.1.3 Energetische und dynamische Betrachtungen

Weiterführende Modelle betrachten die Wechselwirkung von Reibung und Verschleiß unter energetischen Gesichtspunkten. Demnach kann Reibung durch die Speicherung der Energie in Form von Gitterstörungen erklärt werden, die in mesoskopischen Dimensionen als Versetzungen erkennbar sind. Verschleißteilchen bilden sich bei Überschreitung eines kritischen Energieniveaus. Als Maß dient hierbei die auf das Verschleißvolumen bezogene Reibungsenergie-dichte und die Bruchenergie-dichte [FLE 80]. Die in einem tribologischen Kontakt umgesetzte Leistung P_R ergibt sich makroskopisch aus dem Produkt aus Reibkraft F_R und Gleitgeschwindigkeit v zu

$$P_R = F_R \cdot v .$$

Diese Leistung wird in den Mikrokontakten umgesetzt, die nur einen Bruchteil der makroskopischen Fläche ausmachen und führt dort zu extrem hohen Leistungsdichten mit hohen volumenbezogenen Temperaturen, sogenannten Blitztemperaturen [BLO 63] [CZI 92]. Messungen dieser „flash-temperatures“ an Tribometern mit IR-Methoden wurden unter verschiedenen Systembedingungen untersucht:

- Im ungeschmierten Keramik-Keramik Kontakt wurden je nach Belastung Temperaturen von einigen Hundert °C für die Dauer von 150 µs auf einer Fläche von ca. 80 µm² gemessen; maximale Werte bis zu 2700 °C wurden registriert [GRI 85].
- Im geschmierten Metall-Metall Kontakt wurden Temperaturpeaks mittels eines faseroptischen Systems unmittelbar nach der tribologischen Wechselwirkung beobachtet. Es wurden je nach Belastung maximale Temperaturen von einigen Hundert °C auf einer Fläche mit einem Radius von ca. 100 µm bestimmt [SHA 05].

Theoretische Berechnungen ergaben unter bestimmten Bedingungen Blitztemperaturen von 1000 °C und mehr [ARC 58] [BLO 63]. Die Amplitude der Blitztemperaturen hängt nicht vom makroskopischen Druck ab, sondern von der Relativgeschwindigkeit der Körper, dem Reibwert sowie der Größe der Kontaktbereiche und den mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe. Die Hauptrolle spielt dabei die Fließgrenze, die den Druck und somit die Wärmefreisetzung im Kontaktbereich bestimmt. Die Blitztemperatur im Kupfer beträgt nur wenige Kelvin, während sie für Stahl mehrere hundert Kelvin erreichen kann [POP 99]. Diese in Modellrechnungen gewonnenen Erkenntnisse bestätigen experimentelle Untersuchungen von Reibpaarungen, die zeigen, dass sich an der Reiboberfläche eine stark deformierte Zone ausbildet, deren Struktur und Eigenschaften sich wesentlich von denen des massiven Werkstoffes unterscheiden [ALP 91]. Die Tiefe des Bereiches, in der erhöhte Temperaturen wirken, beträgt typischerweise 10 bis 40 µm und ist viel größer als die typischen Ausmaße von Oberflächenrauheiten [POP 00].

Tribomutation

Eine Reihe von Beobachtungen in der tribologischen Praxis konnten mit klassischen tribologischen Modellen nicht oder nur unzureichend erklärt werden:

- Die Reibwerte verändern sich mit der Laufdauer eines tribologischen Systems bei konstanter Belastung, insbesondere in der Einlaufzeit einer neuen Reibpaarung.

- Das Verschleißverhalten eines Tribosystems wird auch viele Stunden nach dem Einlauf durch die dort gefahrenen Belastungen bestimmt.
- Oberflächenrauheiten können durch die tribologische Belastung unter bestimmten Bedingungen zunehmen [KEH 98].
- Die vorwiegend nanoskaligen Verschleißpartikel aus Niedrigverschleißexperimenten enthalten Elemente beider Kontaktpartner sowie aus dem Schmiermittel [SCH 06].
- Oberflächennahe Bereiche von Maschinenkomponenten sind nach einem tribologischen Kontakt bis in Tiefen von mehreren 100 nm verändert [SCH 03].
- Die Additivierung von Kühlschmierstoffen bei der Endbearbeitung hatten signifikanten Einfluss auf das Verschleißverhalten im späteren Betrieb [MAC 03].

Langjährige Forschungen im Zusammenhang mit derartigen Beobachtungen führten zur Entwicklung des Modells der Tribomutation [GER 96]. Es basiert auf der Annahme, dass ein System sich während des tribologischen Prozesses verändert, der schon bei der (End-) Bearbeitung in der Fertigung der Komponenten beginnt. Die Basis des Modells beruht auf energetischen und dynamischen Ansätzen. Die Reibungsenergie wird demnach aufgeteilt in Wärmeenergie sowie Energie für Tribomutation und Verschleißerzeugung [GER 94]. Der dynamische Ansatz beruht auf der Feststellung, dass nicht nur die Werkstoffe und die Oberflächen der Reibpartner die tribologischen Größen Reibung und Verschleiß beeinflussen, sondern auch umgekehrt. Dies geschieht kontinuierlich in einem rückgekoppelten System (siehe Abbildung 2-4).

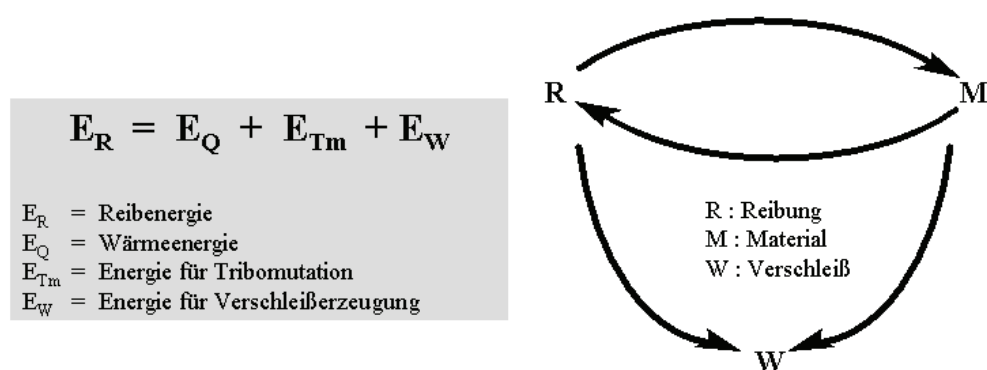


Abbildung 2-4: Energiebilanz und Rückkopplung bei tribologischen Prozessen; aus [MAC 00].

Die beschriebene Tribomutation wird in die Energiebilanz des tribologischen Systems einbezogen. Demnach wird die Reibleistung dissipiert in Wärme, Verschleißerzeugung und Tribomutation. Eine Abschätzung der Beträge der einzelnen Anteile am Beispiel einer Chrom/Grauguss-Paarung zeigt große Unterschiede zwischen dem Einlaufprozess und dem stationären Normalbetrieb. Während des Einlaufes kann der Anteil der Leistung für Verschleißerzeugung 10 % der Reibleistung ausmachen. Erst wenn dieser Anteil deutlich sinkt, findet Tribomutation statt, die dann ca. 5 % der Reibleistung beträgt. Nach dem Einlauf liegt die Leistung für Verschleißerzeugung deutlich unter 1 %. Tribomutation findet hier nur noch bei ausreichend hoher Reibleistung, abhängig von der im Einlauf gefahrenen Reibleistung statt und kann bis zu 10 % der Reibleistung betragen [CHA 01]. Die effektivste Reduzierung von Reibung und Verschleiß kann erreicht werden, indem während des Einlaufes die optimalen

Belastungen in Form einer höchst möglichen und verträglichen Reibleistung gefahren werden. Dadurch wird die maximal mögliche Leistung für die Veränderung des Materials freigesetzt, was bei stabilen Systemen zu einer Reduzierung des Reibwertes führt [SHA 04]. Unter stabilen Bedingungen stellen sich in einem tribologischen System degressive Reibwerte und Verschleißraten ein (s. Abbildung 2-5 links).

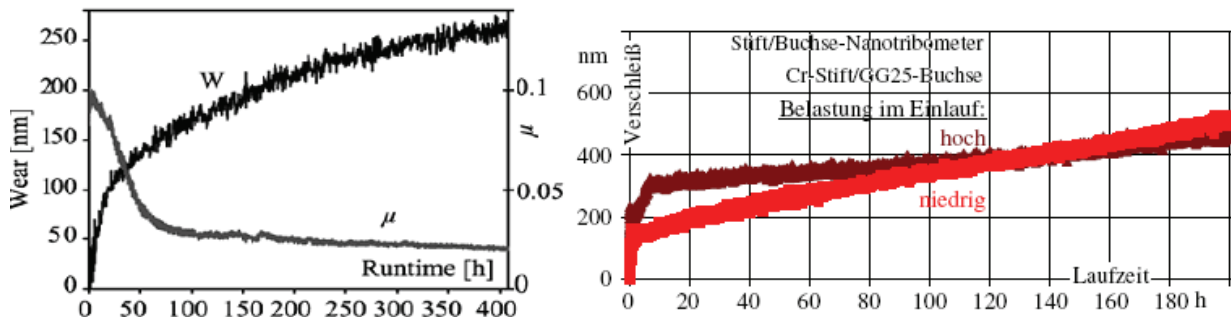


Abbildung 2-5: Links: Stabiles Einlaufverhalten; aus [SHA 03].
Rechts: Verschleiß bei unterschiedlichen Einlaufbelastungen; aus [SCH 01].

Es wurde festgestellt, dass höhere (aber nicht zu hohe) Einlaufbelastungen zwar zu höherem Anfangsverschleiß, aber dauerhaft zu geringeren Verschleißraten und damit letztlich zu einer längeren Lebensdauer des Systems führen (s. Abbildung 2-5 rechts). Hierin liegt ein großes Potential zur Optimierung von Einlaufvorgängen [KEH 98].

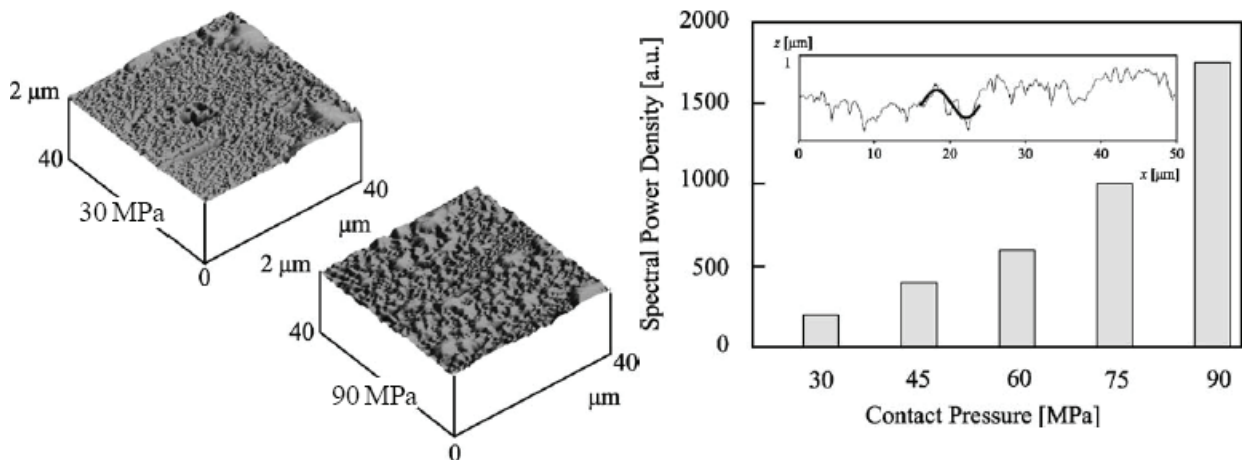


Abbildung 2-6: AFM-Aufnahmen von Graugussoberflächen nach Normalkraft-Belastung mit 30 MPa (oben) und 90 MPa (unten); spektrale 2D-Leistungsdichte (bei 100 nm) in Abhängigkeit der Normalkraft (rechts); aus [SCH 03].

Die Veränderung der Reibpartner betrifft auch die Topografie der Oberflächen. Sie wird stark von der Reibleistung beeinflusst. Höhere Energieeinträge bewirken größere Veränderungen. Dieser Effekt ist in Abbildung 2-6 am Beispiel der Topografie von Oberflächen dargestellt, die unter denselben Bedingungen, aber mit unterschiedlichen Flächenpressungen tribologisch belastet wurden. Daneben ist die zweidimensionale spektrale Leistungsdichte (2D-PSD) der Topografie als Maß für die Amplitude der Oberflächenprofile in Abhängigkeit verschiedener Pressungen (Reibleistungen) dargestellt. Während Einlaufprozesse und die damit verbundenen Verän-

derungen des Materials viele Stunden in Anspruch nehmen, vollziehen sich Topografieänderungen nach einem Einlauf innerhalb von Minuten.

Neben Topografieveränderungen kommt es auch zu einem Materialveränderungsprozess. Dieser wird angetrieben durch die mechanische Beanspruchung, die von der Pressung und der Gleitgeschwindigkeit bestimmt ist. Die lokal eingeleitete Leistung reicht aus, um plastisches Fließen zu initiieren. Hierbei kommt es zur mechanischen Vermischung und zu chemischen Reaktionen zwischen den am Prozess beteiligten Stoffen, die nach der Beanspruchung ein verändertes Material zurücklassen, das aus den Elementen der Reibpartner und der am Kontakt beteiligten Fluide und Festkörper besteht (siehe Abbildung 2-7). Derartige Prozesse wurden auf der Basis realer Experimente simuliert und mit tribologischen Messungen an Motorkomponenten verglichen [POP 01]. Die beschriebenen Vermischungen konnten auch in Molekulardynamik-Simulationen beobachtet werden, die eine Zunahme der Dicke der Vermischungszone über der Zeit ergaben [FUX 03]. Simulationen nach der Methode der zellulären Automaten (MCA) ergaben, dass es im Grenzbereich der Reibpartner im Gleitkontakt zur Ausbildung von plastischen Deformationszonen kommt, in denen Durchmischungsprozesse stattfinden. Die Größe dieser Bereiche, die den Reibwert bestimmen, hängt von der Höhe der Belastung und der Viskosität des im Kontakt quasi flüssigen Materials ab [POP 03] [GEI 05].

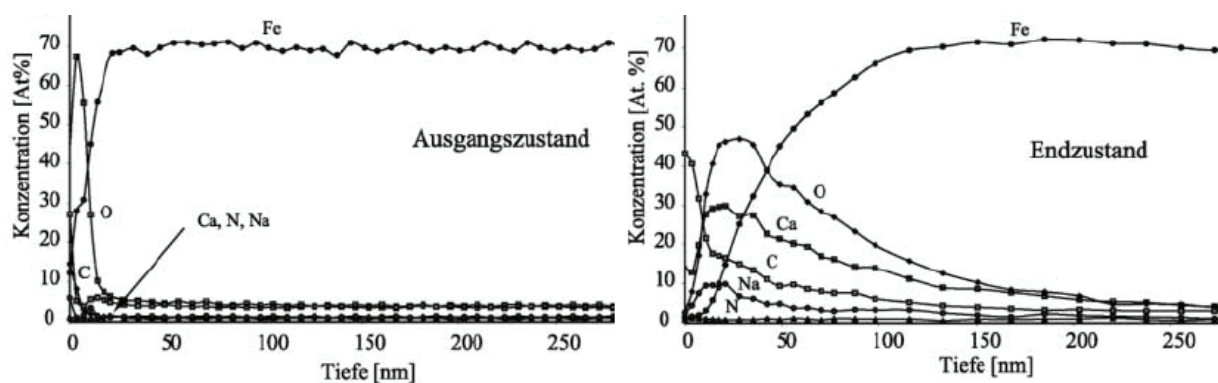


Abbildung 2-7: AES-Tiefenprofil zur Elementverteilung in den oberflächennahen Bereichen einer Probe im Neuzustand (links) und nach tribologischer Belastung (rechts); [SCH 03b].

Die Veränderung des oberflächennahen Volumens wird wechselwirkend durch die während des Prozesses umgesetzte Leistung und die am Prozess beteiligten Stoffe bestimmt. Beispielsweise wird durch Variation der Alkylkettenlänge (C_4 bis C_{12}) des bei Experimenten eingesetzten ZnDTP die Tiefe der in der Elementzusammensetzung veränderten Zone beeinflusst [BEC 07]. Längere Alkylketten verursachen geringere Tiefen, vermutlich weil der Reibwert in Mischreibungszuständen herabgesetzt ist [AOK 06].

Unter stabilen Bedingungen führen die Prozesse in den oberflächennahen Bereichen der Bauteile zur Ausbildung von günstigen Zonen mit dauerhaft kleinen Verschleißraten. Diese sind geprägt durch einen positiven Schubfestigkeitsgradienten in Tiefenrichtung, der zum Abbau von Schubspannung und zum Schutz des Bauteils führt. Wesentlich ist hierbei auch die Bildung von nanokristallinen Strukturen in den oberflächennahen Bereichen (siehe Abbildung 2-8).

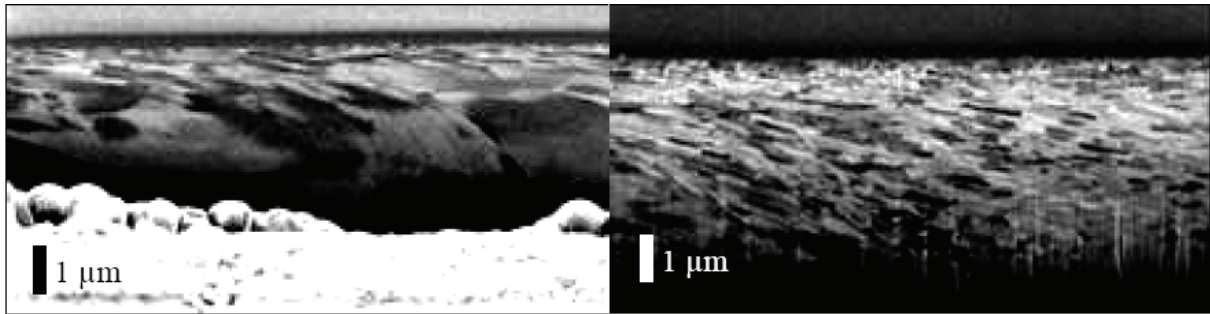


Abbildung 2-8: FIB/REM-Aufnahmen von Proben mit deutlicher Textur: Links, im Neuzustand mit groben Körnern in Richtung der Endbearbeitung. Rechts, nach der tribologischen Belastung mit Nanokristallen in Belastungsrichtung; aus [SHA 04a].

Die Veränderungen des Materials sind das Resultat einer mechanischen Vermischung [RIG 00]. Sie wird durch plastisches Fließen und Kneten des Materials, bedingt durch hohe lokale Leistungsdichten, verursacht [SCH 02]. Eine ausreichend hohe Reibleistung ist erforderlich, um so die Reduzierung der Korngrößen unter einen kritischen Wert zu bewirken [SHA 06]. Die Korngrößen werden im Bereich der Oberfläche um mehr als eine Größenordnung auf ca. 10 bis 20 nm verkleinert [SHA 06] [SHA 07].

In die Tiefe nimmt die Korngröße bis zum Erreichen des Bulkmaterials kontinuierlich zu [DIE 07]. Die Verkleinerung der Korngrößen führt zur Herabsetzung der Schubfestigkeit gemäß des inversen Hall-Petch-Effektes [ARZ 98], [ZHA 06]. Der Abbau von Schubspannungen während des Scherprozesses in der tribologischen Belastung wird hierbei vergleichbar einem Diffusionsprozess entlang der Korngrenzen gewährleistet [JAN 03], [SHA 06]. Während des beschriebenen Umwandlungsprozesses kommt es zur Erzeugung von Verschleiß in der Form, dass viskoses Material aus dem Kontakt ausgequetscht wird, was die flache Form der Partikel erklärt [SCH 06]. In Verschleißpartikeln wurden nach Tribometerexperimenten hohe Gehalte von Bestandteilen des Verschleißschutz-Additivs ZnDTP [VAR 00] sowie Eisensulfidkristallite in einer amorphen Phosphatmatrix gefunden [HAL 06].

Während eines Einlaufes findet ein Wettbewerb zwischen dem Aufbau der oberflächennahen Bereiche und dem Verschleiß statt. Ist der Aufbau zu langsam oder der Verschleiß zu hoch, sind dauerhaft hohe Verschleißraten die Folge. Nur wenn während des Einlaufes der Aufbauprozess überwiegt, führt dies zu einem stabilen System mit abnehmenden Verschleißraten und Reibwerten. Hierbei spielt das Verhältnis der für den Aufbau bestimmenden Größen Belastung und Viskosität des quasifluiden Materials im Kontakt eine entscheidende Rolle [SCH 06a].

Die im tribologischen Kontakt gebildeten oberflächennahen Bereiche der Reibpartner werden auch als „Dritter Körper“ bezeichnet [GOD 84]. Unter bestimmten tribologischen Belastungen wird aus den am Kontakt beteiligten Körpern und Medien eine neue Einheit geformt, die andere mechanische Eigenschaften aufweist als die Grundkörper [GOD 90].

2.1.4 Skalenabhängigkeit tribologischer Prozesse

Eine Reihe von Forschungsergebnissen zeigt, dass das Verhalten tribologischer Systeme von dünnen nm-Zonen im Bereich der Bauteiloberflächen bis in Tiefen von ca. 100 nm im Bauteil bestimmt wird [KEH 98], [GER 93]. Messungen haben ergeben, dass die Mehrzahl der Verschleißpartikel kleiner als 500 nm ist [FAU 76] [SCH 06]. Eine Vielzahl von hochauflösenden Verschleißmessungen zeigen, dass die Verschleißraten in optimierten technischen Systemen vielfach im Bereich von einigen nm/h liegen. Sie werden für Ventiltriebmaterialien nach dem Einlauf über die Lebensdauer der Komponenten mit 5 bis 10 nm/h angegeben [SCH 06]. Darüber hinaus haben aber auch größerskalige Einflüsse starke Wirkung auf das tribologische System, die schematisch anhand von Pyramiden in

Abbildung 2-9 dargestellt sind.

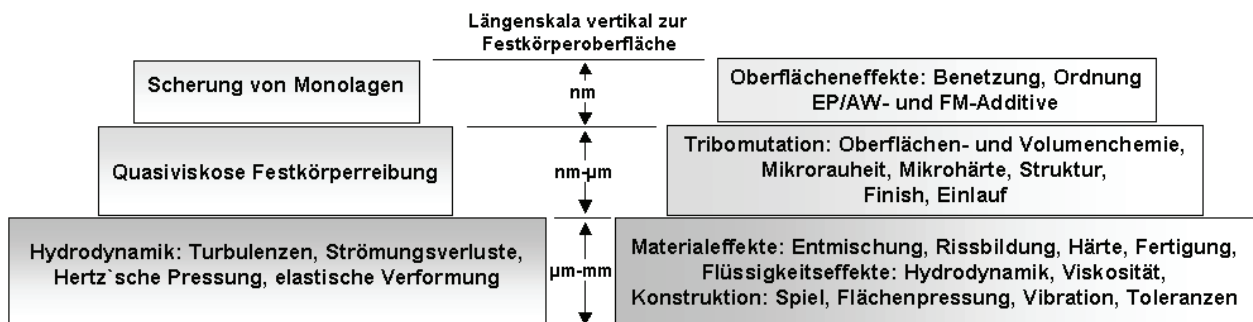


Abbildung 2-9: Skalenbezogene Anteile zur Reibung (links) und Einflussgrößen auf das tribologische System (rechts), nach [SCH 01].

Im Fundament der Pyramide finden sich Einflüsse, die auf einer Längenskala von mm bis mehrere μm wirken. Hierbei handelt es sich um Materialeffekte, die durch die Wahl des Werkstoffes und seine Bearbeitung festgelegt werden. Weiterhin sind hier Flüssigkeitseffekte sowie konstruktive Maßnahmen von Bedeutung, die den Bereich der Schmierung umfassen. Die zweite Etage der Pyramide beherbergt die Tribomutation, die durch mechanische Wechselwirkung im Reibungskontakt und das damit verbundene Einbringen von Energie hervorgerufen und hauptsächlich auf der Nanometerskala induziert wird.

Die Oberfläche erfährt Veränderungen bezüglich der Topografie und das oberflächennahe Volumen bezüglich der Elementzusammensetzung, der Chemie sowie der Struktur. In der obersten Ebene befinden sich Eigenschaften, die mit Benetzung und Ordnung, also dem Anlagerungsverhalten der Schmierstoffmoleküle an den Festkörper verbunden sind. Effekte und Eigenschaften der jeweils unteren Ebene überdecken die Eigenschaften der darüber liegenden Ebene [SCH 02a]. Mit der Entwicklung und Einführung hochauflösender Messtechniken und leistungsfähiger Rechentechne geht eine neue Sicht der Tribologie einher: Die Mikro- und Nanotribologie, wobei die Abgrenzung zwischen nm- und μm -Bereich fließend ist. Diese Prozesse und deren Auswirkungen werden in folgenden Bereichen beschrieben [GER 00]:

- Messung von Reibkräften und Reibwegen im nm-Bereich, Topografievermessung im nm-Bereich, Verschiebung einzelner Atome oder Atomgruppen. Hierbei spielen Rasterkraft- und Reibungskraftmikroskope (AFM, FFM) eine hervorragende Rolle.
- Theoretische Arbeiten über Wechselwirkungen der Reibflächen im atomaren Bereich sowie Anregungen von Gitterschwingungen und Herabsetzen der Bindungsenergien, die zu Verschleiß führen können.
- Untersuchung der Auswirkungen makroskopischer Reibvorgänge im nm- und μm -Bereich: Materialveränderungen (Gitterstruktur, Korngrößen), Veränderungen der Elementzusammensetzung und der chemischen Bindungen sowie der Topografien. Diese Veränderungen finden in dünnen (ca. 100 nm) oberflächennahen Bereichen der Bauteile statt. Hier spielen moderne hochauflösende Methoden der Oberflächenanalytik (AES, XPS, FIB, REM, TEM) eine große Rolle.

Da in den meisten modernen, geschmiert betriebenen mechanischen Systemen Verschleißraten im Bereich von wenigen Nanometern pro Stunde überwiegen, kommt der hochauflösenden kontinuierlichen Verschleißmessung hier große Bedeutung zu [PÖH 04]. Um in angemessener Zeit auswertbare Verschleißtiefen und -mengen zu erzeugen, werden in vielen Untersuchungen für die Nachbildung realer tribologischer Prozesse Systeme verwendet, die unrealistische Verschleißraten im $\mu\text{m}/\text{h}$ -Bereich generieren, die diskontinuierlich am Ende des Experimentes gemessen werden [SCH 04]. Bei der mikrotribometrischen Analyse von Makrosystemen muss darauf geachtet werden, dass auf der Mikroskala gewonnene Werte für Reibungswert und Verschleiß nur bedingt auf die Makroskala skalierbar sind [SCH 03b]. Experimentelle und theoretische Untersuchungen haben dies bestätigt, wobei der Übergang vom Mikro- auf das Makrosystem kontinuierlich ist [POP 06]. Modelle, die das komplexe transskalige Geschehen im Reibkontakt beschreiben können, müssen sowohl die phänomenologische Makroskala der Kontinuumsmechanik als auch Energieverteilungsmechanismen im Mikrosystem und molekulardynamische Eigenschaften, Prozesse und Wechselwirkungen berücksichtigen [OST 99].

2.2 Dieselruß, Schmieröl und Rußgehaltmessung

2.2.1 Dieselruß

Ruß (von althochdeutsch: *ruos* = dunkelfarben) bezeichnet einen schwarzen, zu 80 bis 99,5 % aus Kohlenstoff bestehenden pulverförmigen Feststoff (engl.: soot), der als Nebenprodukt bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen entsteht. Kohlenstoff (lat. carbonium) ist ein chemisches Element der 4. Hauptgruppe.

Aufgrund seiner besonderen Elektronenkonfiguration (halbgefüllte L-Schale) besitzt es die Fähigkeit zur Bildung von komplexen Molekülen und weist von allen bekannten chemischen Elementen die größte Vielfalt an chemischen Verbindungen auf. Die Ursache hierfür ist in den verschiedenen chemischen Bindungsarten des Kohlenstoffs zu suchen. Diamant besitzt eine Raumstruktur aus vierbindigem sp^3 -Kohlenstoff, Graphit dagegen eine aromatische 6-Ring-Netzstruktur aus dreibindigem planarem sp^2 -Kohlenstoff. Die Fullerenkohlenstoffe, die Kohlenstoffnanoröhren und -zwiebeln sind aus 5- und 6-Ringen aufgebaut. Die 5-Ringe sind für die Krümmung der sonst planaren sp^2 -Kohlenstoffbindungen verantwortlich und führen zu Kugel- und Käfigstrukturen [WIB 95]. Abbildung 2-10 zeigt die wichtigsten Modifikationen des Kohlenstoffs.

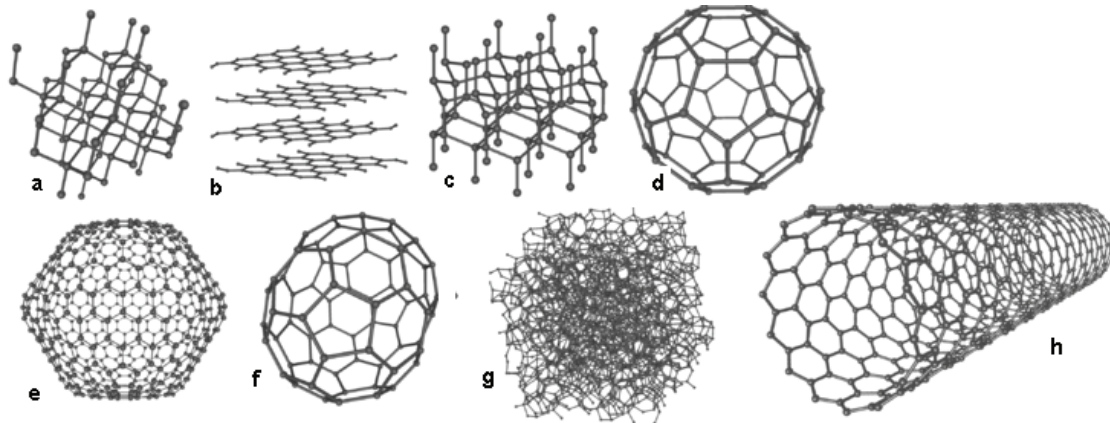


Abbildung 2-10: Modifikationen des Kohlenstoffs:
 a) Diamant, b) Graphit, c) Lonsdaleit, d) Buckminsterfulleren (C60),
 e) C540, f) C70, g) Amorpher Kohlenstoff, h) Nanoröhrchen; aus [WIK].

Dieselußentstehung

Ruß entsteht im Dieselmotor lokal durch unvollständige Verbrennung von Kraftstoff in Bereichen mit unterstöchiometrischem Kraftstoff-Luftverhältnis. Bei der chemischen Reaktionsfolge werden unter günstigen Bedingungen innerhalb weniger Millisekunden aus einfachen Kohlenwasserstoffen Rußpartikel mit mehr als 10^6 C-Atomen gebildet [HU 01]. Der Rußbildungsprozess verläuft, gemäß der weitgehend akzeptierten Polyzyklen-Hypothese [BOC 94] und beschreibt eine Abfolge von physikalischen und chemischen Teilprozessen:

- Chemische Reduktion der Brennstoffmoleküle durch Pyrolyse unter fortschreitender Dehydrierung zu ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere Acetylen (C_2H_2), aber auch Propargyl (C_3H_3) und anderen Polymerisationsprodukten wie Butadien.
- Bildung hochmolekularer ein- und mehrringiger (polyzyklischer) aromatischer Verbindungen (PAH) durch fortgesetzte Anlagerung von Acetylen und anderen ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wobei die Kohlenstoffatome hexa- oder pentagonal flächenzentriert in Ebenen angeordnet sind. Die Bildung von hochmolekularen aromatischen Kohlenwasserstoffen kann auch durch Phenyl- oder Benzylradikale, die sich aus aromatischen Kraftstoffbestandteilen bilden, geschehen [HOM 89].
- Mehrere (3 bis 10) dieser ebenen polyaromatischen „Platelets“ bilden in paralleler Anordnung Rußkristallite, grafitähnliche Nuklei in der Größe von 2-10 nm, wobei der Abstand der Ebenen mit 0,355 nm etwas größer als bei Graphit ist.
- Oberflächenwachstum der Nuklei durch Anlagerung von PAH, C_2H_2 und verschiedener Substanzen, wobei die Partikelanzahl konstant bleibt und ihre Masse zunimmt.
- Aneinanderreihen (Agglomeration) und Zusammenschließen (Koagulation) der Nuklei: Hierbei sinkt die Anzahl der Teilchen, die schließlich zur Entstehung von sphärischen, aus radialsymmetrisch geschichteten Kristallitpaketen bestehenden Rußprimärpartikeln von 10 bis 30 nm Durchmesser führt [FRA 98], [HÜH 70].

Dieser Prozess ist schematisch in Abbildung 2-11 dargestellt.

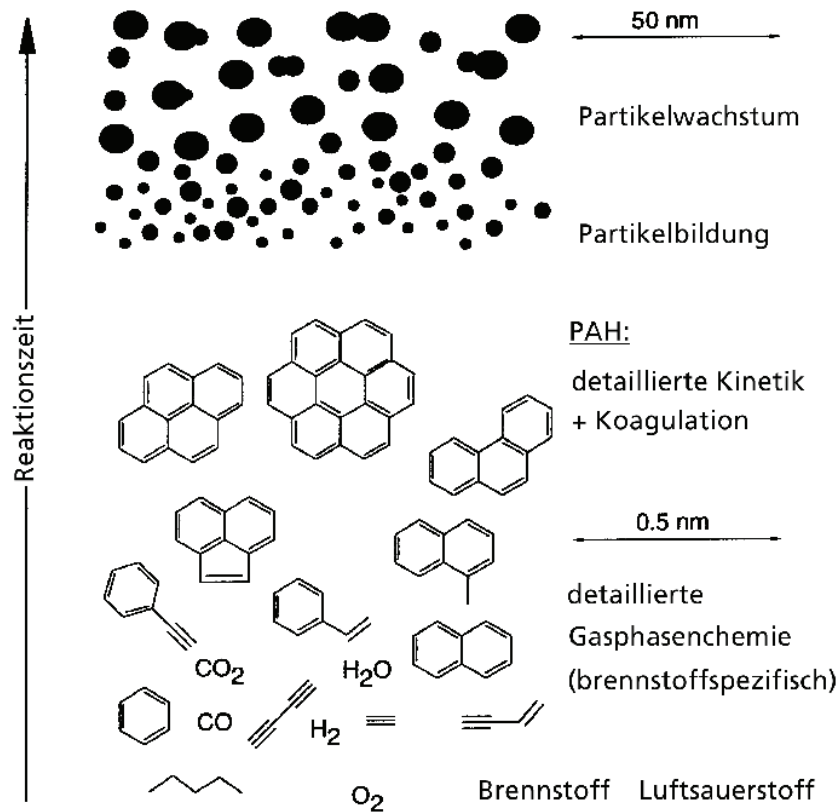


Abbildung 2-11: Schematische Darstellung der Rußbildung; nach [BOC 94].

In Abbildung 2-12 ist schematisch ein Rußkristallit und ein Primärpartikel dargestellt.

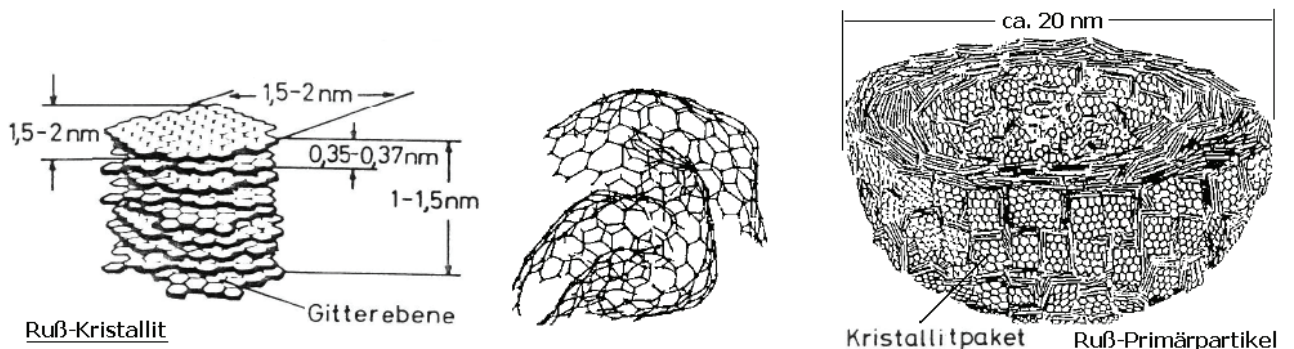


Abbildung 2-12: Links: Rußkristallit (planar und sphärisch) und Primärpartikel geschnitten; nach [SH 85], [LEX 02].

Je 5 bis 30 Primärpartikel verbinden sich zu Aggregaten der Größe 50-500 nm. Diese relativ festen Verbände können Agglomerate bilden, deren Größe bis weit in den μm -Bereich reicht.

Aus Experimenten an vorgemischten Kohlenwasserstoff-Luft-Flammen ist bekannt, dass die Rußbildung in Bereichen bis zu einem Luftverhältnis von etwa 0,6 bis 0,7 vorkommt. Die untere Temperatur wurde bei ca. 1500 K ermittelt, ein Maximum der Rußbildung soll bei Temperaturen zwischen 1600 und 1700 K erreicht werden. Diese Grenzen der Rußbildung wurden auch für höhere Drücke nachgewiesen [HAN 89].

Rußcharakterisierung

Die spezifische Oberfläche von Rußpartikeln ergibt sich nach der BET-Methode zu etwa 50 - 150 m²/g. Die Dichte der festen Materie des Primärpartikels liegt bei 1,8 g/cm³, die Dichte der Agglomerate bei 0,02 – 0,06 g/cm³, im abgelagerten Rußkuchen bis 0,4 g/cm³. Ruß ist weitgehend inert, geruchlos, unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. Er ist jedoch hochadsorbent für Kohlenwasserstoffe, Aldehyde, sauerstoffhaltige Geruchsbildner und SO₂-Moleküle [MET 99]. Die Größe der von Verbrennungsmotoren emittierten Rußpartikel variiert mit den Verbrennungsbedingungen und dem Ort der Messung. Unter instationären Bedingungen wurde neben einer Zunahme der volumenbezogenen Teilchenanzahl eine Abnahme der mittleren Primärpartikelgröße im Vergleich zum Stationärbetrieb gemessen [STU 05]. Auch Motoröle haben einen Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung. Ein höherer Anteil an (aschebildenden) Additivbestandteilen führt zu einer Zunahme des Nukleationsmode durch die Bildung von Kondensationskeimen aus Aschepartikeln [ROT 06]. Der Median der Verteilungsfunktion, die aufgrund des Wachstumsprozesses der Rußpartikel einer Log-Normalverteilung folgt [WAS 03], liegt bei Messungen nach dem Motor bei ungefähr 50 bis 100 nm. Messungen an EURO I und II NFZ-Motoren ergaben, dass das Maximum der Größenverteilung zwischen 60 und 70 nm liegt [STE 00]. SMPS-Untersuchungen an einem Euro IV-Versuchsmotor zeigen dieses Maximum bei 40-50 nm, wobei gleichzeitig die Anzahl der Feinstpartikel zwischen 20 und 50 nm im Vergleich zu älteren Motorentechnologien deutlich zurückgeht [JAC 02]. Je nachdem, ob die Partikelanzahl, Partikeloberfläche oder Partikelmasse als Funktion der Partikelgröße dargestellt wird, ergeben sich unterschiedliche Verteilungen. Die typische Partikelgrößenverteilung eines DI-Dieselmotors zeigt hohe Anzahlkonzentration bei geringer Masse im nm-Bereich und hohe Masse bei verschwindend kleiner Anzahl im µm-Bereich. Korrelation von Anzahl und Masse ist daher nicht möglich [MOT 06], [BIA 03]. Auch bei einem hohen Anteil von kleinen Partikeln tragen diese kaum zur Gesamtmasse bei, die durch die großen Partikel dominiert wird [LAM 00].

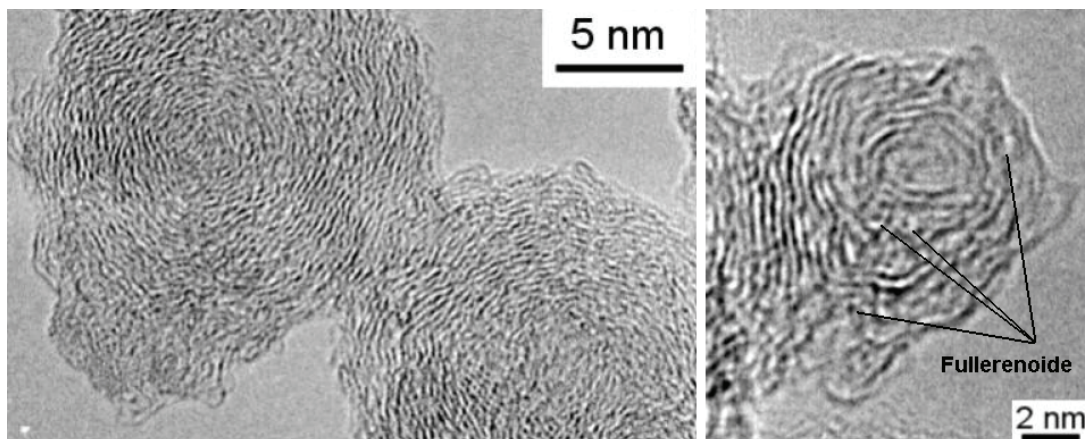


Abbildung 2-13: Ruß aus dem Abgas von einem Euro IV-Versuchsmotor. Links: Zwei Primärpartikel; Rechts: Fullerenhaltige Primärpartikel; nach [JAC 03].

Die Detailstruktur der Primärpartikel, die in hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskopen (HRTEM) bestimmt werden kann, zeigt weitgehend sphärische Primärpartikel. Es kann eine Kern-Schalen-Struktur identifiziert werden. Der Kern besitzt eine Größe von ca. 5 nm, es ist keine definierte Struktur erkennbar. Die Schalen beinhalten eine Kohlenstoffschichtstruktur mit radialer Symmetrie. In der TEM-Auf-

nahme in Abbildung 2-13 (rechts) ist ein Primärpartikel mit Kern dargestellt. Die Graphenschichten sind defektreich und gekrümmt. Die kreisförmigen Strukturen können als Fullerenoiden der Größe C60 und C70 identifiziert werden [JAC 03].

HR-TEM Untersuchungen an Rußen aus Verbrennungsmotoren ergaben unterschiedliche Typen von Ruß, abhängig von der Oxidationsgeschichte. Die Primärpartikel des Rußes, der längere Zeit dem Abgas und einem langsamen Oxidationsprozess ausgesetzt war, waren zum großen Teil innen hohl. Sie zeigten einen hohen Grafitisierungsgrad in der Schale, die eine hohe Dichte aufwies (siehe Abbildung 2-14).

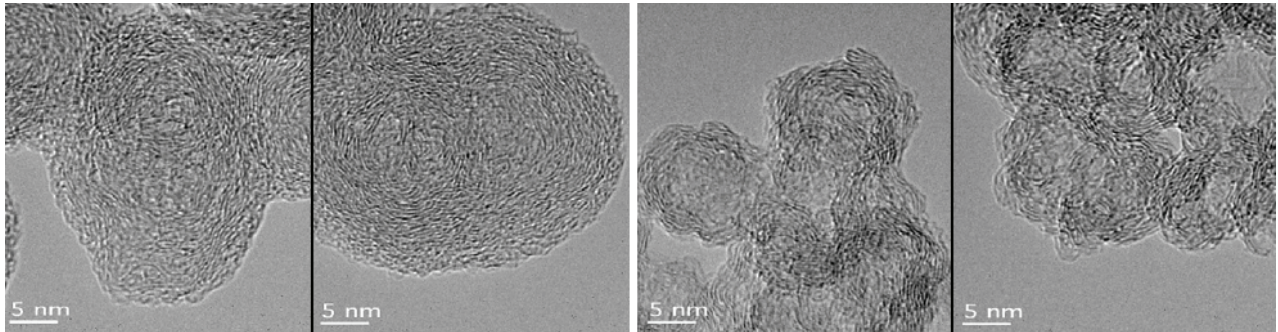


Abbildung 2-14: Ruß aus Dieselmotor, gesammelt im DPF:
Links: unter Teillastbedingungen, Rechts: Vollastbetrieb; aus [VAN 07].

Dagegen wiesen andere Partikel kleinere Kristallitstrukturen (geringerer Dichte) auf, die sich bis in den Kern ausdehnten. Diese Partikel gleichen einem Carbon Black (Printex-U von Degussa), das in vielen Untersuchungen als Rußersatz verwendet wird [VAN 07]. EELS Untersuchungen an Motorenruß weisen in der Kohlenstoff K-Kante eine charakteristische Feinstruktur auf, die Aufschluss auf die Bindungsverhältnisse des Kohlenstoffs im Ruß geben und ermöglichen eine Unterscheidung zwischen $sp^2(\pi^*)$ - und $sp^3(\sigma^*)$ -hybridisiertem Kohlenstoff. Ruß ist ein sehr heterogenes Material und eine Mischung aus beiden. Bei XPS Messungen und ergänzende DRIFTS Analysen wurden zwei Typen von Rußoberflächengruppen gefunden, die bei niedrigen Temperaturen desorbierenden säureartigen Gruppen wie Carboxyl- und Lactonverbindungen und die bei hohen Temperaturen desorbierenden basischen Gruppen wie Ether- und Carbonylverbindungen. Beide Typen von Gruppen können gleichzeitig auf der Oberfläche vorhanden sein. Der vorherrschende Bindungstyp hängt stark von seiner Entstehungsart ab. Die Sulfatgruppen deuten auf eine Verunreinigung durch Motorölasche hin [JAC 03].

Dieselabgaspartikel sind eine komplexe Mischung aus verschiedenen Substanzen. Neben dem überwiegend elementaren Kohlenstoff (EC) enthalten sie organischen Kohlenstoff (OC) von Kohlenwasserstoffen aus dem Dieselkraftstoff und dem Motoröl. Außerdem sind in Ruß Sulfate und auch Aschebestandteile enthalten. Die Sulfate im Dieselruß bilden sich aus organischen Schwefelverbindungen von Dieselkraftstoff und Motoröl. Die zum Teil gebildete Schwefelsäure kann mit Öladditivkomponenten wie Calcium- und Zinkverbindungen (Carbonate, Oxide) reagieren und Sulfate bilden. Abbildung 2-15 zeigt eine typische Zusammensetzung von Dieselabgaspartikeln. Der Anteil der einzelnen Komponenten kann stark variieren und ist abhängig von den motorischen Einstellungen [ROT 06].

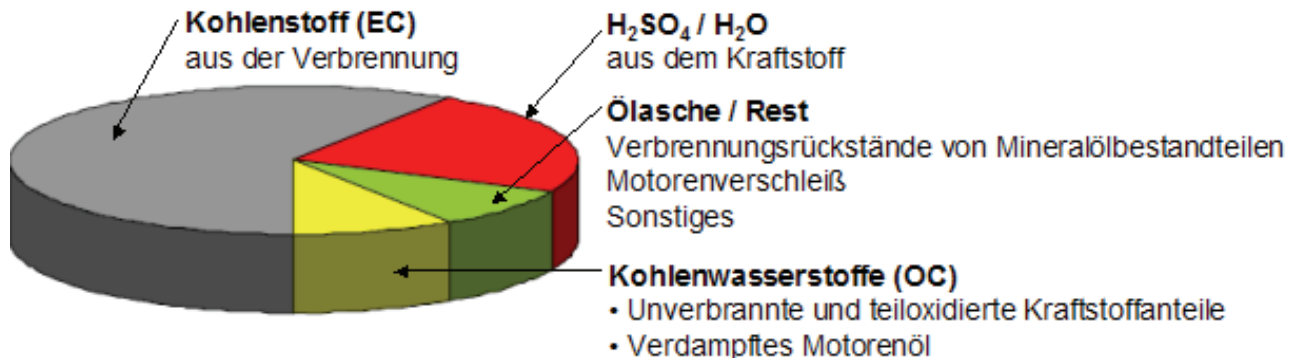


Abbildung 2-15: Typische Zusammensetzung und Quellen von Dieselabgaspartikeln. Der Anteil der einzelnen Komponenten kann stark variieren; nach [ROT 06].

Carbon Black und Vergleichbarkeit mit Dieselruß

Für den kontrolliert hergestellten Industrieruß hat sich die Bezeichnung Carbon Black (CB) etabliert [DON 93]. Er wird industriell für eine Reihe von Anwendungen erzeugt. Er wird zu über 90% als Füllstoff in der Gummiindustrie (hauptsächlich Autoreifen) verwendet. Außerdem wird er als Schwarz-Pigment für Druckfarben, Tuschen und Lacke genutzt. In der Elektroindustrie wird er als Leitfähigkeitsruß und Elektrodenmaterial eingesetzt sowie als Rohstoff für Ingenieurkeramiken verwendet. Durch Variation verschiedener Prozessparameter, wie Druck, Temperatur und Luft- oder Brennstoffzufuhr, können Carbon Blacks mit gewünschten Eigenschaften kontrolliert hergestellt werden. Die größte Bedeutung (98 % der Weltproduktion) hat dabei der Furnace Black-Prozess, ein Verfahren, das sich der thermisch-oxidativen Spaltung von Kohlenwasserstoffen in einem geschlossenen System bedient [DON 93]. Weit mehr als 100 verschiedene Carbon Black Typen mit speziellem Eigenschaftsprofil sind auf dem Markt. Vielfach wurden Eigenschaften von künstlichen Rußen mit denen von Dieselruß verglichen. Künstlich erzeugter Ruß aus einem GfG-Generator unterscheidet sich vom Dieselruß hinsichtlich der Morphologie: Die sphärischen Primärpartikel haben hier eine andere Größenverteilung (Median: ca. 5 nm). Weiterhin erkennt man gebogene fullerenoide Strukturen, die sich zu kettenförmigen Agglomeraten zusammengesetzt haben. Größere sphärische Rußpartikel mit einer Größenverteilung, ähnlich dem Dieselruß, fehlen hier ganz [JAC 03]. Analysen mit INS und ergänzende Untersuchungen mit SIMS an Dieselrußen aus dem Abgas und an verschiedenen Carbon Blacks ergaben für Dieselruße eine schwächere kristalline Struktur des Kohlenstoffs und ein größeres H/C-Verhältnis in den oberflächennahen Randbereichen. Dabei wurde Wasserstoff in den Sekundärionen CH⁻, C₂H⁻ und C₂H₂⁻ nachgewiesen [ALB 00]. Dies weist auf organische Verbindungen hin, die dazu führen, dass das Verhältnis von elementarem zu organischem Kohlenstoff bei Dieselruß zwischen 60 und 80 % liegt, während künstliche Ruße aus einem CAST-Reaktor Werte von 96 bis 98 % aufweisen [LIA 04]. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt eine Studie, die verschiedene künstliche Ruße (aus CAST und GfG) mit Rußen aus Dieselmotoren vergleicht [BL 02]. Öllösliches Carbon Black wird vielfach als Rußersatz verwendet, um die Auswirkungen von Ruß auf Schmieröleigenschaften zu untersuchen [CLA 99].

Umweltrelevanz von Ruß und Abgasvorschriften

Rußpartikel aus Dieselmotoren wurden aufgrund von Tierversuchen, Experimenten mit Zellkulturen und epidemiologischen Befunden im Jahr 1987 durch die Weltgesundheitsorganisation WHO auf Basis der Bewertung der International Agency for Research on Cancer (IARC) als "wahrscheinlich kanzerogen" eingestuft. In Deutschland sind Dieselrußpartikel in die MAK Klasse III A 2 eingestuft und unterliegen somit dem Minimierungsgebot. Nach arbeitsmedizinischen Kriterien werden Partikel dann als besonders gesundheitsgefährdend angesehen, wenn sie lungengängig und im Organismus schwer löslich sind, was sich für Rußpartikel typisch erweist [DON 93]. Anhand der Parameter Masse, Größenverteilung, Anzahl, Anteil an Ultrafeinpartikeln, Oberfläche, chemische Zusammensetzung und Morphologie wird versucht, die maßgeblichen, wahrscheinlichen Kriterien einzugrenzen, die für die gesundheitsgefährdende Wirkung eine wesentliche Rolle spielen können [MOT 06]. Der Gehalt an PAH und anderen organischen Substanzen, die toxikologisch auch beim Menschen krebserzeugend sind, haben zu einer Einschätzung eines Krebsrisikos von Dieselruß geführt [BRU 03]. Darüber hinaus wird den aerosolen Rußpartikeln aufgrund ihrer absorbierenden Eigenschaften eine weitere Umweltrelevanz durch die Wirkung auf das globale Klima zugeschrieben [FEI 05]. Dieser, auch durch Dieselfahrzeuge verursachte erderwärmende Effekt überkompensiert sogar bei weitem den geringeren Kraftstoffverbrauch gegenüber Benzinfahrzeugen, solange die Emissionswerte für Partikel den Wert von 0,0015 g/km nicht unterschreiten. Ruß ist demzufolge nach CO₂ die bedeutendste Komponente für die Verursachung einer globalen Erwärmung, noch vor CH₄ [JAC 01].

Ottomotoren mit Direkteinspritzung weisen eine dem Dieselmotor ähnliche innere Gemischbildung und weitgehend ähnliche lokal fette Verbrennung auf, weshalb auch eine ähnliche Rußpartikelbildung auftritt [UMW 03]. Dabei kann die Partikelemission von DI-Ottomotoren auf dem Niveau von Dieselmotoren ohne Partikelfilter liegen [FÄR 01]. In der EURO 5-Abgasnorm (ab 2009) ist deshalb für DI-Ottomotoren derselbe Grenzwert für Partikelemissionen vorgesehen. Die ersten einheitlichen Abgasvorschriften in der Europäischen Gemeinschaft traten 1970 in Kraft. Begrenzt wurden die Emissionen von Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffen. 1977 wurden die Stickstoffoxide als zusätzlich zu begrenzende Abgasinhaltsstoffe eingeführt. Grenzwerte für Partikel aus Dieselmotoren wurden 1988 eingeführt. Die weltweite Verschärfung der Abgasvorschriften betrifft nicht nur die Höhe der Emissionswerte, sondern ebenso die dauerhafte Einhaltung dieser Werte. Die Überschreitungen der von der Europäischen Union vorgegebenen Grenzwerte bei Feinstaubbelastung wurden auf den Kraftverkehr als Hauptverursacher zurückgeführt. Gemessen wurden hierbei bisher nur die PM₁₀-Werte (Partikel < 10 µm). Die Menge des gebildeten Rußes und die Ausprägung der Partikel hängt von einer Reihe die Verbrennung betreffenden Parameter ab. Maßnahmen zur Erfüllung von aktuellen und zukünftigen Emissionsvorschriften müssen zu einer Reduzierung sowohl der Stickoxid- als auch der Partikelemission führen [WÖL 94].

Motorische Maßnahmen zur Einhaltung von Abgasnormen

Eine Reduktion der Stickoxidemission kann durch eine Absenkung der Verbrennungstemperatur erreicht werden. Dies kann durch Verlagerung der Einspritzung in Richtung „spät“ oder eine Abgasrückführung geschehen, wobei in der Praxis beide Maßnahmen meist kombiniert werden [EIF 90].

- Mit späterem Spritzbeginn wird die Verbrennung zunehmend in die Expansionsphase verlagert und aufgrund einer Abnahme der Spitzendrücke und -temperaturen werden die Stickoxidemissionen vermindert. Dabei nimmt jedoch die Partikelemission infolge einer kürzeren Vormischphase, einer stärkeren sekundären Rußbildung sowie der verminderten Temperaturen und verkürzten Zeitdauer für die Rußoxidation zu. Gleichzeitig nimmt der Wirkungsgrad ab.
- Eine Erhöhung der Abgasrückführrate führt zu einer deutlichen Reduzierung der Stickoxidemissionen bei nur mäßigem Anstieg der Partikelemission. Für sehr hohe Abgasrückführaten steigt jedoch die Partikelemission deutlich an. Mit Luftverhältnissen um $\lambda = 1.0$ treten im Brennraum von Dieselmotoren immer die maximalen Stickoxidkonzentrationen auf, weil hier bei der Verbrennung die höchsten Temperaturen erreicht werden. Dies führt zu einer hohen Rußabbrandrate und damit zu geringen Rußemissionen (siehe Abbildung 2-16).

Die Abnahme der Sauerstoffkonzentration in der Verbrennungsluft sowie eine verschleppte Verbrennung bewirken in der Regel eine verstärkte Rußbildung. Weitere Parameter, die sich auf die Emissionen auswirken, sind Einspritzmenge, Einspritzverlauf und Kraftstoffeigenschaften [WÖL 94]. Die Nachoxidation während des Verbrennungsprozesses stellt einen wichtigen Vorgang für den innermotorischen Rußabbau dar.

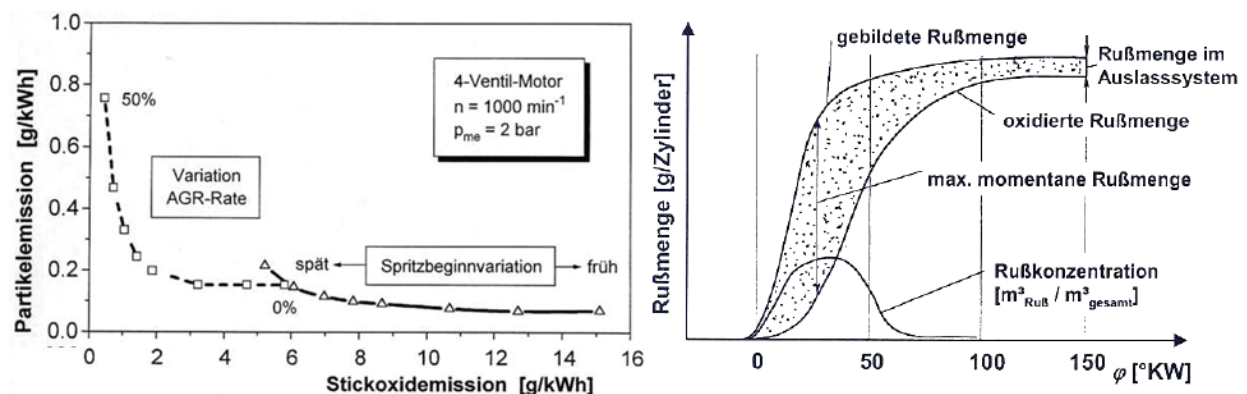


Abbildung 2-16: Links: Ruß/NO_x-Schere: Partikel- bzw. NO_x-Emission eines DI-Dieselmotors bei Variation von Spritzbeginn und Abgasrückführrate; aus [WÖL 94]. Rechts: Verlauf der Rußmenge über Grad KW bei der Verbrennung; aus [BOU 00].

Durch die Bildungs- und Abbauprozesse erhöht sich die Rußmenge im Brennstoffgemisch zuerst mit steigender Temperatur und fällt bei einem weiterem Temperaturanstieg wieder ab [PUN 96]. Der schematische Ablauf der während der Verbrennung im Zylinder gebildeten und wieder oxidierten Rußmengen ist in Abbildung 2-16 dargestellt. In der Regel wird mehr als 90 % des während der Phase der motorischen Verbrennung gebildeten Rußes wieder abgebaut [SEE 04]. Hierbei führen intensive Durchmischung bei der Verbrennung, Luftüberschuss und höhere Temperaturen zu besseren Rußabbrandbedingungen [HEN 06].

Abgasnachbehandlung - Rußfilter

Die Rußemissionen von Dieselmotoren stellen ein großes Problem dar, das mit heutigen Brennverfahren innermotorisch nicht in dem gewünschten Maß reduziert werden kann. Dies macht den Einsatz komplexer und teurer Abgasnachbehandlungssysteme notwendig, deren Funktionsfähigkeit jedoch bei weitem noch nicht zu-

friedenstellend ist [WAG 06]. Um die im Abgas vorhandenen Partikel zu reduzieren, werden zunehmend Dieselpartikelfilter (DPF) eingesetzt.

Ruß im Schmieröl

Der Weg der Rußpartikel ins Schmieröl ist kaum erforscht. Es werden zwei hauptsächliche Eintragsmechanismen beschrieben [TRO 99]:

- Über den Blow-by durch den Kolbenringstoß gelangt der Ruß mit den Verbrennungsgasen in das Kurbelgehäuse, wo er mit dem Schmieröl in Berührung kommt. Es wurde festgestellt, dass über diesen Weg weniger als 3% zum Rußeintrag ins Öl beigetragen wird [TOK 82].
- Ruß wird durch Thermophorese an die Zylinderwände transportiert [KIT 90], [SU 92], [TRE 01] kommt dort mit dem Schmieröl in Kontakt und wird anschließend durch die Ringe abgeschabt und in das Kurbelgehäuse eingebracht. Dieser Weg wird als der vorherrschende Mechanismus für den Transport von Partikeln aus der Verbrennungskammer angesehen [DAH 02].

Denkbar sind auch Eintragsmechanismen über die Ventilschaftdichtung. Außerdem wird die Entstehung von Grafitkristalliten aus Schmieröl durch Pyrolyse beschrieben, die bedingt durch tribochemische Prozesse in einem Tribometer beobachtet wurde [LI 06].

Die im Abschnitt Rußcharakterisierung beschriebenen Eigenschaften von Ruß beruhen vor allem auf im Rahmen der Umweltrelevanz und im Zusammenhang mit Abgasreinigungstechnologien durchgeführten Untersuchungen an Ruß aus dem Abgas. Untersuchungen von Ruß aus dem Schmieröl wurden lediglich hinsichtlich des Einflusses von Ruß auf die Schmieröleigenschaften durchgeführt. Es ist davon auszugehen, dass Ruß zeitnah nach seiner Entstehung in das Schmieröl gelangt und aufgrund der Wechselwirkungen in diesem Milieu andere Eigenschaften bezüglich Oberflächenchemie und Partikelgrößenverteilung aufweist als Ruß aus dem Abgas, der je nach den Bedingungen der Probennahme längere Zeit mit Abgas, Abgasreinigungskomponenten oder mit der Atmosphäre in Kontakt war. Eine Untersuchung, die Dieselruß aus Abgas und Schmieröl mit Carbon Black vergleicht, beschreibt deutliche Unterschiede in der Elementzusammensetzung, insbesondere an den Oberflächen. Diese ist beim Schmierölruss von Öladditiven geprägt. Gemeinsamkeiten zwischen allen Sorten bestehen hinsichtlich der Gestalt der Primärpartikel in Größe und Störung der grafitischen Struktur im Inneren. Es wird angenommen, dass das Aggregationsverhalten von CB und Ruß im Schmieröl vergleichbar ist [CLA 99].

2.2.2 Schmieröl, Additive und Ölanalytik

Schmieröl

Die Entwicklungen in der Motorentchnik stellen zunehmend Ansprüche an das Leistungsvermögen eines Motoröles, dessen Leistungen und Funktionsabläufe vielfältig sind. Die Hauptaufgaben sind nachstehend zusammengefasst [CAS]:

- Schmierung von sich gegeneinander bewegenden Motorteilen, um Reibung zu vermindern und Motorteile vor Verschleiß zu schützen
- Kühlung des Motors von innen durch Wärmeabführung aus Kolben, Zylindern, Kurbelwellen- und Nockenwellenlagern
- Abdichtung des Spaltes zwischen Kolben und Zylinder und bei Ventilfehrungen

- Korrosionsschutz der Motorteile gegenüber aggressiven Verbrennungsprodukten durch Bildung von Schutzschichten auf der Metalloberfläche und durch Neutralisation saurer Verbrennungsprodukte
- Druckübertragung in Kettenspannern und Stößeln, Übertragung des Verbrennungsdruckes vom Kolben über den Pleuel auf die Kurbelwelle
- Reinhaltung der Motorteile durch Ablösen von Verbrennungsrückständen und Alterungsprodukten des Motoröles
- Dispergieren von festen Fremdstoffen wie Staub, Abrieb und Verbrennungsprodukten
- Transportieren zum Beispiel von Verschleißschutzwirkstoffen zu Metalloberflächen oder von Verschleiß- oder Rußpartikeln zum Ölfilter.

Zur Erfüllung dieser Aufgaben werden vielerlei Anforderungen an das Motoröl gestellt, die durch chemische, physikalische und technologische Eigenschaften charakterisiert sind:

- Neutrales Verhalten gegenüber Dichtungswerkstoffen
- Geringe Schaumneigung
- Lange Gebrauchsdauer und Ölwechselintervalle
- Niedriger Öl- und Kraftstoffverbrauch
- Kraftstoffverträglichkeit
- Umweltverträglichkeit
- Rückwirkungsarmut auf Abgasreinigungsanlagen

Alle heutigen Motoröle bestehen aus Basisölen und aus Additiven (Zusatzstoffen), ohne die die Anforderungen in modernen Motoren nicht erfüllt werden könnten. Motoröle bestehen zwischen 1% und 30% aus Additiven.

Die Basisöle sind mineralische Produkte, Hydrocrack-Öle oder vollsynthetische Produkte (Polyalphaolefine). Zunehmend werden Grundöle aus Altölen raffiniert, die in Reinheit und Qualität das aus Rohöl hergestellte Produkt teilweise übertreffen [MIN 06].

Additive in Motorölen

Additive sind Wirkstoffe, die Grundölen zugemischt werden, um im Fertigprodukt schmierungstechnische Eigenschaften zu erreichen, die im Grundöl nicht vorhanden sind. Dabei sollen positive Eigenschaften verstärkt und unerwünschte Eigenschaften ausgeschaltet oder minimiert werden. Die Menge der zugemischten Additive reicht von wenigen ppm bis zu Konzentrationen von 30 % [MÖL 87]. Die ersten synthetischen Additive kamen Ende der 1930er Jahre auf den Markt. Es waren ZnDTP als Verschleiß- und Alterungsschutz und Calciumphenat als Detergent / Dispersant-Additiv mit antioxidativer Wirkung im Hochtemperaturbereich. Eine Einteilung der Additive entsprechend ihrer Funktionsweise ist in Abbildung 2-17 dargestellt.

Viele Schmierstoffadditive sind oberflächen- oder grenzflächenaktive Stoffe. Sie bestehen aus einer polaren funktionellen Gruppe, die mit Wasser, Säuren, Metallen oder Rußpartikeln wechselwirkt und einem unpolaren oleophilen Kohlenwasserstoffrest. In der polaren Gruppe sind die eigentlichen Wirkstoffe konzentriert, die unpolare Gruppe sorgt für die Löslichkeit im Grundöl. Die polare Gruppe kann organisch, also aschefrei oder metallorganisch und damit aschegebend aufgebaut sein. Letztere sind zwar oft wirksamer, können aber im Brennraum oder in nachgeschalteten Abgasreinigungskomponenten Aschen hinterlassen. Eine andere Gruppe von Additiven be-

steht aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen spezieller Molekülstruktur. Sie werden eingesetzt als VI-Verbesserer oder Pourpoint Depressants.

Additive verändern physikalische Eigenschaften des Schmierstoffs	Additive verändern chemische Eigenschaften des Schmierstoffs	Additive verändern Eigenschaften der Reiboberflächen
Viskositätsindex-Verbesserer Verbessern des Viskositäts-Temperatur-Verhaltens	Detergent-Wirkstoffe Verhinderung von Ablagerungen bei hohen Temperaturen	Korrosionsinhibitoren Verhinderung von Korrosion und Rost an Metalloberflächen
Anti-Schaum-Wirkstoffe Beeinflussung der Oberflächenspannung	Dispersant-Wirkstoffe Verhinderung der Schlammlagerung bei niedrigen Temperaturen	Anti-Wear-Wirkstoffe Verhinderung von abrasivem Verschleiß bei mäßigen Bedingungen (AW-Additive)
Stockpunkterniedriger Behindern des Ausfällens von Paraffin-Kristalliten bei tiefen Temperaturen	Oxidationsinhibitoren Verringern und Verzögern der Oxidation des Grundöls	Extreme-Pressure-Wirkstoffe Verhütung von Mikroverschweißung (Fressen) bei hoher Belastung (EP-Additive)

Abbildung 2-17: Einteilung von Schmierstoffadditiven nach ihrer Funktion; [HIP 03].

Additive wirken selbst bzw. durch ihre Abbau- und Umsetzungsprodukte, oder aber durch Wechselwirkung untereinander, wobei diese synergistisch oder auch antagonistisch ausfallen können. Die meisten Additive werden beim Einsatz des Schmieröles verbraucht; der „Additivspiegel“ sinkt ab und die Wirkung vermindert sich [BAS 04]. Einige Additivgruppen werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

Verschleißschutz: Extreme Pressure- und Antiwearadditive (EP/AW)

Wenn aufeinander gleitende Motorteile bei hohen Belastungen vom Schmierstoff nicht mehr vollkommen getrennt werden, berühren sich die Oberflächen der Gleitpartner und es kommt zu erhöhtem Verschleiß, im Extremfall zum Fressen oder Verschweißen. Durch EP/AW-Additive können auf den Gleitflächen Zonen erzeugt werden, deren Scherfestigkeit wesentlich geringer als die der Metalle ist. Sie sind unter normalen Bedingungen fest, bei Verschleißbedingungen aber gleitfähig. So wird übermäßiger Verschleiß verhindert. Die Zonen werden ständig neu gebildet. EP/AW-Additive sind grenzflächenaktive Stoffe und können in der polaren Gruppe u. a. die Elemente Zink, Phosphor und Schwefel in verschiedenen Kombinationen enthalten. Der bekannteste Vertreter dieser Art ist das ZnDTP, das ursprünglich nur als Oxydationsinhibitor und Korrosionsschutz eingesetzt wurde, nach der Entdeckung seiner Antiweareigenschaften dann aber eines der meist eingesetzten Additive im zwanzigsten Jahrhundert wurde [BA 94]. Der Wirkungsmechanismus dieser bemerkenswerten Substanz, die zu den effektivsten und am häufigsten untersuchten AW-Additiven gehört [NIC 05], ist kompliziert und bis heute nicht vollständig verstanden [SPI 04], [YAM 06b]. ZnDTP ist ein Zinkkomplex der Dithiophosphorsäurealkylester. Diese Verbindungen gehören zu den schichtbildenden Wirkstoffen, wobei die eigentlich wirksamen Komponenten nicht die Komplexe sind, sondern die Reaktions- bzw. Zerfallsprodukte, die bei Reibprozessen unter Belastung entstehen. Die Additive bilden unter dem Einfluss großer Scherkräfte und lokal hoher Temperaturen (einige hundert °C) Reaktionszonen, die aus kohlenwasserstoffreichen sowie anorganischen Phasen bestehen. So werden Eisensulfide, -oxide und -phosphate, Zinkoxid, -sulfid und amorphe Polyphosphate im oberflächennahen Volumen bis in eine Tiefe von einigen hundert Nanometern gefunden [HIP 00]. Aufbau und mechanische Eigenschaften von Bereichen, die aus ZnDTP gebildet werden, werden wie folgt beschrie-

ben: Eine chemisorptiv an die Metall(oxid)oberfläche gebundene Sulfid-Oxid-Schicht hält eine darüberliegende amorphe, glasartige Metall-Polyphosphatschicht, der eine hochviskose (alkanlösliche) polymerähnliche Zinkalkylphosphatschicht überlagert ist. Diese Komposition kann auf ein breites Spektrum von Bedingungen reagieren und bei steigenden Belastungen entsprechende Widerstandskräfte aufzubauen [BE 99], [MJM 99], [MJM 01]. Es wird auch über die Bildung von lateral inhomogen verteilten, glasartigen Bereichen durch tribochemische Prozesse in Verbindung mit Anti-Wear-Wirkstoffen an den Oberflächen der Bauteile berichtet. Diese werden unter hohen tribologischen Belastungen plastisch deformiert [SMI 00] bzw. beginnen viskos zu fließen [VAR 99] und tragen derart bei geringer Reibung durch Trennung der Bauteile zu deren Schutz bei. Die mittlere Stärke dieser Bereiche, die in der Literatur vielfach als Schicht oder Film bezeichnet werden, wird zwischen 10 und 100 nm angegeben [KAS 03] [HON 05].

Messungen haben ergeben, dass ZnDTP und andere phosphorbasierte AW-Additive eine reibwerterhöhende Wirkung haben, die mit dem Aufbau bzw. mit der Dicke des AW-Films korreliert [HON 05], [SPI 06]. Dies wird auf chemische Reaktionen an den Bauteiloberflächen zurückgeführt. Signifikanter Einfluss von ZnDTP auf den Reibwert wurde in Mischreibung bei höheren Temperaturen auch in [TRI 96] festgestellt, was mit dem Aufbau eines feststoffähnlichen Reaktionsfilms korreliert. Die Reibwerterhöhung wird aufgrund von Messungen der Schmierfilmdicke mit dem Verhindern des Eintrages von Öl durch die Reaktionsschicht und die damit verbundene verstärkte Mischreibung erklärt [TAL 03]. Nach dem erfolgreichen Aufbau einer AW-Schicht fällt der Reibwert nicht selten um eine Größenordnung stetig ab [MJM 99]. Reibungsuntersuchungen in AW-Schichten nach der Nanoscratch-Methode ergaben einen positiven Reibwertgradienten in Tiefenrichtung [JIP 04].

Gegen die Ausbildung einer verschleißverhindernden trennenden Schutzschicht aus Additivbestandteilen zwischen den Reibpartnern spricht die Beobachtung, dass auch nach einem Einlauf immer, wenn auch geringe Verschleißraten (mit kontinuierlicher RNT-Verschleißmessung) gemessen werden. Derartiger Verschleiß müsste unter einer Schutzschicht entstanden sein [DIE 07]. Experimente zum Einlaufverhalten von Metalloberflächen ergaben, dass Anti-Wear Schichten nur in den ersten Minuten nach Beginn des Einlaufes auf den Oberflächen zu finden sind. Danach werden sie im Verlauf von Stunden in die oberflächennahen Bereiche bis in Tiefen von einigen 100 nm eingetragen [DIE 07a]. Während des Einlaufes wird ein Höchstmaß an Leistung dissipiert. Das ist mutmaßlich der Bereich, in dem Verschleißschutzadditive wirksam werden [SHA 06].

Detergent- und Dispersantadditive (DD)

Beim Verbrennungsprozess in Diesel- und Ottomotoren entsteht eine Vielzahl von Verbrennungsprodukten, die das Motoröl mehr oder weniger stark belasten wie teil- und unverbrannte Kraftstoffreste, Ruß, saure Verbindungen, Stickoxide oder Wasser. Diese größtenteils ö unlöslichen, festen oder flüssigen Fremdstoffe gelangen in den Ölkreislauf und haben unerwünschte bzw. schädliche Auswirkungen. Harz- und asphaltartige Ölalterungsprodukte verursachen Ablagerungen an Metalloberflächen, Öleindickung sowie Schlammablagerungen an Motorteilen. Saure Verbrennungsprodukte verursachen Korrosion, katalysieren die Oxidation und zersetzen Verschleißschutzadditive. Koks- und lackartige Ablagerungen können Kolbenringe in den Ringnuten festbacken. Die Additivgruppe der DDs dient dazu, Maschinenteile, an welchen es zu Ablagerungen oder Rückstandsbildungen kommen kann, sauber zu halten sowie alle festen und flüssigen Fremdstoffe zu dispergieren. Diese Wirkstoffe sind me-

tallorganische Verbindungen wie Barium-, Calcium- oder Magnesium-Sulfonate, -Phenolate oder -Salicylate und aschefreie, organische Verbindungen wie Succinimide, die aus Bernsteinsäure oder Polyisobutylen hergestellt werden. Das Lösen von Ablagerungen im Moment des Entstehens und bei Altdepots erfolgt mit waschaktiven Substanzen, die starke adsorptive Bindungen an Metalloberflächen bilden. Die Wirkungsweise der Dispersants beruht darauf, dass die Schmutzteilchen von Molekülen mit ihren polaren Gruppen umhüllt werden, sodass die organischen, gut öllöslichen Reste ins Öl ragen. Dadurch wird ein Agglomerieren der Schmutzpartikel zu Schlamm verhindert und eine gute Dispergierung bzw. Inaktivierung dieser unerwünschten Verunreinigungen erreicht. Die chemische Neutralisation saurer Bestandteile im Öl wird durch alkalisch wirkende Stoffe wie Calciumcarbonat (basische Reserve) bewirkt, wobei öllösliche organische- und anorganische Salze (Nitrate, Nitrite und Sulfate) entstehen.

Viskositätsindex-Improver (VII)

Mineralöle ändern ihre Viskosität unter anderem mit der Temperatur. Bei hohen Temperaturen sind sie dünnflüssiger. Diese Viskositätsänderung mit der Temperatur wird durch den dimensionslosen Zahlenwert Viskositätsindex (VI) beschrieben. Der VI von Einbereichs-Motorölen liegt bei ca. 90 bis 100, bei Mehrbereichs-Motorölen über 120 und bei Rapsöl über 200. Eine VI-Erhöhung kann bei Mineralölen durch Zugabe von VI-Verbesserern erreicht werden. Bei tiefer Temperatur liegen die Moleküle als Kolloide vor, wobei die langkettigen Moleküle des Polymers sehr eng zusammengerollt sind und die Beeinflussung der Viskosität relativ gering ist. Bei hohen Temperaturen quellen die Moleküle. Die relative Viskositätsanhebung ist dabei sehr ausgeprägt. Dies hat eine Verflachung der Viskositäts-Temperatur-Kurve und damit eine Erhöhung des VI-Wertes zur Folge. Unter Belastung im Schmierpalt können VII in kleine Bruchstücke geschert werden. Hierdurch wird die Eindickung geringer. Ein weiteres mit der Viskosität verbundenes Merkmal ist das Schergefälle bzw. der Scherverlust. Im Schmierpalt wird das Öl je nach Drehzahl und Schmierfilmdicke bzw. Spaltbreite unterschiedlichen Scherbelastungen ausgesetzt. Bei Mehrbereichsölen mit einem breiten Viskositätsbereich nimmt bei gleicher Temperatur, aber zunehmendem Schergefälle, die Viskosität stark ab. Da diese Eigenschaften durch die klassischen SAE Viskositätsklassen nicht beschrieben werden, wurden Grenzwerte für die HTHS (High Temperature High Shear) eingeführt, um sicherzustellen, dass auch bei hohen Öltemperaturen und hohem Schergefälle ein tragfähiger Schmierfilm aufgebaut werden kann.

Alterungsschutzadditive: Antioxidantien (AO) oder Oxidationsinhibitoren

Schmieröl neigt unter dem Einfluss von Wärme und Sauerstoff zur Oxidation. Hierbei bilden sich Säuren, Polymerisate, Kondensate sowie lack-, harz- und schlammartige Ablagerungen, die größtenteils öllöslich sind. Dies kann zu Viskositätserhöhung, Ölkohle und Öleschlamm sowie Korrosion führen. Die Alterung verläuft in einem mehrstufigen auch als Autooxidation bezeichneten Prozess mit steigender Geschwindigkeit, wie bei einer Kettenreaktion. Gefördert wird dieser Prozess noch durch die katalytische Wirkung von Metallpartikeln. Durch Zugabe von Antioxidantien kann dieser Ablauf gehemmt oder unterbrochen und dadurch ein wesentlich verbesserter Alterungsschutz erreicht werden. Dies wird von primären AO wie Phenolen und Aminen durch Wasserstoffübertragung auf Alkyl- und Peroxidradikale bewirkt. Sekundäre AO, wie Schwefel- und Organophosphor-Verbindungen, aber auch ZnDTP neutralisieren Hydroperoxide, indem sie sauerstoffentziehend wirken und unschädliche Verbindungen bilden [ZAB 05]. Wie in einem Experiment mit Hyperoxid

gezeigt wurde, oxidiert das ursprüngliche Agens ZnDTP in zwei Etappen: Zunächst entsteht in einem schnellen Prozess alkalisches ZnDTP und bei weiterer Oxidation langsam Zerfallsprodukte [YAG 95]. Dieser Abbauprozess kann zu einer Reduzierung der ursprünglichen ZnDTP-Konzentration auf ca. 50 % nach 3000 km im Motor führen [MAS 01].

Low-SAPS-Öle

Die zunehmende Forderung nach Schmierölen mit geringeren Anteilen an aschebildenden Komponenten (low-SAPS-Öle) zur Schonung der Umwelt und von Abgasreinigungskomponenten ist problematisch vor dem Hintergrund, dass eine Reihe von Schmierstoffadditiven aschebildende Bestandteile beinhalten, die Verschleißschutz- und Dispersantwirkung haben. Genau diese Eigenschaften wären, angesichts steigender Rußgehalte und des dadurch (vermuteten) höheren Verschleißes, erforderlich. Untersuchungen mit low-P-Ölen haben gezeigt, dass diese hinsichtlich Oxidations- und Nitrationsstabilität sowie stay-in-grade Verhalten und Lebensdauer mit konventionellen Ölen vergleichbar sind [KOR 06].

Ölanalyse

Um den Zustand und die Leistungsfähigkeit eines Schmieröles zu beurteilen, können seine physikalischen und chemischen Eigenschaften untersucht werden. Hierfür stehen eine Reihe von Messmethoden zur Verfügung. Die Analyse von Schmierstoffen ist sehr aufwändig, da es sich um Vielstoffgemische handelt, wobei die Zusammensetzung oft nicht oder nur teilweise bekannt ist. Die gemessenen Werte unterliegen vielfach einer relativ großen Streuung. Oft führt die Probenahme (Ort, Zeitpunkt, Lagerung) zu falschen Interpretationen. Nur eine Vielzahl verschiedener Kenndaten aus der Ölanalyse gestattet eine umfassende Beurteilung des Schmierstoffes. In den folgenden Abschnitten sind die häufigsten Analysen, Methoden und Kennzahlen aufgeführt.

Viskosimetrie

Für die Bestimmung der Viskosität wird die kinematische Viskosität (mm^2/s) nach DIN 51562 in einem Kapillarviskosimeter in der Regel bei 100 °C gemessen. Aus dem Verhältnis der Viskositäten bei 100°C bzw. 40°C wird der Viskositätsindex (VI) nach DIN ISO 2909 bestimmt. Je höher der VI, desto geringer ist der Viskositätsabfall bei Temperaturerhöhung [ZEM 05]. Zur Messung der HTHS-Viskosität wird die dynamische Viskosität (Pa s) bestimmt, indem ein zylindrischer Rotationskörper bei 150 °C und mit einer Drehzahl $n = 3200 \text{ 1/min}$ in einen ruhenden Stator derart eingebracht wird, dass ein definierter Schmierspalt (ca. 3 mm) entsteht. Bei definierter Scherrate (10^6 1/s) ist das entstehende Drehmoment ein Maß für die HTHS-Viskosität [RUF 00].

TAN und TBN

Die Bestimmung der TAN und der TBN, als Maß für die Versauerung bzw. der (verbleibenden) basischen Reserve, gelten als wichtige Indikatoren für den Zustand eines Schmieröles. Durch Säureeintrag und Oxidation des Öles steigt die TAN, während die TBN fällt. Die Größen werden durch Titration mit einer Base (Kaliumhydroxid, KOH) bzw. mit einer Säure (Perchlorsäure, HClO_4) bis zum Neutralisationspunkt nach DIN 51558 bzw. DIN 51559 gewonnen und in mg KOH/g (Äquivalent) angegeben.

Infrarotspektrometrie

Eine Vielzahl von Informationen über ein Schmieröl lässt sich mit Hilfe der Infrarotspektrometrie im mittleren IR (Wellenzahl 400 bis 4000 1/cm) gewinnen. Aus der Extinktion der Strahlung bei bestimmten Wellenlängen sind Aussagen über funktionelle Gruppen im Schmieröl möglich. Hierbei wird vielfach das Spektrum des gebrauchten Öles mit dem des entsprechenden Frischöles als Referenz verglichen [KÄG 87].

Elementbestimmung

Die Bestimmung chemischer Elemente in einem Schmieröl kann Hinweise auf Verschleiß (Fe, Cr, Zn, Mn, Al, Ni, Cu Pb, Mo), Verunreinigungen (Si, K, Na) und Additive (Ca, Mg, Zn, P, Ba, Na, B, Mo) liefern. Als Messverfahren werden die optische Spektroskopie (ICP-OES, AAS) sowie Röntgenfluoreszenzspektrometrie (WD- und ED/RFA) eingesetzt.

Konzentrationsbestimmungen bis auf wenige ppm (bzw. mg/kg) sind möglich für Elemente mit der Ordnungszahl ≥ 11 bei RFA. Bei der ICP-OES werden nur Partikel \leq ca. 5 μ m erfasst, dafür ist auch die Bestimmung bis Ordnungszahl 5 möglich [KÄG 87]. Der Metallgehalt im Schmierstoff kann als Maß für den Verschleiß herangezogen werden [BA 94].

Partikelanalyse

Vielfach ist bei Verunreinigungen des Schmieröles die Form und Größenverteilung der Partikel von Bedeutung. Folgende Verfahren können eingesetzt werden [WEA]:

- Analytische Ferrographie: Analyse der Anordnung von magnetisierbaren Verschleißpartikeln verschiedener Größe und Form unter dem Lichtmikroskop.
- PQ-Index: Messung der Konzentration von magnetisierbaren Verschleißpartikeln
- Reinheitsklasse z.B. nach DIN EN ISO 4406: Partikelzählungen und Klassierung. Hierfür wird heute die optische Partikelanalyse (OPA, Laser Net Fines) eingesetzt.

Die genannten Verfahren werden bei gebrauchten Motorölen nur ausnahmsweise und nur bei geringer Verschmutzung eingesetzt. Für eingehendere Partikelanalysen werden auszentrifugierte Partikel in einem Elektronenmikroskop (REM, SEM, TEM) untersucht, wobei detaillierte Informationen über Partikelform, Größe, Kristallstruktur, Elementzusammensetzung und vieles mehr gewonnen werden können [GEB 05].

Neben den in diesem Abschnitt dargestellten Ölanalysemethoden stehen eine Vielzahl weiterer Verfahren zur Verfügung [HAN 97].

2.2.3 Bestimmung des Rußgehaltes in gebrauchten Ölen

Für die Bestimmung des Gehaltes an Ruß bzw. an festen Fremdstoffen liegen eine Reihe von Messverfahren vor, die zum Teil genormt sind. Viele Verfahren können nicht zwischen Ruß und anderen Verunreinigungen unterscheiden. Da in Dieselmotorölen der Anteil an Ruß überwiegt, wird die Verschmutzung vielfach als Rußgehalt interpretiert.

Rußgehalt nach der Infrarotmethode (DIN 51452)

Die Bestimmung des Rußgehaltes im Infrarot nach DIN 51452 wird bei Wellenzahlen vorgenommen, die nicht durch andere schmierölespezifische funktionelle Gruppen belegt ist (1970 und 4000 1/cm). Hierbei wird die Messung der Transmission des gebrauchten Öles, bezogen auf Frischöl als Referenz für die Auswertung herangezo-

gen. Wegen der starken Messwertstreuung und, weil die in der Norm zugrunde gelegten Proportionalitätsfaktoren auf Daten beruhen, die vor 20 Jahren mit Ruß aus Dieselmotoren bestimmt wurden, wird die IR-Methode vielfach kritisiert. Außerdem kann die Messung durch andere Verunreinigungen (Verschleiß, Staub) oder oxidationsbedingte Farbveränderungen verfälscht sein.

Gesamtverschmutzung nach Zentrifugenverfahren (DIN 51365)

Nach Suspension in einem Lösungsmittelgemisch wird durch Abtrennung der unlöslichen Anteile in einer Ultrazentrifuge und Waschen mit n-Heptan die Gesamtverschmutzung eines gebrauchten Öles nach DIN 51365 ausgewogen und in Gew.-% berechnet.

Thermogravimetrische Analyse – TGA (DIN 51006)

Das gebrauchte Öl oder dessen Zentrifugat wird der Erwärmung mit einem bestimmten Temperaturprofil ausgesetzt: Zunächst wird unter Stickstoff-Atmosphäre bei 650 °C die verdampfbare Substanz und anschließend unter Sauerstoff-Atmosphäre die verbrennbare Substanz freigesetzt. Durch Wiegen lassen sich so Ölbestandteile und Asche (auszentrifugierte Fremdstoffe wie Verschleiß, Staub u.a.) vom Ruß diskriminieren [AST].

Membranfilterverfahren

gebrauchtes Öl wird in Heptan gelöst und durch einen Membranfilter geleitet, aus dessen Gewichtszunahme der Gehalt des Öles an festen Fremdstoffen bestimmt werden kann [GEB 04]. Dieses Verfahren ist für die Bestimmung des Rußgehaltes nicht (mehr) genormt.

Es werden eine Reihe von weiteren Methoden zur Rußgehaltbestimmung beschrieben:

Blotter Spot Test (Tüpfeltest)

Hierbei wird eine bestimmte Ölmenge auf ein Chromatographenpapier getropft und die Färbung des entstandenen Fleckes lichtoptisch vermessen. Die Ausbreitungscharakteristik des Fleckes erlaubt außerdem Aussagen über die Schmutztragefähigkeit von gebrauchten Ölen [TRO 99].

Mesh Obscuration Method

Hierbei wird das zu untersuchende gebrauchte Öl bei konstantem Druck oder Volumenstrom durch ein Netz bestimmter Maschenweite geleitet und dabei der Gradient des Volumenstromes bzw. des Druckes gemessen. Diese Methode soll neben der Bestimmung der Verschmutzung auch Aussagen über die Partikelverteilung nach DIN EN ISO 4406 ermöglichen [TOM 98, WIL 02].

Light Extinction Method (LEM)

Sie beruht auf der Extinktion von Licht im UV/VIS-Bereich und liefert Rußgehalte, die der TGA-Methode vergleichbar sein sollen [SHE 00].

Oil Insyte Soot

Über Impedanzmessung wird ein relativer Wert für den Rußgehalt bestimmt, der von der möglichen Dispergierung von Ruß im Öl abhängt, wobei der gleiche angezeigte Rußgehalt zwischen 1 und 7 % realem Rußgehalt liegen kann [SHR 04].

Die Bestimmung des Rußgehaltes unterliegt starken Streuungen [MAC 98]. Es sind Messwertabweichungen von 20 % bei Messungen der gleichen Probe von verschiedenen Personen an verschiedenen Geräten nach DIN 51452 zulässig. Noch größer sind die Abweichungen bei Messungen nach verschiedenen Verfahren (siehe Abbildung 2-18).

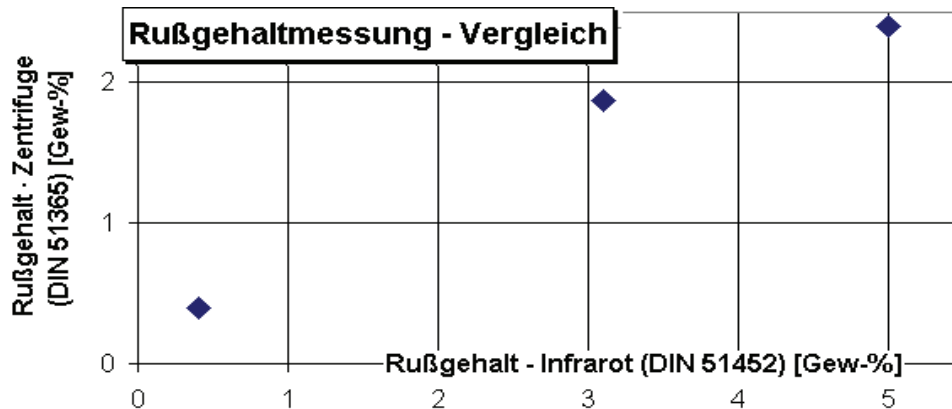


Abbildung 2-18: Rußgehaltmessung nach verschiedenen Verfahren [DGM 07].

Hier sind die Ergebnisse von Messungen nach der Infrarotmethode (DIN 51452) denen nach dem Zentrifugenverfahren (DIN 51365) jeweils in Gew.-% gegenüber gestellt. Während für kleine Rußgehalte etwa gleiche Werte geliefert werden, weichen diese für hohe Rußgehalte um mehr als 50 % voneinander ab.

2.3 Bestehende Modelle zum tribologischen Verhalten von rußhaltigen Ölen

2.3.1 Einfluss von Ruß im Schmieröl auf den Verschleiß

Der weitverbreiteten Einschätzung, dass zunehmende Rußgehalte für erhöhten Verschleiß an Motorkomponenten verantwortlich sind, wird häufig widersprochen. Sie wurde nur von ca. 50 % der Motorenentwickler bestätigt, die bei einer Umfrage unter 12 global operierenden automotiven OEMs zu diesem Thema befragt wurden. Immerhin ein Drittel der Befragten machte Ruß im Schmieröl nicht für Verschleißerhöhung verantwortlich [IAV 98]. Dieses uneinheitliche Bild findet sich auch in einer Studie wieder, die Ergebnisse von Umfragen bei Motorenherstellern zusammenfasst [CEC 97]. Hier wurde von Befragten aus dem Personenwagen- und Light-Duty-Diesel-Engine Bereich mehrheitlich der Ruß nicht als Ursache für höheren Verschleiß genannt. Im Gegensatz hierzu äußerte die Mehrzahl der Vertreter der Heavy-Duty-Diesel-Engines Bedenken bezüglich Verschleißanstieg durch Ruß und bezüglich der Rußaufnahmefähigkeit der Öle. Tatsächlich wurde in einer Studie [YO 83] gezeigt, dass durch Zugabe von künstlichem Ruß (Carbon Black) der Verschleiß verringert werden kann, was auf zusätzliche Schmierwirkung des (graphitischen) Feststoffes Ruß zurückgeführt wurde. Ebenfalls eine Verbesserung des Schmierzustandes im Mischreibungsbereich wird bei Vierkugel-Experimenten beschrieben [YOS 94], was mit dem Verdickungseffekt des Öles durch Ruß erklärt wird. Daneben finden sich in einem Feldtest mit LKWs Hinweise, dass erhöhte Rußgehalte das Verschleißverhalten nicht signifikant beeinflussen [OTT 97].

In einer ausführlichen Studie [MAC 98], die Veröffentlichungen bis 1997 berücksichtigt, wurde eine Reihe von Ursachenmechanismen für erhöhten Verschleiß durch Ruß (schematische Darstellung in Abbildung 2-19) zusammengetragen.

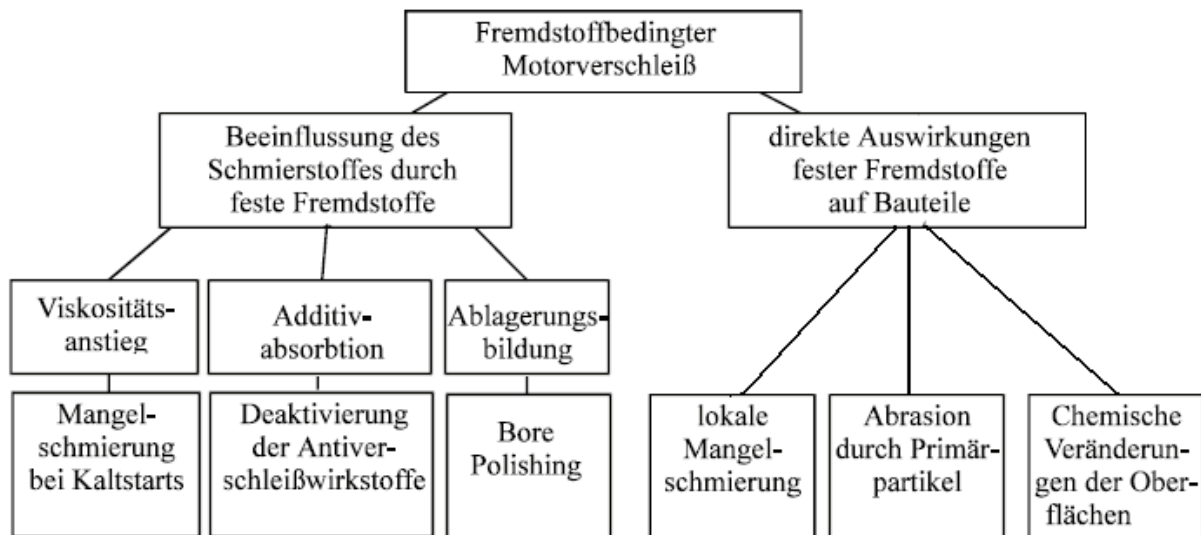


Abbildung 2-19: Verschleißerhöhende Mechanismen durch Ruß im Schmieröl; nach [MAC 98].

Einige der dargestellten Ursachen finden auch in Untersuchungen jüngerer Datums Erwähnung:

- Deaktivierung von AW-Wirkstoffen durch Anlagerung an Ruß, [MOW 98], [SMI 00]
- Lokale Mangelschmierung durch
 - Verstopfung des Schmierpaltes mit Partikeln [SOE 02]
 - mangelnde Pumpfähigkeit des Öles durch Viskositätserhöhung [GEO 07]
- Abrasion an Bauteiloberflächen durch Ruß(primär)partikel [RAT 06], [KAN 06]

Zu Deaktivierung von AW-Additiven

Die schon in den 70er Jahren formulierte Hypothese, die Verschleißerhöhung durch Ruß sei durch Bindung von Verschleißschutzadditiven an Ruß bedingt [ROU 77], ist nicht unumstritten. So wurde zwar bestätigt, dass rußhaltige Öle mehr Verschleiß erzeugen als Frischöle, allerdings wurden in den Ölen gleiche ZnDTP-Konzentrationen gefunden und die ZnDTP-Bindung an Ruß sei sehr gering [GO 77]. Der erhöhte Verschleiß wird hier in einer Abrasion der Verschleißschicht durch Ruß vermutet. Andererseits haben XPS- und NMR-Untersuchungen, die an - aus Dieselmotorölen auszentrifugierten - Rußpartikeln durchgeführt wurden, Anlagerungen von Zink(oxid) an der Rußoberfläche sowie ZnDTP und PO_4 im Ruß ergeben. Hierbei war der Anteil von PO_4 bei Ölen mit längerer Laufzeit höher, was auf die Entstehung von ZnDTP-Zerfallsprodukten durch Oxidation hinweist. ICP-AES Analysen von Rußen aus Dieselmotorölen zeigten neben signifikanten Gehalten von H, N, O und S auch geringe Mengen von Ca, Zn und P, deren Herkunft von Schmierstoffadditiven herrührt [RAU 98]. Die Konzentration der gebundenen Additivkomponenten, namentlich Phosphor, ist bei Ruß aus Ölen mit hohem Verschleiß größer [MOW 98]. Eine Adsorption von zink- und phosphorhaltigen Dekompositionsprodukten des ZnDTP an Ruß wird in [HOS 85] beschrieben, wobei letztere nur geringfügig ist und dadurch die anti-wear-performance des Öles aufrecht erhalten wird. Auch in [BER 86], [KAW 88] und [KAG 97b] wird der Umfang der Bindungen von AW-Wirkstoffen an Ruß als nicht vorwiegend bestimmend für erhöhten Verschleiß beurteilt. Hierfür wird der Wettbewerb (competition) zwischen Ruß und Additiven bei der Adsorption an den Metalloberflä-

chen verantwortlich gemacht [BER 86]. Außerdem verändere der Eintrag von Ruß in die durch AW-Wirkstoffe gebildeten Filme deren mechanische und physikalische Eigenschaften.

Zu Abrasion

In vergleichenden Untersuchungen im Tribometer mit Ölen, denen harte Partikel (SiO_2 und Al_2O_3) bzw. Carbon Black beigemischt wurden, wird die abrasive Wirkung von Ruß bzw. von CB bestätigt gefunden [RYA 90], weil die gelaufenen Oberflächen ähnlich sind, aber anders aussehen als mit Frischöl gelaufene. EELS-Untersuchungen an verschiedenen Dieselrußen haben ergeben, dass Ruß eine mit Stahl vergleichbare Härte hat und somit Abrasion an Motorteilen erzeugen kann [JAO 06]. In Untersuchungen an einem Block-on-ring-tester mit unterschiedlich harten Proben wird die Härte von Ruß aufgrund des Auftretens von Verschleißspuren auf $1930 > \text{HV} > 1500$ bestimmt [YA 03]. Parallele Spuren im Abstand der Größe von Rußprimärpartikeln in den Oberflächen aus einem NFZ-Motor werden als Beweis für die abrasive Wirkung von Ruß genannt [KUO 98]. Aus der Analyse von Partikelgröße und Größe der Verschleißspuren wird auf einen abrasiven Mechanismus geschlossen [SAT 99]. Ruß könnte unter den hohen Drücken, die im tribologischen Kontakt herrschen, so hart werden, dass er die metallischen Oberflächen abradieren kann [NAG 83]. In verschiedenen Untersuchungen wird ein geringerer Umfang einer Verschleißschuttschicht nach Experimenten mit rußhaltigen Ölen im Vergleich zu Frischöl experimenten festgestellt [HOS 85], [BER 86]. Derartige Phänomene werden mit Abrasion (polishing) der Schicht durch Ruß bzw. Carbon Black erklärt [GAU 98], [RAT 06], [MAS 06]. Die Vielzahl der Veröffentlichungen, die zu dem gleichen Ergebnis kommen, dass rußbedingter Verschleiß abrasiver (polierender) Natur sei, haben dieses zu einem weitgehend akzeptierten Modell gemacht [YAM 06a].

Zu Mangelschmierung

Bei Untersuchungen an einem Vierkugelapparat mit Schmierölen, in die Feststoffe wie Ruß und Graphit eindispersiert waren, wurden erhöhte Werte für Reibung und Verschleiß festgestellt. Dies wird auf die Akkumulation der dispersierten Phase im Schmieröleintrittsbereich von hochbelasteten Kontakten zurückgeführt, die eine ausreichende Schmierung blockiert. Es wird gefolgert, dass dieser Mechanismus für erhöhten Verschleiß an Ventiltriebmaterialien mit rußhaltigen Ölen verantwortlich ist [YOS 88]. Verschleißerhöhung mit rußhaltigen Ölen im Vergleich zu Frischölen wird in Experimenten auch an einem Ventiltriebprüfstand beschrieben, wobei hier neben gebrauchtem Öl aus einem Dieselmotor auch Frischöle mit Zumischung von Abgasruß untersucht wurden [SOE 02]. Diese Effekte werden auch hier auf einen zunehmenden Anteil von Grenzreibung, bedingt durch ein Zusammenbrechen des Schmierfilms durch Verstopfung der Schmierpalte mit Rußpartikeln, zurückgeführt [YOS 94]. Beim Vergleich der Verschleißraten aller Versuche mit rußhaltigen Ölen wurde eine Abhängigkeit des Verschleißes von der mittleren Größe der Rußpartikel festgestellt. Die Verschleißraten, die zwischen 35 nm/h bei Frischöl und bis zu $2 \text{ }\mu\text{m/h}$ bei einem rußhaltigen Öl lagen, waren mit größeren Partikeln höher. Diese Partikelgrößenabhängigkeit wurde auch schon in [KAW 88] beschrieben. Hier wird festgestellt, dass große Partikel verhältnismäßig viel mehr Additive binden.

Die Zunahme der Viskosität eines Schmieröles, bedingt durch den steigenden Rußgehalt, wird in einer Reihe von Veröffentlichungen beschrieben. Sie wird verursacht durch die Anziehung zwischen den Partikeln. Der Zusammenhang zwischen Ölverschmutzung und Viskositätszunahme ist in Abbildung 2-20 dargestellt. Aufgrund mechanischer Zerstörung von VI-Improvern (Polymeren) findet eine Viskositätsab-

nahme von Schmierölen statt, insbesondere im frühen Stadium der Ölaufzeit (bis zu 100 h) [KOR], [PAE 92]. Es wird vermutet, dass diese mit steigender Scherbelastung im Betrieb zunimmt [COV 03].

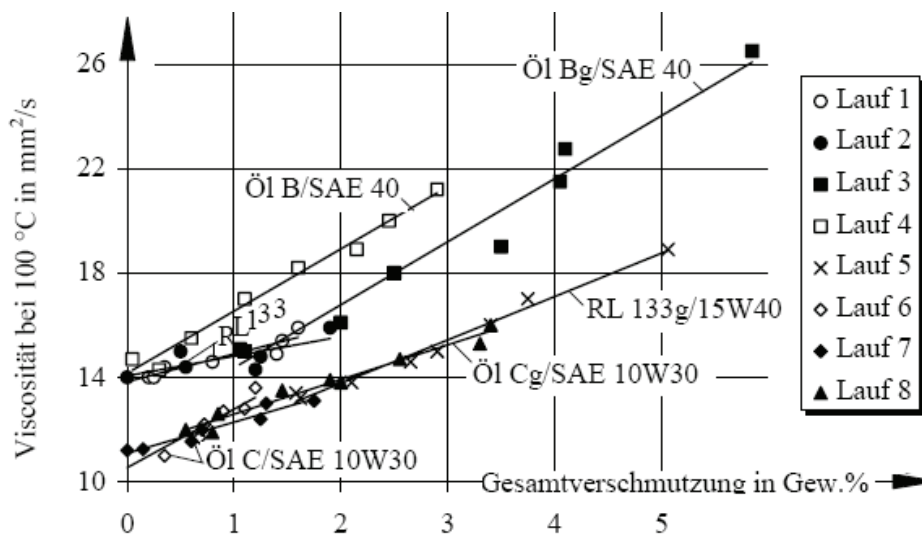


Abbildung 2-20: Viskosität von Ölen in Abhängigkeit vom Rußgehalt; nach [PAE 91].

Die Gegenwart von Ruß oder die Höhe des Rußgehaltes allein wird in [TRO 99] nicht für Verschleißerhöhungen verantwortlich gemacht. Vielmehr sind Aggregation und Ablagerungsbildung entscheidend. Hierbei spielt eine wichtige Rolle, wie gut die Verunreinigungen im Schmiermittel dispergiert werden. Für die Beurteilung der Belastung eines Öles reicht somit nicht nur die Bestimmung des Rußgehaltes (bzw. der festen Fremdstoffe), sondern es ist auch die Bestimmung der (verbleibenden) Dispergierfähigkeit des Schmiermittels erforderlich. Es wird daher vorgeschlagen, entweder den (Rest-) Dispersantgehalt im Öl zu bestimmen oder die Blotterspot-Methode anzuwenden.

Zum Einfluss des Schmierstoffes

In der Schmierölenentwicklung wurde auf die steigenden Rußgehalte zunächst mit einer Erhöhung der Gehalte an Dispersants in den Ölen reagiert, um die Partikel in Schwebe zu halten und Ablagerungen zu vermeiden [TAY 05]. Dispersanttyp und -menge werden als Schlüsselfaktoren für Viskositätszunahme durch Ruß sowie Partikelgröße und deren Stabilität genannt [BAR 97]. Der Einfluss von Ölformulierungen auf die durch Ruß verringerten Verschleißschutzeigenschaften des Schmieröles wurde untersucht [GAU 99]: Erhöhte Dispersantgehalte führen tendenziell aber nicht sehr signifikant zu geringerem Verschleiß. Der Phosphorgehalt spielt eine bedeutende Rolle für die Verschleißschutzeigenschaften. Ein Einfluss des Sulfonatgehaltes konnte nicht festgestellt werden. Die Konzentration der gebundenen Additivkomponenten, namentlich Phosphor, ist bei Ruß aus Ölen mit hohem Verschleiß größer [MOW 98].

Den größten Einfluss auf den Verschleiß haben das Grundöl und der Rußgehalt. Zu diesem Ergebnis kommt eine Studie, die an einem Kugel-Scheibe-Tribometer und einer Dreikörper-Verschleißmaschine (three-body wear machine) durchgeführt wurde (siehe Abbildung 2-21). Aber auch der Gehalt an Dispersants und ZnDTP spielen eine Rolle, wobei Ölproben mit wenig Dispersants und viel ZnDTP weniger Verschleiß nach sich zogen als Öle mit viel Dispersants und wenig ZnDTP, was einerseits auf

die Öleindickung durch die Kombination von Dispersants und Ruß und andererseits auf die reibwert- und verschleißreduzierende Wirkung des ZnDTP zurückgeführt wird [GEO 07]. Der Dispersionszustand von Ruß im Öl spielt beim Verschleißverhalten eine untergeordnete Rolle [MAI 97]. Vorherrschend sei die Abrasion durch Rußprimärpartikel, sofern sie die gleiche Größenordnung haben wie der Schmierfilm.

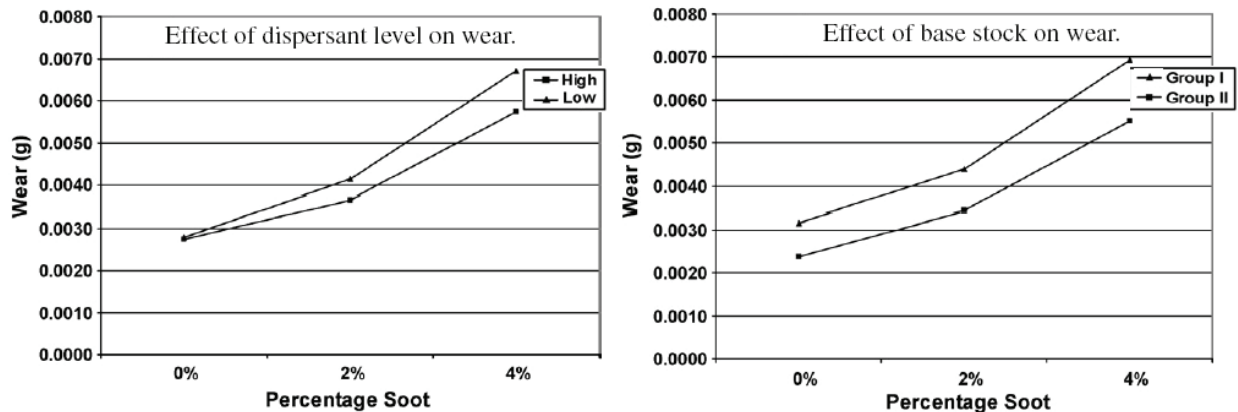


Abbildung 2-21: Einfluss von Grundöl und Dispersantgehalt auf den Verschleiß von rußhaltigen Schmierölen im Tribometer; aus [GEO 07].

Nach Meinung von Schmierstoffadditiventwicklern ist rußbedingter Verschleiß im Ventiltrieb beherrschbar (control) durch geeignete Additivchemie. Im Bereich der Zylinderlaufflächen ist außerdem die Schmierstoffrheologie von großer Bedeutung: Steigende HTHS-Viskosität trägt hierbei signifikant zur Verschleißreduzierung bei [DAM 99]. Die sorgfältige Auswahl von Verschleißschutz, Detergents und Dispersants sowie VI-Improvern in Art und Menge ist der Schlüssel, um den Verschleiß an hochbelasteten Dieselmotorkomponenten bei hohen Rußgehalten gering zu halten [MCG 99]. Hierbei spielt die Dispergierfähigkeit wegen ihres Einflusses auf Viskositätserhöhung und Pumpfähigkeit des Öles sowie der Ablagerungsbildung eine entscheidende Rolle.

Nicht nur durch Modifikationen der Schmierstoffformulierungen wird versucht, die schädlichen Auswirkungen von Dieselruß zu verringern. Eine Vielzahl von Verfahren steht zur Verfügung, um die Konzentration der Verunreinigungen im Schmieröl zu reduzieren: By-pass Filtersysteme, Zentrifugen und Refiner [MAR 99]. Durch eine verbesserte Filtration und gesteigerte Filtereffizienz kann der Verschleiß erheblich reduziert und die Lebensdauer eines Motors verlängert werden [FIT 05].

Zu Untersuchungen mit Carbon Black

Carbon Black wird als ein guter „Stellvertreter“ für Dieselruß angesehen, sofern die mittlere Primärpartikelgröße, die Porosität, der Grad der Oberflächenpolarität und der pH-Wert dem der Diesel-Ölruße vergleichbar ist [CLA 99]. Bei einer Reihe von Experimenten wird dem Schmieröl Carbon Black als Ersatz für motorisch erzeugten Ruß zugemischt, um den Einfluss auf das Verschleißverhalten zu untersuchen [ROU 77], [YO 83], [ROU 86], [TOR 04], [MAS 06], [GRE 06]. Es zeigt sich keine einheitliche Tendenz. Vielmehr hängt das Ergebnis von den Testbedingungen wie Belastungsparametern (Temperatur, Geschwindigkeit) und Schmierstoff(additiven) ab [TOR 04]. Durch Zugabe von Carbon Black zum Schmieröl wurde höherer Verschleiß gemessen als mit dem Frischöl, unabhängig von vorhergehender (künstlicher) Alterung des Schmiermittels. Dies wird auf eine Reaktion schwefelhaltiger Zerfallsprodukte des

ZnDTP zurückgeführt. Künstliche Alterung in Kombination mit Carbon Black-Kontamination führte zu einer weiteren Verschleißerhöhung selbst dann, wenn sich bereits ein Antiwearfilm gebildet hatte. Dieser Effekt wird auf Abrasion durch Carbon Black zurückgeführt [MAS 06]. Erhöhter Verschleiß am Ventiltrieb durch Zugabe von Carbon Black wurde in [YO 83] festgestellt und auf dessen Interaktion mit ZnDTP zurückgeführt. Gleichzeitig wurde eine Verminderung des Pittings an der Nockenwelle festgestellt. Die Bindung von AW-Additiven an Ruß aus einem Dieselmotoröl ist stärker im Vergleich zu Carbon Black mit derselben Partikelgröße [ROU 77].

Erhöhter Verschleiß, der im Ventiltrieb eines Verbrennungsmotors gemessen wurde, wird auf einen korrosiven Mechanismus durch an Ruß gebundene Schwefel- und Organosäuren zurückgeführt, wobei die Säuren durch oxidative Zersetzung des Grundöles entstehen [KAG 97a]. Eine starke Bindung von Säuren an Ruß wird aufgrund der deutlichen Herabsetzung der TAN nach einer Zentrifugation der rußhaltigen Öle gefolgert [KAG 97b]. Erhöhter Verschleiß, der in einem Vierkugelapparat mit Carbon Black gemessen wurde, wird auf die durch Ruß beschleunigte oxidative Dekomposition von ZnDTP zurückgeführt, wobei kleinere (und mehr) Rußpartikel einen stärkeren Einfluss haben. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit herabgesetzt [KAG 97c].

Zu Ölalterung

Unabhängig vom Rußgehalt wird durch die Alterung des Öles im Betrieb dessen Performance herabgesetzt (deterioration), indem Additive abgenutzt werden (depletion). Je länger die Ölwechselintervalle dauern, umso mehr Ruß wird in das Schmieröl eingetragen und umso mehr Verschleiß wird produziert. Verschleiß im Ventiltrieb oder an den Kolbenringen kann zu höherer Rußproduktion bei der Verbrennung oder / und zu höherem Rußeintrag in das Schmieröl führen, der wiederum für höheren Verschleiß verantwortlich ist [MCG 01]. Außerdem kann erhöhter Verschleiß über katalytische Oxidationsprozesse und Additivbindung die Ölalterung beschleunigen und durch Abrasionsprozesse wiederum zu erhöhtem Verschleiß beitragen. Ein künstlich gealtertes Schmieröl zeigte in Experimenten mit einem Vierkugelapparat höheren Verschleiß als das unbehandelte Frischöl [MAS 01]. Aber nicht nur die Laufzeit eines Öles ist für seine Performance ausschlaggebend, es muss ebenso der Ölverbrauch, der Kraftstoffverbrauch, die Fahrweise und die Größe der Ölwanne (bzw. die Gesamtölmenge) in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Im Sinne eines sicheren und störungsfreien Betriebes wird für angemessene Ölwechselintervalle plädiert [MCG 01].

Kontinuierliche RNT-Verschleißmessungen an der Nockenwelle eines Dieselmotors mit Frisch- und gebrauchten Ölen belegen die Existenz eines Grenzwertes für die Auswirkungen von Ruß auf den Verschleiß. Dieser ist an den Abbau der Wirksamkeit der Additive gekoppelt und hängt somit von der jeweiligen Ölformulierung ab [GA 00]. Der rechtzeitige Ölwechsel ist daher der effektivste Weg, die Maschine zu schützen. In [FIT 07] wird darauf hingewiesen, dass die Kombination von Ruß mit anderen Verunreinigungen die negativen Auswirkungen von Ruß verstärken könne. So reiche eine Konzentration von 0.4 % Kühlmittelglycol im Motoröl aus, um Rußkoagulation zu verursachen und durch Schlamm- und Ablagerungsbildung den Ölfluss zu beeinträchtigen sowie Filterblockaden zu verursachen. Auch in [TR 04] wird vor der Gefahr von Ablagerungsbildung infolge von Rußagglomeration durch Wasser- und Glykoleintrag in das Schmieröl gewarnt. Außerdem wird auf eine beschleunigte Ölalterung durch Ruß (und andere Verunreinigungen) hingewiesen, die durch Reaktionen mit Ölbestandteilen verursacht wird.

2.3.2 Beeinflussung des Reibwertes durch Ruß

Der Einfluss von Ruß auf den Reibwert wird in der Literatur nur selten beschrieben. In [CON 03] wird eine reibwertreduzierende Wirkung beschrieben und auf die Molekularstruktur des Rußes zurückgeführt, die graphitischen Charakter aufweist und wie ein Festschmierstoff wirken könnte (siehe hierzu Abbildung 2-22). Diese in einem SRV-Tester durchgeführten Reibwert-Versuche in Mischreibung mit Frischölen und Ölen, die künstlich mit Dieselabgasruß angereichert wurden, erbrachten eine zum Teil erhebliche Reibwertabsenkung mit rußhaltigen Ölen bis zu einer Temperatur von ca. 90 °C, wobei ein höherer Rußgehalt eine größere Reibwertabsenkung bewirkte. Es wird vermutet, dass Partikel, die kleiner als die Schmierfilmdicke sind, einen großen Einfluss haben, da diese in den Kontakt getragen werden.

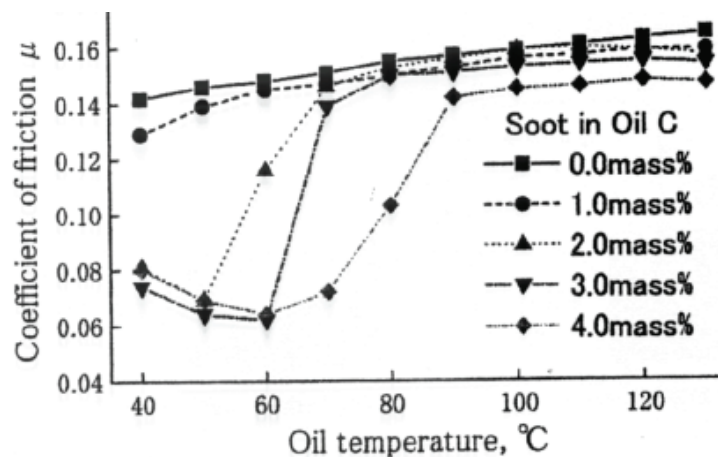


Abbildung 2-22: Ergebnis von Reibwertmessungen an einem SRV-Tester mit Frisch- und rußhaltigen Ölen; aus [CON 03].

Untersuchungen zum Einfluss von gebrauchten Ölen aus NFZ-Motoren mit unterschiedlichen Rußgehalten auf den Reibwert mit Materialien aus dem Kolbenring (Chrom) und der Lauffläche (Grauguss) zeigten tendenziell geringere Reibwerte mit den rußhaltigen Ölen. [TRU 05].

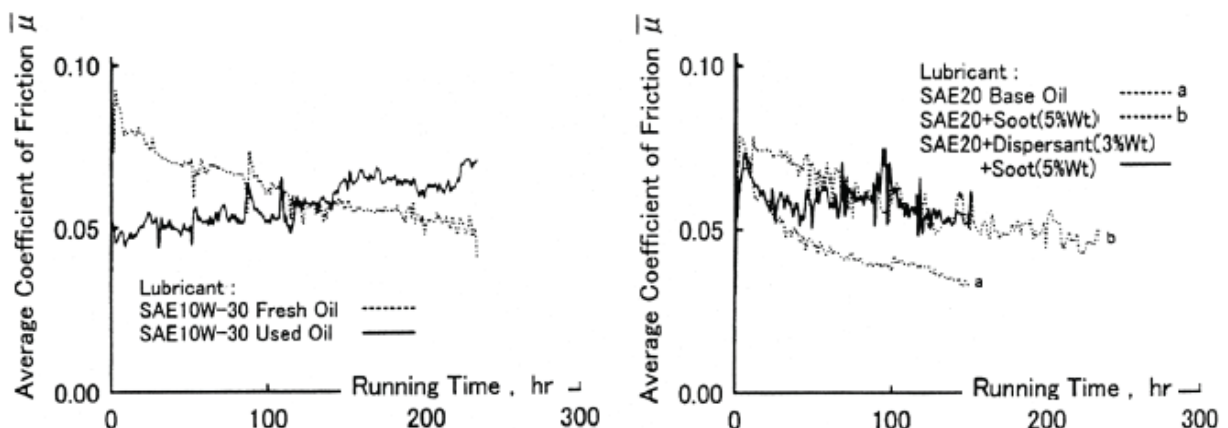


Abbildung 2-23: Verlauf des Reibwertes mit Frisch- und gebrauchten Ölen; nach [SOE 01].

Untersuchungen zum Einfluss von Ruß auf den Reibwert im Nocken / Stößel-Kontakt mit frischen und gebrauchten Schmierölen ergaben folgende Ergebnisse [SOE 02]: Der Reibwert zeigt für Frischöle deutliches Einlaufverhalten, also Abnahme der Reibung über der Laufzeit, was bei rußhaltigen Ölen kaum auftrat. Außerdem wurde mit rußhaltigen Ölen neben einer stärkeren Fluktuation vielfach eine Zunahme des anfangs zum Teil deutlich reduzierten Reibwertes über der Zeit gemessen (siehe Abbildung 2-23). Die Ursache des zu Beginn der Laufzeit reduzierten Reibwertes wird in der Verdickung des Öles und im verbesserten Einlaufverhalten wegen des Polierens der Oberflächen durch Ruß gesehen. Die Ursache der Fluktuation wird einerseits im Abtrag der Verschleißschicht durch Ruß und anschließendem Wiederaufbau gesehen, andererseits in der Ansammlung von Rußaggregaten im Einlassspalt des Nocken-Stößel-Kontakts, wodurch die Ölversorgung verschlechtert und die Schmierfilmdicke reduziert wird.

Reibwertmessungen in einer Mini-Traction-Maschine (MTM) mit Frisch- und gebrauchten Ölen mit verschiedenen Rußgehalten (bis 5,2 %) ergaben mit rußhaltigen Ölen eine Reibwertreduzierung in Mischreibung auf die Hälfte des Frischölwertes. Dieser Effekt wird auf die rußbedingte Behinderung der Bildung eines Antiwearfilms zurückgeführt, dem eine reibwerterhöhende Wirkung zugeschrieben wird [TAY 02]. Eine Untersuchung, bei der Schmieröl mit und ohne Ruß als Schneidöl verwendet wurde, ergab, dass die Leistungsfähigkeit des Schneidwerkzeugs mit Ruß besser ist als ohne. Dies wird auf die bessere Schmierung aufgrund der geringeren Reibung, die während des Experimentes gemessen wurde, zurückgeführt. Aus der besseren Schneidfähigkeit mit Ruß wird geschlossen, dass erhöhter Rußgehalt im Schmieröl für den gemessenen erhöhten abrasiven Verschleiß an Kolbenringen und Laufflächen verantwortlich ist [KAZ 00]. Die Ausbildung von festen Grenzschichten aus akkumulierten kleinen Rußpartikeln, die mechanisch in den Schmierspalt „eingefangen“ werden, wird für die Beeinflussung des Reibungs- (und Verschleiß-) verhaltens verantwortlich gemacht. Bei dieser Untersuchung wurden hochauflösende interferometrische und bildgebende Verfahren verwendet. Es wurden Schichtdicken von 40 bis 50 nm beschrieben, die bei höheren Gleitgeschwindigkeiten wieder abgetragen werden [CHI 04]. In einer Untersuchung des Reibwertes und der Lebensdauer eines Tribosystems wurde ein Schmierstoff mit und ohne spezielle, sehr kleine Carbon Blacks (Nano-Onions) eingesetzt. Es wird über eine deutliche Absenkung des Reibwertes berichtet. Außerdem tritt eine Vervielfachung der Laufzeit auf, bevor es zum Auftreten von Hochverschleiß kommt, der durch exponentielles Ansteigen des Reibwertes begleitet wurde [STR 04]. Aufgrund von Messungen mit Raman-Spektrometrie wurde ein Verbrauch der Partikel durch Dekomposition über der Laufzeit festgestellt.

2.3.3 Einfluss von Nanopartikeln auf Reibung und Verschleiß

Partikel im Gleitkontakt von Festkörpern können das Reibverhalten verändern und sogar dominieren [BLA 93]. Die Verwendung von Festschmierstoffen wie Graphit, Schwefel, Glimmer, Talk und Bleiweiß ist bereits einige Jahrhunderte alt. Molybdändisulfid (MoS_2) zählt nach dem Graphit zu den am meisten eingesetzten Festschmierstoffen [WUN 75]. Die Zugabe von C_{60} -Fullerenen zu einem Schmieröl führten bei Reibversuchen zur Ausbildung einer Schicht (<100 nm) auf einer Kupferoberfläche, die diese vor strukturellen Veränderungen schützt [GIN 99]. Im Mischreibungskontakt von Cu/Stahl- und Stahl/Stahl werden durch C_{60} die tribologischen Eigenschaften verbessert, indem die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von Verschleißpartikeln sinkt [TOC 99]. Fullerenartige MoS_2 -Partikel zeigten in Mischreibung

auch unter sehr hohen Flächenpressungen vergleichsweise extrem niedrige Reibwerte. Dieser Effekt wird mit einem rollenden Mechanismus der Partikel zwischen den Werkstoffoberflächen erklärt. Die Partikel werden im Kontakt teilweise zerstört [CIZ 02]. Eine Studie untersuchte das tribologische Verhalten des geschichteten Festschmierstoffes WS_2 (platelets, ähnlich MoS_2 oder Graphit) im Vergleich zu fullerartigen Nanopartikeln mit der gleichen Elementzusammensetzung (inorganic fulleren). Die letzteren zeigten bei Untersuchungen in einem ring-block-tester weniger Reibung und Verschleiß. Dies wird auf das Wälzen der Partikel im tribologischen Kontakt zurückgeführt. Außerdem haben diese Partikel im Gegensatz zu den plateletförmigen Partikeln keine chemisch reaktiven Ränder, die mit den Oberflächen der Werkstoffe reagieren können und unter Betriebsbedingungen kleben, was zu ihrer Zerstörung führt [RAP 00]. In einer weiterführenden Studie wird der anorganische fullerartige Festschmierstoff WS_2 als Teil des dritten Körpers begriffen [RAP 03]. Bei Reibwertmessungen an einer geschmierten Stahl/Stahl-Paarung in einem Stift/Scheibe-Tribometer wurde durch Zugabe von Fe_2O_3 -Partikeln (Magnetit) der Größe 25 nm zu Frischöl schon bei geringen Konzentrationen (200 ppm) eine deutliche Reibwertminderung gemessen. Trotz reduzierten Reibwertes wurde bei höheren Konzentrationen eine Verschleißerhöhung gemessen [MA 07].

3 Lösungsweg, Prüfstände, Komponenten und Analysemethoden

3.1 Lösungsweg, Vorgehensweise

Das tribologische Verhalten von rußhaltigen, gebrauchten Ölen sollte anhand von kontinuierlichen Messungen von Reibung und Verschleiß in Abhängigkeit von Betriebsparametern untersucht werden. Hierzu wurden gebrauchte Öle aus verschiedenen Dieselmotoren mit unterschiedlichen Rußgehalten im Vergleich zu den jeweiligen Frischölen im Tribometer und an einem Nocken/Stößel-Prüfstand gefahren. Neben der Analyse der Reibungs- und Verschleißmessung sollten weiterführende Analysen der Werkstoffoberflächen, der Partikel aus den Ölen und der Öle mit modernen Verfahren dazu beitragen, Ursachen und Wirkungsmechanismen zu erkennen. Modellöle auf der Basis von geeigneten Schmierstoffmodifikationen wurden praxisnah in einem Motorversuch eingesetzt.

3.2 Prüfstände

3.2.1 Tribometer

Die Versuche wurden an einem Stift-Scheibe-Tribometer durchgeführt, das für die Untersuchungen mit Nocken- und Stößelkomponenten umgebaut und kalibriert wurde. Bei diesem Tribometer sitzt der Stift in einer Halterung, auf welche eine Kraft aufgebracht wird, die auf den Tassenstößel wirkt, der als Scheibe fungiert und um seine Mittelachse mit einstellbarer Drehzahl n rotiert. Das Stift-Scheibe-System ist in Abbildung 3-1 dargestellt.

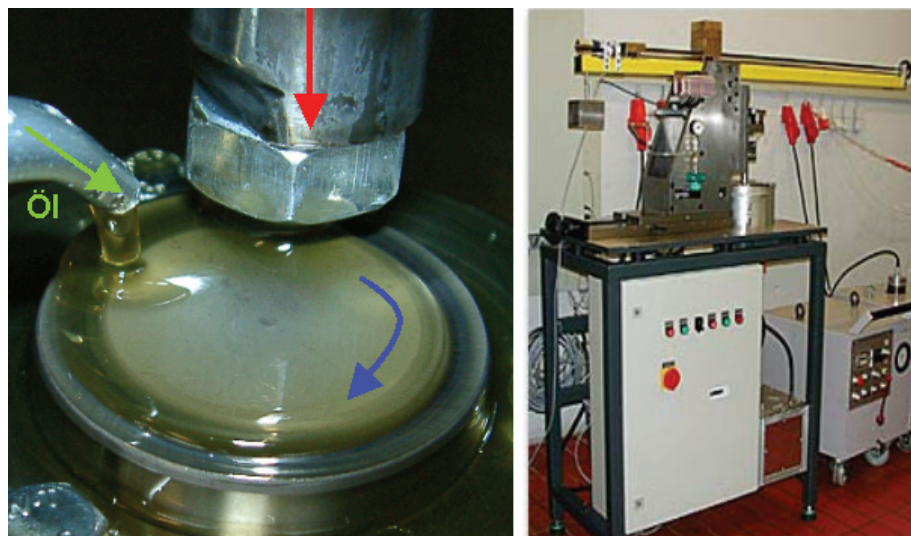


Abbildung 3-1: Tribometer. Stift-Scheibe-System (links) und Gesamtansicht (rechts).

Die Kraftmessung erfolgte über eine Kraftmessdose. Die Reibkraft wurde über einen Drehmomentsensor ermittelt. Über eine thermostatgeregelte Ölheizung konnte die Öltemperatur reguliert werden. Das Öl lief über eine Bohrung an der tiefsten Stelle des Ölbad ab und wurde zum Verschleiß-Messkopf weitergeleitet.

Versuchsprogramme

Im Tribometer wurden 25 Frisch- und gebrauchte Öle mit einer Gesamtlaufzeit von ca. 1200 Stunden in verschiedenen Versuchsprogrammen untersucht.

Initial-Versuchsprogramm

Zur Untersuchung des Verhaltens von Frisch- und rußhaltigen Ölen wurde ein Versuchsprogramm (siehe Abbildung 3-2) entwickelt, in dem jeweils neue Nocken- und Stößelbauteile eingesetzt wurden (Initialstatus). Um frühzeitige Instabilitäten bei gebrauchten Ölen mit langen Motorlaufzeiten und hohen Rußgehalten zu vermeiden, wurden die Flächenpressungen relativ niedrig gewählt. In diesem Versuchsprogramm wurden alle Frisch- und gebrauchte Öle untersucht.

Initial-Versuchsprogramm **Pressung [N/mm²]** **Gleitgeschw. [m/s]** **Temp. [°C]**

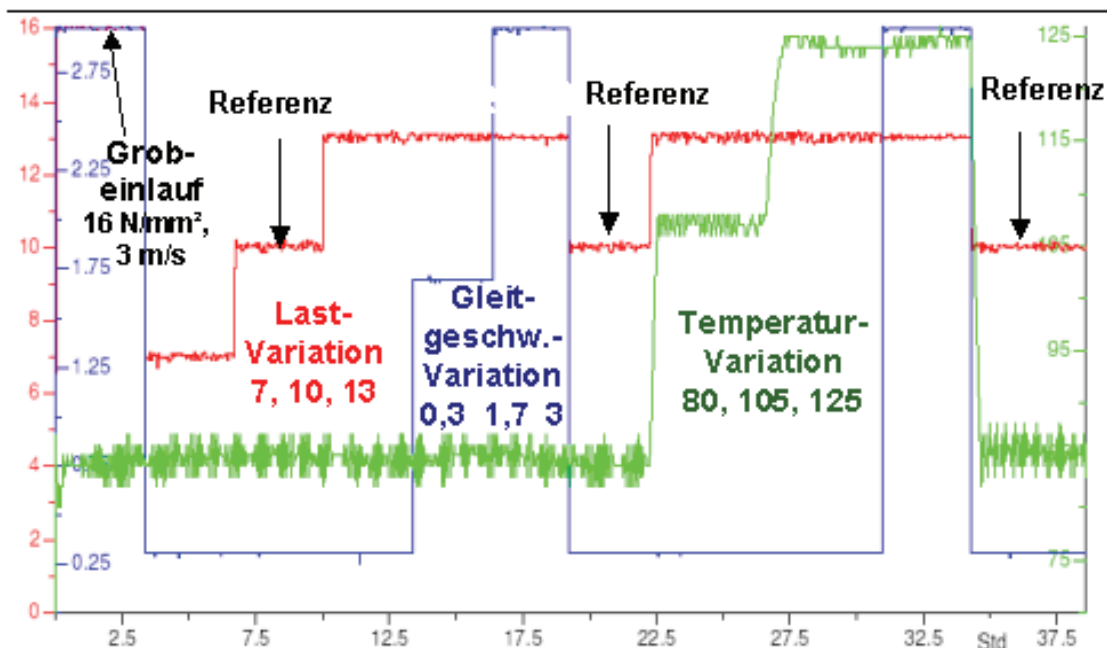


Abbildung 3-2: Initial-Versuchsprogramm: $p = 7 \text{ N/mm}^2$, 10 N/mm^2 und 13 N/mm^2 , im Einlauf 16 N/mm^2 ; $v = 0,3 \text{ m/s}$, $1,7 \text{ m/s}$ und 3 m/s ; $T = 80 \text{ °C}$, 105 °C und 125 °C .

Einlauf-Versuchsprogramm

Dieses Versuchsprogramm wurde gefahren, um das Verhalten von rußhaltigen Ölen im Vergleich zu Frischölen nach einem Frischöl-Einlauf zu untersuchen (siehe Abbildung 3-3). Es wurden drei Paarungen jeweils mit dem Frischöl I eingelaufen und dann mit Frischöl I sowie mit rußhaltigem Öl 0,9 % bzw. 3,1 % untersucht.

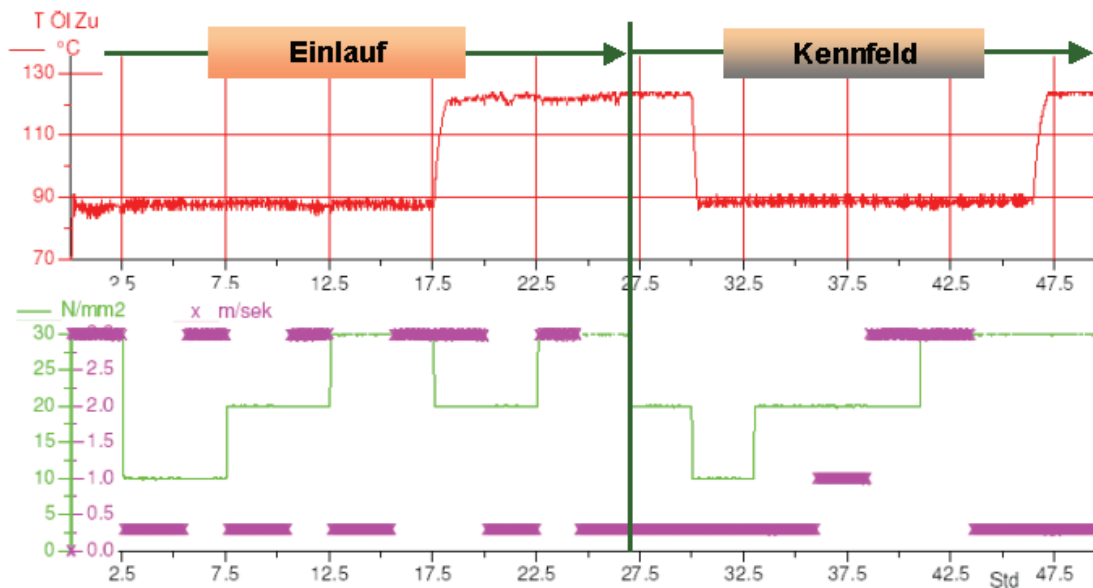


Abbildung 3-3: Einlauf-Versuchsprogramm: $p = 10 \text{ N/mm}^2$, 20 N/mm^2 und 30 N/mm^2 , im Einlauf: 40 N/mm^2 ; $v = 0,3 \text{ m/s}$ und 3 m/s ; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

FRF-Versuchsprogramm

Um das Verhalten von zunehmendem Rußgehalt und Ölwechsel zu untersuchen, wurde das FRF-Versuchsprogramm (siehe Abbildung 3-4) entworfen, bei dem zunächst mit Frischöl eingelaufen und anschließend mit zwei rußhaltigen Ölen (0,3 und 0,9 %) durchgeföhren wurde. Daran schloss sich erneut ein Versuchsprogramm mit Frischöl an.

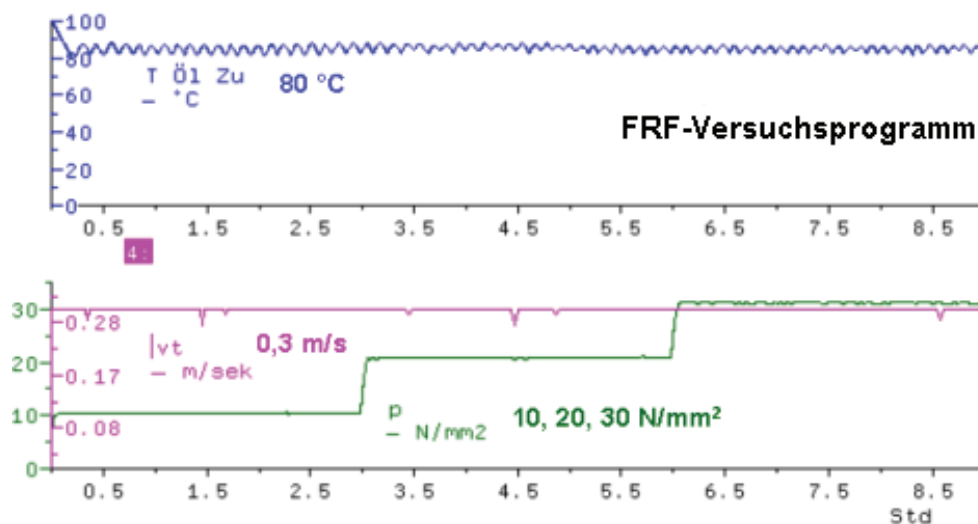


Abbildung 3-4: FRF-Versuchsprogramm: $p = 10 - 30 \text{ N/mm}^2$; $v = 0,3 \text{ m/s}$; $T = 80^\circ\text{C}$.

Nachfüll-Versuchsprogramm

Dieses Programm wurde durchgeföhrt, um zunehmenden Rußgehalt zu simulieren. Es wurde zunächst mit Frischöl und anschließend mit zunehmendem Rußgehalt (Zugabe von rußhaltigem Öl mit 5 % Rußgehalt) noch viermal durchgeföhren. Hierbei wurde nur der Reibwert untersucht. Das Versuchsprogramm ist in Abbildung 3-5 dargestellt.

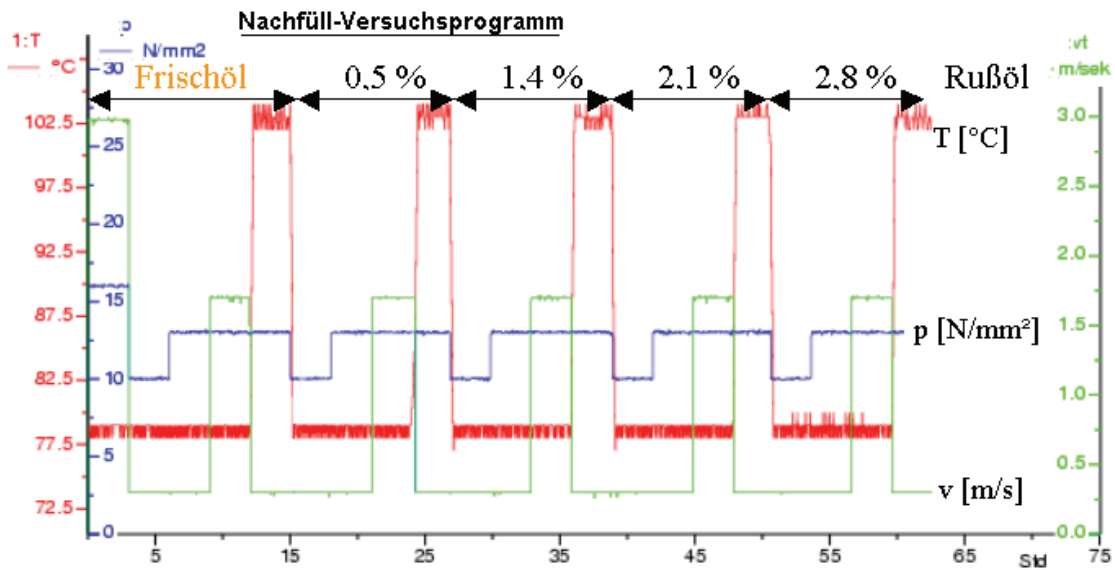


Abbildung 3-5: Nachfüll-Versuchsprogramm und darin untersuchte Öle.
 Belastungen: $p = 10 \text{ N/mm}^2$ und 13 N/mm^2 (im Einlauf 16 N/mm^2);
 $v = 0,3 \text{ m/s}$ und $1,5 \text{ m/s}$; $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ und $105 \text{ }^\circ\text{C}$.

Bei den Tribometeruntersuchungen wurde der Stift radioaktiv markiert. Da Veränderungen des Verschleißverhaltens beide Reibpartner betreffen, war es nicht notwendig, den Verschleiß von Stift und Scheibe zu messen. Die Scheiben wurden daher nicht radioaktiv aktiviert. Wegen des hohen Aufwandes für die Aktivierung der Proben wurden im Tribometer nicht bei allen Ölen Verschleißmessungen durchgeführt.

3.2.2 Nocken/Stößel-Prüfstand (NSP)

Um das tribologische Verhalten am realen System Nocken/Stößel zu untersuchen, wurde ein Nocken/Stößel-Prüfstand aufgebaut. Hier wurden verschiedene Frisch- und gebrauchte Öle sowie in Frischöl dispergiertes Carbon-Black untersucht. Der Aufbau des Prüfstandes und der für die Untersuchungen eingesetzte Zylinderkopf sind in Abbildung 3-6 dargestellt.

Der Zylinderkopf stammte von einem VW-1,9 DI-Dieselmotor. Eine Stößelposition blieb unbesetzt, um ggf. bei Zerstörung der aktiven Position die Versuche mit einer neuen Paarung an dieser Stelle fortsetzen zu können. Eine Stößelposition wurde bei definierten Ölwechseln neu besetzt, um Stößel zu erhalten, die nur mit bestimmten Ölen in Kontakt gekommen waren. Alle eingesetzten Bauteile wurden vor und nach den Untersuchungen mit Tastschnitten vermessen. Die Proben aus der Wechsellage wurden später detaillierteren Oberflächenanalysen unterzogen. Neben Auflicht- und Weißlichtaufnahmen wurden Rasterkraftaufnahmen angefertigt und von einer Auswahl zusätzlich Tiefenprofile zur Elementverteilung erzeugt.

Das Versuchsprogramm, in dem die Öle am Nocken/Stößel-Prüfstand untersucht wurden, enthält Drehzahl- und Temperaturvariationen (siehe Abbildung 3-7). Der Öl- druck wurde jeweils den praxisüblichen Werten angepasst. Das neue Nocken/Stößelsystem wurde zunächst mit Frischöl eingefahren. Anschließend folgten Versuchsprogramme zunächst mit Frischöl und anschließend mit vier gebrauchten Ölen aus PKW-Motoren mit steigendem Rußgehalt. Diese Reihe wurde anschließend wiederholt, um die Ergebnisse zu überprüfen und eventuelle Einflüsse durch Einlaufeffekte auszuschließen. Danach wurden ein Frischöl und drei Mischungen mit Car-

bon-Black mit zunehmendem Rußgehalt untersucht. Anschließend folgten die Versuchsprogramme mit dem NFZ-Frischöl und dem gebrauchten Öl aus einem NFZ-Motor, dem in einem weiteren Versuch 25 % Frischöl beigemischt wurde, um einen Ölnachfüllvorgang zu simulieren. Zur Messung der Reibung wurde eine Drehmoment-Messwelle eingesetzt. Der Verschleiß wurde mit RNT-Technik an je einem aktivierten Stößel und Nocken gemessen.

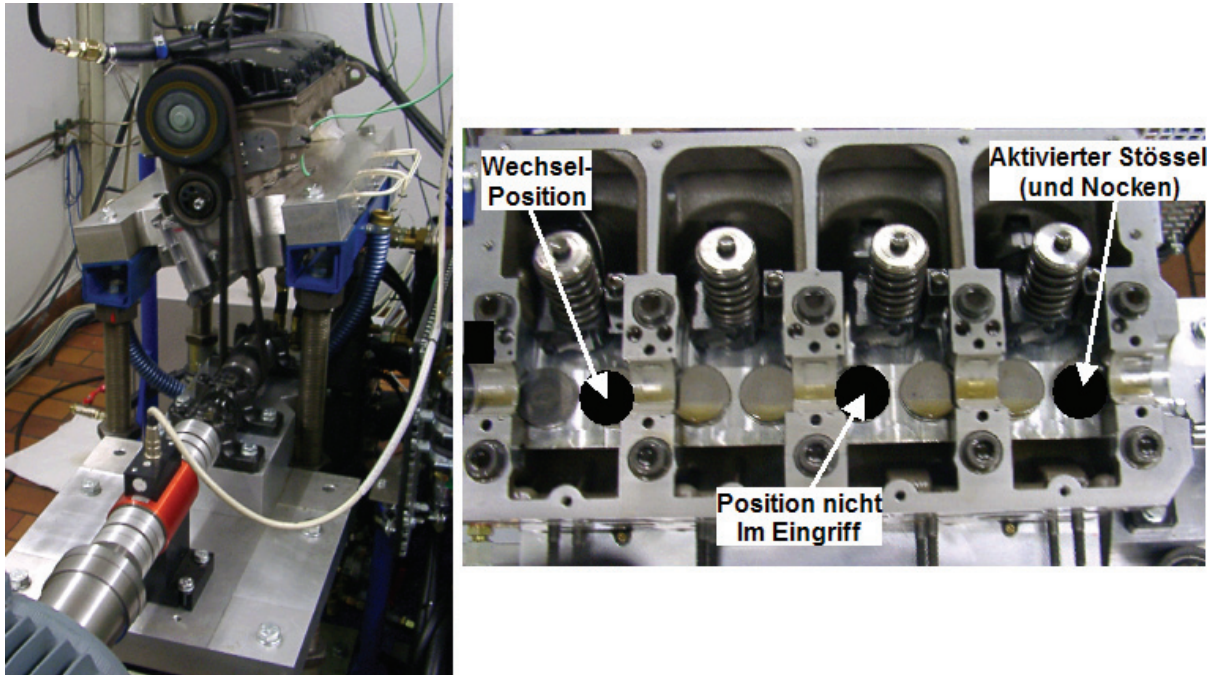


Abbildung 3-6: Nocken/Stößel-Prüfstand (links), Blick in den Zylinderkopf (rechts)

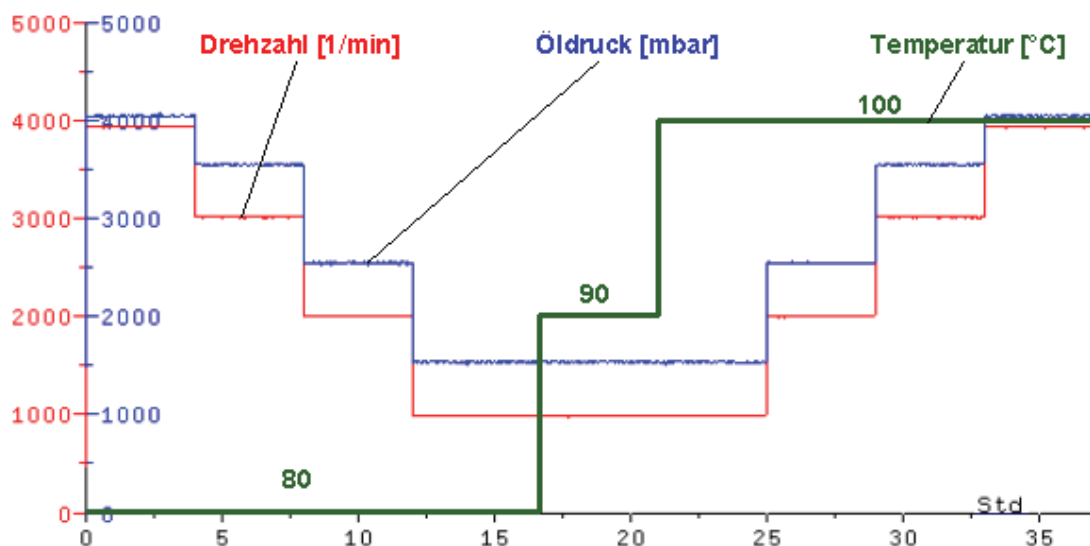


Abbildung 3-7: Am Nocken/Stößel-Prüfstand durchgeführtes Versuchsprogramm. Die hier angegebene Motordrehzahl entspricht der doppelten Nockenwellendrehzahl.

Drehmoment und Reibung

Das gemessene Drehmoment gibt die gesamten Reibungsverluste im Zylinderkopf wieder, die sich aus der Mischreibung im Kontakt von allen sieben Nocken/Stößel-

Kontakten und sonstigen Verlusten wie hydrodynamische Strömung in den Nockenwellenlagern und Verluste im Zahnriementrieb oder in den Lagern der Antriebswelle, zusammensetzen (siehe schematische Darstellung in Abbildung 3-8).

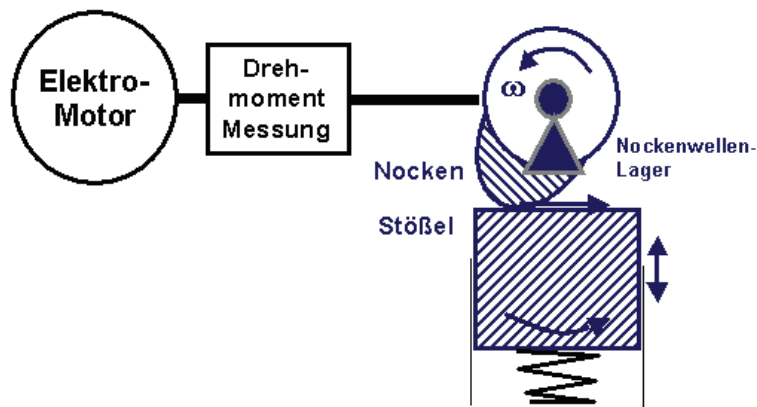


Abbildung 3-8: Aufbau des Nocken/Stößelsystems (schematisch)

Um störende Verlustreibung zu beseitigen, wurden bei allen Versuchen die Pumpe-Düse-Elemente und die Kraftstoffpumpe mechanisch von der Nockenwelle abgekoppelt. Um die Verluste im Nocken/Stößel-Kontakt und damit die reine Mischreibleistung zu ermitteln, wurde das Versuchsprogramm auch ohne Stößel mit zwei Ölen unterschiedlicher Viskosität durchgeführt.

3.2.3 Motorenprüfstand

Im Motorversuch wurden drei Modellöle untersucht, um die Auswirkungen von Schmierstoffmodifikationen auf das Verschleißverhalten von Ruß zu ermitteln. Anschließend wurden die Frisch- und gebrauchten Öle aus dem Motor im Tribometer eingesetzt, um zusätzliche Information über Reibung und Einlaufverhalten zu gewinnen. Die Motorversuche wurden mit einem Serien-Vollmotor 1,9 l - TDI (85 kW bei 4000 1/min) von VW auf einem Prüfstand der Firma IAVF Antriebstechnik durchgeführt. Der Motor war bereits ca. 900 Stunden gelaufen. Vor den Versuchen wurde der Abgasturbolader erneuert und neue Pumpe-Düse-Elemente eingebaut. Vor jedem Ölwechsel wurden Nockenwelle und Stößel erneuert. Während der je 170-stündigen Versuche wurde der Verschleiß jeweils an den vier Stößeln der Auslassventile gemessen, die erfahrungsgemäß aufgrund der höheren Temperaturen verschleißanfälliger sind. In Abbildung 3-9 ist der Prüfstand und das Versuchsprogramm dargestellt.

Das Versuchsprogramm enthält nach einem 10-stündigen Einlauf (800 bis 4000 1/min und 0 bis 270 Nm) eine Drehzahlvariation (1500 bis 4500 1/min), die am Ende wiederholt wird, um Veränderungen des Systems verfolgen zu können. Im polyzyklischen Dauerlauf (ca. 600 Betriebspunktwechsel, 800 bis 4800 1/min, 10 bis 325 Nm) wird durch eine schnelle Abfolge von Drehzahl- und Lastwechseln der instationäre Betrieb in der Praxis simuliert. Die Temperaturvariation (4000 1/min, 50 bis 200 Nm, 98 bis 132 °C) ist gut geeignet, um die Empfindlichkeit des tribologischen Systems bezüglich der Temperatur zu verfolgen. Im Verlauf des Testprogramms wurden jeweils fünf Ölproben aus dem Motor entnommen, um den Rußeintrag und die Rußgehalte zu bestimmen. Um möglichst hohe Rußeinträge zu erhalten, wurden Betriebspunkte im Bereich der besten Verbrennung (bei Drehzahl ca. 2000 1/min) möglichst ausgelassen. Der verwendete handelsübliche Dieselmotorkraftstoff entsprach den Anforderungen der DIN EN 590.

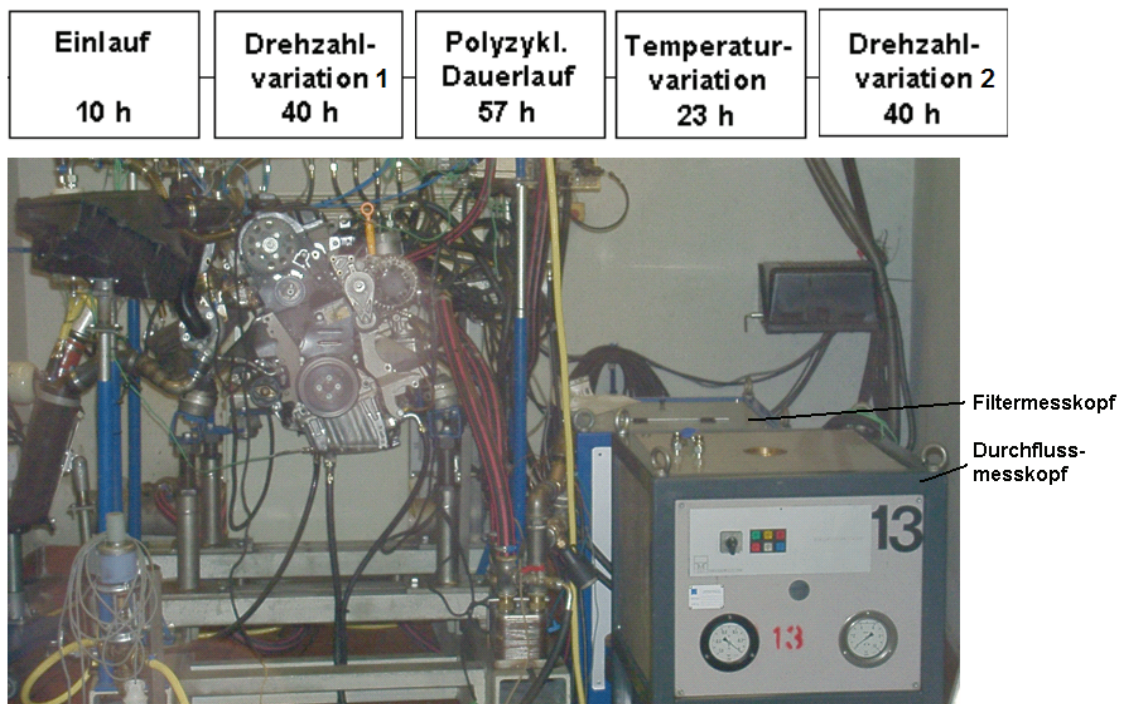


Abbildung 3-9: Motorenprüfstand und Prüfprogramm für Versuche mit Modellölen.

3.3 Untersuchte Komponenten und Öle

3.3.1 Ventiltriebkomponenten und –materialien

Bei den Untersuchungen im Tribometer, im NSP und am Vollmotor wurden handelsübliche Hydrostößel verwendet, die serienmäßig in VW DI-Dieselmotoren eingesetzt werden. Das Gehäuse der Tassenstößel besteht aus 16MnCr5 (DIN EN 10084). Es ist carbonitriert, angelassen und nitrocarburisiert. Die Verbindungsschichtdicke beträgt $5 \pm 2 \mu\text{m}$. Für die Untersuchungen am NSP und im Vollmotor wurden nur Stößel mit einer Balligkeit von $8 \pm 4 \mu\text{m}$ verwendet. Bei den Untersuchungen im NSP und am Vollmotor wurden handelsübliche Nockenwellen verwendet. Der Werkstoff ist 16MnCr5 (DIN EN 10084) einsatzgehärtet und angelassen mit einer Härte von $680 + 100 \text{ HV } 30$ (EHT = $0,8 + 0,5 \text{ mm}$).

Für die Untersuchungen im Tribometer wurden aus dem Nockenmaterial Stifte präpariert. Aus der Oberfläche eines Nockens wurden dünne Platten abgeschnitten. Aus diesen Platten wurden mittels Drahterosion Ronden mit einem Durchmesser von 5,2 mm erodiert. Fotografien und Profilschriebe der verwendeten Komponenten sind in Abbildung 3-10 dargestellt.

Beim Nocken-Stößel-Kontakt wird der Stößel in Rotation versetzt, indem der Nocken exzentrisch zum Stößel angeordnet wird. Die Exzentrizität bei dem verwendeten Zylinderkopf beträgt 1,5 mm. Außerdem ist die Stößeloberfläche ballig und die Nocken Spitze konisch ausgeführt (Konizität $12 \mu\text{m}$).

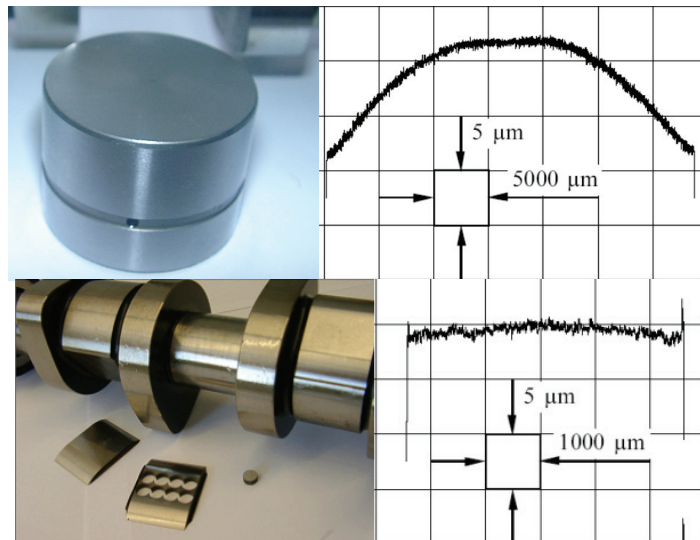


Abbildung 3-10: Links: Hydro-Tassenstößel Foto mit Profilschrieb, rechts: Nockenwelle und daraus präparierte Ronde und Profilschrieb einer Ronde.

In der schematischen Darstellung der Nockenbewegung in Abbildung 3-11 ist zu erkennen, dass zu Beginn der Ventilöffnung der Nocken den Stößel an dessen Rand berührt. Der Kontaktpunkt wandert dann über die Mitte an den anderen Rand. Diese Bewegung spielt sich während einer Nockendrehung von ca. 80° ab. Am Rand angekommen, wandert der Kontaktpunkt relativ schnell (ca. 5° Nockendrehung) wieder in die Mitte, um dort während des Kontakts des Nocken-Grundkreises mit dem Stößel zu verbleiben. Während sich der (ideale) Kontaktpunkt auf einer Linie bewegt, dreht sich der Stößel. Daraus ergibt sich eine gekrümmte Kontaktkurve, die in Abbildung 3-11 rechts dargestellt ist [KUS 07].

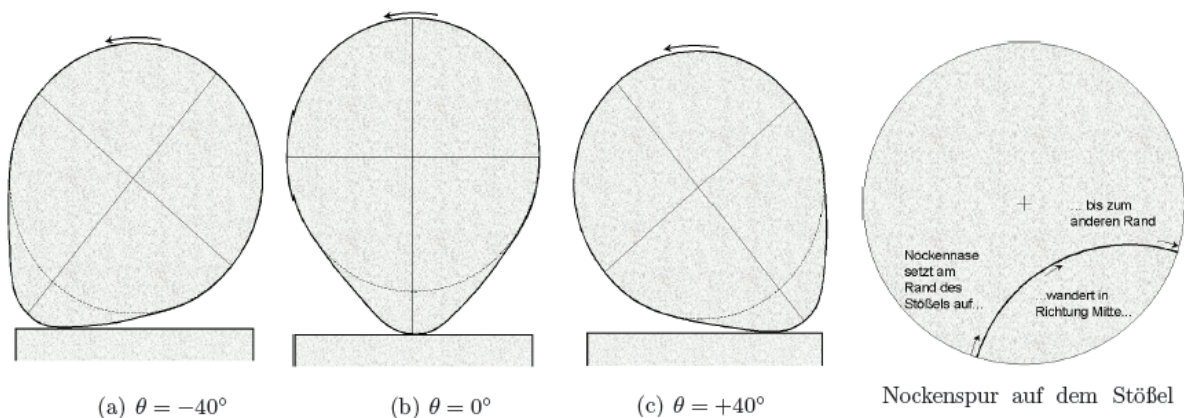


Abbildung 3-11: Links: Bewegung der Nockennase, rechts: Nockenspur auf dem Stößel.

3.3.2 Verwendete Öle

Bei den verwendeten Frischölen handelte es sich um Serienprodukte und um drei speziell formulierte Modellöle. Die gebrauchten Öle stammten aus PKW- und NFZ-DI-Dieselmotoren. Aus zwei gebrauchten Ölen wurden feste Fremdstoffe nach dem Gebrauch im Motor in einer automotiven Freistrahlfzentrifuge auf einem Zentrifugenprüfstand extrahiert (150 Stunden pro Öl). Ein Frischöl wurde für die Untersuchungen

im Nachfüll-Versuchsprogramm am Tribometer mit gebrauchtem Öl (II.1) gemischt. Ein gebrauchtes Öl (V.1) wurde mit Frischöl gemischt, um einen Nachfüllvorgang zu simulieren. Außerdem wurde eine Serie Frischöle (IV.F) mit Carbon Black eingesetzt. Ein Überblick über die verwendeten Öle ist in Abbildung 3-12 dargestellt.

Frischöl Bezeichnung Viskosität	Gebrauchte Öle Herkunft / Laufzeit Rußgehalt nach DIN 51452			Zentrifugiertes Gebrauchtöl Rußgehalt DIN 51452	Modellöle	
	I.4	I.2	I.3		Frischöl Bezeichnung Viskosität	Gebrauchte Öle Herkunft / Laufzeit Rußgehalt
I.F PKW-low SAPS 5W-30	VW TDI 1,9 15 Tkm 0,2 %	VW TDI 15 Tkm 0,9 %	VW SDI 18 Tkm 3,1 %	/	VII.F1 PKW-low SAPS Modellöl	VII.R1 VW TDI 1,9 170 h 0,7 %
II.F Nfz 5W-30	II.1 MAN D2676 1000 h 5 %	II.1v Frischöl + II.1 0 - 2,8 %	/	II.1a Zentrifuge 140 h 3,5%	VII.F2 PKW-low SAPS Modellöl	VII.R2 VW TDI 1,9 170 h 0,7 %
III.F PKW-low SAPS 5W-30	III.1 VW TDI 150 h 0,4 %	/	/	III.1a Zentrifuge 140 h 0,3%	VII.F3 PKW-low SAPS Modellöl	VII.R3 VW TDI 1,9 170 h 0,7 %
IV.F PKW 15W-40	IV.1 Carbon Black 1,2 %	IV.2 Carbon Black 2,3 %	IV.3 Carbon Black 3,5 %	/		
V.F Nfz 5W-30	V.1 MAN D2676 500 h 2 %	V.1a plus 25 % Frischöl 1,5 %	/	/		
VI.F PKW-low SAPS 5W-30	VI.5 VW TDI 2,0 16 Tkm 0,7 %	VI.6 VW TDI 2,0 18 Tkm 1 %	VI.2 VW TDI 2,0 22 Tkm 1,2 %	/		

Abbildung 3-12: Liste aller Frisch- und gebrauchten Öle, die im Tribometer, am Nocken/Stößel-Prüfstand oder im Motorversuch untersucht wurden.

Daten zu den verwendeten Motorölen und Carbon Blacks

- Öl I, III und VI: low SAPS Motoröl für PKW, Sulfatasche < 0,8 Gew.-%, SAE-Viskositätsklasse 5W-30, TBN: 6 mg KOH/g
- Öl II und V: Motoröl für Nutzfahrzeug-Dieselmotoren, Sulfatasche < 1,9 Gew.-%, SAE-Viskositäts-klasse 5W-30, TBN: 17 mg KOH/g
- Öl IV: Motoröl, Sulfatasche < 1,1 Gew.-%, SAE-Viskositätsklasse 15W-40, TBN: 8 mg KOH/g
- Öle VII: Modellöle siehe Kapitel 5.7

Das verwendete CB von MIRA (Statex N660) lag in Form einer 15 %-igen Mischung in Schmieröl (IV.F) vor und wurde durch Mischen mit dem Frischöl auf die in der Öltabelle angegebenen Konzentrationen verdünnt. Der Rußgehalt wurde nach DIN 51452 bestimmt. Die Partikelgrößenverteilung weist einen Median bei ca. 110 nm auf.

3.4 Analysen und Analysemethoden

3.4.1 Kontinuierliche Verschleißmessung

Die kontinuierliche Verschleißmessung bei den Untersuchungen am Tribometer, im NSP und am Motor wurde mit Hilfe der Radionuklidtechnik (RNT) durchgeführt. Es wurde das Konzentrationsmessverfahren eingesetzt (siehe Abbildung 3-13).

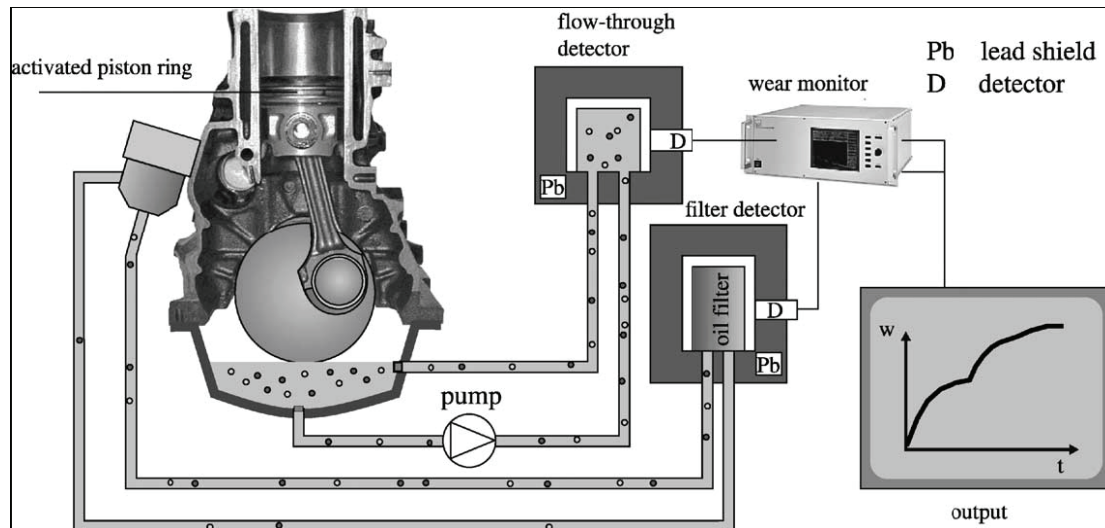


Abbildung 3-13: Aufbau der Anlage zur Verschleißmessung an einem Verbrennungsmotor (Konzentrationsmessverfahren); aus [SCH 03a].

Im Reibungskontakt werden Verschleißpartikel erzeugt und vom Motoröl abtransportiert. Die Verschleißpartikel verteilen sich im gesamten Kreislauf, da sie vom Öl in der Schwebe gehalten werden. In einem Durchflussmesskopf (ggf. auch in einem Filtermesskopf) wird die Aktivität über den Nachweis der aktiven Verschleißpartikel in einem NaJ-Szintillationsdetektor gemessen. Die Zählrate der radioaktiven Ereignisse ist proportional zur Konzentration der Verschleißteilchen und wird mittels Kalibrierung in einen absoluten Verschleißbetrag in nm umgerechnet. Die Auflösung der RNT liegt typischerweise bei 0,5 nm/h [SCH 02].

Die bei der Aktivierung entstehenden chemischen oder mechanischen Eigenschaftsänderungen sind äußerst gering und haben eine vernachlässigbare Wirkung auf das Tribosystem. Die Aktivierung der Komponenten wurde mit unterschiedlichen Methoden durchgeführt:

- Tribometer: Die Neutronenaktivierung der Stifte erfolgte im Neutronenstrom eines Reaktors. Als Messnuklide wurden die Radioisotope ^{51}Cr bzw. ^{59}Fe benutzt. Die Aktivität von ca. 2 MBq war über den gesamten bestrahlten Bereich homogen verteilt.
- Nocken/Stößel-Prüfstand: Die Dünnschichtaktivierung [DIT 06] (ca. 15 μm tief) der Eisenmatrix (^{55}Fe) der Komponenten durch Protonen- (Nocken \rightarrow ^{56}Co) bzw. Deuteronenbeschuss (Stößel \rightarrow ^{57}Co) erfolgte an einem Zyklotron.
- Motorenprüfstand: Hier wurden die Oberflächen der Auslassstößel vor den Versuchen durch Protonenbestrahlung (\rightarrow ^{56}Co) einer Dünnschichtaktivierung unterzogen.

3.4.2 Oberflächenanalysen

Ein Weißlicht-Interferometer 'Wyko NT1100' der Firma Veeco wurde zum Erstellen von dreidimensionalen Bildern der Oberflächen verwendet. Es arbeitet nach dem Prinzip eines Mirau-Interferometers. Hierbei wird mit einem Linsensystem ein Bündel paralleler Lichtstrahlen aus weißem Licht mit kurzer Kohärenzlänge erzeugt, die über einen Strahlenteiler in den Strahlengang zwischen Probe und Detektor eingebracht werden. Ein halbdurchlässiger Spiegel leitet einen Teil des einfallenden Lichts auf eine Referenzoberfläche. Je nach Weglängendifferenz zwischen Detektor und Refe-

renz- bzw. Probenoberfläche ergibt sich ein Interferenzmuster, das zur Bestimmung der Oberflächen genutzt wird.

Ein Rasterkraftmikroskop (Veeco Dimension 3100) diente zur Analyse von Probenoberflächen. Dabei wurde die zu untersuchende Probe von einem einseitig eingespannten Cantilever mit einer SiN-Spitze (Rundung der Spitze 30 nm) abgetastet. Die Auslenkung der Spitze wurde mittels Reflektion eines Laserstrahls gemessen und mit Hilfe der bekannten Federkonstante in eine Kraft umgerechnet, die sich im Bereich von Nanonewton bewegt.

Taktile Profilschriebe wurden von allen untersuchten Stößeln (ausgehend von der Ölbohrung) und Nocken (über die Spitze) sowie von Tribometerronden an einem Profilometer (Hommel T 8000) aufgenommen.

3.4.3 Tiefenprofile

Die Tiefenprofile zur Elementverteilung wurden nach dem Röntgen-Photoelektronen-Verfahren XPS/ESCA an einem Leybold MAX (Micro Area XPS) durchgeführt. (Röntgenquelle: Mg-K α , 1254,6 eV mit 200 W). Für die Messung wurde der zu untersuchende Oberflächenbereich mittels Argonionen abgesputtert (1 keV Ar $^+$ bei 0,01 bis 1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Zwischen zwei Sputterzyklen wurden für definierte Elemente in charakteristischen Spektralbereichen die Bindungsenergien sowie die Konzentration (in At-%) bestimmt. Für diese Messungen wurden die Proben entsprechend präpariert. Der Sputterbereich und der Bereich für die Erfassung der XPS-Signale für die Stößelproben aus Tribometer und NSP ist in Abbildung 3-14 dargestellt.

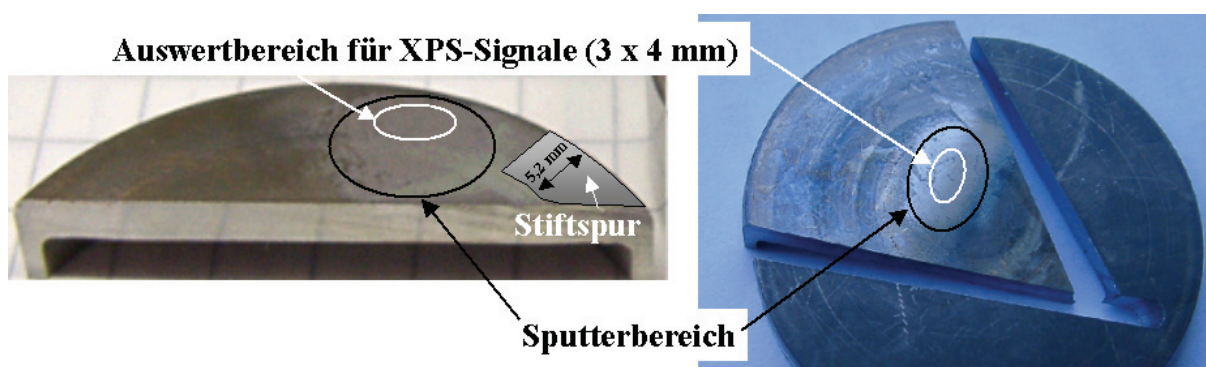


Abbildung 3-14: Für XPS-Messungen präparierte Stößelprobe mit Sputterfleck aus Tribometer (links) und NSP (rechts).

Die Sputterzeiten und Sputterintensitäten wurden zu Beginn sehr klein eingestellt, um den oberflächennahen Bereich besser aufzulösen. Anhand von WLI-Analysen des Sputterflecks konnten Sputter- und Messzeit der Sputtertiefe zugeordnet werden. Neben den Elementkonzentrationen über der Sputtertiefe konnten bei den XPS-Analysen auch Bindungszustände der Elemente aus der Energie der Photoelektronen bestimmt werden. Hierzu wurde das jeweilige Spektrum an bestimmten Sputterpositionen entsprechend ausgewertet:

- Anfang: 1. Spektrum (Oberfläche vor dem Sputtern)
- Mitte: 21. Spektrum (ca. 25 nm Tiefe)
- Ende: 52. Spektrum (ca. 800 nm Tiefe), Grundmaterial

XPS/ESCA ist noch kein genormtes Prüfverfahren. Daher sind die numerischen Angaben als Orientierungswerte anzusehen, die dem qualitativen Vergleich ähnlicher

Materialien dienen sollen. Ein direkter Vergleich der Werte mit Resultaten aus Analysen des Gesamtmaterials (bulk) ist nicht möglich. Die Informationstiefe beträgt wenige Atomlagen. Die Genauigkeit wird mit ca. $\pm 5\%$ angegeben.

3.4.4 Partikelanalysen

Transmissionselektronenmikroskop (TEM/EDX)

Die Untersuchungen der Ruß- und Verschleißpartikel aus den gebrauchten Ölen wurde an einem HR-TEM (JEOL 2010 HR-TEM) mit Feldemissions-Kathode (200 keV) durchgeführt. Das Auflösungsvermögen beträgt ca. 0,5 nm. Mit dem angeschlossenen EDX-Detektor wurden Elementanalysen durchgeführt. Aus den Ölen wurden nach Verdünnung mit Heptan die festen Fremdstoffe durch Ultrazentrifugation extrahiert. Das Extrakt wurde anschließend in Chloroform gelöst und auf eine Lochfolie aufgetragen, die auf einem Trägergitter aus Kupfer lag. Deshalb ist in den EDX-Analysen immer ein Cu-Signal zu erkennen. Insgesamt wurden 12 Partikelproben untersucht.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Untersuchung der Zusammensetzung der aus zwei Gebrauchtölen mittels einer automotiven Freistrahls-Zentrifuge extrahierten Zentrifugate wurde die TGA (siehe Abbildung 3-15) eingesetzt.

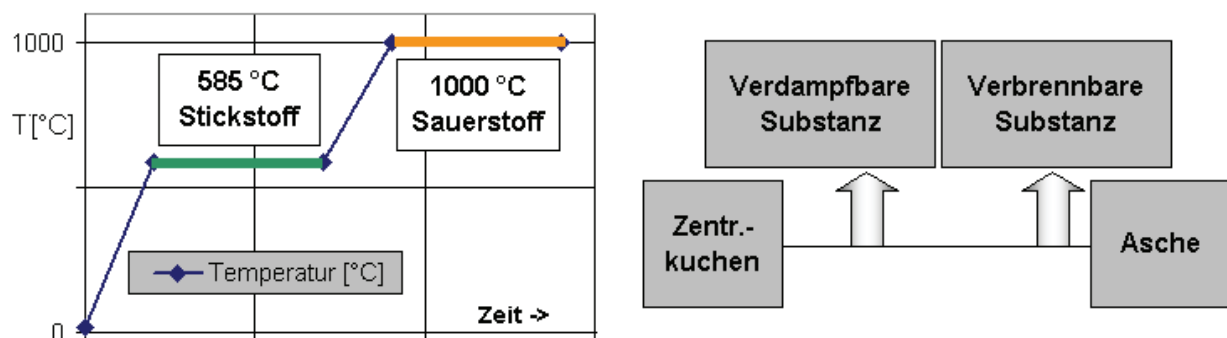


Abbildung 3-15: Schema der Thermogravimetrischen Analyse (TGA).

3.4.5 Mikrotribometrie

Für Untersuchungen der Härte und Abrasivität von Ruß wurde ein Mikrotribometer (BASALT-PT von TETRA) eingesetzt. Die hier einstellbaren Lasten im Bereich mN bis μN ergaben eine Kontaktfläche von einigen μm^2 , ohne dabei zu hohe Pressungen zu erzeugen. Der Aufbau und die Funktionsweise des Mikrotribometers ist in Abbildung 3-16 dargestellt.

Auf einem beweglichen Probenhalter wird die Probe befestigt, die durch Stellemente verfahren werden kann. Die Bewegung im Versuch entspricht einer alternierenden, translatorischen Bewegung. Der Gegenkörper, eine Saphirkugel mit einem Durchmesser von 1 mm, ist an einer Doppelblattfeder befestigt. Die Halterung der Feder ist wiederum durch Mikrostelllemente in vertikaler Richtung beweglich. So konnte eine definierte Kraftaufbringung erfolgen. Die Kraftbestimmung erfolgte über die Auslenkung von Federn, die über ein fiber-optisches System gemessen wurde.

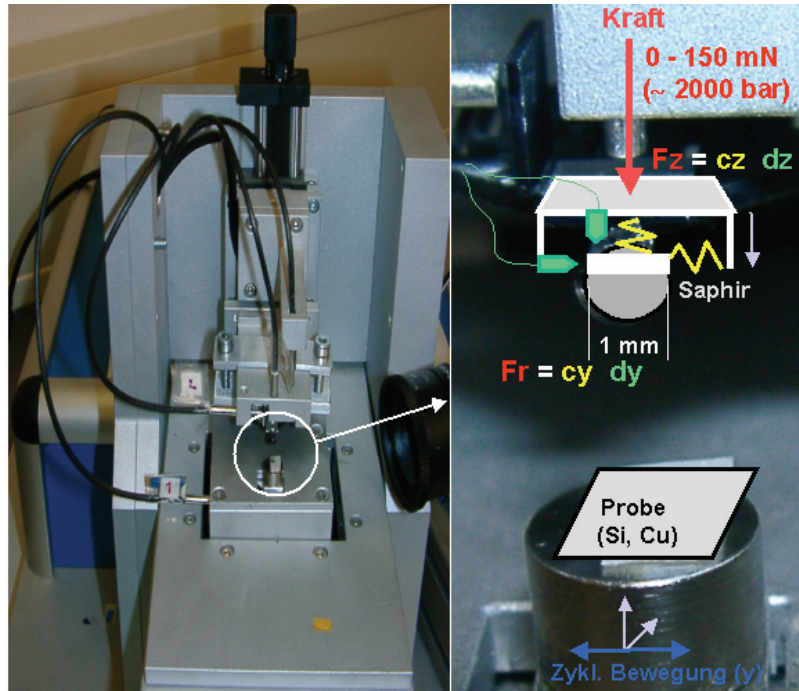


Abbildung 3-16: Mikrotribometer. Links: Foto. Rechts: Schema.

3.4.6 Ölanalysen

Blotterspot-Test

Um die Dispergierfähigkeit der verwendeten gebrauchten Öle und den Zustand oder die Verfügbarkeit von Dispersants zu ermitteln, wurde der Blotterspot-Test durchgeführt. Bei diesem Verfahren wird aus dem Verhältnis der Kreisdurchmesser, die sich auf einem Chromatografenpapier, auf das eine bestimmte Menge Öl getropft wurde, abzeichnen, eine Aussage über das (verbleibende) Schmutztragevermögen des Öles abgeleitet. Bei gebrauchten Ölen bilden sich Muster, die zwei Kreise erkennen lassen. Die Annäherung des inneren Kreises an den äußeren beschreibt die Fähigkeit des Öles, Schmutz zu tragen. Je kleiner der innere Kreis, um so weniger war das Öl in der Lage, die festen Fremdstoffe zu dispergieren. Das Dispergiervermögen wird auf der Basis der unterschiedlichen Durchmesser der schwarzen Ablagerungen auf dem Tüpfel berechnet. Es wird als Wert zwischen 20 und 100 angegeben. Dabei steht ein Wert von 100 für ein Frischöl. Je niedriger der Wert des Schmutztragevermögens ist, desto weniger ist das Öl in der Lage, Ruß und Schmutz zu transportieren. Ein Wert kleiner als 30 zeigt, dass das Öl Ablagerungen im Motor nicht verhindert.

Viskositätsbestimmung

Für die untersuchten gebrauchten Öle wurde die kinematische Viskosität nach DIN 51562 in einem Kapillarviskosimeter bei 100 °C und teilweise bei 40°C gemessen.

TAN /TBN

Als Maß für die Versauerung bzw. für die basische Reserve der untersuchten Öle wurden die Total-Acid- und die Total-Base-Number bestimmt. Diese Größen werden durch Titration bestimmt und im Äquivalent der Menge an KOH pro g Öl angegeben.

Elementanalysen

Die Konzentration von Elementen wurde nach ICP-AES bzw. ED-RFA bestimmt.

3.4.7 Rußgehaltbestimmung

Für die Bestimmung des Rußgehaltes (nach DIN 51452) wurde für die vorliegenden Untersuchungen ein FTIR-Spektrometer (PerkinElmer 1600PC) verwendet, das mit einer Messküvette aus NaCl-Fenstern (Spalt 75 µm) bestückt ist. Alle Proben wurden in demselben Spektrometer bestimmt und Probenserien zeitnah von derselben Person gemessen. Bei einigen Proben wurde der Fremdstoffgehalt zusätzlich nach dem Zentrifugenverfahren (DIN 51365) bestimmt.

4 Ergebnisse zum Einfluss von Ruß auf das tribologische Verhalten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen am Tribometer und am Nocken/Stößel-Prüfstand (NSP), die mit Frisch- und rußhaltigen Ölen durchgeführt wurden, vorgestellt. Die Untersuchungen wurden ergänzt durch Oberflächen-, Partikel- und Ölanalysen. Es wird zunächst das unterschiedliche Verhalten von Frisch- und gebrauchten Ölen beschrieben, die mit jeweils neuen Materialpaarungen untersucht wurden (im Initialstatus). Danach werden Systeme vorgestellt, die mit Frischöl eingelaufen wurden. Die gebrauchten Öle stammten aus PKW- und NFZ-DI-Dieselmotoren. Außerdem wurde eine Serie von Mischungen aus Frischöl mit Carbon Black und aus Frischöl mit gebrauchten Ölen eingesetzt. Abschließend werden Ergebnisse von Untersuchungen am Motorenprüfstand mit Schmierstoffmodifikationen (Modellöle) vorgestellt. Die frischen und gebrauchten Modellöle wurden außerdem im Tribometer untersucht.

4.1 Reibung und Verschleiß

4.1.1 Einlaufverhalten im Tribometer

Initial-Versuchsprogramm

Es wurden verschiedene Öle mit jeweils neuen Materialpaarungen im Stift/Scheibe-Tribometer in einem Initial-Versuchsprogramm untersucht. Es bestand aus einem Grobeinlauf und jeweils einer Last-, Geschwindigkeits- und Temperaturvariation (s. Kapitel 4.2.1).

Der Verlauf der Reibwerte mit den eingesetzten Frisch- und rußhaltigen Ölen wurde ausgewertet. Beispielhaft ist in Abbildung 4-1 der Reibwert über der Laufzeit für ein Frischöl und drei rußhaltige Öle mit unterschiedlichen Rußgehalten dargestellt.

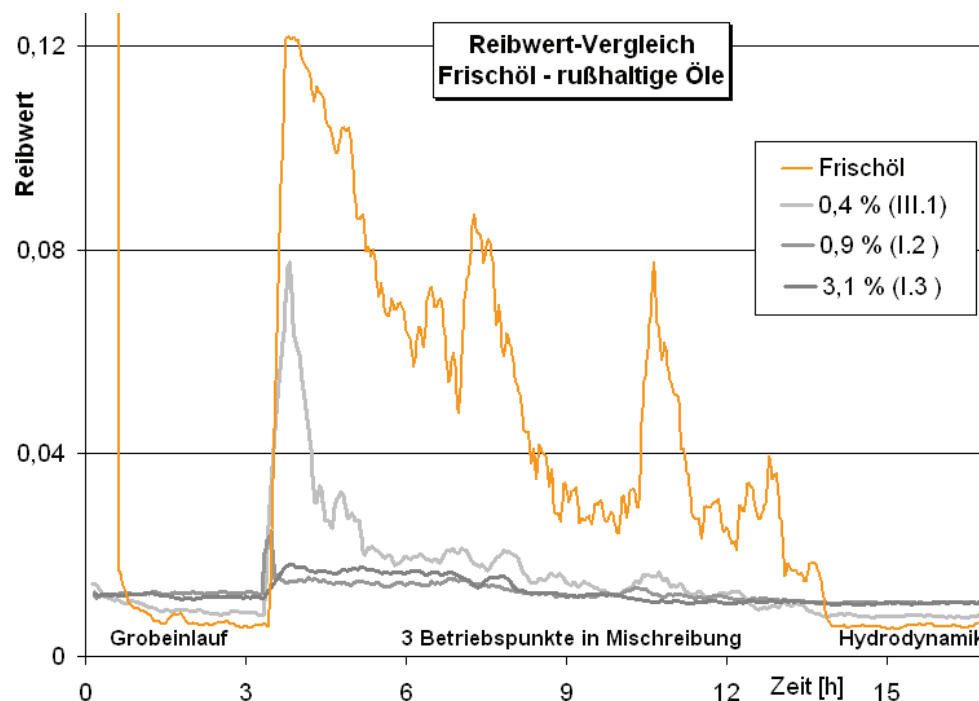


Abbildung 4-1: Vergleich der Reibwerte für Frisch- und rußhaltige Öle über der Laufzeit des Initial-Versuchsprogramms.

Es werden hier nur die Ergebnisse der ersten 5 Betriebspunkte dargestellt, weil danach bei dem Öl mit 3,1% Rußgehalt reibwerterhöhende Instabilitäten auftraten. Folgende Ergebnisse können festgestellt werden:

- Im Grobeinlauf und insbesondere in Mischreibung ist ein Einlaufverhalten, d.h. abnehmender Reibwert über der Laufzeit bei rußhaltigen Ölen kaum oder nicht vorhanden. Je höher der Rußgehalt, umso schwächer ist das Einlaufverhalten ausgeprägt.
- Je höher der Rußgehalt, desto kleiner ist tendenziell der Reibwert in Mischreibungszuständen.
- Im Bereich hoher Gleitgeschwindigkeiten liegt der Reibwert von rußhaltigen Ölen tendenziell geringfügig über dem der Frischöle.

Besonders auffallend ist das beeinträchtigte Einlaufverhalten zu Beginn des Grobeinlaufs, der mit der höchsten Reibleistung des Versuchsprogramms läuft. Dieser erste Betriebspunkt liegt zunächst bedingt durch die Anfangsrauigkeiten im Mischreibungsgebiet. Danach herrschen mit zunehmender Einglättung der Oberflächen aufgrund der hohen Gleitgeschwindigkeit hydrodynamische Reibungszustände vor. Bemerkenswert ist, dass mit zunehmender Flächenpressung in den drei Mischreibungs-Betriebspunkten nach dem Grobeinlauf der stationäre Reibwert abnimmt. Dies scheint im Widerspruch zum Stribeckmodell zu stehen, ist aber dem noch nicht abgeschlossenen Einlauf und der damit verbundenen Konditionierung der oberflächennahen Bereiche zuzuschreiben. Bei stabilen Bedingungen führt dies über der Laufzeit zu fallenden Reibwerten. Der Reibwertesprung bei Betriebspunktwechsel zu höheren Pressungen zeigt jedoch, dass sich das System in Mischreibung befindet.

Auch die Carbon Black-Öle zeigten im Einlauf im Initial-Versuchsprogramm reduzierte Reibwerte mit steigendem Rußgehalt und ein eingeschränktes Einlaufverhalten gegenüber dem Frischöl (siehe Abbildung 4-2). Allerdings war die Reibwertabsenkung nicht so stark ausgeprägt wie bei den gebrauchten Ölen mit entsprechenden Rußgehalten.

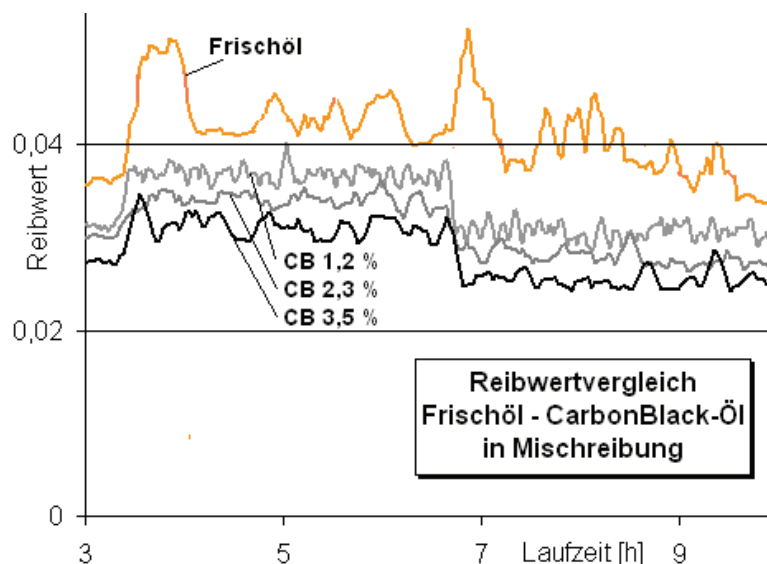


Abbildung 4-2: Reibwertvergleich von Frischöl und Carbon Black-Ölen im Initial-Versuchsprogramm am Tribometer nach dem Grobeinlauf (Mischreibung).

Da die CB-Öle aus Frischöl hergestellt wurden, also keine Motorlaufzeiten erfahren haben, kann angenommen werden, dass die Reibwertminderung ausschließlich durch das dispergierte CB verursacht ist. Die Beobachtung, dass die Reibwertminderung schwächer ausfällt als bei gebrauchten Ölen, lässt zwei Vermutungen zu:

- Carbon Black wirkt aufgrund von Ruß unterschiedlicher Eigenschaften nicht so stark reibwertmindernd beim Einlauf im tribologischen Kontakt oder
- die Veränderung der Eigenschaften der gebrauchten Öle durch die Belastung im Motor wirkt zusätzlich reibwertmindernd.

Die Auswertung der Verschleißmessungen im Initial-Versuchsprogramm, die aufgrund des Aufwandes für Aktivierungen nicht für alle Öle durchgeführt wurden, sind in Abbildung 4-3 beispielhaft für drei Öle dargestellt.

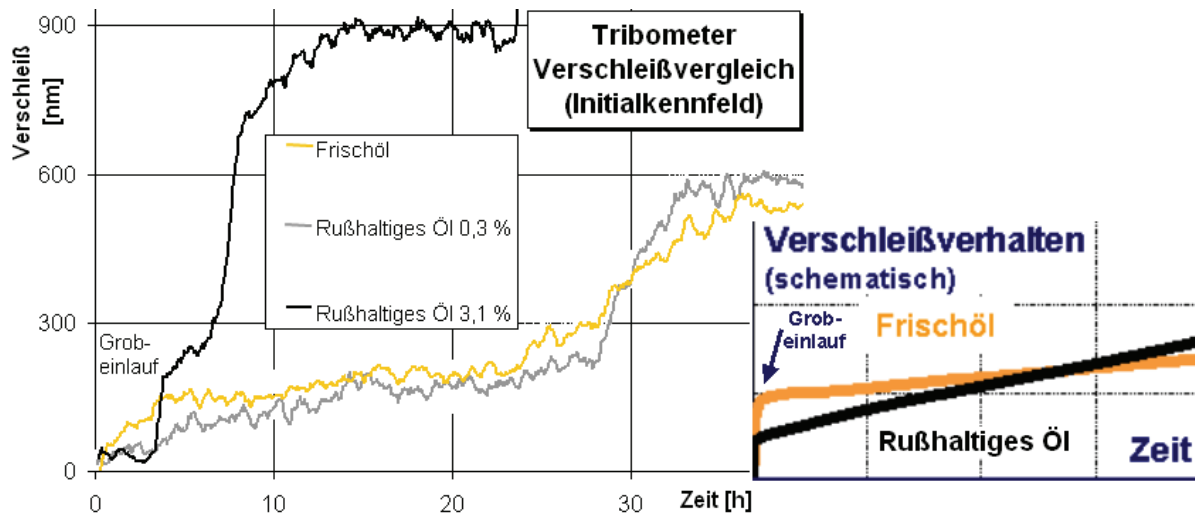


Abbildung 4-3: Verschleißverhalten von Frisch- und rußhaltigen Ölen im Initial-Versuchsprogramm bei Tribometeruntersuchungen (links); schematische Darstellung (rechts)

Folgende Beobachtungen wurden gemacht:

- Der Verschleiß im Grobeinlauf ist bei Frischöl höher als bei rußhaltigen Ölen.
- Nach dem Grobeinlauf kommt es aufgrund der höheren Verschleißraten mit rußhaltigen Ölen zu einem Schnittpunkt der Verschleißkurven von Frisch- und rußhaltigen Ölen.

Diese in Abbildung 4-3 (rechts) schematisch dargestellte Tendenz ist bei allen untersuchten Ölen festzustellen. Die Auswertung der Verschleißbeträge für eine Reihe der untersuchten Öle ist in Abbildung 4-4 zusammengestellt.

Bei der Auswertung wurde der Gesamtverschleiß am Ende des Grobeinlaufes und der Summenverschleiß in den sechs Betriebspunkten danach bestimmt. Auffallend ist, dass die beiden genannten Effekte tendenziell stärker ausgeprägt sind, je höher der Rußgehalt ist. Bemerkenswerterweise ist bei den zentrifugierten Ölen, die einen deutlich (ca. 25 %) reduzierten Rußgehalt gegenüber ihren Originalen aufweisen, der Verschleiß nach dem Grobeinlauf höher. Zu dieser unerwarteten Beobachtung ist folgendes zu bemerken. Die für die Untersuchungen verwendeten Öle wurden nach dem Gebrauch im Motor einer Zentrifugation unterzogen und nicht, wie bei der automotiven Zentrifugation üblich, während des Betriebes. Außerdem wurde die auszentrifugierte Masse nicht, wie in der Praxis üblich, durch Frischöl ersetzt.

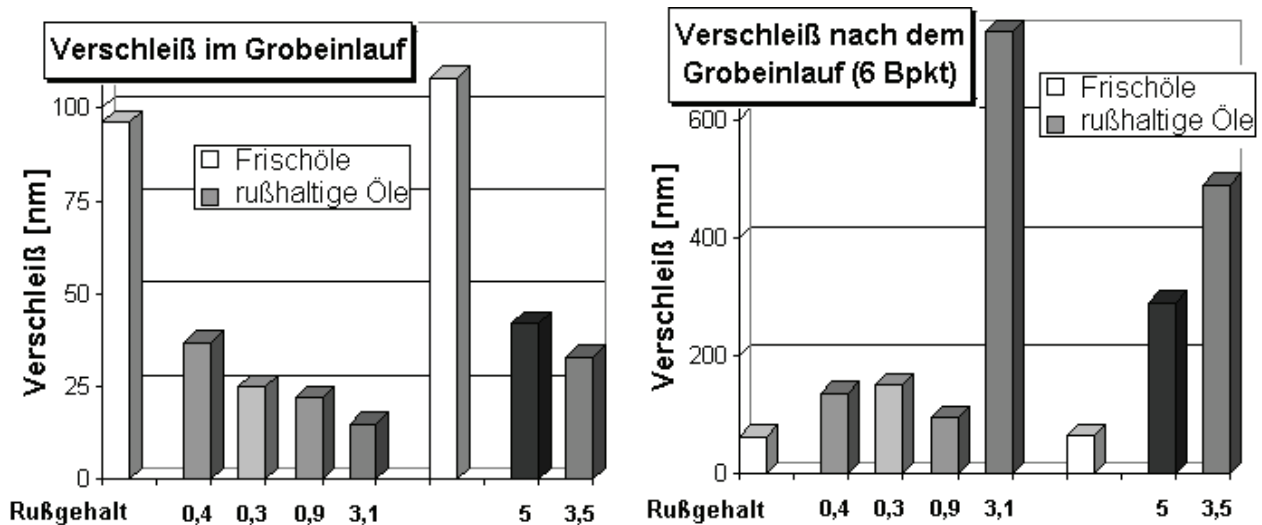


Abbildung 4-4: Vergleich von Frisch- und rußhaltigen Ölen: Verschleißbeträge im Initial-Versuchsprogramm. Grobeinlauf (links) und in den 6 Betriebspunkten danach (rechts).

Die bisher beschriebenen Beobachtungen sind erstaunlich angesichts der verbreiteten Vorstellung, dass wenig Reibung auch von wenig Verschleiß begleitet sein sollte. Offensichtlich ist die im Tribokontakt umgesetzte Reibleistung im Einlauf mit rußhaltigen Ölen durch die rußbedingte Absenkung des Reibwertes geringer und führt möglicherweise zu einer unzureichenden Konditionierung der oberflächennahen Bereiche, die verschleißanfälliger sind.

Bei den gebrauchten Ölen mit hohem Rußgehalt wurden im Initial-Versuchsprogramm häufig Instabilitäten beobachtet, die in Mischreibungszuständen vornehmlich beim Übergang zu verstärkter Grenzreibung auftraten, also bei Erhöhung der Flächenpressung, Absenkung der Gleitgeschwindigkeit oder Erhöhung der Temperatur. Instabilitäten sind gekennzeichnet durch sehr hohe Verschleißgeschwindigkeit, die zehnbis zu tausendfach größer sind als die angestrebten Verschleißgeschwindigkeiten im nm/h-Regime. Außerdem werden sie begleitet von steigenden Reibwerten, die meist jedoch nicht das Niveau der Frischöle erreichen. In Abbildung 4-5 ist der Verlauf für Reibung und Verschleiß eines rußhaltigen Öles (5 %) mit mehreren Instabilitäten dargestellt.

Zum Vergleich ist der Reibwert des Frischöles dargestellt. In vielen Fällen lief das System nach Auftreten der Instabilitäten selbständig in einen stabilen Zustand zurück. In einigen Fällen wurde der Versuch abgebrochen, um den Schmierstoff nicht durch zuviel aktivierte Verschleißpartikel übermäßig zu kontaminieren und die Oberflächen nicht so stark zu schädigen.

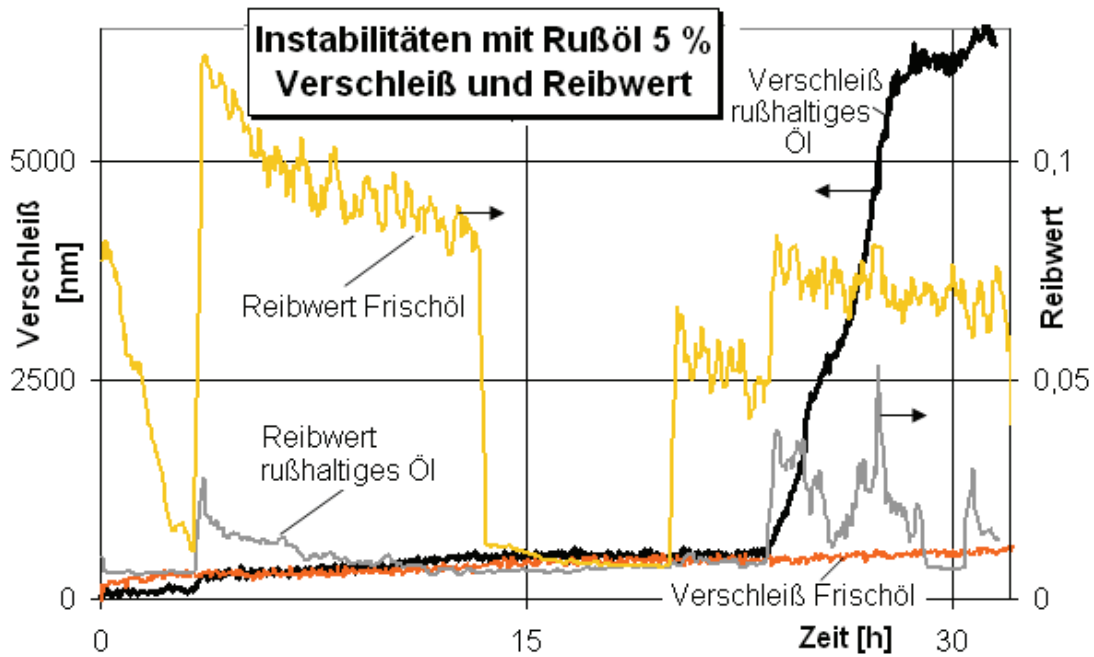


Abbildung 4-5: Reibwert und Verschleiß im Tribometer mit Frisch- und rußhaltigem Öl mit 5 % Rußgehalt.

Ein wesentliches Merkmal der beobachteten Instabilitäten war, dass sie unvorhersehbar auftraten. Sie traten nicht immer und nicht immer am selben Betriebspunktwechsel auf. Diese Beobachtungen werden an einem Experiment deutlich, bei dem mit demselben Öl vier Initial-Versuchsprogramme mit jeweils einer neuen Stift/Scheibe-Paarung durchgeführt wurden. Bei zwei Versuchen traten Instabilitäten auf, die deutlich in den Profilschrieben in Form tiefer Riefen und Ausbrüche erkennbar sind. Bei zwei Experimenten traten keine Instabilitäten auf. Die entsprechenden Profilschriebe sind dem Profilschrieb des Frischölversuches ähnlich (s. Abbildung 4-6).

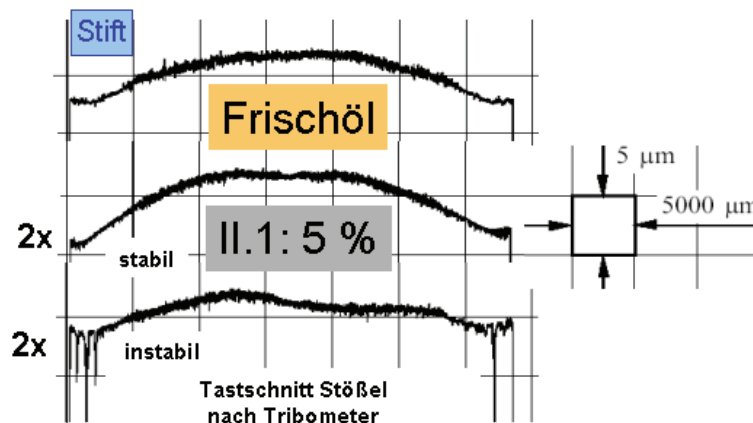


Abbildung 4-6: Tastschnitt von drei Stößeln nach 40 Stunden im Tribometer; mit Frischöl (oben) und rußhaltigem Öl (5 %): stabil (mitte) und instabil (unten).

Die Tatsache, dass hier Instabilitäten statistisch auftraten, deutet darauf hin, dass nicht die Belastung alleine dafür verantwortlich gemacht werden kann. Es könnten eine Reihe weiterer statistischen Prozessen zugrunde liegende Einflüsse eine Rolle gespielt haben:

- Materialstreuungen der Reibpartner, bedingt durch Rohmaterial und Umformprozess
- Form- und Topografie-Streuungen beider Reibpartner, bedingt durch Endfertigung und Endbearbeitung
- Streuungen bei der Probenpräparation (Erodieren, Kleben, Lagerung)
- Übertragungseffekte von vorangegangenen Ölen im Tribometer
- Oberflächenbehandlung vor Tribometerlauf, Korrosion, Verunreinigungen

Bei der Versuchsvorbereitung wurde darauf geachtet, dass die Reibpartner aus einer Charge stammten und die Reinigungsvorgänge einheitlich waren, aber es bleibt ein statistischer Einfluss auf die Ergebnisse der Experimente. Dennoch fällt auf, dass die Instabilitäten (auch bei den späteren Versuchen im Nocken/Stößel-Prüfstand) immer bei hohen Rußgehalten auftraten - vielfach auch bei Versuchswiederholungen. Bei den Tribometerversuchen mit Frischölen und den Ölen mit geringen Rußgehalten (unter 3,1 %) wurden keine Instabilitäten beobachtet.

4.1.2 Verhalten nach Frischöl-Einlauf im Tribometer

Bei den bisher dargestellten Ergebnissen werden signifikante Unterschiede im tribologischen Verhalten zwischen Frisch- und rußhaltigen Ölen sichtbar, wenngleich die Methode, neue Materialpaarungen mit rußhaltigen Ölen einzufahren, praxisfremd erscheint. Dem steht entgegen, dass Einlaufvorgänge sehr lange dauern können und immer wieder auch viele Stunden nach dem ersten Einlauf der neuen Materialien stattfinden; insbesondere, wenn neue hohe Belastungen auftreten. So ist beispielsweise bei den später durchgeführten Untersuchungen am Dieselvollmotor ein Einlaufverhalten noch 40 Stunden nach dem Start mit neuen Ventiltriebmaterialien zu beobachten. Hier betrug der Rußgehalt bereits 0,2 %. Um das Verhalten von Systemen zu untersuchen, die mit Frischöl eingelaufen sind, wurden weitere Versuchsreihen durchgeführt:

- Einlauf-Versuchsprogramm: 3 mal Einlauf mit Frischöl, danach jeweils Versuche mit Frischöl und 2 rußhaltigen Ölen
- FRF-Versuchsprogramm: Einlauf mit Frischöl, Versuche mit 2 rußhaltigen Ölen und danach Frischöl
- Nachfüll-Versuchsprogramm: Einlauf mit Frischöl, Versuche mit rußhaltigen Ölen mit zunehmendem Rußgehalt

Einlauf-Versuchsprogramm: Einläufe mit Frischöl - Versuchsprogramme mit rußhaltigem Öl

Bei diesem Experiment wurden drei neue Materialpaarungen mit dem gleichen Frischöl untersucht und danach Versuche mit Frischöl und rußhaltigen Ölen durchgeführt. Der Verlauf von Reibung und Verschleiß in den drei Einlaufversuchen war einheitlich.

Das Versuchsschema sowie der Verlauf von Reibung und Verschleiß jeweils nach dem 20-stündigen Einlauf mit Frischöl ist in Abbildung 4-7 dargestellt.

An dem Verlauf von Reibung und Verschleiß lässt sich folgendes feststellen:

1. Der Reibwert mit dem rußhaltigen Öl 0,9 % ist ungefähr um den Faktor 9 kleiner gegenüber dem Reibwert des Frischöles. Die Reibwertminderung erfolgte unmittelbar nach dem Ölwechsel.

2. Der Reibwert mit dem rußhaltigen Öl 3,1 % steigt unmittelbar nach dem Ölwechsel auf Werte, die dem Reibwert des Frischöles entsprechen. Es tritt unmittelbar nach dem Ölwechsel eine Instabilität auf (der Betriebspunkt wurde abgebrochen). Nach dem stabilen 2. Betriebspunkt tritt im 3. Betriebspunkt erneut eine Instabilität mit stark steigenden Reibwerten auf (auch dieser Betriebspunkt wurde abgebrochen).
3. Der Verschleiß bei den rußhaltigen Ölen liegt deutlich über dem Verschleiß mit Frischöl. Die Verschleißgeschwindigkeit mit dem rußhaltigen Öl (0,9 %) ist ungefähr 9-mal größer als beim Frischöl.

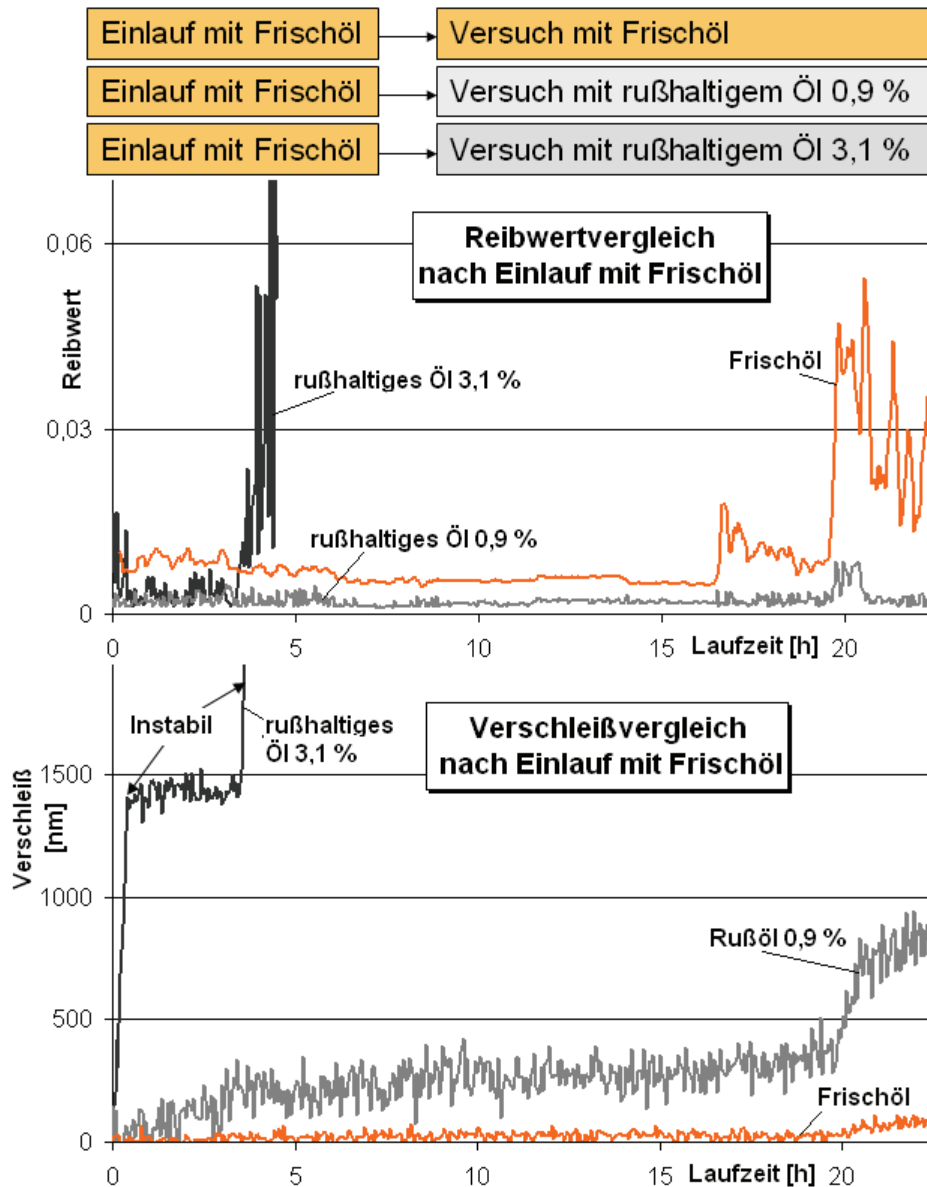


Abbildung 4-7: Versuchsschema, Reibwert und Verschleiß mit Frischöl und zwei rußhaltigen Ölen (0,9 und 3,1 %) nach einem ca. 20-stündigen Einlauf mit Frischöl.

Interessant ist, dass das Frischöl in den letzten beiden Betriebspunkten des Versuchsprogramms, also nach 43 h Bauteillaufzeit, erneut Einlaufverhalten zeigt. Ein

entsprechendes Verhalten beim rußhaltigen Öl (0,9 %) ist nur geringfügig im letzten Betriebspunkt zu beobachten.

Es ist festzustellen, dass alle Effekte, die im Initial-Versuchsprogramm in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden, auch nach einem Einlauf mit Frischöl zu beobachten sind:

- Geringere Reibwerte mit rußhaltigen Ölen
- Erhöhte Verschleißgeschwindigkeiten mit rußhaltigen Ölen und
- Instabilitäten beim rußhaltigen Öl mit höherem Rußgehalt.

Überraschend ist hierbei die Feststellung, dass diese Effekte unmittelbar nach dem Ölwechsel von Frischöl zu rußhaltigem Öl auftraten. Dies ist am Verlauf der Reibwerte in den ersten Minuten nach dem Ölwechsel (Abbildung 4-8) gut zu erkennen.

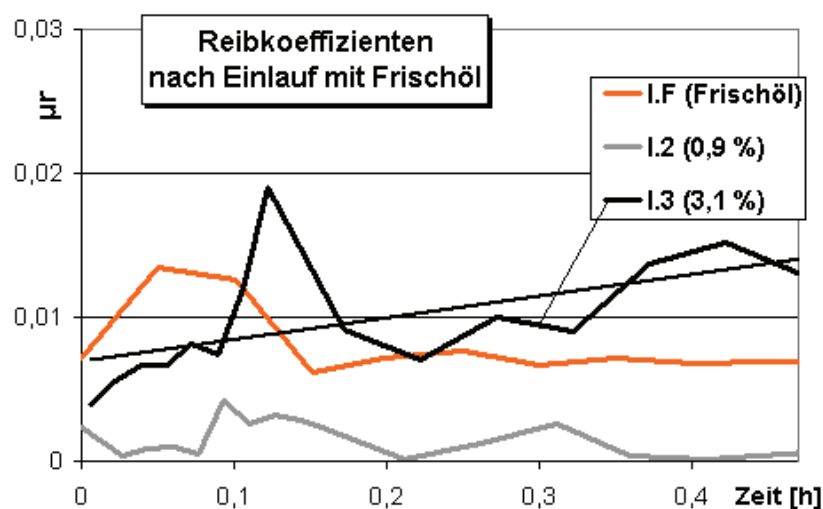


Abbildung 4-8: Einlauf-Versuchsprogramm, Reibwerte in den 30 Minuten nach Ölwechsel.

- Der Reibwert des rußhaltigen Öles (0,9 %) ist von Anfang an auf niedrigem Niveau.
- Der Reibwert des rußhaltigen Öles (3,1 %) zeigt von Anfang an steigende Tendenz (Instabilität).

Ein erwarteter carry-over-Effekt, der das eingelaufene tribologische System eine gewisse Zeit „trägt“, konnte nicht beobachtet werden. Offenbar wurden die oberflächennahen Bereiche, die das Reibungs- und Verschleißverhalten bestimmen, in kurzer Zeit unmittelbar nach dem Kontakt mit dem veränderten Schmiermittel umstrukturiert.

FRF-Versuchsprogramm: Einlauf mit Frischöl danach mit rußhaltigen Ölen und mit Frischöl

In dieser Versuchsreihe wurde ein neues Stift/Scheibe-System mit Frischöl eingefahren. Anschließend wurden rußhaltige Öle mit 0,4 % und 0,9 % Rußgehalt und danach mit Frischöl untersucht. Alle Betriebspunkte befinden sich im Mischreibungsgebiet. Das Versuchsschema und der Verlauf von Reibung und Verschleiß sind in Abbildung 4-9 dargestellt.

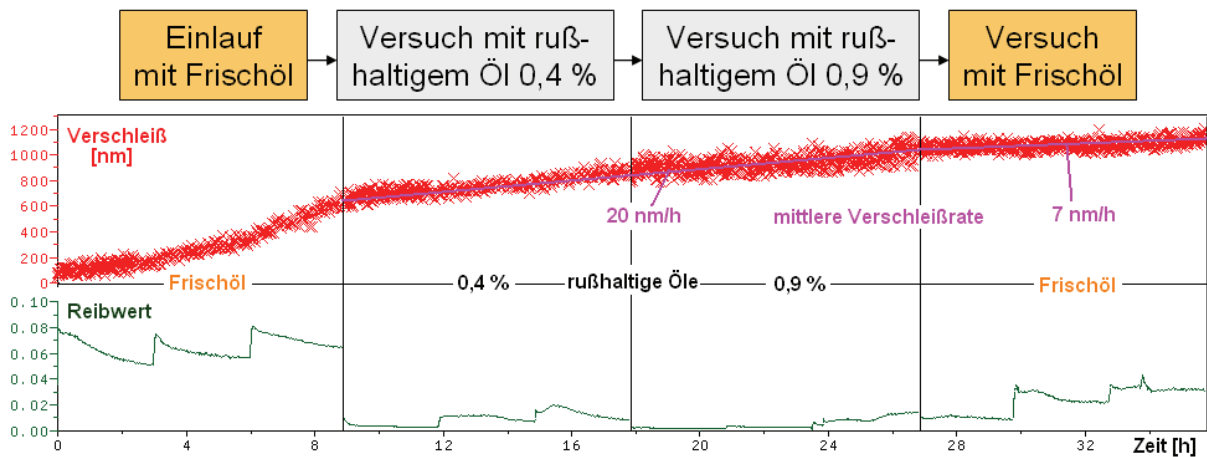


Abbildung 4-9: FRF-Versuchsprogramm. Versuchsschema und Prüfstandsprotokoll mit Verschleiß und Reibwert.

Der Einlauf mit Frischöl zeigt in jedem der drei Betriebspunkte das typische Verhalten: Abnehmende Reibwerte bei fallenden Verschleißgeschwindigkeiten. Nach dem Ölwechsel zum rußhaltigen Öl (0,4 %) fällt der Reibwert unmittelbar auf ein deutlich niedrigeres Niveau. Das wiederholt sich nach dem Ölwechsel zum rußhaltigen Öl (0,9 %). Die Reibwertabsenkung vollzieht sich jeweils nahezu sprunghaft. Dies deutet auf einen reibwertmindernden Effekt auf der Oberfläche – etwa durch Belegung mit Ruß – oder auf eine schnelle reibwertsenkende Tribomutation durch Ruß hin. Der entgegengesetzte Effekt tritt beim Ölwechsel von rußhaltigem Öl zu Frischöl auf: Die Reibwerte des Frischöles liegen über denen der vorher gefahrenen rußhaltigen Öle. Außerdem ist in zwei Betriebspunkten ein erneutes Einlaufverhalten festzustellen. Die am Ende des Einlaufes mit Frischöl gemessenen Reibwerte werden allerdings nicht erreicht. Als Ursache hierfür kommen folgende Möglichkeiten in Frage:

- Das Frischöl ist beim zweiten Lauf mit geringen Mengen des rußhaltigen Öles kontaminiert und weist daher einen geringen Rußgehalt auf.
- Die Veränderung der oberflächennahen Bereiche durch rußhaltiges Öl ist nicht reversibel: Nach dem Kontakt mit dem Ruß(öl) kann die im Frischöl-Einlauf geschaffene Konditionierung, die durch die rußhaltigen Öle verändert wurde, nicht wieder hergestellt werden.

Die Auswertung für Reibwerte und Verschleißraten der einzelnen Öle ist in Abbildung 4-10 zusammengestellt. Hierbei wurde jeweils der Mittelwert der Reibwerte bzw. der Verschleißgeschwindigkeiten für das jeweilige Versuchsprogramm ermittelt. Die Werte für das Frischöl nach dem Einlauf ergeben sich aus den stationären Endwerten.

Folgende Ergebnisse können festgestellt werden:

- Das Frischöl zeigt im Einlauf die typischen hohen Reibwerte und Verschleißraten.
- Der Reibwert mit rußhaltigen Ölen ist deutlich geringer als mit Frischöl.
- Der Reibwert des rußhaltigen Öles mit 0,9 % liegt unter dem des 0,4 %-igen.
- Das Frischöl erreicht nach den Gebrauchtölen nicht mehr den alten Reibwert.
- Die Verschleißrate bei den rußhaltigen Ölen ist ungefähr doppelt so groß wie die bei Frischöl.
- Das Frischöl erreicht nach den Versuchen mit rußhaltigem Öl ungefähr die Verschleißrate nach dem Einlauf.

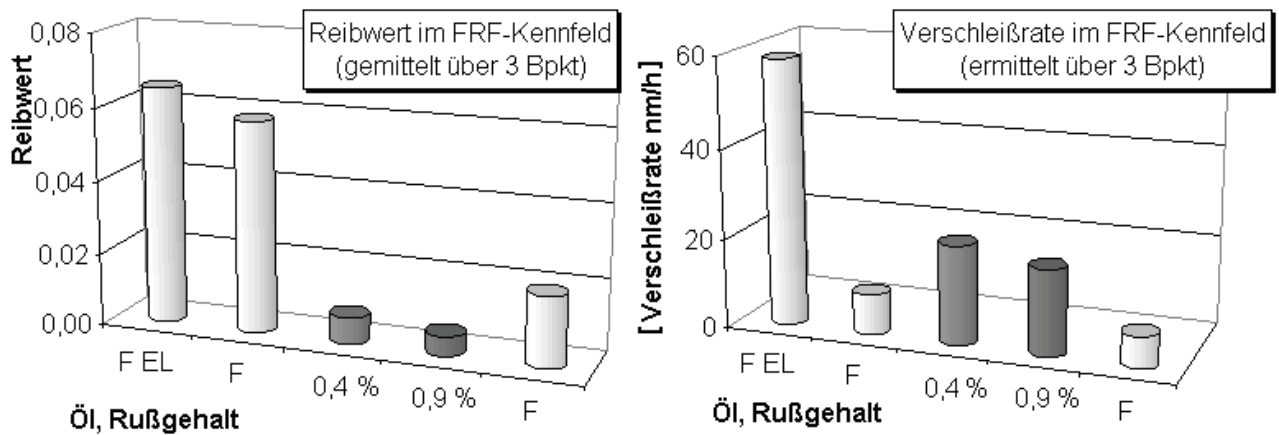


Abbildung 4-10: Auswertung Reibwerte und Verschleißraten in den FRF-Versuchsprogrammen mit Frisch- und rußhaltigen Ölen (EL = Einlauf).

Auch in dieser Versuchsreihe bestätigen sich die Ergebnisse, die mit den vorangegangenen Abschnitten beobachtet wurden: Weniger Reibung und mehr Verschleiß mit rußhaltigen Ölen.

Nachfüll-Versuchsprogramm: Frischöleinlauf und Versuche mit rußhaltigen Ölen

Um das Verhalten eines Öles mit zunehmendem Rußgehalt zu untersuchen, wurde im Nachfüll-Versuchsprogramm zunächst ein Frischöl untersucht, dem danach in vier Schritten jeweils eine bestimmte Menge des gebrauchten NFZ-Öles mit 5 % Rußgehalt zugesetzt wurde. Der Rußgehalt wird dadurch in vier Stufen auf 2,8 % erhöht. Der Verlauf der Reibwerte über dem Rußgehalt ist in Abbildung 4-11 dargestellt. Auch hier bestätigt sich erneut die Abnahme des Reibwertes mit zunehmendem Rußgehalt, wobei der größte Sprung beim Übergang von Frischöl zum ersten rußhaltigen Öl stattfindet. Offensichtlich folgt die Reibwertabsenkung mit dem Rußgehalt einer exponentiellen Funktion.

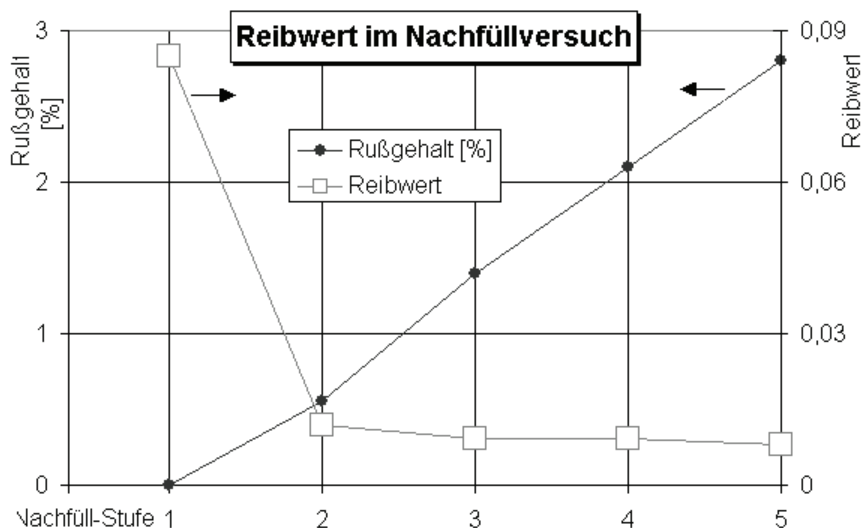


Abbildung 4-11: Reibwerte im Nachfüll-Versuchsprogramm über dem Rußgehalt.

4.2 Verhalten nach Frischöl-Einlauf im Nocken/Stößel-Prüfstand

Bei den Untersuchungen am Nocken/Stößel-Prüfstand (NSP) wurden neue Ventiltriebmaterialien zunächst mit Frischöl (VI.F) eingefahren. Anschließend wurden verschiedene Serien von Frisch- und rußhaltigen Ölen sowie Carbon Black-Öle im NSP-Versuchsprogramm untersucht:

1. Serie: PKW-Öl VI.F und gebrauchte Öle mit 0,2 % - 0,7 % - 1,2 %
2. Serie: PKW-Öl VI.F und gebrauchte Öle mit 0,2 % - 0,6 % - 1 %
3. Serie: PKW-Öl IV.F und Carbon Black-Öle mit 1,2 % - 2,3 % - 3,5 %
4. Serie: NFZ-Öl V.F und gebrauchte Öle mit 2 % und 1,5 % (Zumischung von Frischöl)

Reibung im Nocken/Stößel-Prüfstand (NSP)

Repräsentativ für die Reibung im NSP wird der Verlauf der Antriebsdrehmomente über der Prüfprogrammlaufzeit herangezogen. Beispielhaft ist dies in Abbildung 4-12 für die 2. Serie der PKW-Öle dargestellt. Auffallend ist die deutliche Drehmomentreduzierung mit rußhaltigen Ölen gegenüber dem Frischöl, die tendenziell mit steigendem Rußgehalt zunimmt.

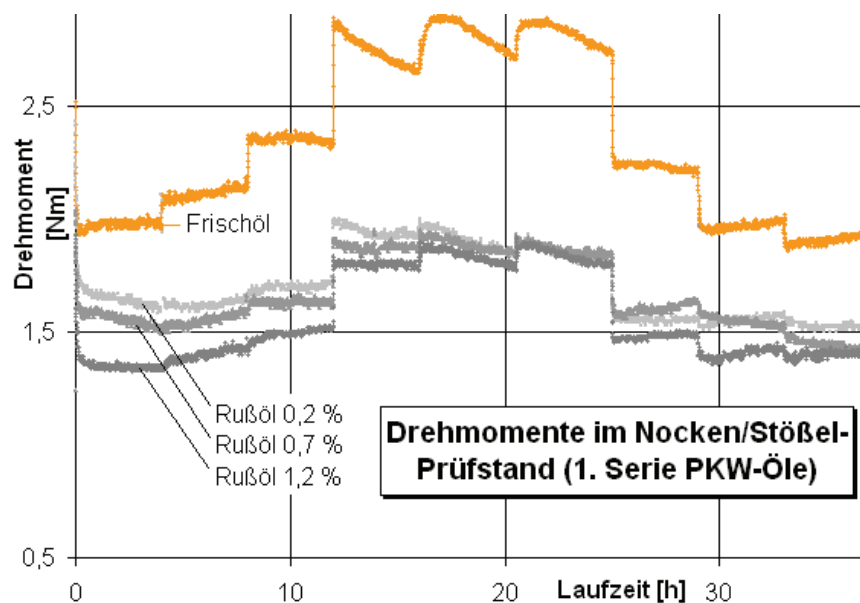


Abbildung 4-12: Verlauf der Drehmomente im NSP für die 2. Serie PKW-Öle über der Prüfprogrammlaufzeit.

Für die folgende Auswertung der Drehmomentverläufe für die untersuchten Öle wurden die Mittelwerte des gemessenen Gesamtdrehmomentes bei der Öltemperatur 80 °C herangezogen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-13 dargestellt. Bei allen untersuchten Öleserien fällt auf, dass die Reibungsverluste der gebrauchten Öle deutlich niedriger sind als bei den entsprechenden Frischölen. Tendenziell fallen die Reibungsverluste mit steigendem Rußgehalt.

Bei den PKW-Ölen (VI) ist zu beobachten, dass die gemessenen Drehmomente der zweiten Serie kleiner sind als die der ersten. Dies deutet auf einen fortgesetzten Einlaufeffekt hin. Das Abnehmen des Reibwertes über der Laufzeit, das ein typisches

Einlaufverhalten kennzeichnet, hat sich vermutlich während der ersten Serie, nach dem ersten 40-stündigen Einlauf, noch fortgesetzt.

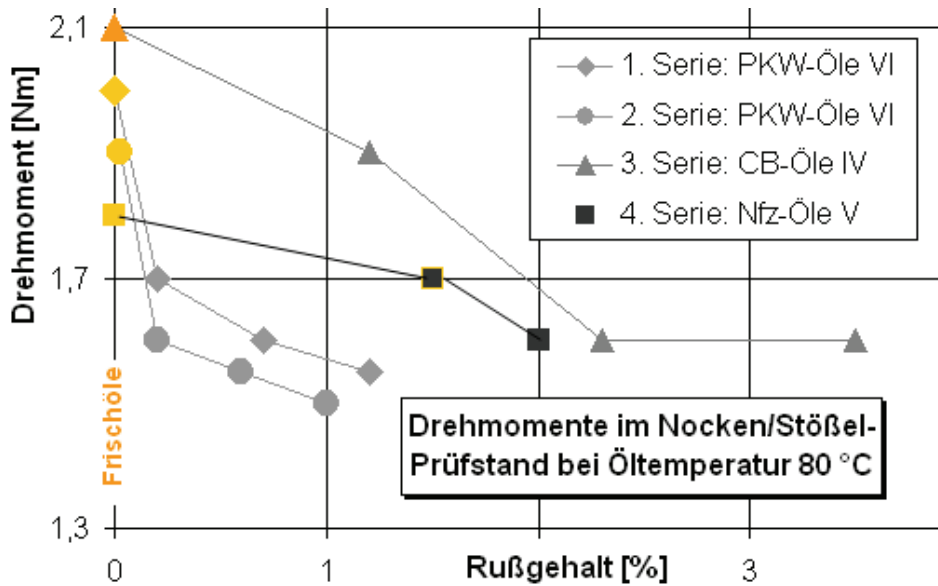


Abbildung 4-13: Verlauf der Drehmomente (Reibungsverluste) im NSP.

Wie aufgrund des bisher beobachteten Verhaltens von Frisch- und gebrauchten Ölen zu erwarten ist, wird durch Zugabe von Frischöl zu einem gebrauchten Öl die Reibung erhöht. Das ist am Beispiel des Öles V (4. Serie: NFZ-Öle) zu erkennen.

Um die Reibleistungsverluste im Nocken/Stößel-Kontakt und damit die reine Mischreibleistung zu ermitteln, wurde das Versuchsprogramm ohne Stößel mit zwei Ölen durchgeführt. Da die Viskosität in hydrodynamisch dominierten Betriebszuständen eine große Rolle spielt, wurden hierfür ein Frischöl ($\eta = 12 \text{ mm}^2/\text{s}$) und das 3,5 %-ige Carbon Black-Öl ($\eta = 15 \text{ mm}^2/\text{s}$) mit relativ hoher Viskosität ausgewählt. In Abbildung 4-14 ist für beide Öle der Drehmomentverlauf über der Drehzahl dargestellt.

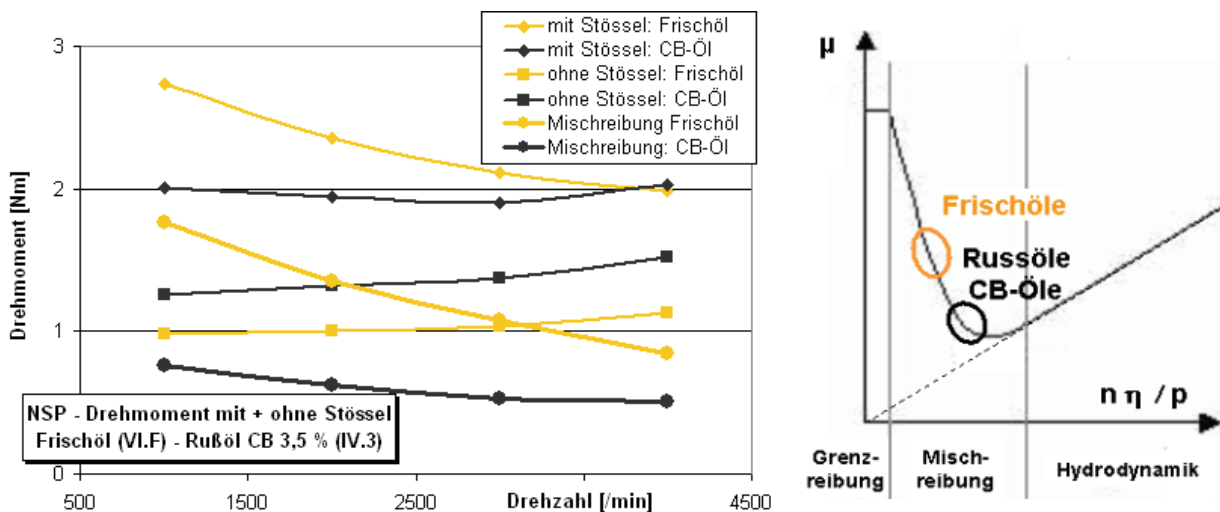


Abbildung 4-14: Links: Verläufe des gemittelten Drehmomentes am NSP mit und ohne Stößel und Drehmomentdifferenz (Kreise) für Frischöl (gelb) und Carbon Black-Öl (schwarz). Rechts: Stribeckkurve (schematisch) für frische und rußhaltige Öle im Nocken/Stößel-Kontakt in Mischreibung.

Am Verlauf des Gesamtdrehmomentes (mit Stößeln) ist zu erkennen, dass die Verluste mit rußhaltigem Öl (Carbon Black) niedriger sind als mit Frischöl. Dieser Effekt wird noch deutlicher, wenn das Drehmoment ohne Stößel davon subtrahiert wird, da das rußhaltige Öl aufgrund der höheren Viskosität deutlich höhere Verluste in der Hydrodynamik zeigt. Der Mittelwert des Drehmomentes über den gesamten Drehzahlbereich ist hier beim Frischöl ungefähr doppelt so groß wie beim rußhaltigen Öl. Die im tribologischen Kontakt zwischen Nocken und Stößel umgesetzte Reibleistung ist bei rußhaltigen Ölen also deutlich geringer. Auffallend bei den resultierenden Drehmomentverläufen für Frisch- und rußhaltiges Öl ist die für Mischreibungszustände nach dem Stribeckmodell typische Zunahme des Reibwertes mit kleineren Relativgeschwindigkeiten, hier repräsentiert durch die Drehzahl. Diese Tendenz ist beim Frischöl deutlich stärker ausgeprägt, da das rußhaltige Öl wegen der höheren Viskosität in einem Bereich der Stribeckkurve liegt, in dem die Abhängigkeit des Reibwertes von der Drehzahl kleiner ist. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4-14 (rechts) in der Stribeck-Kurve schematisch veranschaulicht.

Verschleiß im NSP

Die Verschleißmessung wurde an einem Stößel und dem korrespondierenden Nocken durchgeführt. Während zu Beginn der Untersuchungen die Verschleißraten am Stößel höher waren, zeigte sich im Verlauf der Versuche eine relative Zunahme der Verschleißraten am Nocken, sodass diese am Ende der Untersuchungen höher waren als die am Stößel. Um eine einheitliche Beurteilung aller untersuchten Öle vornehmen zu können, wird für die Auswertung der Verschleißmessungen der Mittelwert aus Nocken- und Stößelverschleiß herangezogen. Ein typischer Verlauf des Verschleißes im Versuchsprogramm über der Laufzeit ist in Abbildung 4-15 dargestellt.

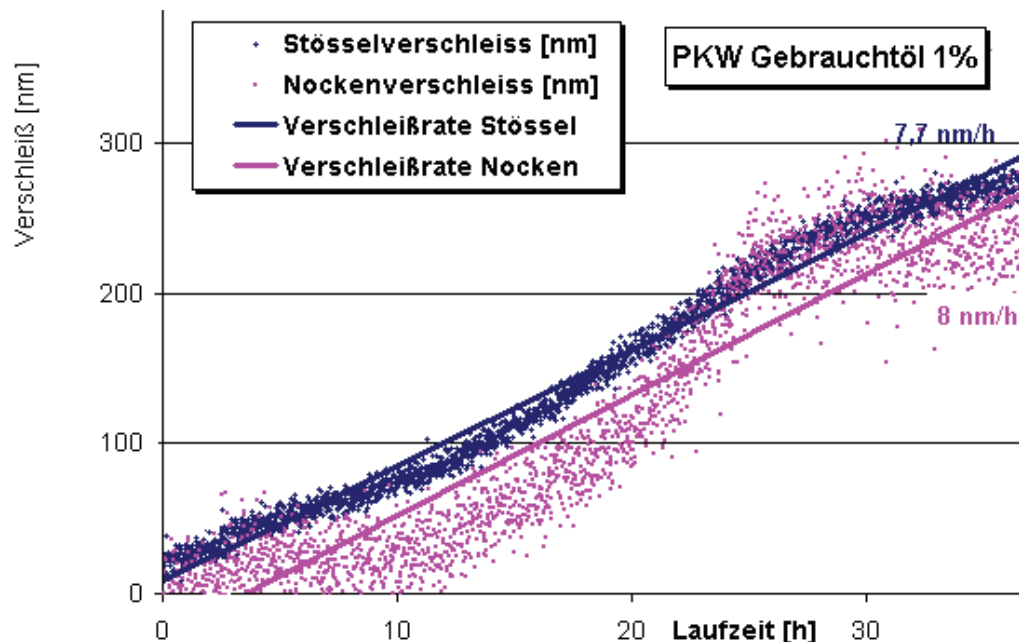


Abbildung 4-15: Verlauf der Verschleißmessungen über der Laufzeit für Nocken und Stößel am Beispiel des Öles VI.6 (1 % Ruß) mit Auswertung der Verschleißraten.

Bei niedrigen Drehzahlen treten höhere Verschleißraten auf, da das System mit geringen Gleitgeschwindigkeiten und höherem Reibwert im Nocken/Stößel-Kontakt läuft. Außerdem findet in diesem Bereich die Temperaturvariation von 80 auf 115 °C statt. Zwar ist bei hohen Drehzahlen die im Kontakt umgesetzte Reibleistung größer,

die Flächenpressungen sind aber aufgrund der Nocken/Stößel-Dynamik geringer [CZI 92].

Die Auswertungen mit den Frisch- und gebrauchten Ölen im NSP werden in den folgenden Kapiteln beschrieben: Bei den Ölen VI.2 und IV.3 (1,2 % und 3,5 % Rußgehalt) traten im letzten Betriebspunkt, aufgrund von Instabilitäten, kurzzeitig hohe Verschleißraten auf. Hier wurde der Bereich vor der Instabilität ausgewertet. Wie in Abbildung 4-16 zu erkennen ist, sind die Verschleißgeschwindigkeiten mit zunehmendem Rußgehalt höher. Es fällt auf, dass der Verschleiß in der zweiten Serie der PKW-Öle größer ist als in der ersten. Dies scheint einem Einlaufeffekt (abnehmende Verschleißraten), der sich auch in der Abnahme der Reibungsverluste ausdrückt (s. Abbildung 4-13), zu widersprechen. Vermutlich ist hier der höhere Verschleiß auf die Schädigung des aktiven Stößels durch eine Instabilität in der 1. Serie im letzten Betriebspunkt zurückzuführen. Auch bei den Versuchen mit den Carbon Black-Ölen ist eine deutliche Tendenz von zunehmenden Verschleißgeschwindigkeiten bei zunehmendem Rußgehalt zu erkennen.

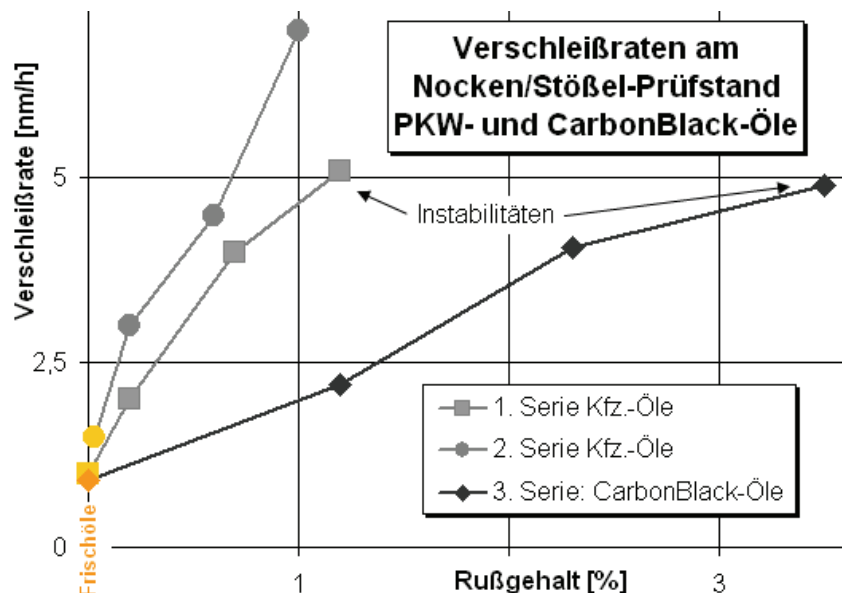


Abbildung 4-16: Verschleißraten für die PKW-Öle im Nocken/Stößel-Prüfstand.

Im Vergleich zu den PKW-Ölversuchen liegen die Verschleißraten bei gleichen Rußgehalten aber deutlich niedriger. Mit dem letzten Öl der Carbon Black-Messreihe bei 3,5 % Rußgehalt trat eine Instabilität gegen Ende der Laufzeit auf (mehr dazu im nächsten Abschnitt). Die Auswertung der Verschleißmessungen der Versuche mit den NFZ-Ölen V war nicht möglich, weil der aktivierte Nocken durch die vorangegangenen Instabilitäten zu stark beschädigt war.

Instabilitäten am NSP

Bei den insgesamt 13 am Nocken/Stößel-Prüfstand durchgeführten Versuchsprogrammen (insgesamt ca. 700 Stunden Laufzeit) wurden bei zwei Ölen Instabilitäten am Stößelverschleiß beobachtet:

- Rußhaltiges Öl 1,2 % Rußgehalt (VI.2) bei 4000 1/min und $T = 100\text{ °C}$
- Carbon-Black-Öl 3,5 % Rußgehalt (IV.3) bei 3000 1/min und $T = 100\text{ °C}$

In Abbildung 4-17 sind beide Instabilitäten dargestellt. Hier ist das typische Verhalten, steigender Reibwert begleitet von steigenden Verschleißgeschwindigkeiten, zu erkennen. Es ist bei dem gebrauchten Öl aus dem Motor sehr viel stärker ausgeprägt als beim Carbon Black-Öl. Der Anstieg des Drehmoments ist hier nicht so deutlich ausgeprägt wie bei den Instabilitäten am Tribometer, weil der hohe Verschleiß am NSP wahrscheinlich nur an einem Stößel auftritt und das Drehmoment an sieben Stößeln und in den Lagern gemessen wird. Es fällt auf, dass der Verschleiß nach dem steilen Anstieg während der Instabilität kurzzeitig abfällt. Dies ist auf eine Abnahme der (aktiven) Verschleißpartikelkonzentration durch zeitlich verzögerte Anlagerung im Ölkreislauf des Versuchsaufbaus zu erklären. Diese können dann nicht mehr im Durchflussmesskopf nachgewiesen werden.

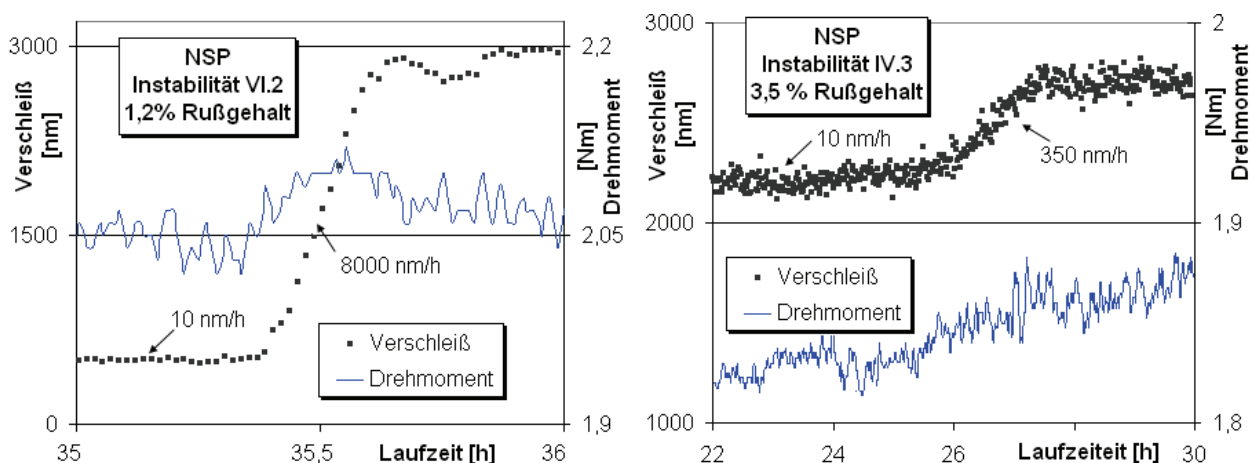


Abbildung 4-17: Verlauf von Reibung und Verschleiß im Bereich der Instabilitäten am Nocken/Stößel-Prüfstand.

4.3 Untersuchungen zu Verschleißmechanismen mit rußhaltigen Ölen

4.3.1 Oberflächenstruktur

Für die Beurteilung der Oberflächen werden Photographien, Profilschriebe, Mikroskop- und Weißlichtaufnahmen sowie AFM-Aufnahmen herangezogen.

Oberflächenanalysen von Komponenten aus dem Tribometer

In Abbildung 4-18 sind Stößeloberflächen dokumentiert, die im Tribometer mit Frischöl bzw. mit rußhaltigem Öl untersucht wurden. Bei der Betrachtung der Oberflächen der gelaufenen Komponenten aus dem Tribometer fiel zunächst auf, dass diese für Versuche mit Frischöl und mit rußhaltigem Öl ähnlich waren. Beide zeigten sichtbare Laufspuren in Form einer Riefenstruktur, die im Falle des rußhaltigen Öles allerdings gravierender waren. Diese Beobachtung bestätigten die WLI-Aufnahmen aus der Stiftspur von im Tribometer gelaufenen Stößeloberflächen. Auch hier sind die gelaufenen Oberflächen mit Frischöl und rußhaltigem Öl ähnlich.

An den Rändern ist die endbearbeitete Struktur erkennbar. Im Bereich der Stiftspur ist die Struktur eingeglättet und abgetragen. Alle Profile zeigen eine ausgeprägte Riefenstruktur. Der wesentliche Unterschied zwischen Oberflächen aus Frischöl- und Versuchen mit rußhaltigem Öl besteht darin, dass die Stiftspur und die Riefen durch den höheren Verschleiß für rußhaltiges Öle tiefer sind.

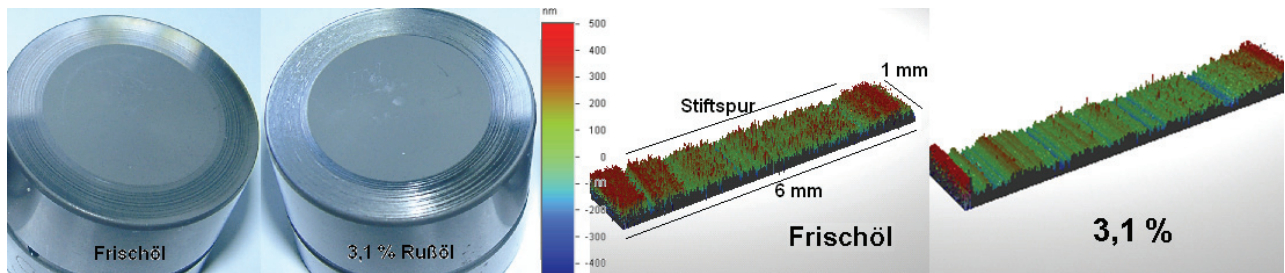


Abbildung 4-18: Oberflächen von im Tribometer untersuchten Stößeln; links mit Frischöl, rechts mit rußhaltigem Öl gelaufen, beide mit sichtbaren Laufspuren. Links Makroskop- und rechts WLI-Aufnahmen.

Die Gegenkörper, die Stifte, zeigten eine ähnliche Struktur wie die Stößel. Es fiel wiederholt auf, dass Erhebungen auf den Stiften zur Lage von Vertiefungen in den Scheiben passten. Dies wurde durch umfangreiche Untersuchungen bestätigt, die beispielhaft in Abbildung 4-19 dargestellt sind.

An den Aufnahmen ist folgendes zu beobachten:

- Die Strukturen auf den Mikroskopaufnahmen von Stift und Scheibe sind deckungsgleich.
- Die Topografieschriebe aus dem WLI zeigen Übereinstimmung von Stift und Scheibe für Frisch- und rußhaltige Öle gleichermaßen.

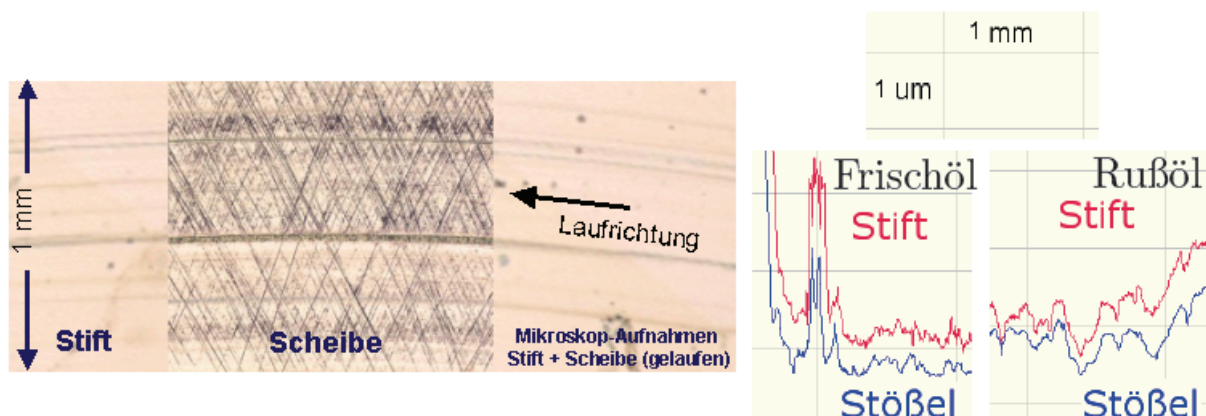


Abbildung 4-19: Aufnahmen von Oberflächen von Stift und Scheibe aus Tribometeruntersuchungen. Links: Auflichtmikroskop. Rechts: Topografieschrieb aus dem WLI.

Es ist festzustellen, dass Topografien aus Versuchen mit Frischöl und mit rußhaltigem Öl deckungsgleich sind. Daraus kann geschlossen werden, dass die Oberflächenstruktur durch die Gegenkörper geformt wird. Die Tatsache, dass die Oberflächen aus Versuchen mit rußhaltigen Ölen oft tiefere und breitere Riefen aufweisen, ist also lediglich auf den erhöhten Verschleiß, nicht aber auf eine (zusätzliche) Abrasion durch Ruß zurückzuführen.

Oberflächenanalysen von Stößeln aus dem NSP

Beispielhaft für die Vielzahl der Analysen an den Oberflächen der im NSP untersuchten Stößel wird in diesem Kapitel der Vergleich zwischen zwei Stößeln näher dargestellt:

- Frischöl-Stößel: 74 Stunden Laufzeit (mit Frischöl VI.F)
- Rußhaltiges Öl-Stößel: 74 Stunden Laufzeit (je 37 h mit 1 % und 1,2 % Rußgehalt)

Beide Stößel wurden in je 2 NSP-Versuchsprogrammen eingesetzt, nachdem sie 37 Stunden mit Frischöl eingelaufen waren.

In Abbildung 4-20 sind die Profilschriebe der neuen und im Versuch eingesetzten Stößel dargestellt.

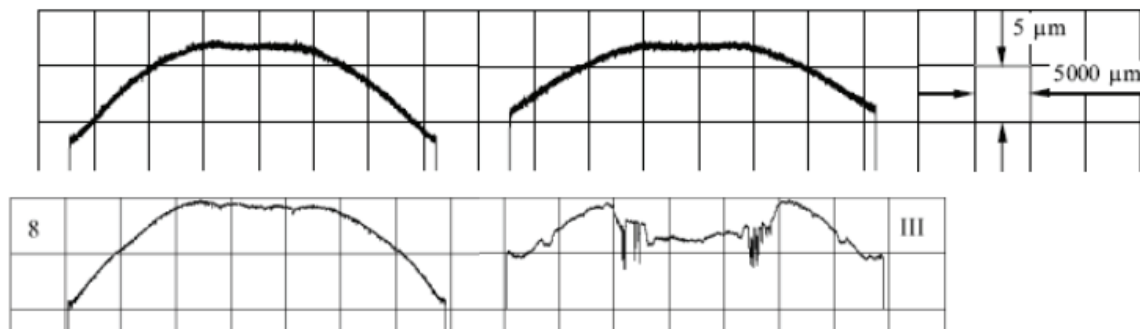


Abbildung 4-20: Profilschriebe von NSP-Stößeln (oben: neu; unten: gebraucht): Links: VI.F, Frischöl. Rechts: Gebrauchtöle mit 1 % und 1,2 % Ruß; aus [WIR 07].

Deutlich ist der höhere Materialabtrag mit tiefen Einschnitten bei dem Stößel aus dem Versuch mit rußhaltigem Öl erkennbar, der durch die höheren Verschleißraten und die Instabilität verursacht wurde. Beim Frischöl-Stößel hat lediglich eine Einglätung der Strukturen aus der Endbearbeitung stattgefunden. Die Aufnahmen in Abbildung 4-21 bestätigen den geringen Oberflächenabtrag des mit Frischöl untersuchten Stößels mit einer maximalen Verschleißtiefe von ca. 1 - 2 µm an der tiefsten Stelle.

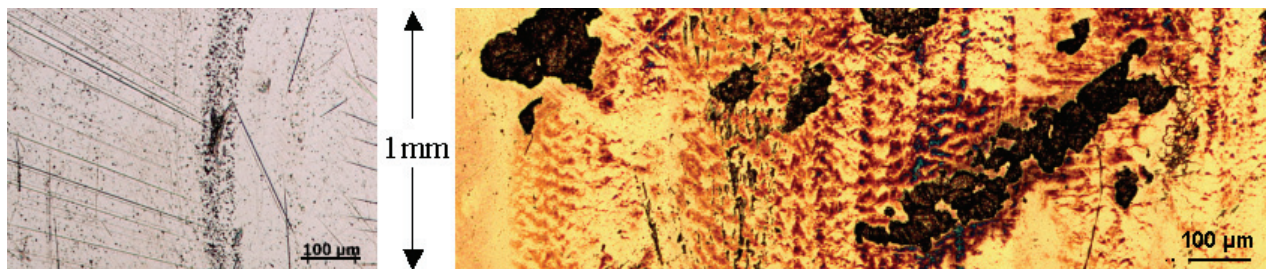


Abbildung 4-21: Auflichtmikroskop-Bilder von Stößeloberflächen aus dem NSP. Links: Frischöl-Stößel mit Lochstruktur durch freigelegte Kavitäten. Rechts: Gebrauchtöl-Stößel (1,2 %) mit Delaminationen der Verbindungsschicht; aus [WIR 07].

Die über weite Bereiche auf dieser Stößeloberfläche erkennbare feine Löcherstruktur zeigt an, dass durch den Verschleiß lediglich oberflächennahe Kavitäten im Porenraum der nitrocarburierten Verbindungsschicht freigelegt wurden. Anders beim Stößel aus dem Versuch mit rußhaltigem Öl: In der Auflichtmikroskopaufnahme in Abbildung 4-21 sind sehr tiefe Einschnitte (Riefen) und Löcher (Ausbrüche) erkennbar. Die Ausbrüche entstehen an den Stellen, wo die harte Verbindungsschicht durch den stetigen Verschleiß dünn geworden ist und durch Rissausbreitung und plastische Deformation des darunter liegenden weicheren Materials ausbricht. Die Auflichtmikroskopaufnahme lässt die Deformationen (Wellenstruktur) und Delaminationen

(schwarze Bereiche) erkennen. An diesen Stellen kann von einer Verschleißtiefe von einigen μm , entsprechend der Ausdehnung der nitrocarburierten Zone, ausgegangen werden, was der Profilschrieb belegt.

4.3.2 Untersuchungen zu Härte und Abrasivität am Mikrotribometer

In einem Mikrotribometer wurden Härte und Abrasionsuntersuchungen mit Ruß auf Oberflächen durchgeführt. Das Schema des Experimentes und die Härte der verwendeten Materialien sind in Abbildung 4-22 zusammengestellt. Mit einer Saphirkugel und Ruß (aus rußhaltigem Öl und Zentrifugenkuchen) als Zwischenmedium wurde auf Kupfer- und Siliziumoberflächen gerieben. Die Hertz'sche Pressung wurde aufgrund der eingestellten Normalkraft (150 mN) auf ca. 300 MPa bestimmt [KÖN 05]. Um zu zeigen, dass mit diesem Experiment Ritzungen auf Oberflächen möglich sind, wurde außerdem mit Diamantschleifpaste (Körnung 500 nm) als Zwischenmedium auf den Oberflächen gerieben.

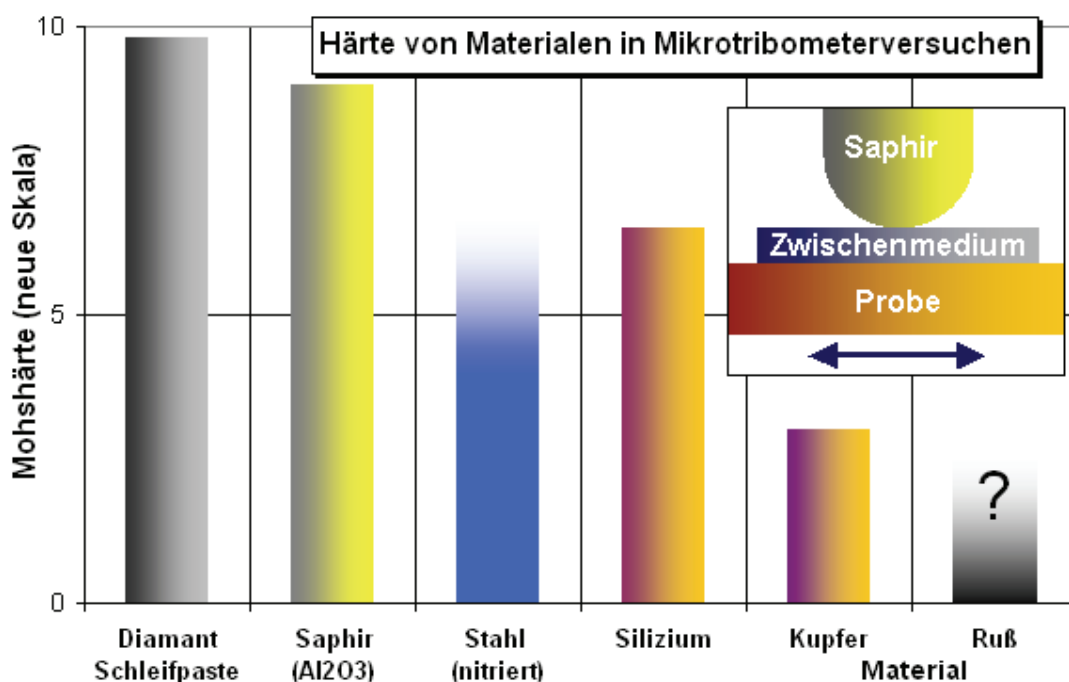


Abbildung 4-22: Versuchsschema der Untersuchungen am Mikrotribometer und Mohs-Härte der verwendeten Materialien.

In Abbildung 4-23 sind beispielhaft die AFM-Aufnahmen der Oberflächen aus dem Mikrotribometer für folgende Experimente dargestellt:

- Siliziumoberfläche - Ruß als Zwischenmedium
- Siliziumoberfläche - Diamantschleifpaste als Zwischenmedium
- Kupferoberfläche - Ruß als Zwischenmedium.

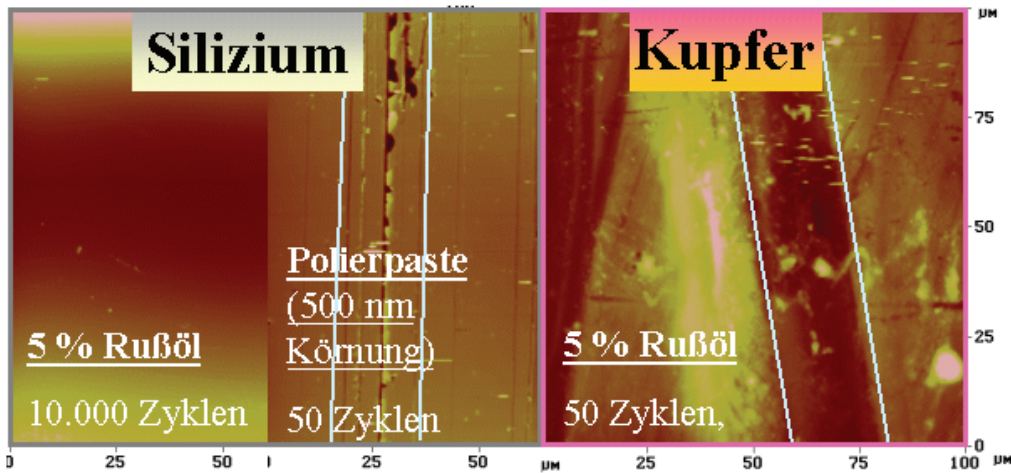


Abbildung 4-23: AFM-Aufnahmen der Oberflächen aus Mikrotribometerexperimenten. Links Si (Ruß + Polierpaste). Rechts: Cu (Ruß).

Die Laufspuren sind, sofern sichtbar, jeweils markiert. Es konnten in Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen keinerlei Abrasionsspuren auf den Oberflächen der mit Ruß durchgeführten Experimente gefunden werden. Auch mit hohen Vergrößerungen ($10 \times 10 \mu\text{m}$ lateral und 250 nm medial) konnte auf den vergleichsweise weichen Kupferoberflächen keine Abrasion nachgewiesen werden. Hier ist lediglich der Eindruck der Saphirkugel erkennbar. Auf der Siliziumoberfläche sind mit Ruß keinerlei Spuren sichtbar, die Polierpaste hingegen hinterlässt deutliche Ritzspuren. Referenzmessungen mit Frischölen ergaben erwartungsgemäß ebenfalls keine Abrasionsspuren.

4.4 Auswirkungen von Ruß auf die Tribomutation

Tribomutation beschreibt die Veränderungen der Oberflächen und oberflächennahen Bereiche durch einen tribologischen Kontakt. Derartige Veränderungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit bezüglich Topografie und chemischer Zusammensetzung eingehender untersucht.

4.4.1 Mikrostruktur der Topografie

Mikrotopografien von Oberflächen aus Tribometerexperimenten

Um die Struktur der Oberflächen näher zu untersuchen, wurden hochauflösende AFM-Aufnahmen ($10 \times 10 \times 1 \mu\text{m}$) von Bereichen aus der Mitte der Stiftspur gemacht. Wie in Abbildung 4-24 erkennbar, ist die Mikrostruktur der Oberflächen, die mit rußhaltigem Öl gelaufen sind, deutlich feiner im Vergleich zu den mit Frischöl gelaufenen. Amplitude und Wellenlänge der Mikrowelligkeit, die parallel zur Laufrichtung verlaufen, liegen hier bei ca. $50\text{--}100 \text{ nm}$, bei Frischölen bei ca. $200\text{--}400 \text{ nm}$. Dieser Effekt deutet auf geringeren Energieeintrag hin. Die Umwälzung der oberflächennahen Bereiche ist bei geringerer Reibleistung nicht so stark. Die Veränderung der Topografie im tribologischen Kontakt ist aufgrund der verminderten Reibleistung, bedingt durch den kleineren Reibwert mit rußhaltigen Ölen, geringer. Entscheidend für die unterschiedliche Struktur der Mikrotopografie ist die im Kontakt umgesetzte, vom Reibwert abhängige Reibleistung am Ende des Experiments.

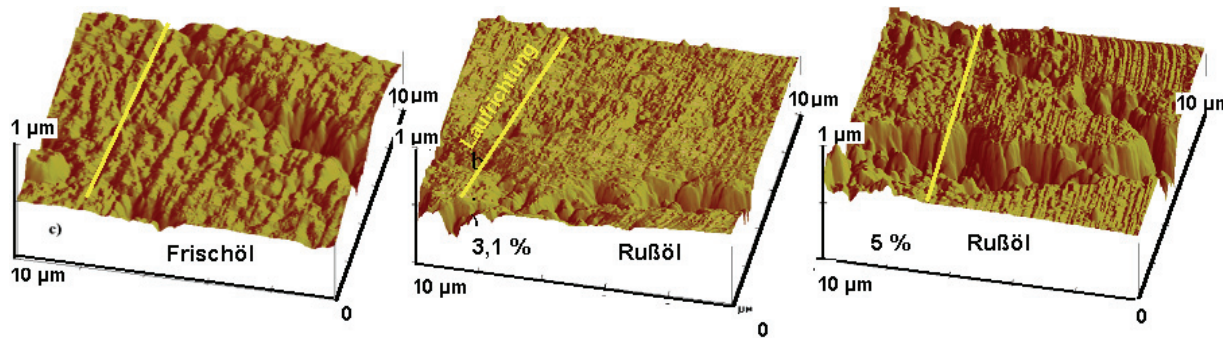


Abbildung 4-24: AFM-Aufnahmen von Stößeln aus Versuchen mit Frisch und Gebrauchtölen; Vertiefungen quer zur Laufrichtung sind Spuren der Endbearbeitung.

Die in Abbildung 4-25 dargestellten AFM-Aufnahmen zeigen Stößeloberflächen aus Tribometerexperimenten mit Schmierölen, die aufgrund der unterschiedlichen Reibwerte unterschiedliche Mikrotopografien aufweisen.

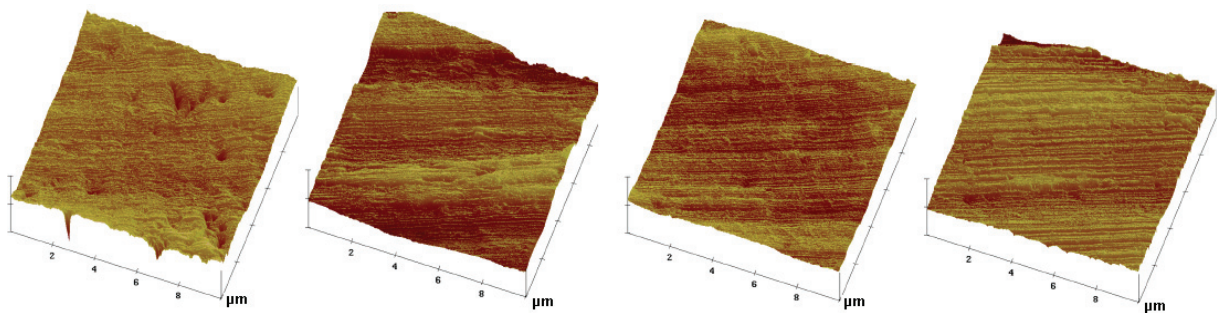


Abbildung 4-25: AFM-Aufnahmen ($10 \times 10 \times 1 \mu\text{m}$) von Stößeln aus Tribometerexperimenten mit Frisch- und rußhaltigen Ölen der Serie VIII (Modellöle).

Um einen Zusammenhang zwischen Mikrotopografie und Reibwert herzustellen, wurden aus den Oberflächenkoordinaten von AFM-Topografien die zweidimensionalen spektralen Leistungsdichten – PSD ermittelt. Diese ist in Abbildung 4-26 (links) für zwei Tribometerstößel dargestellt. Die feinere Mikrotopografie zeigt sich hier in einem kleineren PSD Wert, weil die Mikrorauigkeit geringer ist. Die PSD (bei 100 nm) von 4 Stößeln wurde anschließend jeweils über dem mittleren Reibwert der letzten 3 Stunden des Experimentes aufgetragen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-26 (rechts) für vier Stößeloberflächen dargestellt. Es ist ein deutlicher Trend zur stärkeren Veränderung der Oberflächen mit zunehmendem Reibwert erkennbar. Eine Korrelation zwischen der Mikrotopografie der Oberflächen und der dissipierten Reibleistung (variiert durch verschiedene Pressungen) wurde bereits in [SCH 03] beschrieben.

Es kann gefolgert werden, dass der Eintrag von Energie in das oberflächennahe Volumen in stabiler Mischreibung bei Experimenten mit rußhaltigen Ölen kleiner ist, da diese nachweislich relativ geringe Reibwerte aufweisen. Die Mikrotopografie ist hier folglich feiner.

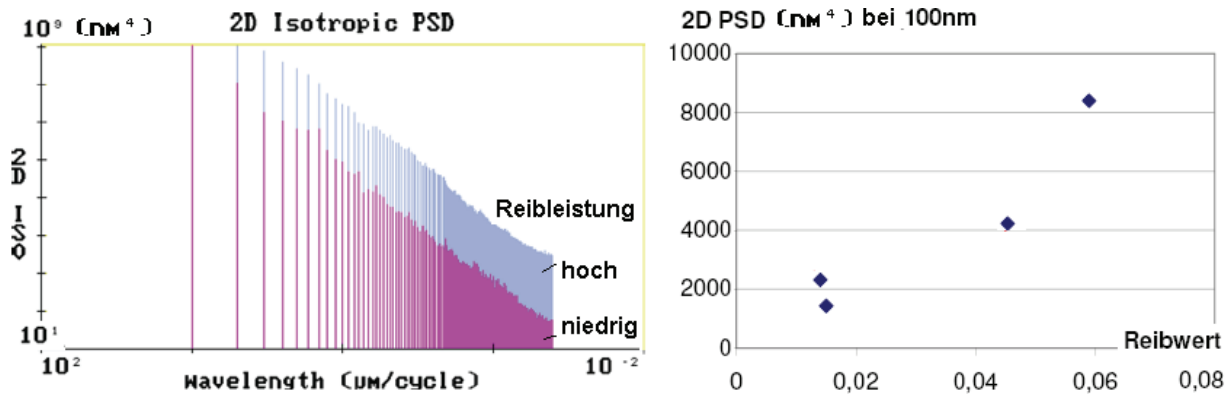


Abbildung 4-26: Links: Vergleich zweier PSD (zweidimensionale, spektrale Leistungsdichte) für verschiedene Topografien. Rechts: PSD bei 100 nm über dem Reibwert (Mittelwert der letzten 3 Stunden) aus Tribometerexperimenten; aus [KUS 07].

Mikrotopografien aus NSP-Experimenten

Die hochauflösenden AFM-Aufnahmen der Stößeloberflächen aus dem NSP zeigen Gemeinsamkeiten in der Ausprägung der Mikrotopografie mit den Oberflächen aus den Tribometerexperimenten. Beispielhaft sind in Abbildung 4-27 WLI- und AFM-Aufnahmen von Positionen auf je einem Stößel, der nur mit Frischöl bzw. nur mit rußhaltigem Öl (1,2 %) untersucht wurde, dargestellt.

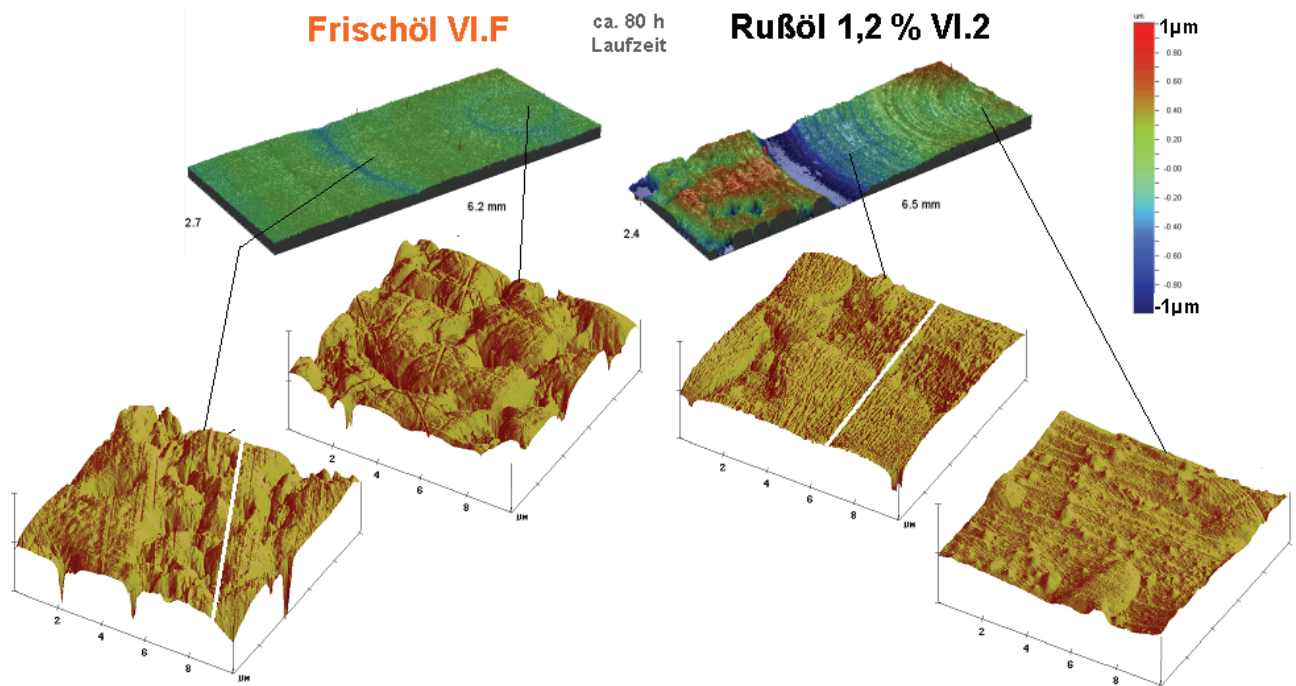


Abbildung 4-27: Weißlicht- (oben) und AFM-Aufnahmen von $10 \times 10 \times 1 \mu\text{m}$ (unten) von Stößeln nach Frischölversuch (links) und Gebrauchölversuch 1,2 % (rechts). Die Laufrichtung ist weiß markiert (AFM-Scanrichtung quer zur Laufrichtung).

Die jeweiligen Positionen, an denen AFM-Aufnahmen gemacht wurden, sind auf der WLI-Aufnahme markiert. Diese zeigt ein Bild von der Stößelmitte bis ca. 6 mm in

Richtung Stößelrand. Die Aufnahmen, die in der Stößelmitte und in der Nähe der Riefen gemacht wurden, zeigen eine feinere Mikrostruktur an der Oberfläche des mit rußhaltigem Öl gelaufenen Stößels. Auch hier wird die mit rußhaltigen Ölen geringere Reibleistung an der weniger veränderten Topografie der Oberflächen offensichtlich. Die Oberflächen, die mit rußhaltigem Öl gelaufen sind, scheinen glatter. In der Stößelmitte ist kaum eine Laufrichtung erkennbar, weil der Stößel eine Drehbewegung ausführt, welcher eine translatorische Bewegung der Nockenoberfläche überlagert ist.

4.4.2 Elementzusammensetzung im oberflächennahen Volumen

Zur Untersuchung der Elementzusammensetzung wurden eine Reihe von XPS-Tiefenprofilen von Stiften und Scheiben aus Tribometerexperimenten und Stößeln aus dem NSP erzeugt. Beispielhaft sind in Abbildung 4-28 Tiefenprofile am Beispiel von Stößeln aus einem 40-stündigen Tribometerlauf mit einem Frischöl und einem rußhaltigen Öl (0,9 %) dargestellt.

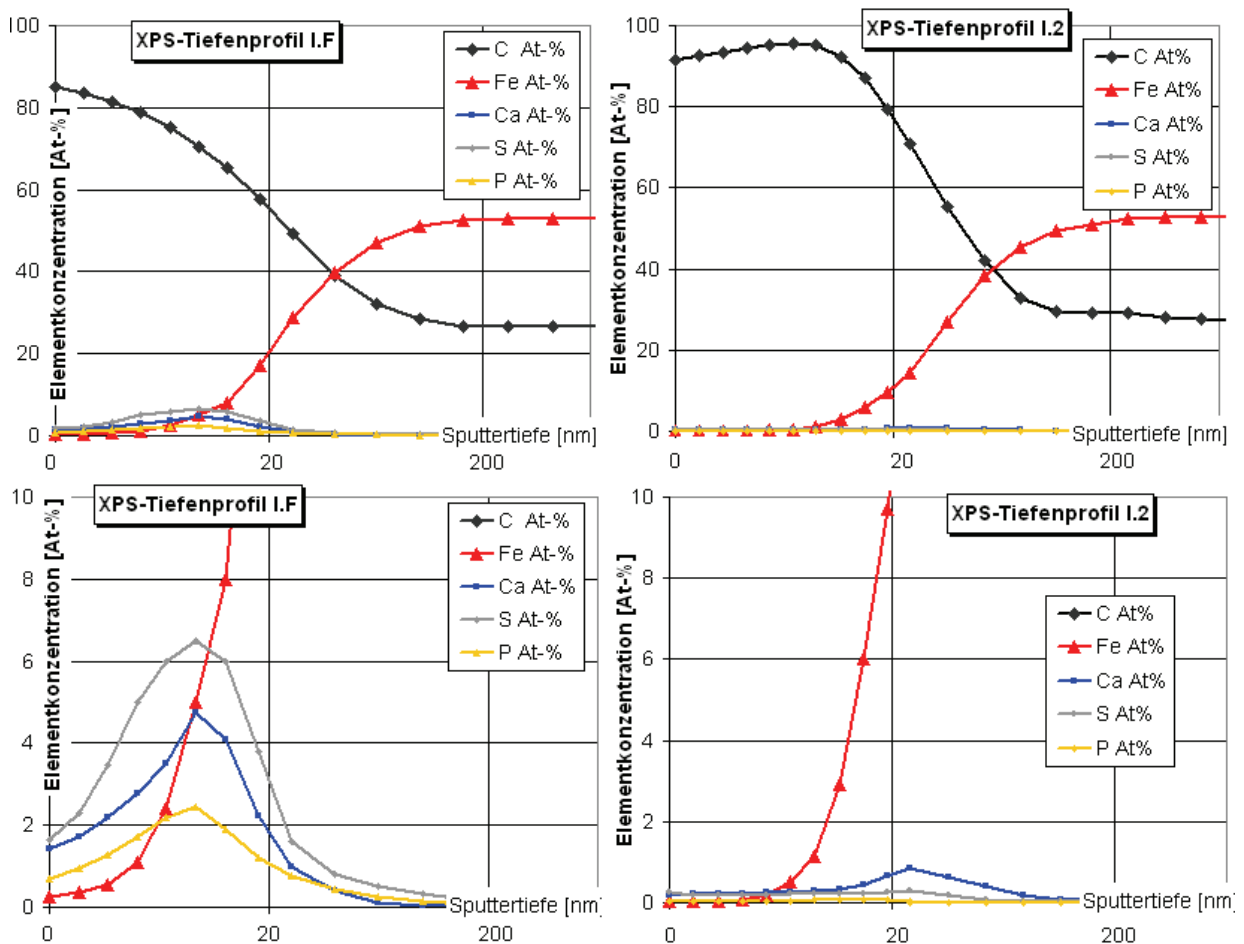


Abbildung 4-28: Tiefenprofile zur Elementverteilung in den Oberflächen von Stößeln aus Prüfläufen mit Frischöl (links) und rußhaltigem Öl mit 0,9 % Rußgehalt (rechts).

Die hier dargestellten Tiefenprofile sind charakteristisch für alle untersuchten Proben. Der Bereich, bis der Verlauf der Intensität für Fe ein stationäres Niveau erreicht, ist im tribologischen Kontakt verändert worden und wird Tribomutationszone genannt. Folgende Beobachtungen wurden an den untersuchten Tiefenprofilen gemacht:

- Die Konzentration an Additivelementen (S, P, Ca) ist bei den rußhaltigen Ölen im Mittel deutlich geringer als in den Frischöl-Oberflächen.
- Die C-Konzentration im oberflächennahen Bereich ist bei den rußhaltigen Ölen im Mittel um bis zu 40 % (im Mittel 3 %) höher als bei den mit Frischölen untersuchten Bauteilen.
- Die tribomutierten Zonen sind bei Oberflächen aus Versuchen mit Frisch- und rußhaltigen Ölen etwa gleich tief.

Ein Überblick über die Konzentrationen der Additivelemente in den oberflächennahen Bereichen – ausgewertet in ca. 25 nm Tiefe – für Frisch- und für rußhaltige Öle im Vergleich, ist in Abbildung 4-29 dargestellt. Es ist festzustellen, dass die Additivelementkonzentration insbesondere für die Elemente Phosphor und Schwefel im Mittel über alle untersuchten Proben deutlich herabgesetzt ist.

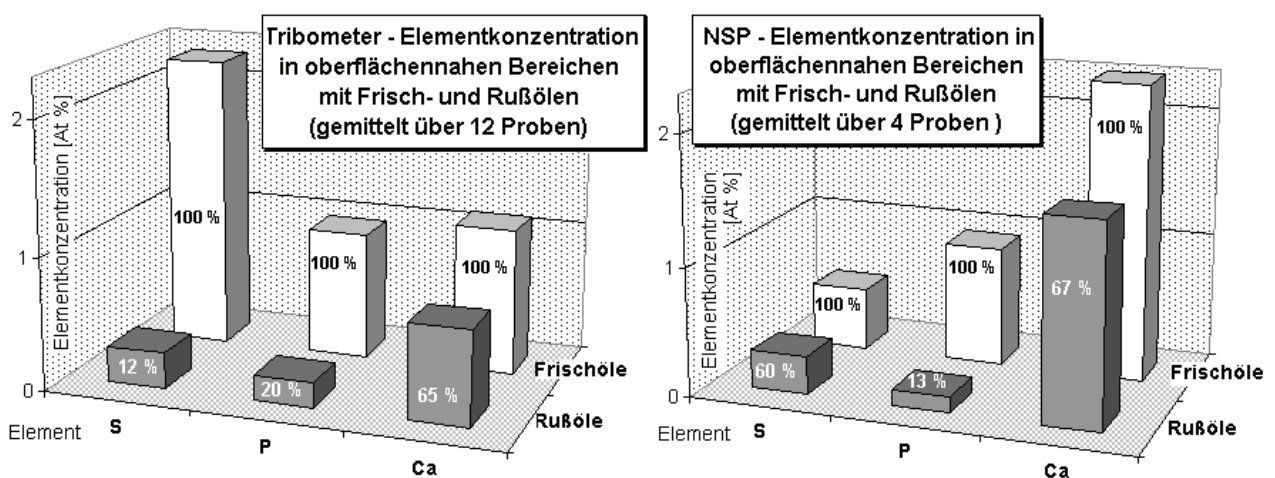


Abbildung 4-29: Additivelementkonzentration (Mittelwerte) in ca. 25 nm Tiefe für Stößelproben aus Tribometer- und NSP. Links 12 Proben (Nocken und Stößel) nach je 40 h Tribometerlauf. Rechts: für 4 Proben nach je 40 Stunden aus dem NSP.

Das oben beschriebene Elementdefizit in den oberflächennahen Bereichen könnte möglicherweise durch den verstärkten Verschleiß mit rußhaltigen Ölen verursacht worden sein. Um das zu überprüfen, wurden (nicht aktive) Tribometerexperimente nach 10 Stunden Laufzeit abgebrochen und die Stifte XPS-Tiefenprofilen unterzogen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-30 dargestellt.

Es wird deutlich, dass offensichtlich schon in den ersten Stunden des Experimentes eine mangelhafte Konditionierung des oberflächennahen Volumens auftrat, die von einem herabgesetzten mittleren Reibwert von 0,02 beim Experiment mit rußhaltigem Öl gegenüber 0,05 beim Frischöl begleitet wurde.

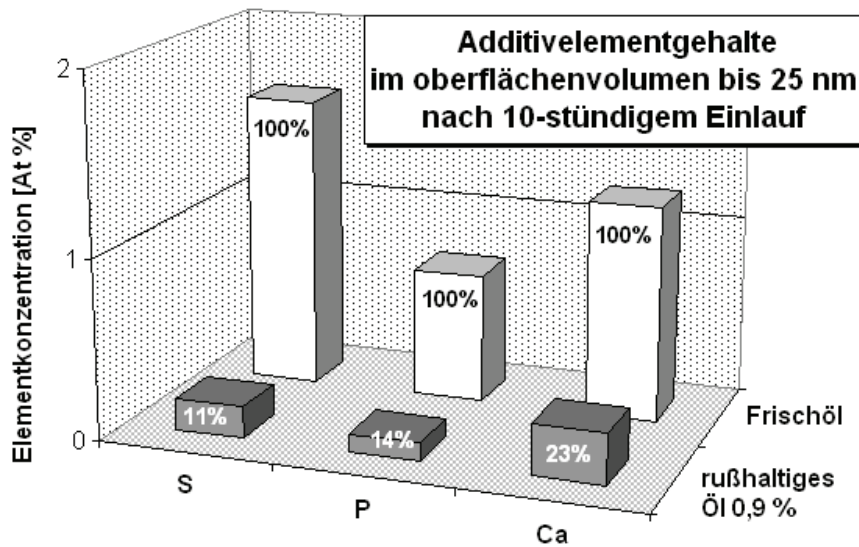


Abbildung 4-30: Konzentration der Elemente S, P und Ca in oberflächennahen Bereichen der Stifte aus Tribometerversuchen nach Einlauf mit Frisch- und Gebrauchtöl.

Um zu überprüfen, ob das nach Experimenten mit rußhaltigem Öl beobachtete Elementdefizit im oberflächennahen Volumen der Werkstoffe auf ein Elementdefizit bei den gebrauchten Ölen zurückzuführen ist, wurden Ölanalysen ausgewertet. Beispielhaft sind in Abbildung 4-31 die Elementkonzentrationen für das Frischöl I.F und für das rußhaltige Öl mit 0,9 % Rußgehalt dargestellt. Diese Öle sind mit den Oberflächen gelaufen, deren Tiefenprofile in Abbildung 4-28 dargestellt sind.

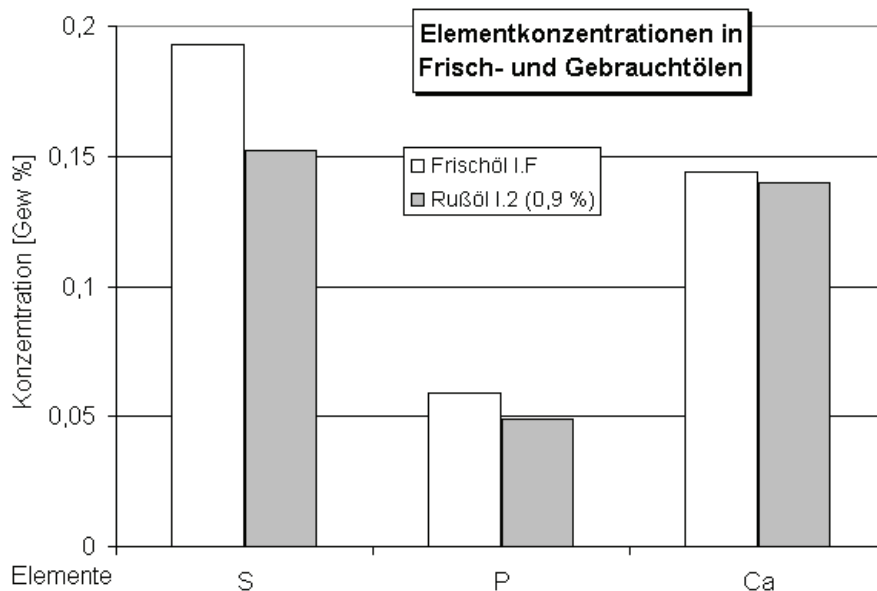


Abbildung 4-31: Elementkonzentrationen in frischem- und gebrauchtem Öl.

Zwar ist die Elementkonzentration im rußhaltigen Öl bei Phosphor und Schwefel um ca. 20 % niedriger – es lässt sich jedoch damit schwerlich das Elementdefizit von 40 bis 90 % in den Tiefenprofilen erklären. Die denkbaren Ursachen für das Defizit an Additivelementen in den Tribomutationszonen sind vielfältig. Folgende Ursachenmechanismen kommen in Frage:

- Mangelnder Energieumsatz bedingt durch den geringeren Reibwert.
 - Die Umformung der oberflächennahen Bereiche ist herabgesetzt.
 - Es fehlt Energie, um additivchemische Prozesse zu aktivieren
- Die Beeinträchtigung chemischer Prozesse durch die Gegenwart von Ruß. Denkbar sind Adsorptionen an Ruß und/oder die Erhöhung von Aktivierungsenergien für bestimmte Reaktionen.
- Die Verhinderung von Additivadsorption an den Oberflächen durch deren Belegung mit Rußpartikeln.
- Das Gleichgewicht zwischen Auf- und Abbau im oberflächennahen Bereich ist gestört: Es wird mehr Material abgetragen als aufgebaut werden kann. Dieser Prozess wird vermutlich durch die mangelhafte Konditionierung der oberflächennahen Bereiche aufgrund des mangelnden Energieumsatzes ausgelöst.

Bindungszustände der Elemente

Neben den Elementkonzentrationen konnten bei den XPS-Analysen der Tiefenprofile auch Bindungszustände der Elemente bestimmt werden. Eine Zusammenstellung aus Tribometer und Nocken/Stößel-Prüfstand ist in Abbildung 4-32 dargestellt.

Ein Unterschied in den Bindungsenergien der Elemente zwischen den mit Frisch- bzw. mit rußhaltigem Öl untersuchten Oberflächen konnte im Rahmen der hier durchgeführten Experimente nicht festgestellt werden.

Element	Anfang (Oberfläche ONB)	Mitte (ca. 25 nm)	Ende (ca. 200-500 nm)
Fe	Eisenoxid FeO	Eisenoxid Fe ₂ O ₃	Eisencarbid Eisennitrid
C	Aliphaten bedingt Carbonat	Carbonat CO-Gruppen	Carbid
O	organisch	anorganisch	/
N	Ammonium bedingt Cyanid, Cyanat		Nitrid
S	Sulfid Sulfan (Organo-S) bedingt Sulfonat	Sulfid	/
P	Phospat		/
Ca	CaCO ₃	CaCO ₃ CaO	/
Zn	ZnO bedingt ZnS		/
Si	Silikon		/

Abbildung 4-32: Zusammenstellung der Auswertung der XPS-Bindungsenergien der Elemente in den oberflächennahen Bereichen der Stößel aus Tribometer und NSP.

4.5 Rußcharakterisierung und Additivbindung an Ruß

Untersuchungen am TEM

Um den Ruß als vermuteten Verursacher der bisher beschriebenen Einflüsse näher zu untersuchen, wurden die festen Fremdstoffe aus den gebrauchten Ölen unter dem Elektronenmikroskop betrachtet. Einige charakteristische Aufnahmen sind in Abbildung 4-33 dargestellt.

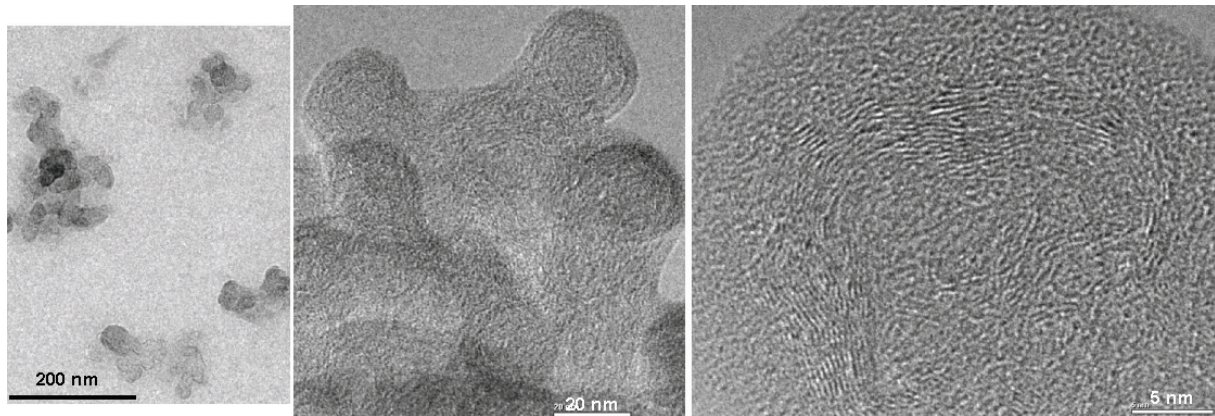


Abbildung 4-33: Rußpartikel aus gebrauchtem Öl. Aggregate (links); Detail eines Aggregates mit Primärpartikeln (mitte); Detail von Primärpartikel (rechts).

Die Verteilung der Aggregatgrößen ist polydispers. Sie variiert zwischen 50 und 300 nm. Der Median liegt bei ca. 200 nm. Die Größe der Primärpartikel beträgt zwischen 20 und 40 nm. Ihre Struktur ist parakristallin. Die Graphitkristallite, die oft nur in der Schale erkennbar sind, sind sehr unterschiedlich in der Ausdehnung und der Anzahl der Lagen. Das Innere der Primärpartikel ist vielfach turbostratisch gestört. Bei vielen der untersuchten Rußpartikel aus den gebrauchten Ölen fiel auf, dass diese von einem amorphen Rand umgeben sind, die auf der Kristallitenschale und als schlieriger Übergang zwischen den Primärpartikeln sichtbar ist. EDX-Analysen dieser Randbereiche weisen mitunter einen geringen Anteil der Elemente Ca, S und P aus (siehe Abbildung 4-34).

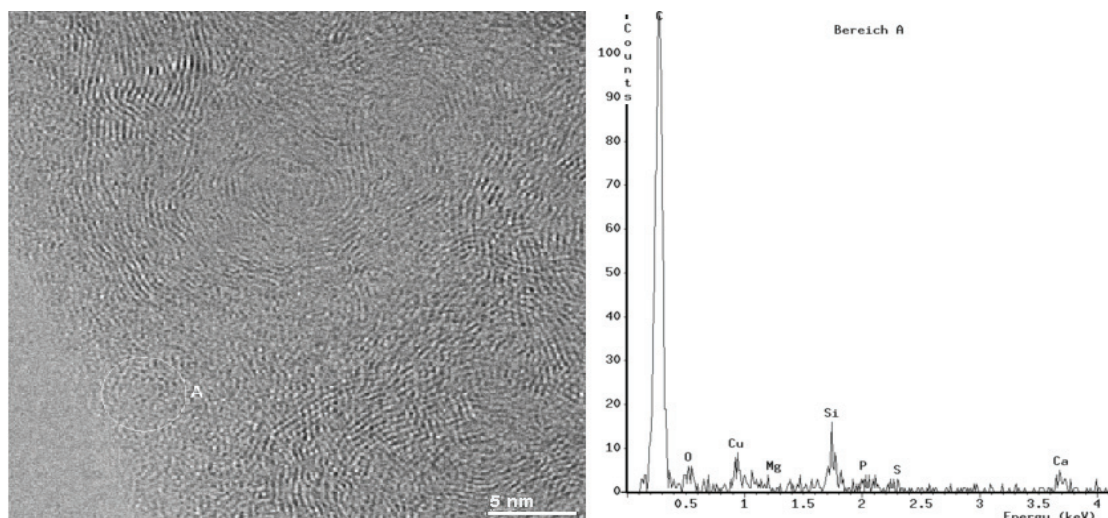


Abbildung 4-34: HR-TEM Aufnahmen von Ruß: Primärpartikel (links) und EDX-Aufnahme des amorphen Randes (rechts).

Beispielhaft sind in Abbildung 4-35 typische Aufnahmen von Carbon Black-Primärpartikeln abgebildet, die aus dem verwendeten CarbonBlack-Ölen auszentrifugiert wurden.

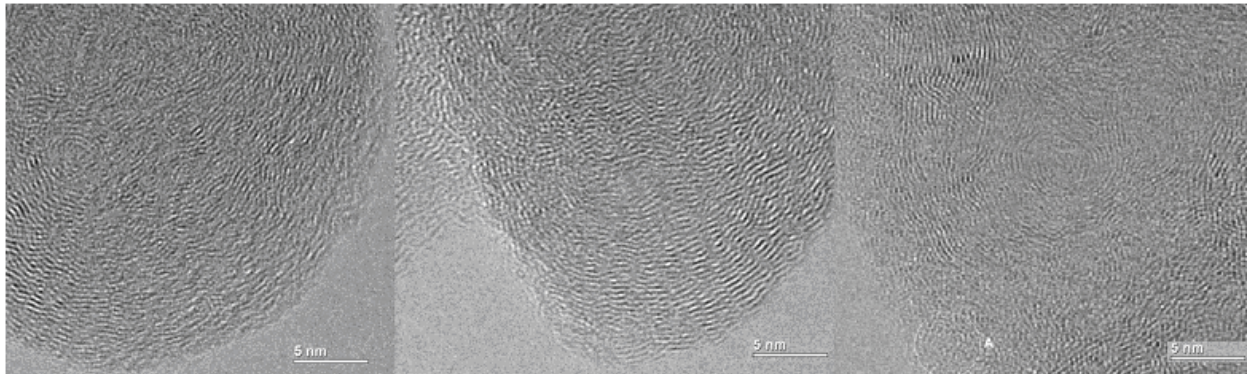


Abbildung 4-35: Carbon Black aus Öl IV.2 (links) und Ruß aus gebrauchtem Öl VI.2 (mitte) und V.1 (rechts).

Bei Betrachtung der Carbon Black-Partikel im Vergleich zu den Dieselußpartikeln fällt die gleichmäßiger ausgeprägte Primärpartikelstruktur mit tendenziell größeren Kristalliten auf, die sich bis in den Kernbereich erstrecken. An den Carbon Black-Partikeln wurde nirgends der bei vielen Rußen aus gebrauchten Ölen festgestellte amorphe Rand beobachtet. Die im Randbereich von Carbon Black Partikeln durchgeführten EDX-Analysen erbrachten keinen Hinweis auf Bindung von Additivelementen.

TGA der Zentrifugenkuchen und Ölanalysen der Zentrifugenöle

Einen weiteren Hinweis auf eine Bindung von Additivchemie lieferte die thermogravimetrische Analyse (TGA) des mittels einer automotiven Zentrifuge aus den gebrauchten Ölen extrahierten Schmutzes (sog. Zentrifugenkuchen). Das Ergebnis ist in Abbildung 4-36 dargestellt.

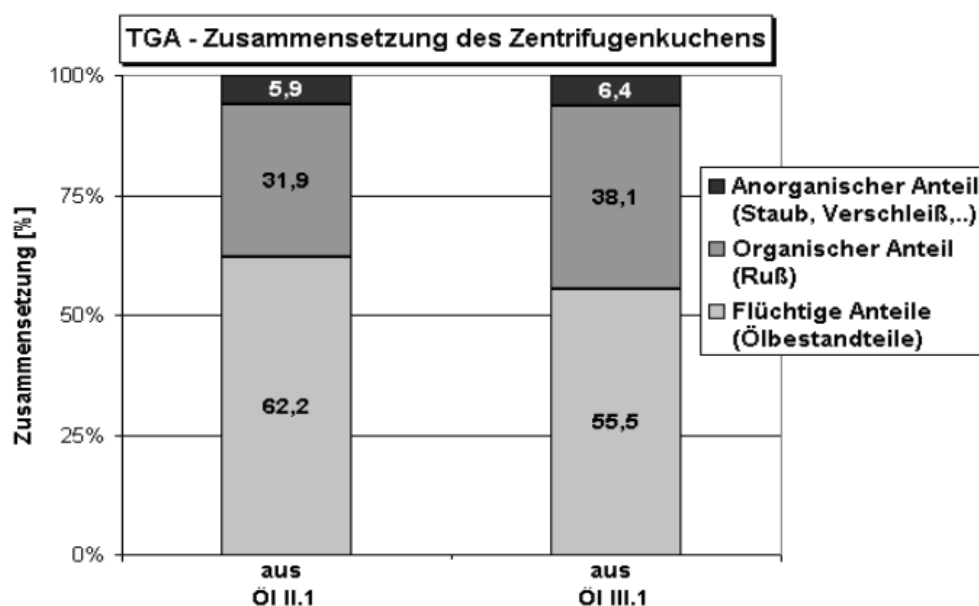


Abbildung 4-36: Zusammensetzung der Zentrifugenkuchen (aus TGA).

Es ist ersichtlich, dass der Schmutz hauptsächlich aus (bis ca. 600 °C) flüchtigen Anteilen, wahrscheinlich Schmierölkomponenten, besteht. Nur etwa ein Drittel ist organisch – also Ruß oder fest (nicht flüchtig) an Ruß gebundene organische Substanz. Der anorganische Rest besteht vermutlich aus Metall (Verschleiß), Staub und anderen festen Fremdstoffen sowie ggf. ehemals an den Ruß gebundenen aschegebenden Ölbestandteilen. Um Hinweise auf die Zusammensetzung der Ölbestandteile im auszentrifugierten Schmutz zu erhalten, wurden die gebrauchten Öle vor und nach der Zentrifugation analysiert, um den Gehalt an Elementen und festen Fremdstoffen zu bestimmen. Das Ergebnis der Ölanalysen ist in Abbildung 4-37 dargestellt.

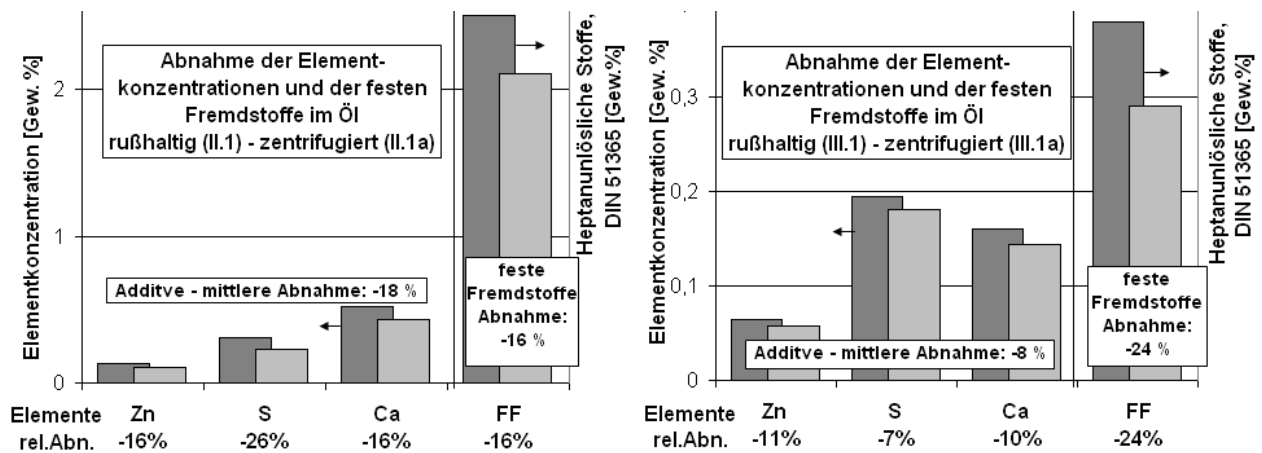


Abbildung 4-37: Ergebnis der Ölanalysen der rußhaltigen Öle und der zentrifugierten rußhaltigen Öle. Links: Öl II.1 und II.1a; rechts Öl III.1 und II.1a.

Die Abnahme der festen Fremdstoffe (Öl II: - 16 %, Öl III: -24 %) korreliert mit der Abnahme der Additivelementkonzentrationen (Öl II: - 18 %, Öl III: -8 %) von P, Zn, S, und Ca. Es kann vermutet werden, dass die an den auszentrifugierten Feststoffen haftenden Additive ebenfalls abgeschieden und damit vom Öl entfernt werden. Es ist nicht bekannt, dass bei Zentrifugation von Frischölen in automotiven Zentrifugen irgendwelche Schmierölbestandteile separiert werden. Aufgrund der Ergebnisse der Ölanalysen in Abbildung 4-37 lässt sich eine vorsichtige Schätzung des Umfangs der Bindung von Zn-haltigen Verschleißschutzwerkstoffen an Ruß und andere feste Fremdstoffe (FF) ableiten. Im Falle des Öles II nimmt die Konzentration von Zn proportional zum auszentrifugierten Ruß/FF ab. Das würde in der Konsequenz bedeuten, dass an der im Öl verbleibenden Menge Ruß/FF der Rest von Zn-haltigen Substanzen gebunden wäre. Für das Öl III sieht dieses Verhältnis besser aus: Hier wäre über die Hälfte der Zn-haltigen Wirkstoffe *nicht* an Ruß/FF gebunden, also noch verfügbar. Ähnliche Überlegungen lassen sich für S und Ca-haltige Substanzen anstellen. Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die Zentrifugation *nach* dem Gebrauch im Motor in einer Anlage mit einer automotiven Freistrahlezentrifuge stattgefunden hat. Es ist nicht auszuschließen, dass ein Teil des in den Ölen gemessenen Additivdefizites auf Anlagerung an den Oberflächen dieser Anlage zurückzuführen ist.

Es wurden in diesem Kapitel Hinweise auf Bindungen von Additivelementen an Ruß aus gebrauchten Ölen festgestellt. Die Elemente S, P und Zn sind auch Bestandteile von Antiwearwerkstoffen. Durch die Bindung an Ruß würden diese Stoffe nicht mehr für eine Verschleißschutzwirkung an den Werkstoffoberflächen zur Verfügung stehen.

4.6 Zum Einfluss des Ölalters und zu Belastungsgrenzen für Motoröle

Aufgrund der Ölanalysen, die an den eingesetzten Frisch- und gebrauchten Ölen durchgeführt wurden, soll die Veränderung der Öle beschrieben werden.

Schmutztragevermögen (Dispergierfähigkeit)

Aus den Ergebnissen in Kapitel 5.4 geht hervor, dass durch Ruß Öladditiv-Wirkstoffe gebunden werden. Im Falle der Detergents und Dispersants, deren Aufgabe es ist, feste Fremdstoffe zu lösen und in Schwebelage zu halten, ist dieser Effekt erwünscht. Fraglich ist, ob das gebrauchte Öl noch ausreichend Reserven hat, um den Ruß zu binden und Rußpartikelagglomeration und Ablagerungsbildung zu verhindern. Zur Beurteilung der Dispergierfähigkeit wurde im Rahmen der Ölanalysen auch der Blotter-spot-Test durchgeführt. Beispielhaft ist für die höchstbelasteten Öle II.1 (5 % Rußgehalt) und I.3 (3,1%) das Ergebnis in Abbildung 4-38 dargestellt.

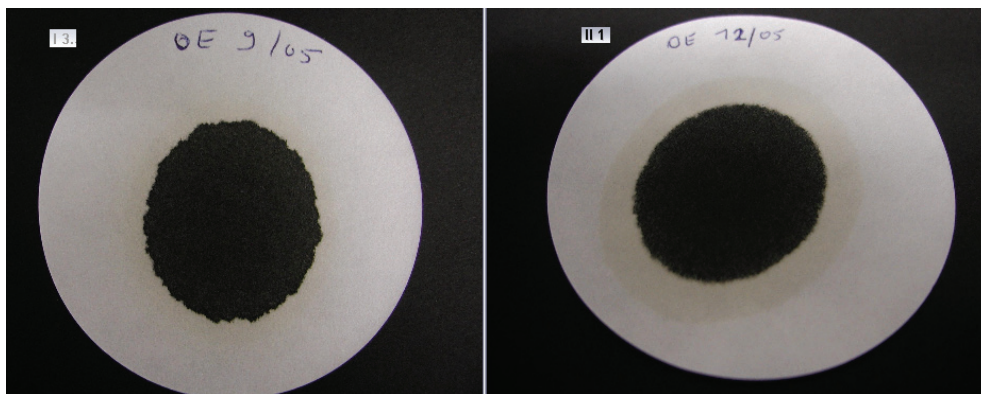


Abbildung 4-38: Blotter-spot-Test für die Öle I.3 (3,1 %) und II.1 (5 %)

Aus dem Verhältnis der Kreisdurchmesser, die sich auf dem Chromatografenpapier ausbilden, kann eine Aussage über das (verbleibende) Schmutztragevermögen des Öles abgeleitet werden. Die Auswertung der Blotter-Spots ergab für alle bei den vorliegenden Untersuchungen verwendeten Öle ein ausreichendes Schmutztragevermögen. Einige rußhaltige Öle zeigten Werte um 50 %, also deutlich über dem Grenzwert von 30 %. Dennoch ist das Schmutztragevermögen herabgesetzt. Für die untersuchten Carbon Black-Öle und für die Frischöle wurde 100 % Schmutztragevermögen festgestellt.

Viskosität

Eine weitere Konsequenz von steigendem Rußgehalt und abnehmendem Schmutztragevermögen eines Öles ist die Zunahme der Viskosität. Sie wird bedingt durch die zunehmende anziehende Wechselwirkung zwischen den Partikeln bei steigender Konzentration. Erstaunlicherweise ergaben die Viskositätsmessungen, die im Rahmen der Ölanalysen durchgeführt wurden, bei den meisten gebrauchten Ölen geringere Viskositäten als bei den dazugehörigen Frischölen (siehe Abbildung 4-39). Dieser Effekt wird wahrscheinlich durch das Cracken von langkettigen Polymeren beim Gebrauch des Öles hervorgerufen. Der Viskositätsverlauf über dem Rußgehalt (und damit über der Laufzeit) eines Öles ist demnach eine Überlagerung folgender Einflüsse:

- Zunahme der Viskosität durch Anziehung zwischen den Partikeln
- Verzögerung dieses Effektes durch Einbindung der Partikel von Dispersants

- Verringerung der Viskosität durch Cracken hochviskoser Schmierstoffanteile, insbesondere zu Beginn des Ölgebrauches

Auffallend im rechten Diagramm in Abbildung 4-39 ist, dass durch die Zentrifugation der Öle die Viskosität stark herabgesetzt wird und deutlich unter der des entsprechenden Frischöles liegt. Offensichtlich werden nicht nur die Fremdstoffe entfernt, die viskositätserhöhend wirken, sondern auch (bevorzugt) hochviskose Ölbestandteile. Ob es sich um Viskositätsindeximprover oder andere Additivkomponenten handelt, sei an dieser Stelle dahingestellt. Denkbar ist auch, dass die Öle durch die zusätzliche 150-stündige mechanische Belastung in der Zentrifugenanlage durch Cracken der VI-Improver an Viskosität verloren haben.

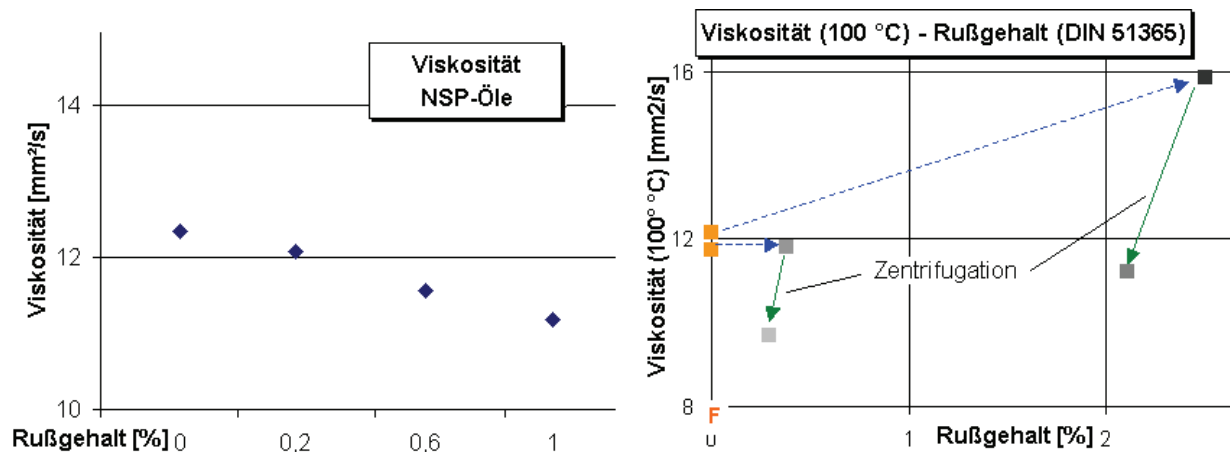


Abbildung 4-39: Viskositäten von Frisch- und gebrauchten Ölen.

Links: Öle der Serie VI (Rußgehalt nach DIN 51452).

Rechts: Zentrifugierte Öle der Serie II (oben), III (unten)

Die deutlich herabgesetzte Viskosität der zentrifugierten Öle mag ein Grund für ihr schlechteres Verschleißverhalten sein. Geringere Viskosität führt bei Mischreibung zu einem größeren Anteil von Grenzreibung. Der aus den zum Teil gegenläufigen Prozessen resultierende Verlauf der Viskosität über dem Rußgehalt, der über der Laufzeit eines in einem NFZ-Motor gefahrenen Öles (II.1) verfolgt wurde, ist in Abbildung 4-40 dargestellt. Deutlich ist auch hier die zunächst fallende Tendenz in der Viskosität erkennbar. Erst bei einem Rußgehalt von ca. 0,7 % (entsprechend ca. 140 Stunden Laufzeit) steigt die Viskosität stetig an. Ein Zusammenhang zwischen der Viskosität der rußhaltigen Öle und dem festgestellten höheren Verschleiß ließ sich bei den vorliegenden Untersuchungen nicht herstellen.

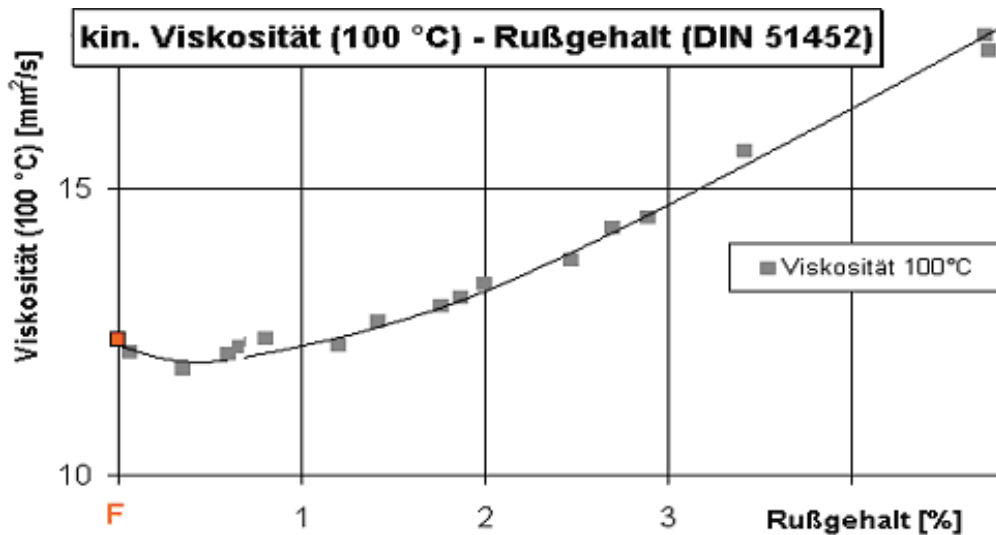


Abbildung 4-40: Viskositätsverlauf über Rußgehalt für Öl II.1.

TAN /TBN

Die Bestimmung von TAN und TBN der untersuchten Schmieröle ergab, dass keines der verwendeten Öle die Grenzwerte überschritt. Aus der Tabelle in Abbildung 4-41, die beispielhaft Auszüge der Analysen von Ölen der Serie VI zeigt, geht hervor, dass die TBN deutlich absinken kann.

Bezeichnung	TBN [mg KOH/g]	Abnahme [%]	Grenzwert [%]
VI.F Frischöl	5,8	/	/
VI.5	4,8	-17,2	-40
VI.6	5,7	-1,7	-40
VI.2	5,4	-6,9	-40

Abbildung 4-41: TBN von im NSP untersuchten PKW-Ölen.

Die maximale Absenkung der TBN wurde bei dem Öl I.3 mit –36 % festgestellt, also nahe am Grenzwert von –40 %. Bei diesem Öl lag die Zunahme der TAN bei nahezu 40%. Der Grenzwert für die TAN ist erreicht, wenn sie 80 % des entsprechenden absoluten TBN-Wertes erreicht. Diese Grenze wurde bei keinem der untersuchten Öle erreicht – das Kriterium betrug maximal 30 %.

Feste Fremdstoffe

Die bei den Ölanalysen gemessenen Werte für Rußgehalt bzw. feste Fremdstoffe (in Heptan unlöslich) beinhalten neben Ruß auch andere Feststoffe wie Verunreinigungen aus der Luft (Staub) und Verschleiß von diversen Motorkomponenten (Fe, Cu, Al). Stellvertretend ist der Eisengehalt für einige der verwendeten Öle in Abbildung 4-42 dargestellt.

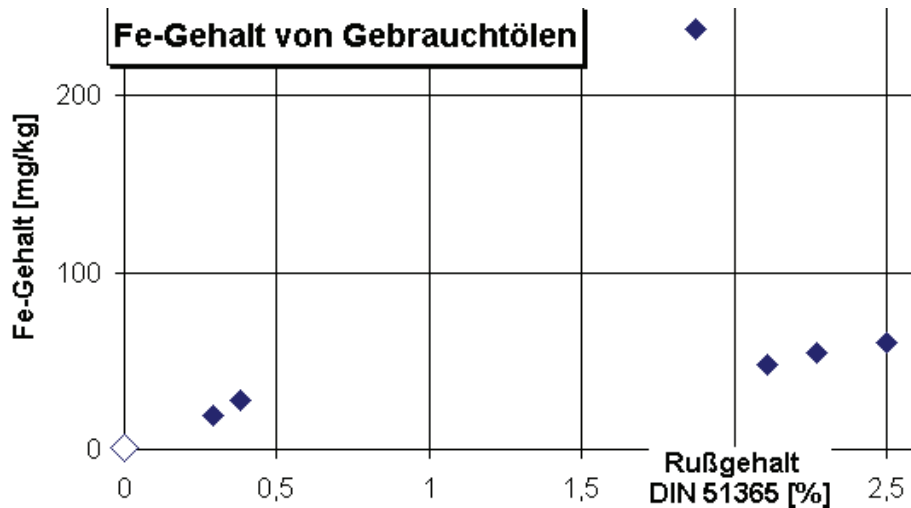


Abbildung 4-42: Fe-Konzentration in einigen Schmierölen als Hinweis auf die mit der Laufzeit - neben Ruß - zunehmenden festen Fremdstoffe.

Die Konzentration von ca. 100 mg/kg Eisen, entsprechend 0,01 %, ist verglichen mit dem Rußgehalt sehr gering (2 Größenordnungen kleiner). Andererseits handelt es sich bei den festen Fremdstoffen vielfach um Metalle, die durch katalytische Mechanismen Oxidationsprozesse beschleunigen können oder um harte Staub- oder Metallpartikel, die möglicherweise abrasiv wirken könnten. Einige Beispiele von Partikeln, die - neben Ruß - in den Ölen gefunden wurden, sind in Abbildung 4-43 abgebildet.

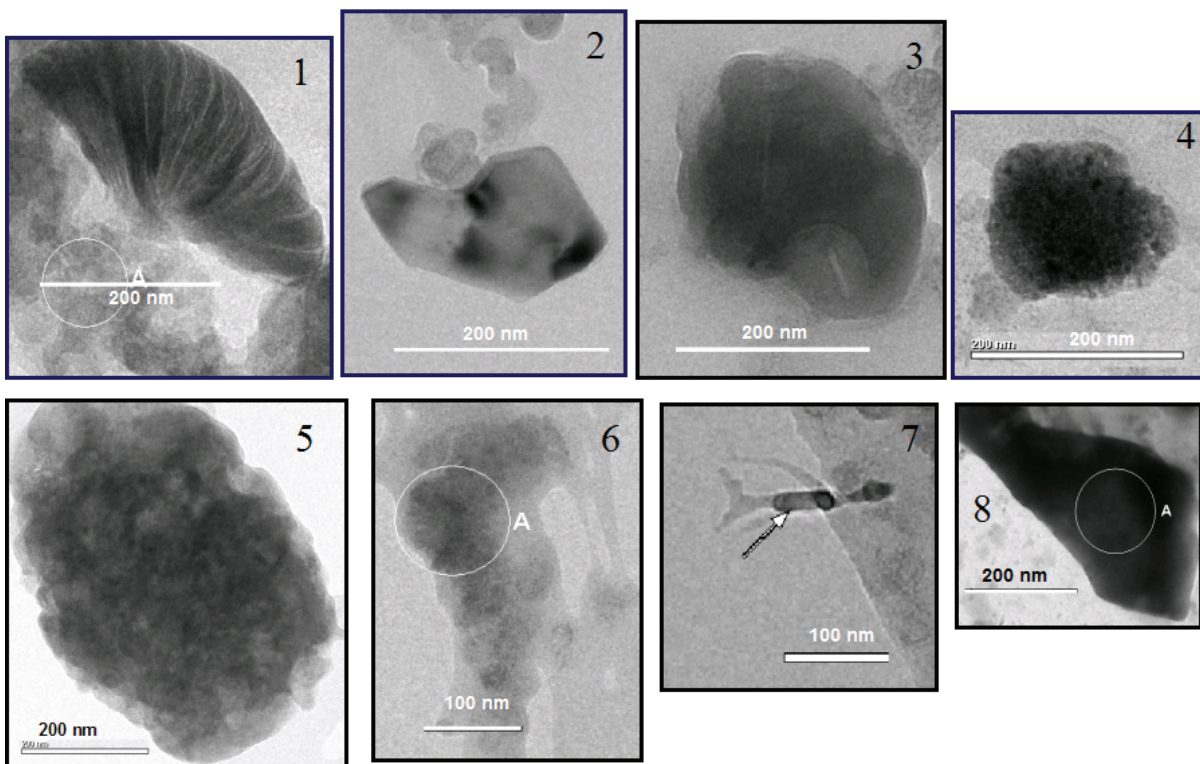


Abbildung 4-43: Feste Fremdstoffe aus den gebrauchten Ölen. Vorwiegende Elemente: 1 bis 3 (Fe), 4 (Al), 5 und 6 (Ca, O, C), 7 (Si, O), 8 (K, Cl).

Folgende Partikeltypen unterschiedlicher Zusammensetzung wurden gefunden:

- Überwiegend metallhaltige Partikel mit geringen Anteilen von Ca, S oder P.
- Amorphe Partikel mit unterschiedlichen Anteilen an Ca, O und C.
- Salzartige Partikel mit Na oder K und Cl.
- Si-haltige Partikel mit Anteilen von O, möglicherweise glasartig.

Gemessen an der Vielzahl der gefundenen Rußpartikel war die Anzahl der hier aufgeführten anderen festen Fremdstoffe jedoch sehr gering.

Fazit zu den Ölanalysen

Aufgrund der Ölanalysen ließen sich Veränderungen der Öle durch den Gebrauch feststellen, die zum Teil mit dem Ölalter bzw. dem Rußgehalt korrelierten.

- Abnahme der Dispergierfähigkeit
- Veränderung der Viskosität
- Abnahme der TBN und Zunahme der TAN
- Zunahme des Anteils an festen Fremdstoffen

Es wurden jedoch keine Überschreitungen von Grenzwerten festgestellt.

Belastungsgrenzen

Vielfach stellt sich die Frage nach Belastungsgrenzen für Werkstoffe und Motoröle bezüglich des Rußgehaltes. Die vorliegenden Untersuchungen haben gezeigt, dass die Höhe des Rußgehaltes einen signifikanten Einfluss auf das tribologische Verhalten hat. Aus der Untersuchung des Verschleißverhaltens hat sich ergeben, dass Carbon Black-Öle geringere Verschleißgeschwindigkeiten aufweisen als gebrauchte Öle mit vergleichbarem Rußgehalt. Demnach ist ein Einfluss der Ölalterung auf das tribologische Verhalten (unabhängig vom Rußgehalt) nicht auszuschließen. In Abbildung 4-44 ist der Rußgehalt über der Laufzeit dargestellt.

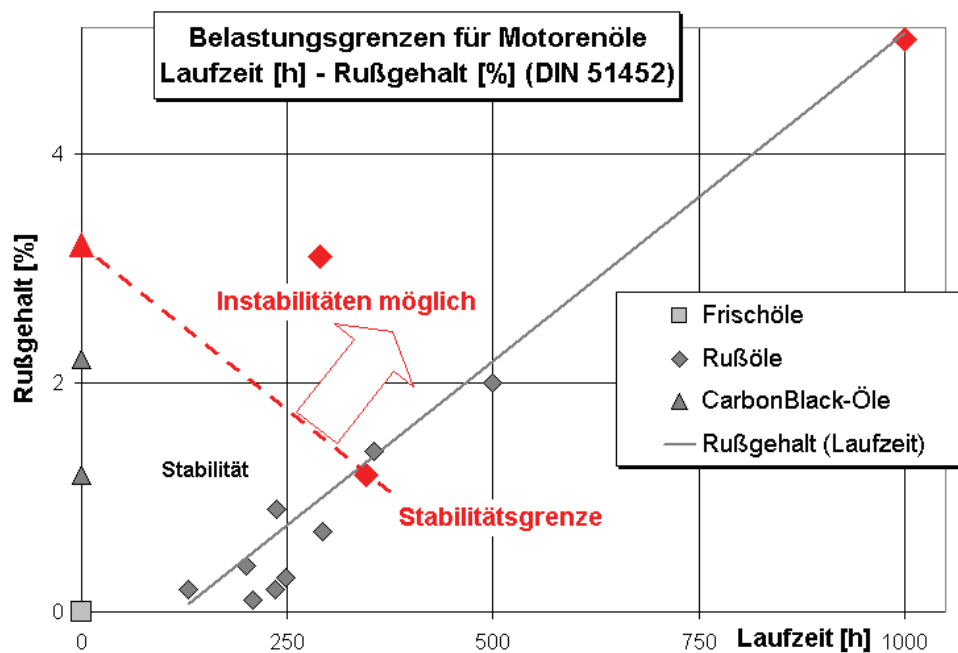


Abbildung 4-44: Rußgehalt über der Laufzeit der verwendeten Motoröle. Bei den rot markierten Ölen traten Instabilitäten auf.

Die Laufzeit ist nach den Angaben der Lieferanten der gebrauchten Öle bestimmt und wurde bei Angabe der Kilometerleistung durch Umrechnung mit einem entsprechenden Faktor abgeschätzt. Es ergeben sich rechnerisch mittlere Rußeinträge zwischen ca. 0,001 und 0,01 %/h. Die aus dem Diagramm ablesbare Abhängigkeit von Rußgehalt und Laufzeit deutet darauf hin, dass bei den durchgeführten Untersuchungen nicht nur der Einfluss des Rußgehaltes, sondern auch des Ölalters gemessen wurde. Die Prozesse, welche die Ölperformance herabsetzen könnten, sind vielfältig:

- Oxidation und die damit verbundene Versauerung
- Versauerung durch Eintrag von sauren Bestandteilen aus der Verbrennung
- Verbrauch und Dekomposition von Verschleißschutzwerkstoffen
- Cracken von VII-Polymeren in tribologischen Kontakten
- Verbrauch von Detergents und Dispersants durch Verunreinigungen
- Viskositätsveränderungen durch Verdünnung (mit Kraftstoff) oder Verdickung (durch feste Fremdstoffe oder Ausgasen von leichtflüchtigen Bestandteilen)

Andererseits zeigen die Versuche mit den Carbon Black-Ölen, dass auch mit rußhaltigen Ölen ohne Ölalterung höherer Verschleiß und bei ausreichend hohem Rußgehalt Instabilität auftreten kann. Auf der Grundlage der geschilderten Zusammenhänge sollen Abschätzungen der Belastungsgrenzen für die untersuchten Motoröle vorgeschlagen werden (siehe Abbildung 4-44):

- Instabilitäten sind
 - sehr wahrscheinlich bei Ölen über 3 % Rußgehalt
 - möglich bei Ölen über 250 Stunden Laufzeit UND über 1% Rußgehalt.
- Stabilität ist
 - sehr wahrscheinlich unter 1% Rußgehalt
 - sehr wahrscheinlich unter 2 % Rußgehalt UND unter 250 Stunden Laufzeit.
- Die Grenze für Stabilität liegt ungefähr bei $\text{Rußgehalt} = 3,5 \% - 0,007 \times \text{Laufzeit}$ (in Stunden). Unterhalb dieser Grenze herrscht Stabilität; oberhalb wird Instabilität immer wahrscheinlicher.

Diese Abschätzung ist ein erster Versuch für eine Formulierung von Belastungsgrenzen durch Rußgehalt für die untersuchten Ventiltriebmaterialien. Es wird an dieser Stelle nicht die Qualität und Leistungsfähigkeit des Frischöles, insbesondere die Additivierung oder die unterschiedlichen Belastungen im vorangegangenen Gebrauch, berücksichtigt. Für detailliertere Untersuchungen sollten diese Kriterien einbezogen werden.

4.7 Ähnlichkeit von Untersuchungen am Tribometer und am Zylinderkopf

Untersuchungen am Tribometer sind im Vergleich zu Prüfstandsversuchen mit Aggregat- oder Vollmotoraufbauten erheblich kostengünstiger und mit geringerem Zeitaufwand durchführbar. Außerdem können Versuchsprogramme flexibler gestaltet werden und die Auflösung von Messgrößen ist in der Regel besser, weil sie von weniger Störeinflüssen verfälscht sind. Es stellt sich daher die Frage nach der Vergleichbarkeit von Untersuchungen am Tribometer- und am Prüfstand. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Experimente an Tribometer und NSP vergleichend nebeneinandergestellt.

Um die Ergebnisse der Reibung in Mischreibungszuständen aus Tribometer und NSP vergleichen zu können, wurden dimensionslose Größen gebildet: Der mittlere Reibwert des rußhaltigen Öles wurde auf den des zugehörigen Frischöles bei gleichen Bedingungen jeweils über das gleiche Messintervall bezogen.

$$\text{Bezogener Reibwert für Tribometer: } \mu_{bez} = \frac{\mu_{Ru\beta}}{\mu_{Frisch}} \quad (\text{Gl. 1})$$

Für die Frischöle ergibt sich hierbei jeweils der Wert Eins bei Rußgehalt Null. Für die Auswertung der Mischreibungszustände im Nocken/Stößel-Prüfstand wurde der Prüfstand mit ausgebauten Stößeln betrieben und das dadurch ermittelte Drehmoment vom Gesamtdrehmoment subtrahiert.

$$M_{d,Mischreibung} = M_{d,Gesamt} - M_{d,ohneStößel}$$

Für einen Vergleich mit den Tribometermessungen wurde ein bezogenes Drehmoment berechnet: Hierbei wird $M_{d, Mischreibung}$ des rußhaltigen Öles jeweils auf das Frischöl bezogen:

$$M_{d,Mischreibung,bez} = \frac{M_{d,Mischreibung,Ru\beta}}{M_{d,Mischreibung,Frisch}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Für die Frischöle ergibt sich auch hier der Wert Eins bei Rußgehalt Null. Für das Drehmoment in Mischreibung im Nocken/Stößel-Kontakt gilt mit dem Reibwert μ und den winkelabhängigen Größen Normalkraft F_N und Nocken-Hebelarm r :

$$M_{d,Mischreibung} = \mu \cdot F_N \cdot r \quad (\text{Gl. 3})$$

Unter der Annahme, dass F_N und r ölunabhängig sind, ergibt sich mit Gl. (3) in Gl. (2):

$$\text{Für den Nocken/Stößel-Prüfstand: } \mu_{bez} = \frac{\mu_{Ru\beta}}{\mu_{Frisch}}$$

Diese Gleichung ist identisch mit Gleichung Gl. (1), womit die Vergleichbarkeit der in Abbildung 4-45 aufgetragenen Größen gezeigt ist. Diese Abbildung zeigt einen Vergleich der Verläufe der bezogenen Reibwerte bzw. Drehmomente über dem Rußgehalt. Aus Experimenten am Tribometer wurden insgesamt 16 rußhaltige Öle und 4 Frischöle in Mischreibungszuständen ausgewertet (ca. 350 Stunden Laufzeit). Die ausgewertete Prüfstandlaufzeit beim NSP betrug ca. 520 Stunden mit 8 Ruß- und 3 Frischölen.

Der Verlauf der Ausgleichskurven (Exponentialfunktion) des bezogenen Reibwertes ist ähnlich für Experimente aus Tribometer und Nocken/Stößel-Prüfstand. Das bedeutet, dass die Änderung des Reibwertes und damit der Reibleistung über dem Rußgehalt in den Untersuchungen vergleichbar ist.

Der Reibwert nimmt tendenziell mit jedem Prozent Rußgehalt um mehr als 30 % ab. Das ergibt die Auswertung der Gleichungen der Ausgleichskurven.

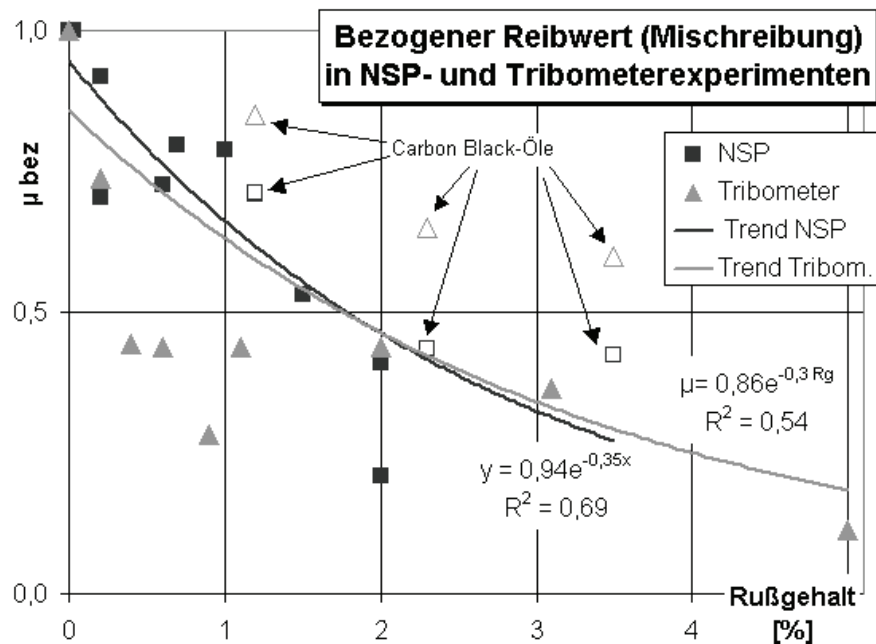


Abbildung 4-45: Bezogener Reibwert aus Tribometer und bezogenes Drehmoment aus dem NSP über dem Rußgehalt mit Trend (Exponentialfunktion). Die Auswertung umfasst insgesamt ca. 900 Stunden Laufzeit mit 20 verschiedenen Ölen.

Eine Ausnahme bilden in dieser Darstellung die Carbon Black-Öle, die einheitlich über den rußhaltigen Ölen liegen. Der Effekt, dass Carbon Black-Öle höhere Reibwerte aufweisen, erscheint plausibel, da die Carbon Blacks in Frischöl dispergiert wurden, welches primär höhere Reibwerte bewirkt. Es wäre aber auch denkbar, dass entweder

- der reibwertmindernde Einfluss von Dieselruß größer ist als der von CB, oder
- das gebrauchte Öl unabhängig vom Ruß einen reibwertmindernden Einfluss hat.

Diesem Effekt sollte in weiterführenden Untersuchungen Aufmerksamkeit geschenkt werden, da hier möglicherweise ein abweichendes tribologisches Verhalten von Carbon Black-Ölen sichtbar wird.

Eine weitere gute Übereinstimmung der Ergebnisse an Tribometer und NSP findet sich bei den Verschleißraten und ihrer Zunahme mit dem Rußgehalt. Der Vergleich ist in Abbildung 4-46 zusammengestellt. Für die Tribometeruntersuchungen wurden Mittelwerte der Verschleißraten nach dem Grobeinlauf ohne Instabilitäten bestimmt. Da bei den Tribometeruntersuchungen nur der Stift, also das Nockenmaterial, aktiviert war, wurde zum Vergleich am Nocken/Stößel-Prüfstand nur der Nockenverschleiß herangezogen. Es ist zu beachten, dass die Tribometeruntersuchungen mit jeweils neuen Materialien, also mit Einlaufeffekten, die eher höhere Verschleißraten zeigen, durchgeführt wurden. Auffallend ist, dass die Carbon Black-Öle aus den NSP-Untersuchungen kleinere Verschleißraten aufweisen als die rußhaltigen Öle (Verschleißmessungen mit Carbon Black-Ölen aus dem Tribometer liegen nicht vor). Das ist verständlich vor dem Hintergrund, dass die Carbon Black-Öle aus Frischöl generiert wurden und keine Alterung in Motoren erfahren haben. Diese Zusammenstellung zeigt eine gute Übereinstimmung der Verschleißmessungen und damit eine Übertragbarkeit der durchgeführten Tribometeruntersuchungen auf das reale tribologische System.

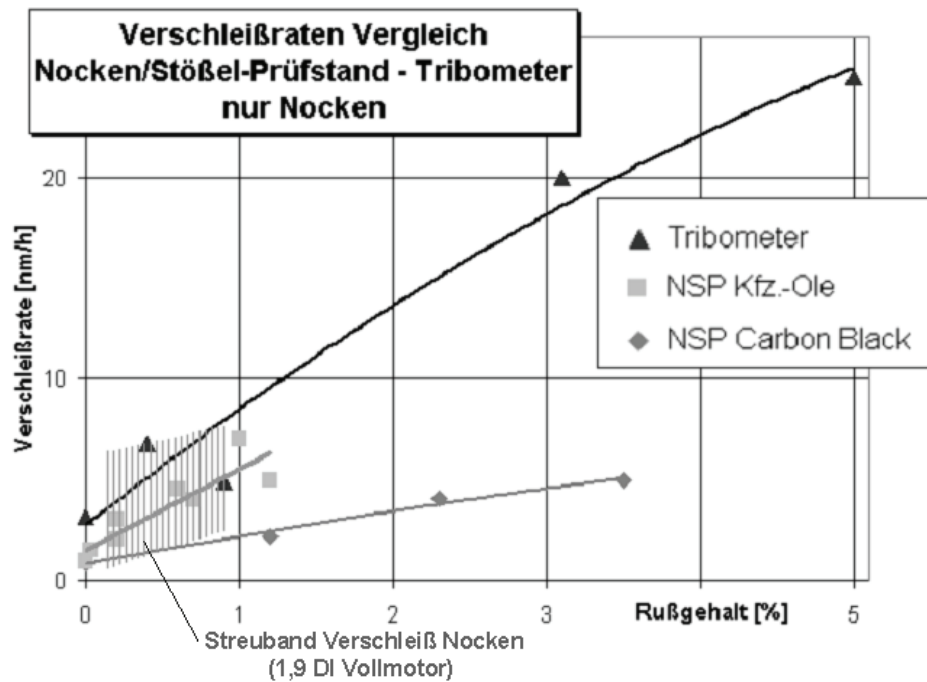


Abbildung 4-46: Vergleich von Verschleißraten (am Nocken) aus Messungen am Tribometer und am Nocken/Stößel-Prüfstand. Streuband von Verschleißraten am Nocken aus Prüfstandsversuchen am Vollmotor [IAV 07].

Fazit zur Vergleichbarkeit von Tribometer und NSP

Aufgrund der in diesem Kapitel gefundenen gemeinsamen Trends bezüglich Reibwertminderung mit rußhaltigen Ölen und der Verschleißraten von Frisch- und rußhaltigen Ölen lässt sich eine gute Übereinstimmung von Experimenten an Tribometer und Nocken/Stößel-Prüfstand feststellen. Außerdem zeigten sich Gemeinsamkeiten oder Ähnlichkeiten in den Analysen zu Tribomutationen:

- Die Mikrotopografie der Stößeloberflächen zeigt vergleichbare Trends in den feineren Mikrotopografien aus Experimenten mit rußhaltigen Ölen im Vergleich zu Frischölexperimenten (siehe Kapitel 5.3.1).
- Das Defizit der Konzentration der Additivelemente in den oberflächennahen Bereichen der untersuchten Komponenten für Versuche mit rußhaltigen Ölen ist vergleichbar (siehe Kapitel 5.3.2).

Offensichtlich ist es durch die Parametrierung des verwendeten Tribometers (Geometrie und Belastungen) gelungen, tribologische (energetische) Verhältnisse im Materialkontakt zu schaffen, die mit dem realen System vergleichbar sind.

4.8 Einfluss von Ruß und ZnDTP auf die Reibleistung

Einfluss von Ruß auf die Reibleistung

Die bei den verwendeten Tribometern im Kontakt zwischen Stift-Scheibe umgesetzte Reibleistung ergibt nach dem Zusammenhang

$$P_R = F_R \cdot v \text{ mit } F_R = \mu \cdot F_N.$$

Am Beispiel des Reibwertverlaufes der NFZ-Öle (Serie II), das in Abbildung 4-47 dargestellt ist wurde der erste Betriebspunkt mit Gleitgeschwindigkeit $v = 3 \text{ m/s}$ und Normalkraft $F_N = 314 \text{ N}$ ausgewertet. Es ergeben sich mittlere Reibwerte für Frischöl von 38 W für die rußhaltigen Öle entsprechend 8,3 W bzw. 6 W.

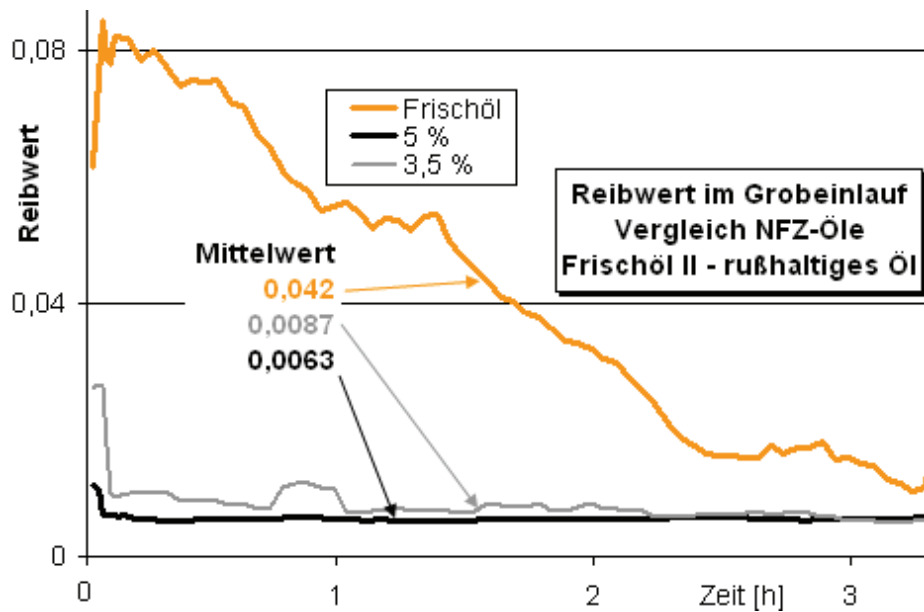


Abbildung 4-47: Vergleich der Tribometer-Reibwerte im Grobeinlauf für die Ölserie II.

Welche Anteile der Reibleistung in mechanischer Umformung, chemischen Prozessen oder Temperaturerhöhung umgesetzt werden, ist nur unter sehr hohem Aufwand näherungsweise bestimmbar und hängt stark von den Betriebsbedingungen ab. Eine Abschätzung dieser Verhältnisse für Tribometeruntersuchungen zeigt, dass ca. 70 % der gesamten Reibleistung in Wärmeleistung umgesetzt wird [SHA 04]. Demnach ergibt sich für das obige Beispiel ein Unterschied von ca. 20 W zwischen dem Frischöl und den rußhaltigen Ölen. Das hat nach einer Abschätzung [CHA 01] eine mittlere Temperaturdifferenz von ca. 20 °C an der Stiftoberfläche zur Folge. Lokal kann diese aufgrund der Blitztemperaturen deutlich höher sein.

Für die Aktivierung von Verschleißschutzprozessen werden für ZnDTP Temperaturen von ca. 100 bis 150 °C genannt [PAW 03]. Diese Temperaturen können nicht exakt bestimmt werden, da sie von der Komposition der Verschleißschutzkomplexe und Randbedingungen wie beteiligte Additive und Materialoberflächen sowie Belastungsbedingungen beeinflusst sind.

Die beschriebenen Beispiele machen deutlich, dass eine durch Ruß bewirkte Minderung der Reibleistung bzw. der thermischen Bedingungen im tribologischen Kontakt Einfluss auf die Aktivierung von Verschleißschutzprozessen haben kann. Sie finden nur begrenzt statt, weil die Prozesse auf einem niedrigeren Temperaturniveau stattfinden oder sie finden gar nicht statt, weil die untere Aktivierungstemperatur nicht erreicht wird.

Die Reibleistungsreduzierung bei rußhaltigen Gebrauchttölen aus Dieselmotoren im Tribometer ist in Abbildung 4-48 dargestellt. Aus dem exponentiellen Charakter des Verlaufes geht hervor, dass schon geringe Rußgehalte von 0,3 bis 0,5 % Reibleistungsreduzierungen von 20 bis 50 % hervorbringen können. Bei höheren Rußgehalten bis 5 % kann die Reibleistung auf ein Zehntel dessen von Frischöl reduziert sein.

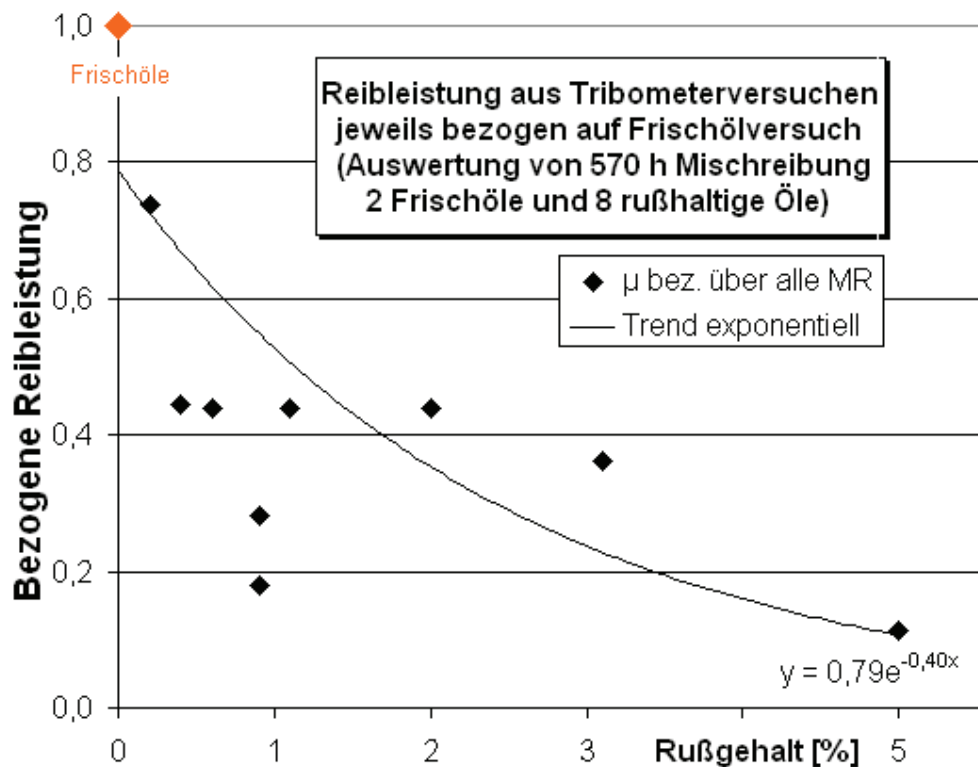


Abbildung 4-48: Reibleistungsreduzierung bei rußhaltigen Ölen aus Dieselmotoren im Tribometer. Bezogene Reibleistung = Reibleistung Öl / Reibleistung Frischöl.

Einfluss von ZnDTP auf die Reibleistung

Um den Einfluss von Verschleißschutzprozessen auf die Reibleistung abzuschätzen wurden in der Literatur verschiedene Tribometerexperimente ausgewertet, bei denen Frischöle mit und ohne bzw. mit reduzierter Konzentration von Antiwear-Additiven eingesetzt wurden. Bei dem verwendeten Additiv handelte es sich jeweils um ZnDTP. Eine Zusammenstellung der Versuchsparameter und das Ergebnis der Auswertungen der Reibwerte ist in Abbildung 4-49 dargestellt.

Die Werte streuen sehr stark für die Experimente, in denen nur Basisöl verwendet wurde. Dies ist auf die unterschiedlichen Betriebsbedingungen wie Versuchsaufbau, Pressung, Gleitgeschwindigkeit, Temperatur und verwendetes Öl zurückzuführen.

Aus dem Diagramm ist jedoch ersichtlich, dass tendenziell ca. 50 % der Reibleistung durch Prozesse umgesetzt wird, die durch das verwendete AW-Additiv verursacht sind. Der Verlauf des Reibwertes lässt erkennen, dass pro 10 % Reduzierung der Additivierung - durch Verbrauch oder Deaktivierung - ca. 10 % weniger Reibleistung umgesetzt wird.

Der Vergleich von Abbildung 4-48 und Abbildung 4-49 zeigt, dass die Reibwert- und damit die Reibleistungsminderung durch Ruß und die durch fehlende AW-Verschleißschutzprozesse in derselben Größenordnung liegen.

Tribotester / Apparat	Mini Traction Machine (MTM)	Stift-Scheibe Tribometer		Four Ball Tribometer	Block on Ring Tester	Ball on disc Machine
Gleitgeschw [m/s] (Drehzahl)	0,10	0,3		0,08	(800 rpm)	1
Pressung [Mpa] (Belastung)	1200	13	3	k.A.	(22,5 kg)	500
Flächenbez. Reibleistung [W/mm ²]	10,8	0,43	0,063	k.A.	k.A.	37,5
Material	Stahl	18MnCr5		Stahl	G4620 Ni-Mo	Stahl
Temperatur [°C]	125	80		50	108	155
Antiwear-Additiv	ZnDTP					
Konzentration S [%]	0,21	0,08		0,15	k.A.	k.A.
Konzentration P [%]	0,10	0,055		0,1	k.A.	k.A.
Konzentration ZnDTP [%]	k.A.	k.A.		k.A.	0,92	1
Referenz Additivierung [%]	100		100	100	100	100
reduzierte Additivierung [%]	80	50	0	0	0	0
Reibwert						
μ bei 100 %-Additivierung	0,09	0,09	0,11	0,07	0,18	0,098
μ bei reduzierter Additivierung	0,07	0,06	0,03	0,008	0,1	0,09
$\mu_{\text{bezogen}} = \mu_{\text{reduziert}} / \mu_{100\%}$	0,78	0,67	0,27	0,11	0,56	0,92
Quelle	[TAY 02]	[THA 09]		[MAS 03]	[KAR 06]	[TRI 96]

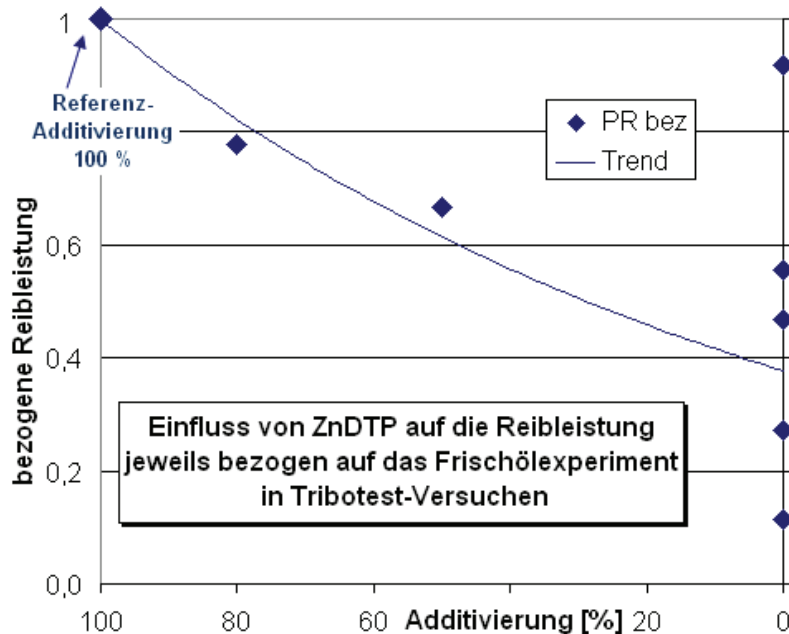


Abbildung 4-49: Tribometerexperimente zum Einfluss der ZnDTP-Additivierung auf den Reibwert, Parameter (oben) und bezogener Reibwert (unten); aus [TAY 02], [THA 09], [MAS 03], [KAR 06] und [TRI 96].
Bezogene Reibleistung = Reibleistung Öl / Reibleistung Frischöl.

4.9 Schmierstoffmodifikationen und Untersuchungen mit Modellölen

Aufgrund der in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Ergebnisse zeichnen sich verschiedene Hinweise auf mögliche Wirkungsmechanismen von Ruß auf das tribologische Verhalten ab:

- Deaktivierungs-Hypothese: Die mehrfach beobachteten Hinweise auf eine Öladditivbindung an Ruß könnte die Ursache für ein reduziertes Angebot von Verschleißschutzwerkstoffen in den oberflächennahen Bereichen sein, die zu einer mangelnden Verschleißschutzwirkung und zu dem beobachteten Additivdefizit im

oberflächennahen Volumen beiträgt. Außerdem könnten durch Anlagerungen von Ruß an den Reiboberflächen Verschleißschutzprozesse beeinträchtigt werden.

- **Aktivierungsenergie-defizit-Hypothese:** Vieles spricht dafür, dass der bei allen rußhaltigen Ölen beobachteten Reibwertabsenkung große Bedeutung zukommt. Die damit verbundene herabgesetzte Reibleistung könnte dafür verantwortlich sein, dass verschleißschützende Prozesse in den oberflächennahen Bereichen beeinträchtigt sind, weil die Aktivierungsenergien zu gering sind.

Zur Überprüfung der beschriebenen Annahmen wurden Schmierstoffmodifikationen entworfen. Entsprechend formulierte Modellöle wurden in Motorprüfstand mit kontinuierlicher Verschleißmessung gefahren. Danach wurden die frischen- und gebrauchten Modellöle im Tribometer untersucht, um Informationen über Einlaufverhalten und Reibwerte zu erzielen. Die Topografien der Oberflächen der gelaufenen Materialien aus Motor und Tribometer wurden eingehenden Analysen unterzogen.

4.9.1 Schmierstoffmodifikationen

Beim Entwurf der Schmierstoffmodifikationen wurden die Deaktivierungs- und die Aktivierungsenergie-defizit -Hypothese herangezogen. Eine Übersicht über die Modellöle und die zugrunde gelegten Modelle ist in Abbildung 4-50 zusammengestellt.

Hypothese	Modellöl	Schmierstoffmodifikation
Referenz	VII .1	Vollformulierung mit reduziertem Additivgehalt
Deaktivierungs-Hypothese	VII .2	VII .1 mit verstärktem soot-handling-System;
Aktivierungsenergie-defizit-Hypothese	VII .3	VII .1 mit reaktiverem Verschleißschutz-System

Abbildung 4-50: Hypothesen zum Wirkungsmechanismus, Modellöle und Schmierstoffmodifikationen für Motorversuche.

- Modellöl VII.1 dient als Referenz für die Untersuchungen und bildet die Basis für zwei aufgrund von Hypothesen formulierten Schmierstoffmodifikationen. Dieses Öl wurde auf Basis eines handelsüblichen Motoröles, das eine Zulassung für den verwendeten Dieselmotor hat, zusammengestellt. Es handelt sich um ein ZnDTP-freies low-SAPS-Öl. Allerdings wurde der Additivgehalt gegenüber dem Serienöl deutlich herabgesetzt, um den Einfluss von Additivmodifikationen besser erkennen zu können. Diese Formulierung bildet die Grundlage für die beiden folgenden Modellöle.
- Modellöl VII.2 wurde aufgrund von Überlegungen zur Deaktivierungs-Hypothese entworfen. Demnach werden Verschleißschutzwirkstoffe an Ruß gebunden, ihre Wirkung deaktiviert und ihre Verfügbarkeit an den Werkstoffoberflächen unzulässig herabgesetzt. Modellöl VII.2 entspricht Modellöl VII.1, das mit einem erhöhten Anteil von rußlösenden und rußdispargierenden Wirkstoffen (soot handling) ausgestattet ist. Hierdurch soll der Ruß, sobald er mit dem Schmieröl in Kontakt kommt, passiviert werden, um zu vermeiden, dass Verschleißschutzwirkstoffe gebunden werden. Daneben soll die Anlagerung von Ruß an den Werkstoffoberflächen besser unterbunden werden.
- Modellöl VII.3 wurde aufgrund von Überlegungen zur Aktivierungsenergie-defizit-Hypothese entworfen. Demnach steht im tribologischen Kontakt mit Ruß, aufgrund des herabgesetzten Reibwertes, zu wenig Aktivierungsenergie für Ver-

schleißschutzprozesse zur Verfügung. Modellöl VII.3 entspricht Modellöl VII.1 mit reaktiveren Verschleißschutzzusätzen. Die Menge der AW/EP-Additive bleibt gleich, lediglich das Reaktivitätsspektrum ist zu geringeren Aktivierungsenergien hin verschoben. Dadurch soll trotz kleinerer Reibleistung (mit Ruß) ausreichend Verschleißschutz an den Werkstoffoberflächen generiert werden können.

4.9.2 Untersuchungen mit Modellölen am Vollmotor

Im Motorversuch wurden die drei Modellöle in einem 170-stündigen Prüfprogramm hinsichtlich ihres Verschleißverhaltens untersucht. Die Verläufe von Verschleiß und Rußgehalt über der Laufzeit für die drei untersuchten Öle ist in Abbildung 4-51 zusammengestellt. Grundsätzlich ist das Verschleißverhalten über der Laufzeit bei den drei untersuchten Ölen ähnlich: Nach einem Einlauf mit einem Gesamtverschleiß zwischen 600 und 1000 nm liegen die Verschleißgeschwindigkeiten, je nach Belastung, bei 2 bis 20 nm/h. Bei hohen Temperaturbeanspruchungen können vorübergehend 50 bis 80 nm/h erreicht werden. Die einzige Ausnahme bildet eine Instabilität mit dem Öl VII.3 in der Mitte der Laufzeit. Die Instabilität trat hier im Vergleich zu möglichen Instabilitäten bei serienmäßigen Vollformulierungen relativ früh auf, was vermutlich der bewusst verwendeten niedrigen Additivierung der Öle geschuldet ist. Der Rußeintrag war bei allen drei Versuchsreihen vergleichbar bei ca. 0,004 %/h und führte zu einem Rußgehalt von jeweils 0,7 % (DIN 51452) am Ende der Versuche.

Die folgenden Abschnitte beinhalten eine Zusammenfassung der Ergebnisse der detaillierten Auswertungen der einzelnen Prüfprogrammabschnitte [DGM 07], [KUS 07].

Einlauf

Bei den Modellölen 1 und 2 verläuft der Einlauf typisch mit abnehmenden Verschleißgeschwindigkeiten. Der geringere Verschleiß mit der Modifikation VII.2, gegenüber dem Öl VII.1, ist möglicherweise dem positiven Einfluss des ausgebauten soot handling-Systems zuzuschreiben, wengleich der Rußgehalt noch unter 0,1 % liegt. Bei VII.3 deutet sich eine steigende Tendenz des Verschleißes gegen Ende des Einlaufes an, die möglicherweise ein erneutes Einlaufverhalten darstellt, da das System in der nachfolgenden Drehzahlvariation mit kleinen Verschleißraten läuft. Die Ursache für die erhöhten Verschleißraten ist möglicherweise dem Einfluss der Modifikation mit höherer Reaktivität des Verschleißschutzsystems zuzuschreiben, denn gegen Ende des Einlaufes werden hohe Belastungen und ein Volllastpunkt gefahren. Somit könnte hier ein Mangel an Verschleißschutz im Hochleistungsbereich von AW-Wirkstoffen vorliegen.

Während des Einlaufes ist der Rußgehalt noch sehr klein, also die reibwertmindernde und damit die Reibleistung herabsetzende Wirkung durch Ruß noch gering. Außerdem treten, bedingt durch hohe Reibwerte mit den neuen Materialien, hohe Belastungen auf. Unter diesen Gesichtspunkten scheint die Verschleißschutzwirkung der Modifikation VII.3 während des Einlaufes nicht so gut geeignet zu sein. Andererseits kann hoher Verschleiß im Einlauf zu geringen dauerhaften Verschleißraten führen. Der progressive Verschleißverlauf bei Einlaufende deutet allerdings eher auf ein unzureichendes Einlaufverhalten des Systems hin.

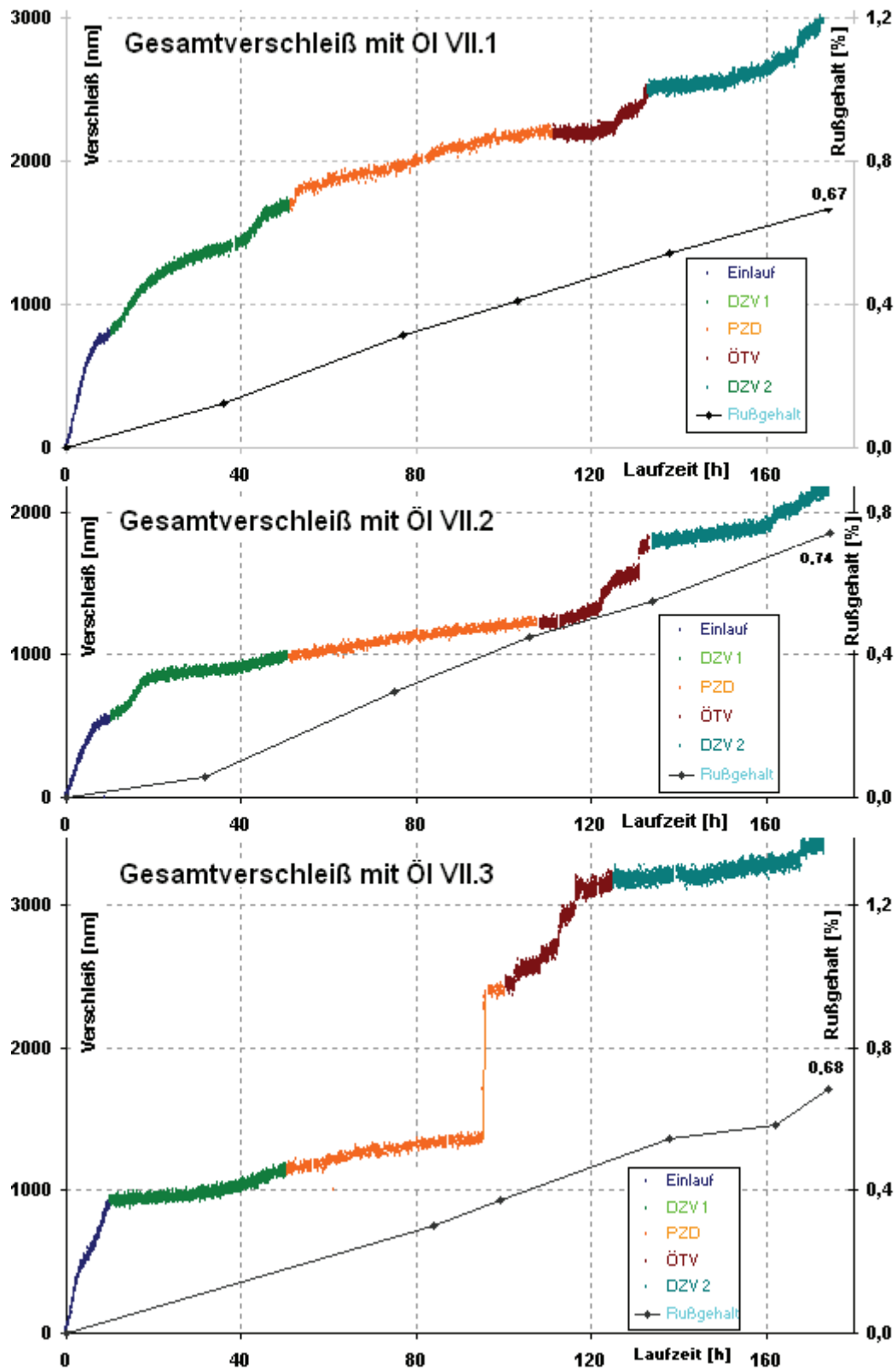


Abbildung 4-51: Motorversuche mit Modellölen.
Gesamtübersicht über Verschleiß und Rußgehalt über der Laufzeit.

Erste Drehzahlvariation (DZV 1)

Der Verlauf der Verschleißraten mit den Ölen VII.1 und VII.2 ist ähnlich. Tendenziell fallen die Verschleißgeschwindigkeiten bei der ersten DZV, was einen fortgesetzten (stabilen) Einlauf anzeigt, der typisch für ähnliche Untersuchungen ist. Hierbei sind die Verschleißgeschwindigkeiten bei Öl VII.2 deutlich geringer als beim Referenzöl. Dies ist möglicherweise ein Hinweis darauf, dass die Auswirkungen des verbesserten soot handling Systems wirken – immerhin liegt der Rußgehalt bereits zwischen 0,1 und 0,2 %. Das typische Ansteigen der Verschleißraten gegen Ende der DZV 1 ist den hohen Belastungen in den beiden Volllastpunkten zuzuschreiben. Anders bei Öl VII.3: Hier zeigen sich steigende Verschleißraten, allerdings auf sehr niedrigem Niveau (2 bis 5 nm/h), sodass die Modifikationen VII.2 und 3 am Ende der Drehzahlvariation den gleichen Gesamtverschleiß aufweisen und damit deutlich unter dem Referenzöl VII.1 liegen. Möglicherweise zeigt sich auch hier bei einem Rußgehalt von 0,1 - 0,2 % bereits ein positiver Effekt der Schmierölmodifikationen. Das würde auch die kleinen Verschleißraten bei den niedrigen Drehzahlen (geringere Reibleistung) erklären.

Polyzyklischer Dauerlauf (PZD)

Im Verlauf des PZD scheinen sich die Modifikationen zu bewähren. Die Rußgehalte liegen hier schon bei ca. 0,4 %: Die Öle VII.2 und VII.3 zeigen geringere Verschleißraten als das Referenzöl - insbesondere im zweiten Teil des PZD.

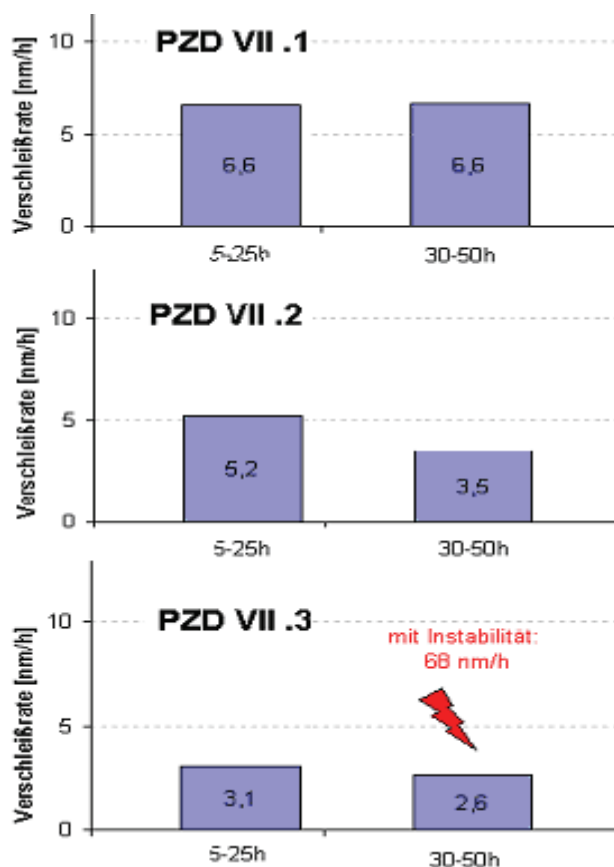


Abbildung 4-52: Verschleißraten im PZD, ausgewertet für die Laufzeit 5 h bis 25 h und die Laufzeit 30 h bis 50 h.

In Abbildung 4-52 sind die Verschleißraten jeweils über die erste und die zweite Hälfte der PZD-Laufzeit ausgewertet. Die Instabilität mit Modellöl VII. 3 ist in der Dar-

stellung nicht berücksichtigt. Es ist sogar eine Tendenz zu niedrigeren Verschleißraten erkennbar. Unklar ist, wie die bei dem Öl VII.3 am Ende des PZD auftretende Instabilität zu erklären ist. Die Ergebnisse der später durchgeführten Oberflächenanalysen ergaben, dass die Ursache mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht in einem Materialfehler begründet ist. Die Instabilität wurde vermutlich durch unvorhersehbare Wechselwirkungen bei hohen Belastungen im PZD ausgelöst, die wahrscheinlich aufgrund des modifizierten Verschleißschutzspektrums auftraten (zu wenig Verschleißschutz bei hochenergetischen Kontakten).

Temperaturvariation

Die Verschleißraten aller drei Öle zeigen vergleichbare Verschleißraten bis ca. 20 nm/h, wenn nur die Bereiche mit stationärem Verschleißverlauf ausgewertet werden. Werden die Verschleißsprünge, die auf kleinere Instabilitäten oder erneutes Einlaufverhalten hindeuten, berücksichtigt, ergeben sich Verschleißraten bis ca. 80 nm/h. Dieses Verhalten ist bei VII.3, insbesondere bei höheren Temperaturen, am stärksten ausgeprägt. Möglicherweise zeigt sich hier das Fehlen von niedrigreaktiven Verschleißschutzadditiven. Es könnte auch auf erhöhten Verschleiß des durch die Instabilität im PZD bereits vorgeschädigten Stößels zurückzuführen sein.

Zweite Drehzahlvariation (DZV 2)

Am Ende des Prüfprogrammes zeigt sich hier bei allen drei Ölen die typische Tendenz zu steigenden Verschleißraten gemäß der steigenden Belastung mit der Drehzahl. Hierbei liegen die Verschleißraten mit den Ölen VII.2 und VII.3 geringfügig unter denen des Referenzöles. Bei Rußgehalten von 0,6 bis 0,7 % könnte dies ein Hinweis auf die positive Wirkung der Modifikationen sein.

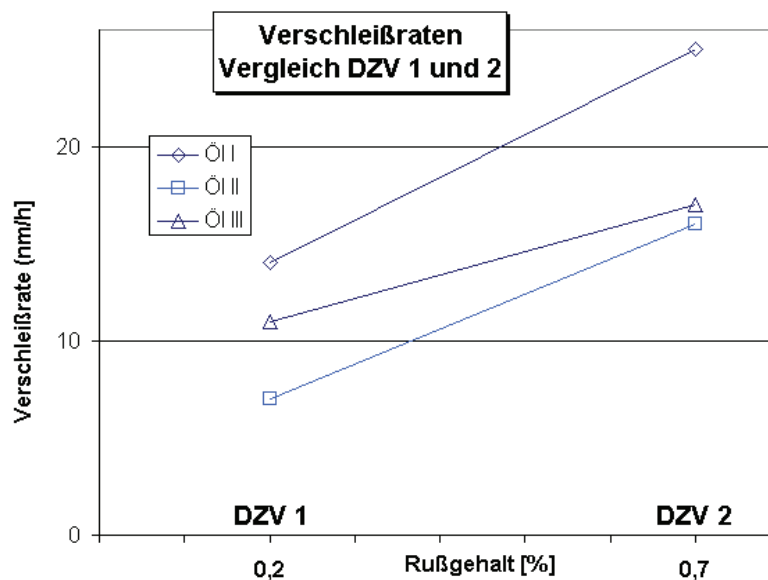


Abbildung 4-53: Mittlere Verschleißraten mit Modellölen über den letzten Betriebspunkt (4500 1/min, 150 Nm) der Drehzahlvariation 1 (Laufzeit 42 bis 50 h) und der Drehzahlvariation 2 (Laufzeit 162 bis 170 h), dargestellt jeweils über dem Rußgehalt.

Die Auswertung der beiden Drehzahlvariationen (DZV 1 und DZV 2) bietet die Möglichkeit, die Veränderung des Systems bei denselben Betriebsbedingungen zu betrachten. Da während der 1. DZV zu Beginn noch ein Einlaufverhalten zu beobachten

war, soll nur der letzte achtstündige Betriebspunkt ausgewertet werden, der bei hoher Belastung in Vollast lief (4500 U/min, 150 Nm, mittlere Ölesumpftemperatur 122 °C). In Abbildung 4-53 sind die mittleren Verschleißraten über den letzten Betriebspunkt der Drehzahlvariationen dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass die Verschleißraten bei denselben Belastungen bei höherem Rußgehalt größer sind. Das bestätigt die Beobachtungen aus den Versuchen am Tribometer- und am NSP. Außerdem ist festzustellen, dass die Verschleißraten der Modifikationen unter denen der Referenzformulierung liegen.

Fazit der Motorversuche mit Modellölen

Zusammenfassend zeigt sich, dass die Verschleißraten mit den Schmierstoffmodifikationen VII.2 und VII.3 nach dem Einlauf zu geringeren Verschleißraten, im Vergleich zum Referenzöl, führen. Lediglich in der Temperaturvariation zeigen sich beim Öl VII.3 zeitlich begrenzte hohe Verschleißraten. Unklar ist die Interpretation der gegen Ende des PZD mit dem Öl VII.3 aufgetretenen Instabilität. Folgende Erklärungen sind denkbar:

- Das Defizit an niedrigaktiven Anti-Wear-Wirkstoffen führt zu hohem Verschleiß bei hohen Belastungen (Reibleistung, Temperatur, Pressung), mutmaßlich aufgrund eines unzureichenden Einlaufs. Das würde auch die hohen Verschleißraten in der Temperaturvariation und am Ende von Einlauf und Drehzahlvariation erklären.
- Die gewählte Modifikation ist grundsätzlich wirksam, neigt aber aufgrund von unvorhersehbaren Wechselwirkungen an den Oberflächen mit anderen Ölbestandteilen oder mit Ruß unter bestimmten Bedingungen zu höherem Verschleiß und Instabilität.
- An dem instabil gelaufenen Stößel lag ein Materialfehler vor.

Die Modifikation VII.2 zeigt insgesamt das beste Verschleißverhalten. Die Verbesserung des soot handling Systems scheint hier ihre Wirkung zu entfalten. Der Gesamtverschleiß und die Verschleißraten am Ende der Laufzeit liegen bei Modellöl 2 deutlich unter der des Modellöles 1. Im Mittel ist die Verschleißrate mit dem Modellöl 2 ca. 4,5 nm/h entsprechend 25 % geringer als mit Modellöl 1. Gemessen an der Stärke der gehärteten Randzone der Ventiltrieboberflächen und den praxisüblichen Laufzeiten ist das sehr viel.

4.9.3 Untersuchungen mit Modellölen am Tribometer

Alle Frisch- und gebrauchten Öle der Modellöluntersuchungen am Dieselmotor wurden im Tribometer im Initial-Versuchsprogramm mit jeweils neuen Bauteilen durchgeführt. Die Frischöle sind jeweils mit F1 bis F3 und die gebrauchten Modellöle nach dem Motorversuch jeweils mit R1 bis R3 gekennzeichnet. Reibwert und Verschleiß wurden kontinuierlich gemessen. Der Verlauf ist in Abbildung 4-54 dargestellt.

Die Ergebnisse der detaillierten Analysen [DGM 07], [KUS 07] sind hier zusammengefasst:

- Alle drei Frischöle zeigten charakteristisches Einlaufverhalten: Degressive Reibwerte und Verschleißraten in jedem neuen Betriebspunkt.
- Auffallend waren die unterschiedlichen Reibwerte in Mischreibung (siehe hierzu auch Abbildung 4-55). In dem hohen Reibwert von Öl 2 liegt möglicherweise auch eine Ursache für das gute Verschleißverhalten im Motorversuch mit steigendem

Rußgehalt bzw. eine Bestätigung der Aktivierungsenergie-defizit-Hypothese. Die durch Ruß reduzierte Reibleistung würde durch den höheren Reibwert kompensiert.

- Insgesamt zeigen die Frischöle im Initial-Versuchsprogramm deutlich weniger Verschleiß als die in Kapitel 5.1.1 untersuchten Vollformulierungen. Dies kann mit dem geringeren Additivgehalt der Frischöle erklärt werden, wenn die Vorstellung zugrunde gelegt wird, dass ein guter Einlauf mit höheren Verschleißraten verbunden ist.
- Der Einlauf von Modellfrischöl VII.F3 zeigte im Motorversuch und im Initial-Versuchsprogramm übereinstimmend den höchsten Verschleiß.
- Alle gebrauchten Modellöle zeigten im Initial-Versuchsprogramm schon früh hohe Verschleißgeschwindigkeiten.
- Auf den ersten Blick scheinen die Modellöle F1 und F2 „besser“ zu sein, weil sie weniger Gesamtverschleiß hervorbringen. Andererseits kann höherer (aber nicht zu hoher) Verschleiß im Einlauf zu niedrigen dauerhaften Verschleißraten führen.

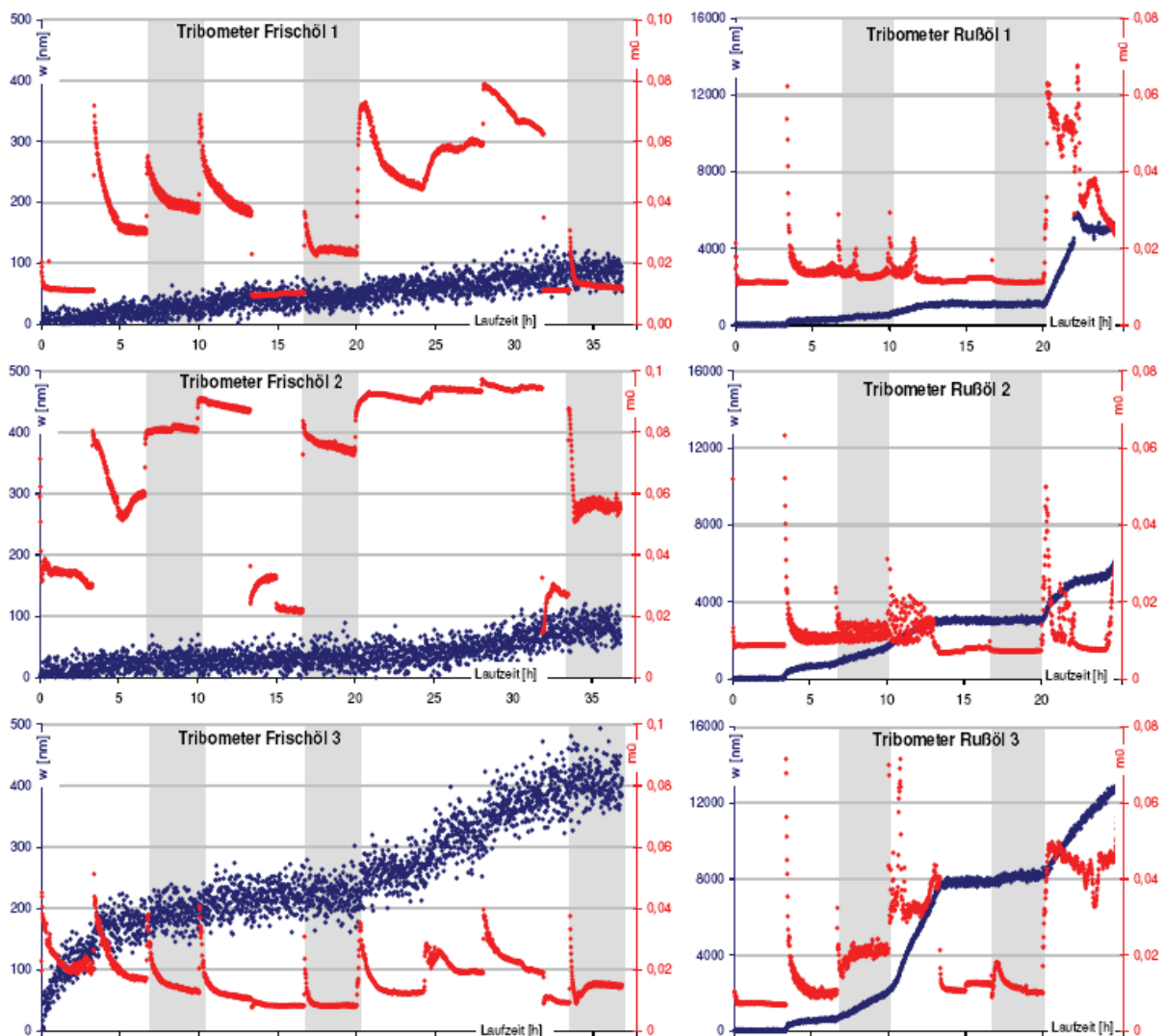


Abbildung 4-54: Reibung und Verschleiß der Modellöle im Tribometer. Frischöle links und gebrauchte Öle rechts (Unterschiedliche Maßstäbe!).

Die höchsten Verschleißgeschwindigkeiten wurden mit dem gebrauchten Modellöl 3 gemessen. Auch hier ist eine Übereinstimmung der Messungen am Tribometer und am Motor feststellbar. Die Modellöle wurden im Initial-Versuchsprogramm untersucht, um Informationen über Reibwerte und Verschleißverhalten im Einlauf zu bekommen und Parallelen zum Motorversuch herzustellen. Das frühe instabile Verschleißverhalten der gebrauchten Modellöle ist mutmaßlich der herabgesetzten Additivkonzentration in Kombination mit dem hohen Rußgehalt zuzuschreiben. Offensichtlich waren die gefahrenen Belastungen hierfür ungeeignet. Im Rückblick erscheint, angesichts der hohen Verschleißraten mit den gebrauchten Ölen, das Experiment sinnvoll, die gebrauchten Öle nach einem Frischöleinlauf zu fahren. Dieser Versuch konnte leider aus Mangel an aktiviertem Material nicht mehr durchgeführt werden. In Abbildung 4-55 ist ein Vergleich der Reibwerte der Modellöle dargestellt.

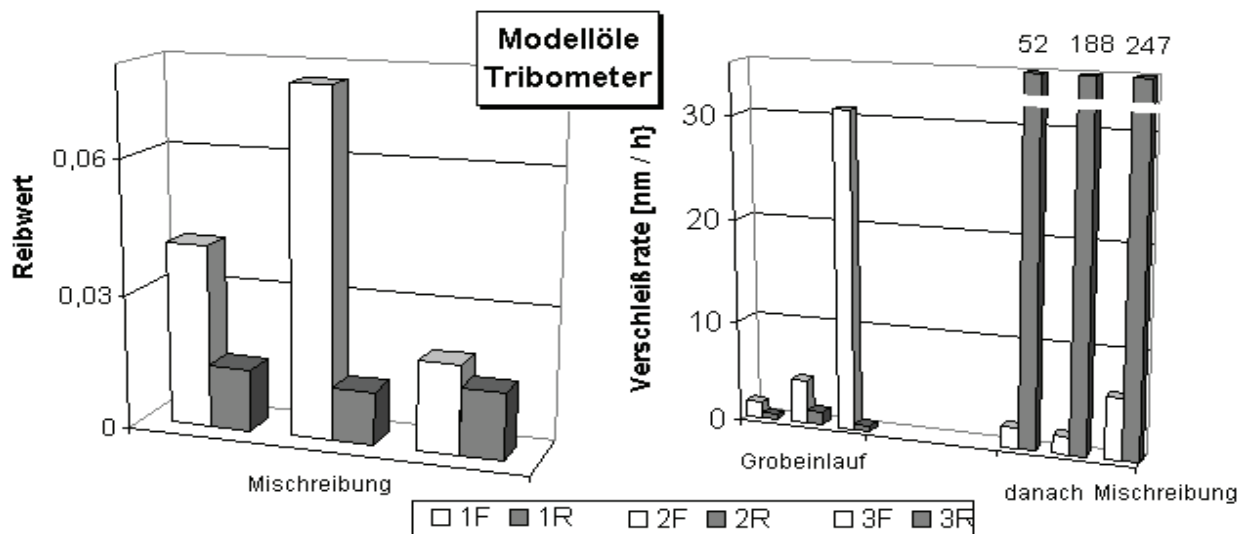


Abbildung 4-55: Modellöle im Tribometer (frische und gebrauchte Öle im Vergleich). Links Reibwerte, rechts Verschleißraten mit Modellölen im Grobeinlauf und den nachfolgenden 2 Betriebspunkten in Mischreibung.

Ausgewertet wurden die ersten zwei Betriebspunkt, die sich in Mischreibung befinden, da bei einem rußhaltigen Öl (VII R3) danach schon eine (reibwerterhöhende) Instabilität auftrat. Es ist erkennbar, dass die Reibwerte der rußhaltigen Öle z.T. deutlich unter denen ihrer Frischöle liegen. Erstaunlicherweise sind die Reibwerte der gebrauchten Öle nahezu gleich groß. Hier zeigt sich erneut der große Einfluss von Ruß(gehalt) auf den Reibwert: Obwohl sich die Frischöle sehr stark im Reibwert unterscheiden, ist er bei den Gebrauchtölen nahezu gleich. Der Reibwert in Mischreibungszuständen liegt bei den gebrauchten Ölen bis zum Auftreten der ersten Instabilitäten einheitlich zwischen 0,01 und 0,015, also deutlich unter dem der Frischöle. Am Reibwert der gebrauchten Öle ist kein Einfluss der Frischöle bzw. der Schmierölmodifikationen erkennbar. Scheinbar ist allein die Gegenwart von Ruß (Rußgehalt bei allen Ölen 0,7 % nach DIN 51452) für die reibwertmindernde Wirkung verantwortlich - unabhängig von der Ölformulierung. Die eingesetzten Schmierölmodifikationen haben bei höheren Rußgehalten offensichtlich keinen Einfluss auf die reibwertmindernde Wirkung durch Ruß. Das in Kapitel 3.2.2 beschriebene unterschiedliche Verschleißverhalten von Frisch- und rußhaltigen Ölen (mehr Verschleiß bei Frischölen im Grobeinlauf, weniger danach) zeigt sich auch bei den untersuchten

Modellölen. Wie in Abbildung 4-55 zu erkennen, ist dieses Verhalten hier sogar stärker ausgeprägt, was mutmaßlich der niedrigen Gesamtadditivierung zuzuschreiben ist.

4.9.4 Oberflächenanalysen der Materialien aus den Motorversuchen

Nach den Motorversuchen wurden eine Reihe von Oberflächenanalysen an den gelaufenen Ventiltriebkomponenten durchgeführt. In den Profilschrieben aller Stößel spiegelt sich das gemessene Verschleißverhalten wider. Öl 1 und Öl 2 zeigen vergleichbare Verschleißbilder. Die Profilschriebe von Öl 3 zeigen insgesamt den größten Abtrag und mehr Vertiefungen. In Abbildung 4-56 sind ein Teil der Profilschriebe aller drei Versuchsreihen mit jeweils drei ausgewählten (Auslass-) Stößeln zusammengestellt. Bei Öl 3 fällt der schlechte Stößel auf, der vergleichsweise hohen Materialabtrag insbesondere auf der Stößelaußenfläche aufweist. Ein Blick auf den korrespondierenden Nocken zeigt, dass an dieser Position die im PZD mit Öl 3 gemessene Instabilität stattgefunden haben muss. Es ist deutlich zu erkennen, dass auch der Nocken vergleichsweise hohen Verschleiß erfahren hat.

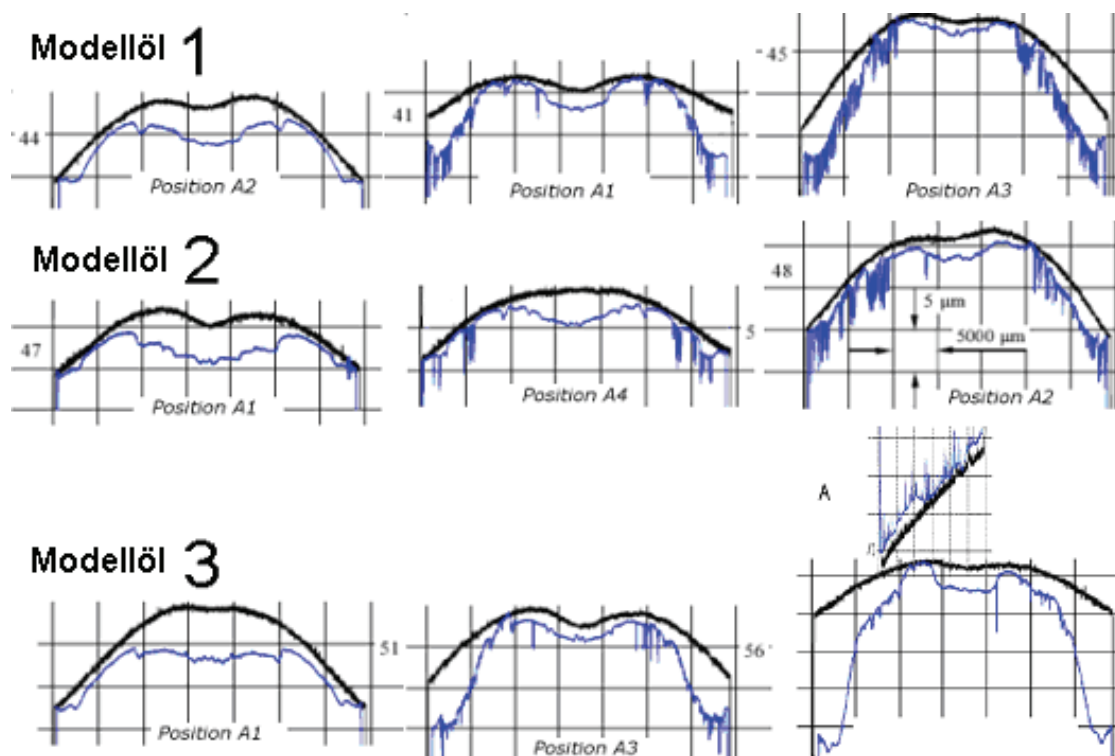


Abbildung 4-56: Stößel-Profilschriebe aus Motorversuchen (neu und gelaufen): Von links nach rechts: Gut, durchschnittlich und schlecht. Rechts unten: instabile Paarung.

Alle anderen Nocken zeigten einheitlich geringe Verschleißspuren. Die Auswertungen der Auflichtmikroskop-, WLI- und AFM-Aufnahmen der Topografien der Oberflächen, die mit den Modellölen im Motorversuch gefahren wurden, ergaben keine Unterschiede zwischen den verschiedenen Ölen. Dies ist für die Motorenstößel verständlich vor dem Hintergrund, dass die gebrauchten Modellöle am Ende der Motorversuche einheitliche Reibwerte aufwiesen - die Energieeinträge also vergleichbar waren. Lediglich die Oberflächen aus den Versuchen mit Modellöl 3 zeigten vergleichsweise etwas größere Schädigungen.

4.9.5 Partikelanalysen der Modellöle

Die Rußpartikel aus den Modellölen wurden im HR-TEM untersucht. Ihre Größe und Struktur waren sehr ähnlich, was nicht weiter verwundert, da der Ruß im selben Motor generiert wurde (Abbildung 4-57).

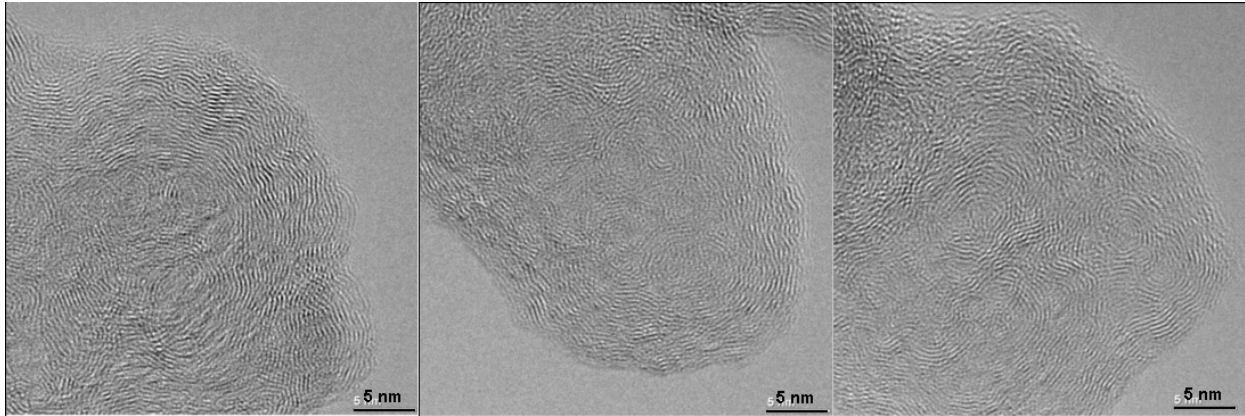


Abbildung 4-57: Rußprimärpartikel aus den Modellölen 1 bis 3 (von links nach rechts)

Unterschiede zeigten sich allerdings in der Größenverteilung der Aggregate und Agglomerate, wie in Abbildung 4-58 zu erkennen ist. Sie sind bei Modellöl 2 deutlich kleiner, was einen Hinweis auf das verbesserte soot handling System liefert.

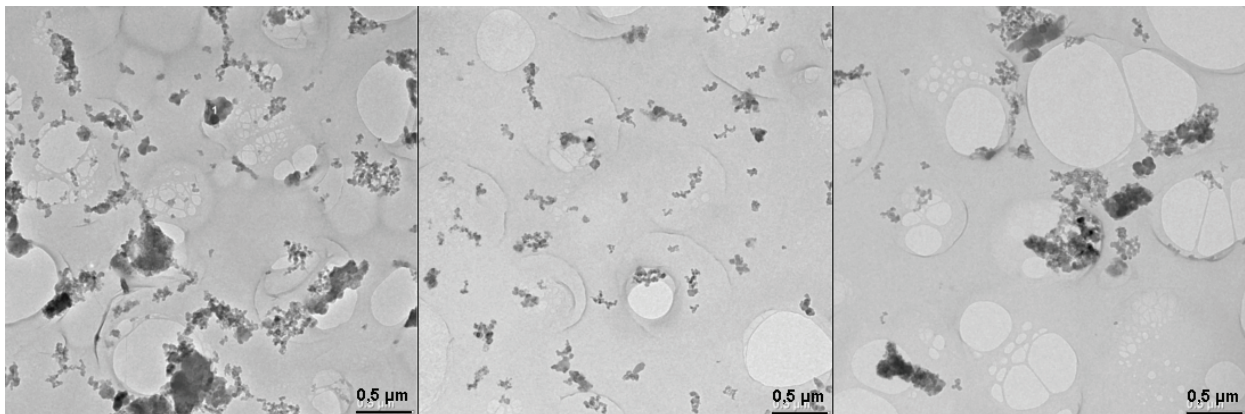


Abbildung 4-58: Rußaggregate aus den Modellölen 1 bis 3 (von links nach rechts)

Die Rußpartikel wurden offenbar besser von den Dispersants umhüllt, und so wird eine Zusammenballung der Partikel verhindert. Bindung geringer Mengen von Additivelementen (Ca, S) im Randbereich von Rußprimärpartikeln konnte nur bei einigen Partikeln aus Modellöl 1 gefunden werden. An dem in Abbildung 4-59 dargestellten Rußpartikel deutet sich ein amorpher Randbereich an, der schon in Kapitel 5.4 beschrieben wurde.

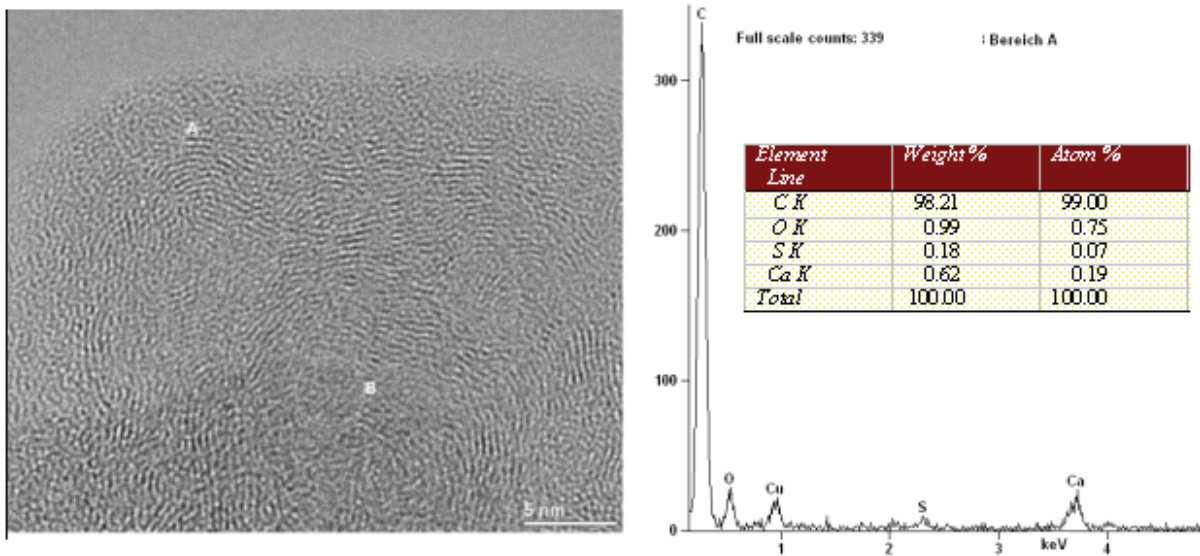


Abbildung 4-59: Primärpartikel aus Modellöl 1; EDX-Spektrum aus dem Randbereich.

4.9.6 Fazit der Untersuchungen mit Modellölen

Eine eindeutige Tendenz zur Bestätigung der Gültigkeit eines oder mehrerer der vorgeschlagenen Hypothesen lässt sich leider nicht ableiten. Es können nur Indizien und Hinweise beobachtet werden:

- Die geringen Verschleißgeschwindigkeiten mit Modellöl 3 könnten einen Hinweis auf die Gültigkeit der Aktivierungsenergie-defizit-Hypothese geben. Möglicherweise war jedoch die Verschiebung des Wirkungsspektrums der AW-Additive überzogen und damit ein Mangel an niedrig aktiven AW-Wirkstoffen gegeben, der bei hohen Reibleistungen zu hohem Verschleiß führte.
- Möglicherweise führte der (im Tribometer gemessene) herabgesetzte Reibwert zu einer unzureichenden Konditionierung der Materialien im Einlauf aufgrund der reduzierten Reibleistung. Dies führte zu der frühzeitig aufgetretenen Instabilität.
- Die geringen Verschleißgeschwindigkeiten mit Modellöl 2 weisen auf die Bedeutung eines guten, respektive verbesserten soot handling Systems und die Gültigkeit der Deaktivierungshypothese hin. Durch die bessere Dispersant / Detergentwirkung werden die Rußpartikel deaktiviert und so eine Anlagerung von AW/EP-Wirkstoffen an Ruß bzw. die Anlagerung von Ruß an den Werkstoffoberflächen vermindert. Dies ist auch in dem schwächeren Agglomerationsverhalten erkennbar.
- Zu dem besseren Verschleißverhalten mit Modellöl 2 könnte aber auch der im Tribometer gemessene hohe Reibwert dieses Öles beigetragen haben. Dadurch könnte eine bessere Konditionierung der Materialoberflächen im Einlauf aufgrund der höheren Reibleistung stattgefunden haben. Möglicherweise könnte dies ein Hinweis auf die Gültigkeit der Aktivierungsenergie-defizit-Hypothese sein: Der erhöhte Reibwert kompensiert die Reibwertminderung durch Ruß. Fraglich ist, wie lange bzw. bis zu welchem Rußgehalt die Wirkung des höheren Reibwertes bestanden hat.
- Die Reibwerte aller Modellöle nach Ende der Laufzeit im Motor waren etwa gleich groß. Der Einfluss der unterschiedlichen Frischölreiwerte war hier nicht mehr erkennbar. Hier wird erneut der große Einfluss von Ruß auf die Reibwerte sichtbar.

Die Auswertung des Verschleißverhaltens aus Tribometer- und Motorexperimenten lässt einige Übereinstimmung zu erkennen, die für weitere Untersuchungen von Schmierstoffmodifikationen nützlich sein könnten. So zeigte sich im Vergleich zwischen den unterschiedlichen Ölen, dass mit Modellfrischöl 3 der höchste Verschleiß im Einlauf stattfand und dass das gebrauchte Modellöl 3 die höchsten Verschleißgeschwindigkeiten und ersten Instabilitäten aufwies. Für folgende Untersuchungen wird empfohlen, die gebrauchten Öle im Tribometer auch nach einem Frischöleinlauf im Tribometer zu messen, um die Ergebnisse besser mit den Motorversuchen vergleichen zu können.

5 Modellbildung

Die in den vorangegangenen Abschnitten dargestellten Ergebnisse sollen in diesem Kapitel zusammenfassend interpretiert und mögliche Wirkungsmechanismen von Ruß im Öl auf tribologische Vorgänge in Form eines Modells beschrieben werden. Bei den Betrachtungen werden die Ergebnisse aus Untersuchungen mit verschiedenen Frisch- und Gebrauchtölen am Tribometer und am Nocken/Stößel-Prüfstand herangezogen. Die Vergleichbarkeit dieser Untersuchungen wurde in Kapitel 4.6 durch die Gegenüberstellung von Verschleiß- und Reibungsverhalten sowie Tribomutationen gezeigt. Weitgehende Übereinstimmung zeigte sich hierbei in den Beträgen der Reibwertabsenkung sowie der Verschleißraten zwischen Messungen am Tribometer und am NSP. Große Ähnlichkeit wiesen auch die Topografieveränderungen der Oberflächen sowie das Additivelementdefizit in den Oberflächenvolumina aus Experimenten mit rußhaltigen Ölen am Tribometer und am NSP auf. Außerdem sollen Ergebnisse aus Untersuchungen mit Modellölen am Motorenprüfstand und im Tribometer in die Überlegungen einbezogen werden.

5.1 Interpretation und Diskussion der Untersuchungsergebnisse

5.1.1 Einfluss von Ruß auf energetische Prozesse

Reibung und Verschleiß entstehen in den oberflächennahen Bereichen der Bauteile. Diese werden im tribologischen Kontakt, insbesondere im Einlauf unter dem Einfluss der Reibleistung verändert. Ziel eines Einlaufs ist ein dauerhaft stabiles, mit geringem Reibwert und kleinen Verschleißraten laufendes System. Ein immer wieder beobachtetes Phänomen bei den vorliegenden Untersuchungen war die Reibwertminderung mit rußhaltigen Ölen im Vergleich zu den entsprechenden Frischölen. Der beobachtete exponentiell abnehmende Verlauf der Reibwerte mit zunehmendem Rußgehalt führte zu einer mittleren Reibwertreduzierung von 30 % pro Prozent Rußgehalt. Bei einem Rußgehalt von 0,1 % ist demnach der Reibwert im Mittel bereits um ca. 7 % gegenüber dem Frischöl reduziert.

Einlaufverhalten mit rußhaltigen Ölen

Für eine gute Konditionierung der Bauteiloberflächen im Einlauf, mit dem Ziel kleiner dauerhafter Verschleißraten, ist eine ausreichend hohe Reibleistung erforderlich, um geeignete Veränderungen an den Bauteiloberflächen zu erzeugen. Einlaufoptimierungen haben daher das Ziel, ein tribologisches System mit einer ausreichend hohen, noch verträglichen Reibleistung einzufahren. Eine derart geschaffene günstige Konditionierung des oberflächennahen Volumens kann noch über viele hundert Stunden nach dem Einlauf oder über die gesamte Laufzeit des Systems wirksam sein. Während des Einlaufprozesses wird ein vergleichsweise großer Betrag der Reibenergie in Tribomutationen umgesetzt. Dieser von thermisch-mechanischer Umformung der oberflächennahen Bereiche und tribochemischen Verschleißschutzreaktionen bestimmte Prozess führt bei stabilen Systemen zur Ausbildung von nanokristallinen Strukturen mit positivem Schubspannungsgradienten in Normalrichtung zur Oberfläche und einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Diese Veränderung ist unter anderem an der Konzentration von AW-Elementen im oberflächennahen Bereich nachweisbar. Voraussetzung für diese Prozesse ist eine ausreichend hohe Leistung, um plastisches Fließen der Materialien zu bewirken. Die im tribologischen Kontakt umgesetzte volumenbezogene Leistung ist nach dem Experiment an der Amplitude der Mikrostruktur der Topografie zu erkennen, die ein Maß für die erfolgte Umformung des Oberflächenvolumens darstellt. Gelingt eine positive

Konditionierung nicht, führt dies zu hohen Verschleißraten oder kann zu Instabilitäten mit Verschleißraten im $\mu\text{m}/\text{h}$ -Bereich führen, die das betroffene System kurzfristig zerstören können. Auch zu hohe Reibleistung führt, bedingt durch das Ungleichgewicht zwischen Verschleiß und positiver Konditionierung der oberflächennahen Bereiche, zu verschleißanfälligen Systemen und Instabilitäten.

Die am Tribometer erzielten Ergebnisse zeigen deutlich, dass mit rußhaltigen Ölen in den für ein tribologisches System entscheidenden ersten Stunden des Einlaufes eine unzureichende Materialveränderung im oberflächennahen Volumen stattfindet. Dies führt zu verschleißanfälligeren Systemen. Diese Tendenz nimmt mit steigenden Rußgehalten und den damit verbundenen reduzierten Reibwerten zu. Materialpaarungen, die mit rußhaltigen Ölen eingelaufen wurden, zeigen nach dem Grobeinlauf gegenüber den mit Frischölen gelaufenen erhöhte Verschleißraten und zum Teil Instabilitäten. Gleichzeitig liegen deutlich reduzierte Reibwerte im Vergleich zu Frischölversuchen vor. Das für Frischöle typische Einlaufverhalten ist bei rußhaltigen Ölen reduziert oder zum Teil nicht mehr nachweisbar. Die abnehmenden Reibkoeffizienten mit hohen Anfangswerten bei den Frischölen, die einen hohen Leistungsumsatz und erfolgreiche Materialumwandlung indizieren, sind bei Experimenten mit rußhaltigen Ölen deutlich schwächer oder gar nicht ausgeprägt. Die Bedeutung eines hohen Energieumsatzes während des Einlaufes wird auch beim Vergleich des Verschleißverhaltens der Modellöle im Motorversuch deutlich. Das Modellöl mit dem höchsten Reibwert in den ersten Stunden im Tribometer zeigt die geringsten Verschleißraten über die gesamte Prüfprogrammlaufzeit im Motor sowie den geringsten Gesamtverschleiß. Hingegen weist das Modellöl mit dem geringsten im Tribometer gemessenen Reibwert im Motorversuch, bedingt durch eine Instabilität, den höchsten Gesamtverschleiß auf.

Tribomutation mit rußhaltigen Ölen

Während eines Einlaufes wird das oberflächennahe Volumen der Reibpartner bis in Tiefen von mehreren 100 nm umstrukturiert. Für diese Prozesse ist ein ausreichender Energieeintrag notwendig, um ein langfristig verschleiß- und reibungsarmes Material zu schaffen. Die reduzierte Reibleistung, die bei Experimenten mit rußhaltigen Ölen umgesetzt wurde, manifestierte sich sichtbar in den AFM-Aufnahmen der untersuchten Oberflächen nach den Versuchen. Sie wiesen eine feinere Mikrotopografie auf als entsprechende Versuche mit Frischöl, was darauf hindeutet, dass das oberflächennahe Volumen weniger umgeformt wird als mit Frischölen. Diese an der Oberfläche sichtbare Veränderung betrifft auch das oberflächennahe Volumen. Als sichtbare Konsequenz des kleineren Energieeintrages und der resultierenden geringeren Umformung der oberflächennahen Bereiche werden weniger Additivelemente in das Oberflächenvolumen eingetragen. Das veranschaulichen die XPS-Tiefenprofile, die ein Additivelementdefizit bei den mit rußhaltigen Ölen gelaufenen Komponenten ausweisen. Es ist davon auszugehen, dass sich die mangelnde Umformung der Oberflächenbereiche durch die herabgesetzte Reibleistung nicht nur auf die Topografie und die Elementverteilung, sondern auch auf die Struktur wie Korngrößen, Korngrößenverteilung, Textur und Schichtung des Oberflächenvolumens auswirkt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen im Einlauf-Prüfprogramm am Tribometer zeigen, dass auch nach einem erfolgreichen Einlauf mit Frischöl bei anschließender Belastung mit rußhaltigen Ölen höhere Verschleißraten und kleinere Reibwerte auftreten als mit Frischöl. Offensichtlich bewirkt hier die reduzierte Reibleistung mit rußhaltigen Ölen, dass gut konditionierte Oberflächen verschleißanfälliger werden. Es kann vermutet werden, dass auch hier die Ursache in einer unzureichenden fortlau-

fenden Konditionierung zu finden ist. Tribomutationen finden auch nach einem Einlauf statt: Ein tribologisches System passt sich jeder neuen Belastung oder veränderten Bedingung an. Auch gut eingelaufene Systeme weisen zwar geringen, aber dauerhaften Verschleiß auf. Die oberflächennahen Bereiche müssen sich in einem stabilen System ständig neu formieren – entsprechend dem Abtrag durch Verschleiß. In diesem Zusammenhang steht die Beobachtung, dass die Veränderungen des Reibwertes und der Verschleißgeschwindigkeit bzw. das Auftreten von Instabilität im Tribometer nach einem Einlauf mit Frischöl sehr schnell vonstatten ging. Verglichen mit der Dauer eines Einlaufes, der viele Stunden für die Umstrukturierung des oberflächennahen Volumens in Anspruch nimmt, traten Reibwertminderung, Verschleißerhöhung und Instabilität im Einlauf-Prüfprogramm wenige Minuten (max. 1/2 Stunde verzögert) nach dem Ölwechsel von Frischöl zu rußhaltigen Öl auf. Die Veränderungen der oberflächennahen Bereiche durch rußhaltiges Öl nach einem Frischöleinlauf führten offensichtlich zu einem verschleißanfälligeren System mit der Neigung zu Instabilität bei höheren Rußgehalten bei gleichzeitig geringerem Reibwert. Diese Veränderung durch die Gegenwart von Ruß nach einem Einlauf mit Frischöl wird auch im tribologischen Verhalten im FRF-Versuchsprogramm deutlich: Nach einem Ölwechsel von Frischöl zu rußhaltigem Öl fallen die Reibwerte unmittelbar auf ca. ein Zehntel derer mit Frischöl. Gleichzeitig tritt gegenüber Frischöl eine deutliche Erhöhung der Verschleißgeschwindigkeit auf. Der anschließende Ölwechsel von rußhaltigem Öl zu Frischöl führte zu einer Verringerung der Verschleißrate auf ein Drittel und wieder zu einer Reibwerterhöhung. Diese erreichte allerdings nicht die ursprünglichen Reibwerte des Frischöles nach dem Einlauf. Offenbar führte der vorangegangene Kontakt mit Ruß(öl) zu einer verschleißerhöhend wirkenden Veränderung der Bauteiloberflächen. Diese konnte durch den erneuten Frischölkontakt nicht vollständig rückgängig gemacht werden. Allerdings führte der Kontakt mit Frischöl offensichtlich zu einem verschleißresistenteren System zurück. Die oberflächennahen Bereiche wurden offensichtlich teilweise rekonditioniert, aber die durch rußhaltiges Öl bewirkte Veränderung wirkte verzögernd nach, ähnlich einem schlecht konditionierten Einlauf. Fraglich ist, ob diese Wirkung bei ausreichend langem Frischölkontakt vollständig verschwinden würde. Die Rekonditionierung wurde auch in den NSP-Experimenten beobachtet. Jeder Ölwechsel mit Frischöl führte erneut zu höheren Reibwerten und niedrigeren Verschleißraten. Die anschließenden Ölwechsel zu rußhaltigen Ölen führten je nach Rußgehalt wieder zu reduzierten Reibwerten und zu höheren Verschleißraten, einmal sogar zu Instabilität.

Zu Ursachen der Reibwertminderung mit rußhaltigen Ölen

Die Tatsache, dass Reibwertänderungen mit rußhaltigem Öl sehr schnell nach einem Ölwechsel wirksam werden, suggeriert, dass diese *auf* den Oberflächen passiert. Naheliegend ist, dass graphitische Rußstrukturen an den Oberflächen gleitfähige Schichten bilden. Denkbar ist auch, dass sphärische Primärpartikel als Rollen wirken. Dies mag für Mischreibungszustände zwischen Elasto-Hydrodynamik und moderater Mischreibung zutreffen. Gegen die Annahme einer umfassenden Ausbreitung derartiger Schichten spricht, dass mit rußhaltigen Ölen erhöhter Verschleiß auftritt, der *unter* der gedachten „schützenden Schicht“ stattfinden müsste. Außerdem bleibt eine Reibwertminderung auch nach einem Ölwechsel von rußhaltigem Öl zu Frischöl bestehen. Davon abgesehen ist schwer vorstellbar, dass Beschichtungen aus Ruß in den hochenergetischen tribologischen Kontakten, die zum plastischen Fließen von Metallstrukturen führen können, Bestand haben sollten. Es ist also davon auszugehen, dass durch Ruß nicht (nur) *auf* den Oberflächen Veränderungen stattfinden, sondern die oberflächennahen Volumina nachhaltig beeinflusst werden. Ruß ist

mutmaßlich am tribologischen Kontakt beteiligt. Er ist an den Oberflächen angelagert oder wird mit dem Schmieröl in den Kontakt getragen. Unter den Bedingungen, die in den hochbelasteten Tribokontakten herrschen, haben die Rußaggregate und wahrscheinlich auch die Primärpartikel keinen Bestand. Welche Prozesse in einem tribologischen Kontakt ablaufen, ist noch nicht vollständig geklärt, insbesondere wenn verschmutzte Gebrauchttöle als Schmiermittel eingesetzt werden. Es kann jedoch angenommen werden, dass Teile des am Kontakt beteiligten Rußes seine Dekompositionsprodukte oder Derivate hinterher Bestandteil der oberflächennahen Bereiche sind. Hierfür spricht auch die bei den Tiefenprofilen festgestellte (leicht) erhöhte C-Konzentration im oberflächennahen Bereich. Aus der Reibwertreduzierung kann geschlossen werden, dass die durch Ruß beeinflussten oberflächennahen Bereiche im Kontakt einen geringeren Scherwiderstand aufweisen, also niedrigviskoser sind. Denkbar ist, dass dadurch im Kontakt mehr Material ausgequetscht und nicht mehr in die Oberflächen reintegriert wird, was die Verschleißerhöhung erklären würde.

Einfluss rußbedingter Beeinträchtigung tribochemischer Verschleißschutzprozesse

Für die Ausbildung von verschleißresistenten oberflächennahen Bereichen spielt die Wirkung von Verschleißschutzadditiven eine bedeutende Rolle. Derartige Prozesse werden in hochbelasteten tribologischen Kontakten wirksam, wobei - je nach Chemie und Struktur der jeweiligen Substanzen - unterschiedliche Aktivierungsenergien erforderlich sind. Die bei den tribochemischen Prozessen umgesetzte Leistung beeinflusst wiederum den makroskopisch messbaren Reibwert. Der Einfluss eines veränderten AW-Systems wurde bei Modellöl 3 an der Verschiebung des Wirkungsspektrums zu hoher Reaktivität deutlich, was im Tribometer zu einer deutlich messbaren Reibwertveränderung gegenüber dem Referenzöl führte. Die Reibwertminderung mit rußhaltigen Ölen könnte somit auch auf eine Beeinträchtigung tribochemischer Prozesse durch den Einfluss von Ruß hinweisen. Der komplexe, bis heute nicht vollständig verstandene physikalisch-chemische Wirkungsmechanismus von Verschleißschutzwirkstoffen besteht aus verschiedenen, von einer Vielzahl von Einflussgrößen bestimmten Prozessen: Adsorption an den Bauteiloberflächen, Dekomposition unter tribologischer (thermischer und mechanischer) Belastung, chemische Reaktion mit Oberflächenmolekülen, anderen Dekompositionsprodukten und Schmierölkomponenten sowie mechanische Vermischung mit dem Bauteilmaterial. Diese mit dem AW-Additiv ZnDTP untersuchten Vorgänge tragen unter günstigen Bedingungen zu Strukturen mit niedrigen Verschleißraten bei, die auch unter extremen Belastungen standhalten. Es kann angenommen werden, dass der feste Fremdstoff Ruß, der am tribologischen Kontakt beteiligt ist, Verschleißschutzprozesse be- oder verhindert. Folgende Mechanismen sind vorstellbar:

- Die durch die verminderte Reibleistung mit rußhaltigen Ölen herabgesetzte Oberflächentemperatur unterschreitet die erforderliche Aktivierungsenergie für notwendige AW-Prozesse. Die Entstehung von AW-Dekompositionsprodukten wird verhindert oder Reaktionen mit den Werkstoffmolekülen finden nicht statt. Die über weite Bereiche reduzierten Verschleißraten im Motorversuch mit Modellöl 3, welches ein reaktiveres Verschleißschutzsystem aufweist, könnten ein Beleg für diese Hypothese sein.
- Ruß verhindert Adsorption an den Bauteiloberflächen durch Belegung der Oberfläche, die den Zugang für AW-Wirkstoffe blockiert. Diese befinden sich an den Bauteiloberflächen in Konkurrenz mit den Rußpartikeln. Denkbar ist auch, dass die durch Eintrag von Rußbestandteilen veränderten oberflächennahen Bereiche unpolarer sind und dadurch die Adsorption von AW-Wirkstoffen eingeschränkt ist.

- Ruß beeinflusst chemische Verschleißschutz-Prozesse an den Bauteiloberflächen. Ruß bietet aufgrund seiner Struktur große reaktive Oberflächen. Denkbar ist, dass Ruß auch im Bereich der Bauteiloberflächen im tribologischen Kontakt AW-Chemie adsorbiert oder chemisch mit ihr reagiert.

Die physisorptiven Bindungen zwischen Feststoffpartikeln, die auch für ein Agglomerieren von Rußpartikeln verantwortlich sind, können im Schmieröl mit höheren Rußgehalten durch Detergent- und Dispersantadditive nicht vollständig verhindert werden. Ein Indiz hierfür ist die Zunahme der Ölviskosität mit zunehmendem Rußgehalt durch zunehmende Anziehungskräfte zwischen den Partikeln. Derartige Kräfte können auch zur Anlagerung von Partikeln an Bauteiloberflächen führen. Einen Hinweis auf die Bedeutung eines guten soot-handling-Systems gibt in diesem Zusammenhang das relativ gute Verschleißverhalten des Modellöles 2 bei den Motorversuchen. Offensichtlich wurde hier Partikelanlagerung an Bauteiloberflächen durch Deaktivierung der Rußoberflächen mit der Zugabe von mehr Detergents/Dispersants eingeschränkt. Die vermutete Beeinträchtigung von Verschleißschutzprozessen durch reaktiven Ruß an den Oberflächen wäre dadurch eingedämmt worden. Sollte einer oder mehrere der oben beschriebenen Prozesse wirksam sein, könnten Verschleißschutzprozesse an den Bauteiloberflächen und entsprechende Energiehaushalte im tribologischen Kontakt beeinflusst werden.

Einfluss der Deaktivierung von AW-Wirkstoffen im Öl

Die bei TEM/EDX Analysen der Rußpartikel wiederholt gefundenen Hinweise auf eine Bindung von Additivelementen wie Ca, S und P wurde durch TGA eines Zentrifugenkuchens aus Gebrauchtöl und Ölanalysen bestätigt. Die Ölbestandteile, die am Zentrifugenkuchen gemessen wurden, bestehen also nicht aus einer mittleren Schmierölmischung, sondern bevorzugt aus Ca- und S-haltigen Substanzen, die Bestandteil von Detergents und Dispersants sind sowie aus Zn- und P-haltigen Bestandteilen, wahrscheinlich AW-Wirkstoffen. Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass eine nicht unbeträchtliche Bindung von AW-Wirkstoffen an Ruß sehr wahrscheinlich ist. Art und Umfang von Additivbindungen an Ruß und deren Auswirkungen auf das tribologische Verhalten sind in der Literatur umstritten. Verunreinigungen im Schmieröl sollen durch spezielle oberflächenaktive Additivwirkstoffe gelöst und in Schwebelösung gehalten werden (Detergents und Dispersants). Diese können Elemente wie S und Ca enthalten. Verschleißschutzadditive enthalten ebenfalls oberflächenaktive Wirkstoffe, die S, P und Zn enthalten können. Die festgestellte Gegenwart von P und S an Rußpartikeln wäre demnach ein Hinweis auf eine Bindung von Verschleißschutzwirkstoffen der ZnDTP-haltigen Schmieröle an Ruß. Es ist davon auszugehen, dass die an Rußpartikel gebundenen Wirkstoffe deaktiviert sind und für eine Wirkung an den Bauteiloberflächen nicht mehr zur Verfügung stehen.

In der Konsequenz ist das Angebot an Wirkstoffen, die im tribologischen Kontakt zu verschleißschützenden Mechanismen beitragen, herabgesetzt. Es können weniger Wirkstoffe an den Bauteiloberflächen adsorbieren und im Falle eines Kontaktes reagieren. Folglich wäre der Eintrag von verschleißschützender Chemie in das oberflächennahe Volumen eingeschränkt. Dies könnte eine Ursache für das in den Tiefenprofilen festgestellte Additivelementdefizit in oberflächennahen Volumina und den reduzierten Reibwert in Experimenten mit rußhaltigen Ölen sein. Das gute Verschleißverhalten bei den Motorversuchen mit Modellöl 2 war möglicherweise auf dessen verstärktes soot-handling-System zurückzuführen: Der Ruß wurde kurzfristig nach dem Eintrag in das Schmieröl ausreichend durch Detergent- und Dispersantwirkstoffe passiviert und es wurde dadurch eine AW-Wirkstoffbindung verhindert.

Zu Verschleißerhöhung und Instabilitäten bei rußhaltigen Ölen

Für den Aufbau von verschleißresistenten tribologischen Systemen ist ausreichend Energie erforderlich, die mit rußhaltigen Ölen offensichtlich nicht oder nur unzulänglich zur Verfügung steht. Als Ursache kann die mangelnde Umstrukturierung der oberflächennahen Bereiche, die Einschränkung von tribochemischen AW-Prozessen und der Eintrag von Ruß oder seinen Bestandteilen angenommen werden. Dies führt zu einer verschleißanfälligeren Komposition. Wenn das durch erhöhten Verschleiß abgetragene Volumen aufgrund mangelnder Reibleistung und herabgesetztem Angebot an Verschleißschutzwerkstoffen nicht ausreichend schnell wiederaufgebaut werden kann, führt dies in der Konsequenz zum Kontakt von schlecht konditionierten Metalloberflächen und aufgrund der dabei entstehenden hohen Reibleistungen, zur (lokalen) Zerstörung des Systems. Dieser mit vergleichsweise extrem hohen Verschleißraten verbundene Prozess wird Instabilität genannt und wurde bei Experimenten mit rußhaltigen Ölen mit höheren Rußgehalten häufiger beobachtet. Der folglich angenommene rückgekoppelte Mechanismus wird also mit zunehmendem Rußgehalt verstärkt: Reduzierte Reibleistung durch den Einfluss von Ruß → Unzureichende Konditionierung und mangelhafter Aufbau des oberflächennahen Volumens → Erhöhter Verschleiß bei gemindertem Reibwert → Verstärkter Materialabtrag. Der beschriebene Mechanismus ist in Abbildung 5-1 schematisch dargestellt.

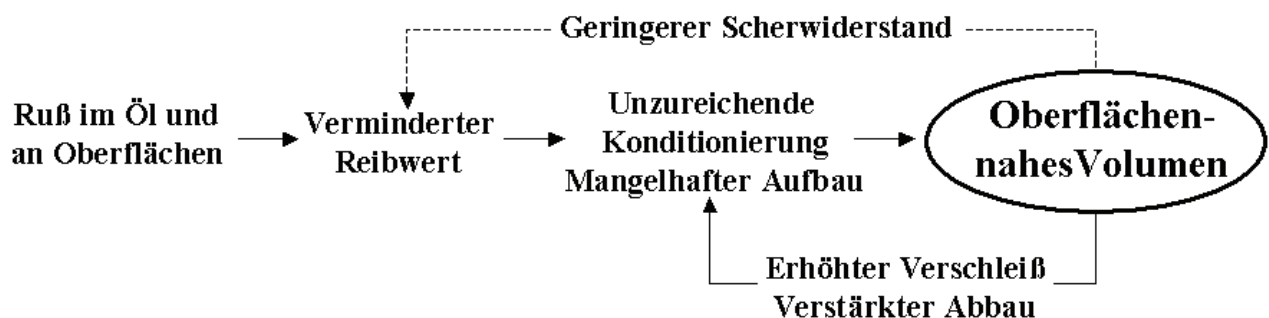


Abbildung 5-1: Schema zur Rückkopplung im tribologischen Prozess mit Ruß im Schmieröl als Ursache für Instabilitäten.

5.1.2 Zum Einfluss des Ölalters und zu Verschleißmechanismen

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse betrachtet, die nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit den oben beschriebenen energetischen Betrachtungen stehen.

Zum Einfluss des Ölalters von rußhaltigen Ölen

Der Vergleich von Untersuchungen mit Gebraucht- und Carbon Black-Ölen legt nahe, dass nicht allein die Gegenwart von Ruß mit einer bestimmten Konzentration im Schmieröl für die Veränderung des tribologischen Verhaltens verantwortlich ist. Sowohl die Reibwertminderung als auch die Verschleißerhöhung mit zunehmendem Rußgehalt war bei den CB-Ölen nicht so stark ausgeprägt.

Der Rußgehalt eines Gebrauchtöles ist eng verbunden mit der Laufzeit im Motor. Das liegt auf der Hand, da bei einem bestimmten Rußeintrag mit der Zeit mehr Ruß ins Öl gelangt. Die Auswertung des Rußgehaltes über der Laufzeit für die Gebrauchtöle bei der vorliegenden Untersuchung belegt diesen Zusammenhang.

Gleichzeitig führt der Gebrauch eines Öles im Motor über der Laufzeit zu einer Veränderung der Öleigenschaften. Zunehmende Versauerung bzw. Abbau der basischen Reserve, Abbau von Additiven bzw. deren Elementkonzentration, Veränderung der Viskosität und Zunahme der Verschmutzung können ebenfalls das tribologische Verhalten beeinflussen. Unklar ist, wie groß hier der Einfluss der Veränderung eines Schmieröles, unabhängig von Ruß oder vom Rußgehalt, ist. Für die Beurteilung der tribologischen Eigenschaften eines Dieselmotoröles kann daher nicht der Rußgehalt alleiniges Kriterium sein. Aber gerade die Untersuchungen mit den CB-Ölen zeigen, dass Ruß - in Form von Carbon Black - auch in Frischöl ohne jegliche Motorlaufzeit einen entscheidenden Einfluss auf das tribologische Verhalten hat.

Zum Verschleißmechanismus mit rußhaltigen Ölen

Viele Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus von Ruß bzw. Carbon Black im tribologischen Kontakt kommen zu dem Ergebnis, dass erhöhter Verschleiß durch Abrasion (harter) Ruß(primär)partikel verursacht wird. Eine Reihe von Ergebnissen der vorliegenden Untersuchungen können dieses Modell nicht bestätigen.

- Die von harten Partikeln hinterlassenen Oberflächen würden ein Verschleißbild aufweisen, das von dem aus Frischölversuchen abweicht. Die Auswertung der WLI-Aufnahmen ergab, dass die mit Frischölen und rußhaltigen Ölen untersuchten Oberflächen jeweils ähnlich waren. Auch die hochaufgelösten AFM-Aufnahmen zeigen dieselben Strukturen, die bei Oberflächen aus Versuchen mit rußhaltigen Ölen lediglich aufgrund der geringeren Reibenergie vergleichsweise feiner sind als bei Frischölversuchen. Ritzspuren durch Partikel sind hier nicht erkennbar. Der höhere Gesamtverschleiß bei den Versuchen mit rußhaltigen Ölen äußerte sich lediglich in tieferen und breiteren Riefen bzw. Erhebungen in den gelaufenen Oberflächen. Gelegentlich kam es bei Versuchen mit rußhaltigen Ölen mit hohem Gesamtverschleiß lokal zu Delamination der nitrocarburierten Oberflächenbereiche, was jedoch nicht durch Abrasionsmechanismen erklärbar ist. Delamination kann auch an mit Frischöl betriebenen Oberflächen auftreten, wenn die Laufzeiten ausreichend lang oder die Verschleißraten sehr groß sind.
- Abrasionsprozesse würden Abtragsspuren jeweils auf beiden Seiten der Reibpaarung hinterlassen, oder die weichere Stößeloberfläche hätte stärker angegriffen werden müssen als die härtere Nockenoberfläche. Beides stimmt nicht mit den Beobachtungen überein, dass Erhöhungen des einen Körpers in die Vertiefungen des Gegenkörpers passen. Vergleiche von Mikroskopaufnahmen und von Profilschrieben aus WLI-Untersuchungen bestätigen dies für Versuche mit Frischöl und mit rußhaltigen Ölen gleichermaßen.
- Auch die an einem Mikrotribometer durchgeführten Untersuchungen zur Abrasivität ergaben keine Hinweise auf eine nennenswerte Härte von Ruß. Die auf ebenen Silizium- und Kupferoberflächen durchgeführten Reibversuche mit rußhaltigen Ölen und Rußextrakten bei praxisnahen Pressungen ergaben in AFM-Aufnahmen keine Abrasionsspuren auf den Materialoberflächen.
- Harte Partikel, die im Kontakt Material aus den Bauteiloberflächen schaben, kratzen, spanen oder furchen, müssten zu einer messbaren Reibwerterhöhung bei rußhaltigen Ölen führen. Bei allen Untersuchungen mit rußhaltigen Ölen, die - außer im Grobeinlauf - durchgängig höhere Verschleißraten aufwiesen, trat jedoch eine deutliche Reibwert*reduzierung* gegenüber Frischölversuchen auf. Selbst im Verlauf von Instabilitäten mit Verschleißraten von mehreren $\mu\text{m}/\text{h}$ lag der Reibwert in den meisten Fällen unter dem des entsprechenden Frischöles.

5.2 Modell zu tribologischen Wirkungsmechanismen von Ruß

Die Überlegungen der vorangegangenen Kapitel zusammenfassend wird angenommen, dass durch Einwirkung der herabgesetzten Reibleistung mit rußhaltigen Ölen im tribologischen Kontakt eine unzureichende Konditionierung der oberflächennahen Bereiche stattfindet. Das oberflächennahe Volumen wird nicht ausreichend umgeformt und tribochemische Prozesse sowie der Eintrag von chemischen Elementen, insbesondere im Einlauf, sind eingeschränkt. Dies führt zu höheren Verschleißraten nach dem Grobeinlauf oder im - mit Frischöl - eingelaufenen System. Der erhöhte Verschleiß bewirkt einen verstärkten Abtrag des konditionierten oberflächennahen Volumens, das aufgrund der mangelnden Reibleistung nicht ausreichend (schnell) wiederaufgebaut werden kann. Dies kann ein instabiles tribologisches System hervorrufen. Das beobachtete Additivelementdefizit in den oberflächennahen Bereichen und die feinere Mikrotopografie nach Experimenten mit rußhaltigen Ölen sind sichtbare Auswirkungen dieser Prozesse. Es ist davon auszugehen, dass Bestandteile des am tribologischen Kontakt beteiligten Rußes ein Teil des oberflächennahen Volumens werden. Es ist verschleißanfälliger und weist im Kontakt mutmaßlich einen geringeren Scherwiderstand auf, was als Ursache für die Reibwertminderung in Frage kommt. Naheliegend ist auch graphitische Schmierung durch Ruß oder Rußbestandteile. Außerdem wird angenommen, dass durch Ruß tribochemische Verschleißschutzprozesse beeinflusst werden könnten, was zu einer unzureichenden Konditionierung des Systems beiträgt sowie den Reibwert und damit die Reibleistung beeinflusst:

- Verhinderung von Verschleißschutzprozessen durch Belegung der Oberflächen mit Ruß oder Rußbestandteilen. Oberflächenaktive AW-Wirkstoffe stehen in Konkurrenz mit dem dort angelagerten Ruß
- Beeinflussung von tribochemischen Prozessen im Kontakt durch Reaktionen von AW-Wirkstoffen mit Ruß an den Oberflächen
- Reduzierung des Angebotes von AW-Wirkstoffen an den Bauteiloberflächen durch Bindung an Ruß im gesamten Schmierölvolumen

Die oben beschriebenen Wirkungsmechanismen sind in Abbildung 5-2 schematisch dargestellt.

Ob die hier beschriebenen Wirkungsmechanismen parallel stattfinden, sich gegenseitig beeinflussen und wie bedeutend die Wechselwirkungen und Rückkopplungen zwischen den angenommenen Mechanismen und Chemismen sind, ist bisher nicht vollständig verstanden. Da unklar ist, ob es einen oder mehrere ursächliche oder vorherrschende Prozesse gibt, sollte dies Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein.

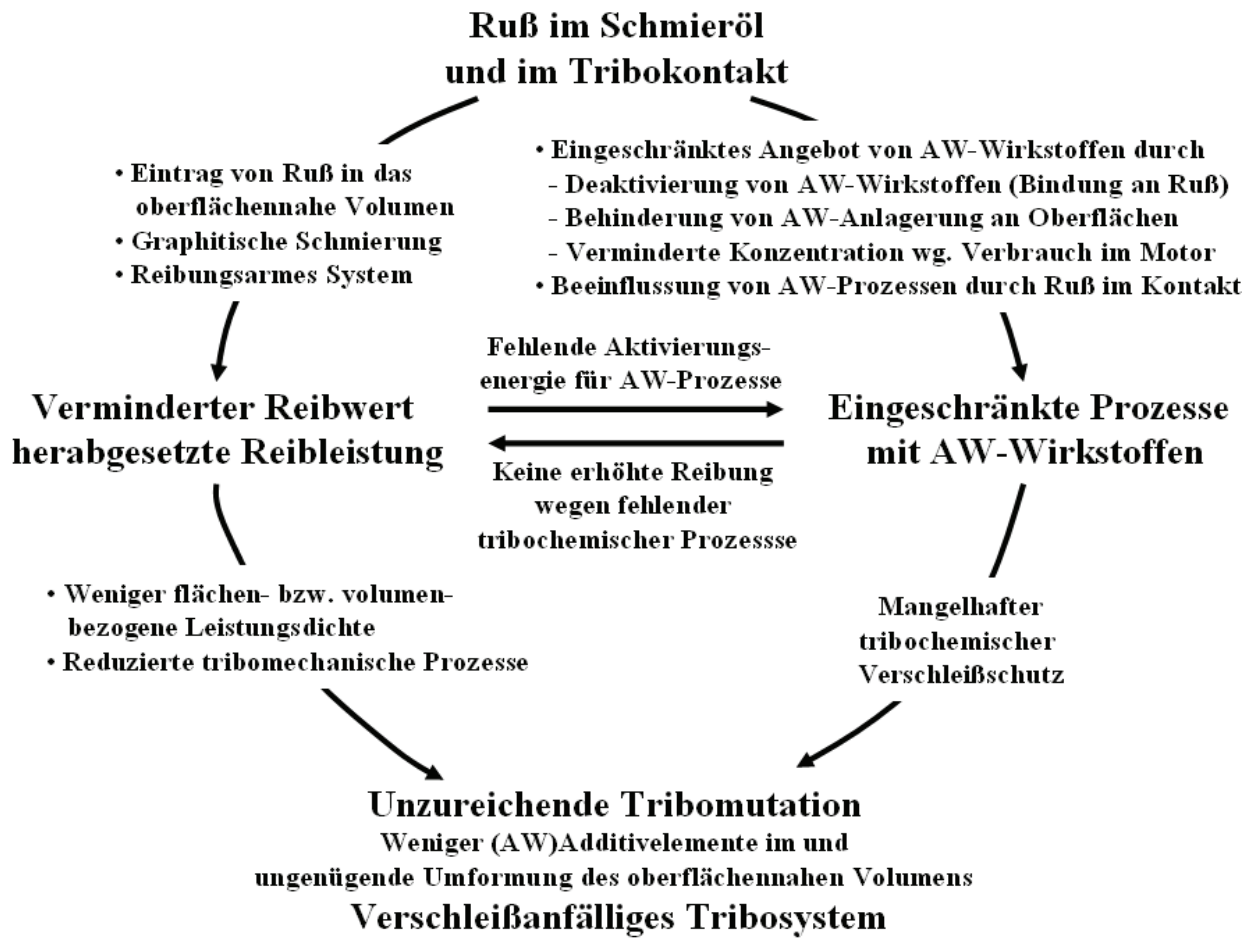


Abbildung 5-2: Modell zu tribologischen Wechselwirkungen in oberflächennahen Bereichen von Bauteilen durch den Einfluss von Ruß im Schmieröl.

5.3 Offene Fragen und Ausblick

Die vorliegenden Untersuchungen haben zu einer Reihe von Ergebnissen geführt, die Auswirkungen von Ruß auf das tribologische Verhalten beschreiben. Diese lassen eine Reihe von Schlussfolgerungen und Hypothesen über die Wirkungsmechanismen von Ruß im tribologischen System zu. Dennoch bleiben einige Fragen offen bzw. wurden neu gestellt, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht geklärt werden konnten. Um die Ursachen für das beobachtete Verhalten weiter zu ergründen und die Wechselwirkungen von Ruß im tribologischen System zu erforschen, werden folgende weiterführende Untersuchungen vorgeschlagen:

- Untersuchung des reibwertmindernden Effektes durch Ruß. Wo und wie entsteht der reibwertmindernde Einfluss? Auf den Oberflächen und/oder durch Veränderung des oberflächennahen Volumens? Welche Mechanismen spielen hierbei eine Rolle?
- Untersuchung der Struktur der oberflächennahen Bereiche, die mit Frischöl bzw. mit rußhaltigem Öl untersucht wurden, mit weiterführenden Methoden (z.B. FIB/TEM oder FIB/REM, ggf. XRD). Wie werden Korngrößen, Schichtungen, Zusammensetzung, Textur durch Ruß im Kontakt beeinflusst? Können Rußbestandteile in den oberflächennahen Bereichen nachgewiesen werden und welche Struktur haben sie?

- Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der oberflächennahen Bereiche, z.B. durch Bestimmung der Mikrohärtigkeit oder durch Ritzversuche.
- Vergleichende Analysen der Verschleißpartikel (Größe, Struktur, Elementzusammensetzung) aus Experimenten mit Frischölen und mit rußhaltigen Ölen im nm/h-Verschleißregime.
- Detaillierte Auswertung von Bindungszuständen der Elemente in den oberflächennahen Bereichen im Vergleich von Proben, die mit Frischöl und mit rußhaltigem Öl untersucht wurden.
- Untersuchung des Einflusses des Ölalters und des Ölzustandes, unabhängig vom Rußgehalt bzw. des Rußgehaltes, unabhängig von Ölalter und –belastung.
- Weiterführende Rußcharakterisierung hinsichtlich Reaktivität und Partikelgrößenverteilung sowie Untersuchungen zur Additivbindung an Ruß, qualitativ und quantitativ.
- Herstellung und Untersuchung von Modellrußen
 - als repräsentativer Dieselrußersatz für tribologische Experimente
 - zur Untersuchung spezifischer Eigenschaften von Rußen im tribologischen System.

Die weiterführenden Untersuchungen sollten die thermomechanischen und die chemischen Wechselwirkungen von Ruß(en) mit Bauteiloberflächen und Schmierölkomponenten interdisziplinär durchgeführt werden.

6 Zusammenfassung

Erhöhte Rußgehalte im Schmieröl von DI-Dieselmotoren traten auf in der Folge von erhöhten Rußeinträgen, bedingt durch Maßnahmen zur Einhaltung von Emissionsgrenzwerten und der Tendenz, Ölwechselintervalle zu verlängern. Vielfach wurde dies für erhöhten Verschleiß an hochbelasteten Motorkomponenten, insbesondere im Ventiltrieb verantwortlich gemacht. Unklar war, welche Rolle der Ruß im tribologischen Kontakt spielt und welche Wirkungszusammenhänge zu erhöhtem Verschleiß beitragen können. Um dieser Frage nachzugehen, wurden bei der vorliegenden Arbeit umfangreiche experimentelle Untersuchungen zu den Auswirkungen von Ruß in Gebrauchtölen auf das Verschleißverhalten von Ventiltriebkomponenten von modernen Dieselmotoren durchgeführt: In einem Stift/Scheibe-Tribometer mit kontinuierlichen Reibungs- und RNT-Verschleißmessungen wurden verschiedene Frisch- und Gebrauchtöle mit Reibpaarungen aus Ventiltriebmaterialien eines Seriedieselmotors gefahren. Anschließend wurden ähnliche Experimente in einem Nocken/Stößel-Prüfstand an einem Zylinderkopf desselben Serienmotors durchgeführt. An einem Mikrotribometer wurden Härte- und Abrasionsuntersuchungen mit Ruß auf Materialoberflächen durchgeführt. Vor dem Hintergrund der ersten Ergebnisse wurden auf der Grundlage vermuteter Wirkungsmechanismen von Ruß Schmierstoffmodifikationen entworfen. Entsprechend formulierte Modellöle wurden in einem Serien-Vollmotor auf dem Prüfstand mit kontinuierlicher Verschleißmessung am Ventiltrieb untersucht und die frischen und gebrauchten Modellöle im Tribometer eingesetzt. Die Untersuchungen wurden ergänzt durch zahlreiche Oberflächenanalysen (Profilometrie, Mikroskopie, AFM, WLI) vor und nach den Experimenten, XPS-Tiefenprofile zur Elementverteilung sowie HR-TEM/EDX Partikelanalysen und TGA der Ruße aus den Gebrauchtölen und Ölanalysen der verwendeten Öle. Aufgrund der Ergebnisse wurde ein Modell zum Wirkungsmechanismus von Ruß im tribologischen System entwickelt.

Ergebnisse der Tribometeruntersuchungen

1. Der Reibwert (in Mischreibung) wurde mit zunehmenden Rußgehalten im Öl deutlich kleiner. Folglich war die im Reibkontakt umgesetzte Leistung stark reduziert.
2. Das Einlaufverhalten wurde mit zunehmendem Rußgehalt deutlich verschlechtert. Die Verschleißgeschwindigkeiten nach einem Einlauf waren mit zunehmendem Rußgehalt größer und es konnten (nicht vorhersehbare) Instabilitäten auftreten.
3. Selbst nach einem guten Einlauf mit Frischöl traten mit rußhaltigen Ölen reduzierte Reibwerte, höhere Verschleißgeschwindigkeiten und ggf. Instabilitäten auf.
4. Die Zugabe von Frischöl zu rußhaltigem Öl oder ein Ölwechsel von rußhaltigem Öl zu Frischöl führte zu einer Reibwerterhöhung. Der Reibwert des Frischöles wurde nicht mehr erreicht.
5. Die Topografien der Bauteiloberflächen, die mit rußhaltigen Ölen gefahren wurden, wiesen eine deutlich feinere Mikrostruktur auf, und es wurden deutlich weniger Additivelemente in den oberflächennahen Bereichen gefunden.
6. TEM/EDX-Aufnahmen und TGA von Zentrifugaten sowie Gebrauchtölanalysen haben gezeigt, dass an Rußpartikeln AW-Additive gebunden sein können.
7. Oberflächenanalysen haben gezeigt, dass die Topografien der Reibpartner nach Experimenten mit Frischölen und mit rußhaltigen Ölen jeweils ineinander passen, woraus geschlossen wird, dass Verschleißspuren nicht abrasiv durch (harte) Rußpartikel verursacht werden.

Untersuchungen am Nocken/Stößel-Prüfstand

Die Untersuchungen an einem Nocken/Stößel-Prüfstand bestätigten weitgehend die Beobachtungen zu Reibung und Verschleiß im Tribometer. Da im NSP nur das eingelaufene System betrachtet wurde, gelten die Punkte 1 und 2 der Ergebnisse aus dem Tribometer sinngemäß. Vergleiche der Ergebnisse aus Experimenten am Tribometer und am Nocken/ Stößel-Prüfstand zeigten eine gute Übereinstimmung bezüglich der Reibwertminderung mit Ruß und der Verschleißraten sowie bezüglich der Tribomutationen:

- feinere Mikrotopografie der Oberflächen aus Experimenten mit rußhaltigen Ölen
- Additivelementdefizit für Ca, S und P im oberflächennahen Volumen

Damit konnte die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus dem Tribometer auf das reale System gezeigt werden.

Schmierstoffmodifikationen, Modellöle und Motorversuche

Aufgrund der ersten Ergebnisse wurden Annahmen zu möglichen Wirkungsmechanismen von Ruß im tribologischen System gemacht. Sie bildeten die Basis für den Entwurf von Schmierstoffmodifikationen und führten zur Formulierung von drei Modellölen:

- 1 Ein Referenzöl auf Basis einer Serienformulierung mit herabgesetztem Additivgehalt, um Auswirkungen von Schmierstoffmodifikationen besser erkennen zu können.
- 2 Wie Modellöl 1, jedoch mit ausgebautem soot-handling-System, um den Ruß zu deaktivieren und so AW-Additivbindung an Ruß und Anlagerung von Ruß an Bauteiloberflächen zu vermeiden.
- 3 Wie Modellöl 1, jedoch mit höherer Konzentration an reaktiven AW-Additiven, um trotz herabgesetzter Reibleistung aufgrund von vermindertem Reibwert ausreichend Verschleißschutzreaktionen zu gewährleisten. Die Gesamtkonzentration an Verschleißschutzadditiven blieb konstant.

Diese Öle wurden im Motorenprüfstand mit kontinuierlicher Verschleißmessung an allen Auslassstößeln untersucht. Die Experimente zeigten, dass die Verschleißraten mit den Schmierstoffmodifikationen nach dem Einlauf zu geringeren Werten, im Vergleich zum Referenzöl, führten. Bei Modellöl 3 zeigten sich jedoch erhöhte Verschleißraten bei hohen Belastungen und eine Instabilität, was mit der verminderten Konzentration an niedrig reaktiven AW-Wirkstoffen erklärt wird und auf eine ungünstige Formulierung hinweist. Die Verbesserung des soot-handling Systems bei Modellöl 2 scheint zu der beobachteten deutlichen Verschleißreduzierung beizutragen. Hierfür kommt auch der relativ hohe Reibwert dieses Öles in Frage, der möglicherweise die Reibwertminderung durch Ruß kompensiert hat. Die übereinstimmend niedrigen Reibwerte aller Modellöle nach Ende der Laufzeit zeigte den großen Einfluss von Ruß auf die Reibung. Der Einfluss der sehr unterschiedlichen Reibwerte der Frischöle war hier nicht mehr erkennbar.

Zu Rußhärte und Abrasionsmechanismen

Abrasion als rußbedingter Verschleißmechanismus kommt aufgrund verschiedener Beobachtungen nicht in Frage:

- Der Reibwert in stabiler Mischreibung war mit rußhaltigen Ölen niedriger als mit Frischölen. Abrasion müsste zu Reibwerterhöhung führen.
- Die Verschleißbilder (AFM und WLI) von Oberflächen aus Versuchen mit Frischöl und mit rußhaltigem Öl sind ähnlich.
- Die Profile der Oberflächen beider Reibpartner aus Frischölversuchen und aus Versuchen mit rußhaltigen Ölen besitzen gleichermaßen zueinander passende Erhebungen und Vertiefungen. Harte Partikel hätten auf beiden Reibflächen jeweils Abtragsspuren hinterlassen oder der weichere Körper (Nocken) wäre stärker geschädigt worden.
- Untersuchungen zur Härte und zum Abrasionsvermögen von Ruß in einem Mikrotribometer sowie detaillierte Oberflächenanalysen mittels Rasterkraftmikroskopie und Weißlichtinterferometrie legen nahe, dass Ruß nicht hart ist und keine abrasive Wirkung auf Bauteiloberflächen hat. Selbst auf weichen Oberflächen konnten keine Abrasionsspuren mit Ruß erzeugt werden.

Modellbildung

Aufgrund der Ergebnisse aus den Untersuchungen am Tribometer, am Nocken/Stößel-Prüfstand und im Motorversuch wurde folgendes Modell zu den Wirkungsmechanismen von Ruß im tribologischen System formuliert: Im Zusammenhang mit der rußbedingten Herabsetzung der Reibleistung im tribologischen Kontakt findet eine unzureichende Konditionierung der oberflächennahen Bereiche statt. Sie werden nicht ausreichend umgeformt und tribochemische Prozesse sowie der Eintrag von chemischen Elementen insbesondere im Einlauf sind eingeschränkt. Dies führt nach dem Grobeinlauf oder im mit Frischöl gut eingelaufenen System zu höheren Verschleißraten. Das beobachtete Additivelementdefizit in den oberflächennahen Bereichen und die feinere Mikrotopografie nach Experimenten mit rußhaltigen Ölen sind sichtbare Auswirkungen dieser Prozesse. Der verstärkte Abtrag bereits konditionierter Oberflächenbereiche, die aufgrund der mangelnden Reibleistung nicht ausreichend (schnell) wiederaufgebaut werden, kann ein instabiles tribologisches System zur Folge haben. Es ist davon auszugehen, dass Bestandteile des am tribologischen Kontakt beteiligten Rußes ein Teil des oberflächennahen Volumens werden, das im Kontakt reibungsärmer und verschleißanfälliger ist. Seine geringere Scherfestigkeit kommt mutmaßlich als Ursache für die Reibwertminderung in Frage, aber auch graphitische Schmierung durch Ruß oder Rußbestandteile an den Bauteiloberflächen können in Betracht gezogen werden. Denkbar ist auch, dass reibwertbestimmende tribochemische Verschleißschutz-Prozesse durch Ruß beeinflusst werden, die zu einer unzureichenden Konditionierung des oberflächennahen Materials beitragen:

- Verhinderung von AW-Prozessen durch Belegung der Oberflächen mit Ruß,
- Beeinflussung von AW-Prozessen durch Reaktion mit Ruß an den Oberflächen und
- Reduzierung von AW-Wirkstoffen durch Bindung an Ruß im Schmieröl.

Ausblick

Um die Ursachen für das beobachtete tribologische Verhalten weiter zu ergründen und die Wechselwirkungen von Ruß im tribologischen System zu erforschen, werden folgende weiterführende Untersuchungen vorgeschlagen:

- Untersuchung der Ursachen des reibwertmindernden Effektes durch Ruß.
- Untersuchung der Struktur, der Eigenschaften und der Bindungszustände der oberflächennahen Bereiche von Bauteilen aus Ruß- und Frischölexperimenten.
- Vergleichende Analysen der Verschleißpartikel aus Experimenten mit Frischöl und mit rußhaltigen Ölen.
- Weiterführende Rußcharakterisierung hinsichtlich Reaktivität und Partikelgrößenverteilungen sowie Untersuchungen zur Additivbindung an Ruß.
- Herstellung von Modellrußen als repräsentativer Dieselrußersatz für tribologische Experimente und zur Untersuchung tribologischer Eigenschaften von Ruß(en).
- Untersuchung des Einflusses des Ölalters und des Ölzustandes, unabhängig vom Rußgehalt.

Bei den weiterführenden Untersuchungen sollten die thermomechanischen und die chemischen Wechselwirkungen von Ruß mit Bauteiloberflächen und Schmierölkomponten interdisziplinär bearbeitet werden.

Literatur

- ALB 00 Albers, P. et al.: INS-, SIMS- and XPS-investigations of diesel engine exhaust particles. PCCP - Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 2000.
- ALP 91 Alpas, A.T.: The role of subsurface deformation and strain localization on the sliding wear behaviour of laminated composites. Wear 146/2, 1991.
- AOK 06 Aoki, S. et al.: Comparison of Sliding Speed Dependency of Friction Between Steel Surfaces Lubricated with Several ZnDTPs with Different Hydrocarbon Moieties. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology 220 / 4, 2006.
- ARC 58 Archard, J. F.: The temperature of rubbing surfaces. Wear, 2, 1958.
- ARZ 98 Arzt, E.: Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints; a comparative review, Acta Materialia 46, 1998.
- AST ASTM International: ASTM D5967. Book of Standards Volume 05.03.
- BA 94 Bartz, W.J.: Additive für Schmierstoffe. expert Verlag, 1994.
- BAR 97 Bardasz, E.A. et al.: Understanding Soot Mediated Oil Thickening Through Designed Experimentation--Part 4: Mack T-8 Test. SAE Technical Papers No. 971693, 1997.
- BAS 04 Basshuysen van, R.; Schäfer, F. (Hrsg.): Lexikon Verbrennungsmotor. Der Verbrennungsmotor von A - Z. ATZ/MTZ Fachbuch. Vieweg, 2004.
- BAY 94 Bayer, R.G.: Mechanical Wear Prediction and Prevention. Dekker Ltd., 1994.
- BE 99 Bec, S.: Relationship between Mechanical Properties and Structures of Zinc Dithiophosphate Anti-Wear Films. Proceedings: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 455, 1992, 1999.
- BEC 07 Beckmann, P.; Dreher, W.: Einfluss der Randschicht auf die Lebensdauer – Auswirkung von Oberflächenbearbeitung und Schmierstoff auf Gefüge und chemische Zusammensetzung. 48. Tribologie-Fachtagung, Band I, 2007.
- BER 86 Berbezier, I. et al.: The role of carbon in lubricated mild wear. Tribol. Int. 19/3, 1986.
- BIA 03 Koch, W.: Das dynamische Verhalten von ultrafeinen Aerosolen, BIA-Report 7, 2003.
- BL 02 Blatt, N.: Charakterisierung von Rußaerosolen durch thermische Analyse. Diplomarbeit, Forschungszentrum Karlsruhe, 2002.
- BLA 89 Blau, P.J.: Friction and Wear Transitions of Materials. np, 1989.
- BLA 93 Blau, P.J.: Friction microprobe investigation of particle layer effects on sliding friction, Wear 162-164, 1993.
- BLO 63 Blok, H.: The flash temperature concept. Wear 6, 1963.
- BOC 94 Bockhorn, H. (Hrsg.): Soot Formation and Combustion Mechanisms and Models. Springer, 1994.

- BOU 00 Boulouchos, K.: Rußpartikel aus der motorischen Verbrennung. Tagung Partikelemissionen und Partikelfiltertechnik, Haus der Technik, München, 2000.
- BRU 03 Bruch, J. et al.: Krebsgefährdung durch Dieselmotoren? Neue toxikologische Verfahren zur Bewertung des Risikos von Dieselpartikel. 24. Internationales Wiener Motorensymposium, 2003.
- CAS ABC der Schmierung, Aufbau, Verwendung und Eigenschaften von Schmierstoffen.
www.castrol.com/liveassets/bp_internet/castrol_switzerland/ABC.pdf.
- CEC 97 CEC Investigation Group IL-060 : Lubricant Performance Requirements of Current and Future European Engines, CEC RDD-97-05, 1997.
- CHA 01 Chakhvorostov, D.: Beitrag zur Untersuchung der Wärmedynamik und Tribomutation im Tribosystem Cr-Stift - GG-25-Buchse. Diplomarbeit IAVF, 2001.
- CHI 04 Chinas-Castillo, F.; Spikes, H.A.: The behavior of diluted sooted oils in lubricated contacts, Tribology Letters, 16 / 2004.
- CIZ 02 Cizaire, L. et al.: Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS₂ nanoparticles. Surface and Coatings Technology 160 / 2-3, 2002.
- CLA 99 Clague, A. D. H.; Donnet, J. B.; Wang, T. K.; M. Peng, J. C.: A comparison of diesel engine soot with carbon black. Carbon 37/10, 1999.
- CON 03 Congmin, L. et al.: Effect of soot properties in diesel engine oils on frictional characteristics. Tribology transactions 46 / 1, 2003.
- COV 03 Covitch, M. et al.: Mechanical Degradation of Viscosity Modifiers in Heavy-Duty Diesel Engine Lubricants in Field Service. SAE Paper 2003-01-3223, 2003.
- CZI 78 Czichos, H.: Tribology - a Systems Approach to the Science and Technology of Friction, Lubrication and Wear. Elsevier, 1978.
- CZI 92 Czichos, H.; Habig, K.H.: Tribologie-Handbuch; Vieweg, 1992.
- DAH 02 Dahlen, L.: On Applied CFD and Model Development in Combustion Systems Development in DI Diesel Engines: Prediction of Soot Mediated Oil Thickening. Dissertation, Royal Institute of Technology Stockholm, 2002.
- DAM 99 Van Dam, W. et al.: The Impact of Additive Chemistry and Lubricant Rheology on Wear in Heavy-Duty Diesel Engines. SAE Technical Papers 1999-01-3575, 1999.
- DGM 07 D G M K-Forschungsbericht 588: Auswirkungen von Ruß und festen Fremdstoffen in Gebrauchtölen auf das Verschleißverhalten bei modernen Dieselmotoren mit verlängerten Ölwechselverhalten. Hamburg, 2007.
- DIE 07 Dienwiebel, M.; Scherge, M.: Nanotribology in Automotive Industry. In Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale. Springer, 2007.
- DIE 07a Dienwiebel, M.; Pöhlmann, K.: Nanoscale evolution of sliding metal surfaces during running-in. Tribology Letters, manuscript in press, 2007.
- DIN DIN 50 323, Teil 1: Tribologie; Begriffe. Beuth Verlag, Berlin, 1988.

-
- DIT 06 Ditrói, F. et al.: Thin layer activation of large areas for wear study. *Wear* 261 / 11-12, 2006.
- DON 93 Donnet, J.-B. et al.: *Carbon Black – Science and Technology*. Dekker, 1993.
- EIF 90 Eifler, G.: Schadstoffminderung durch Abgasrückführung am kleinen, schnellaufenden Dieselmotor mit direkter Kraftstoffeinspritzung. Dissertation, RWTH Aachen, 1990.
- FÄR 01 Färnlund, J. et al.: Emissions of Ultrafine Particles from Different Types of Light Duty Vehicles. Swedish National Road Administration Publication, 2001.
- FAU 76 Fautz, M.: Größenanalyse von Verschleißteilchen mit Hilfe von Radioisotopen, Dissertation, Stuttgart, 1976.
- FEI 05 Feichter, J.: Zur Rolle von Rußpartikeln im Klimasystem. Max-Planck-Institut für Meteorologie Hamburg, Tätigkeitsbericht, 2005.
- FIT 05 Fitch, J.: The Agony of Diesel Engine Oil Particle Counts; *Practicing Oil Analysis Magazine* 5, 2005.
- FIT 07 Fitch, J.: Four Lethal Diesel Engine Oil Contaminants. *Machinery Lubrication Magazine* 200705, 2007.
- FLE 80 Fleischer G.; Gröger H.; Thum H.: *Verschleiß und Zuverlässigkeit*. VDI Verlag Technik, 1980.
- FRA 98 Franke, H.U. et al.: 3D-Morphology of diesel soot particles and RME soot particles. 2. ETH-Symposium on Nanoparticle Measurement, 1998.
- FUX 03 Fu, X.; Rigney, D.; Falk, M.: Sliding and deformation of metallic glass: experiments and MD simulations, *wear* 317 / 1-2, 2003.
- GA 00 Gauthier, A.: Soot Induced Cam Wear in Diesel Engines: An Investigation Using Thin Layer Activation. SAE Technical Papers 2000-01-1990, 2000.
- GAU 98 Gautam, M. et al.: Contribution of Soot-Contaminated Oils to Wear. SAE Technical Papers 981406, 1998.
- GAU 99 Gautam, M. et al.: Effect of diesel soot contaminated oil on engine wear - investigation of novel oil formulations. *Tribology International*, 32 / 12, 1999.
- GEB 04 Gebarin, S.: Lesson Learned: Discovery in Soot Testing". *Practicing Oil Analysis Magazine*. 2004.
- GEB 05 Gebarin, S.: Using Electron Microscopy in Oil Analysis Applications - Comparing SEM to TEM. *Practicing Oil Analysis Magazine*, 2005.
- GEI 05 Geike, T.; Popov, V.L.: Ein dynamisches, Schichtenmodell der Reibung zwischen Festkörpern mit rauen Oberflächen. *Tribologie und Schmierungstechnik* 1, 2006.
- GEO 07 George, S.; Balla, S.; Gautam, M.: Effect of diesel soot contaminated oil on engine wear. *Wear* 262, 2007.
- GER 93 Gervé, A. et al.: Neuere Modellvorstellungen in der Tribologie - Tribomutation an Zahnflanken und anderen Maschinenteilen. *Kurzbericht ZF* 1/93,

- Vorschlag für ein FVA-Forschungsvorhaben, Arbeitspapier für die ZF Zahnradfabrik Friedrichshafen AG, 1993.
- GER 94 Gervé, A.: The Practical Importance of Tribomutation. 2nd international Symposium on the Tribology of Friction Materials, YAROFRI 94, Yaroslavl 1994.
- GER 96 Gervé, A.: Praxisrelevante tribologische Modellprüfung. In Reibung und Verschleiß, Herausgeber: K.-H. Zum Gahr, DGM Informationsgesellschaft, 1996.
- GER 00 Gervé, A.: Mikro- und Nanotribologie - eine neue Sicht der Tribologie. 12th International Colloquium Tribology 2000 – Plus, Esslingen, 2000.
- GFT 07 Was ist Tribologie?; Gesellschaft für Tribologie, homepage, <http://www.gft-ev.de/tribologie.htm>
- GIE 02 Giessibl, F.J. et al.: Friction traced to the single atom. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2002.
- GIN 99 Ginzburg, G. et al.: Formation of a protective film on a copper friction surface in the presence of fullerene C₆₀. Technical Physics 44 / 11, 1999.
- GO 77 Godfrey, D.: Discussion of SAE Paper 770829; Proceedings of the Automotive Engineering Congress, Detroit, 1977.
- GOD 84 Godet, M.: The Third Body Approach: a Mechanical View of Wear. Wear 100, 1984.
- GOD 90 Godet, M.: Third-Bodies in Tribology. Wear 136 / 1, 1990.
- GRE 06 Green, D.A. et al.: Wear effects and mechanisms of soot-contaminated automotive lubricants. Proceedings of the I Mech E Part J Journal of Engineering Tribology, 220 / 3, 2006.
- GRI 85 Griffieon, J.A.; Bair, S.; Winer, W.O.: Infrared Surface Temperature Measurements in a Sliding Ceramic--Ceramic Contact. 12th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, 1985.
- HAL 06 Hallouis, M. et al.: The role of sulphur in ZDDP-induced reaction films formed in the presence of ZDDP: Contribution of electron spectroscopic imaging technique. Lubrication Science 2, 2006.
- HAN 89 Hansen, J.: Untersuchung der Verbrennung und Rußbildung in einem Wirbelkammer-Dieselmotor mit Hilfe eines schnellen Gasentnahmeventils. Dissertation, RWTH Aachen, 1989.
- HAN 97 Handbuch Mineralöle und Brennstoffe. Band 2: Prüfverfahren, Beuth, 1997.
- HEI 84 Heinicke, G.: Tribochemistry. Carl Hanser Verlag, München - Wien, 1984.
- HEN 06 Henle, A.: Entkopplung von Gemischbildung und Verbrennung bei einem Dieselmotor. Dissertation, München, 2006.
- HIP 00 Hipler, F.: Chemie gegen Reibung und Verschleiß - Untersuchung molekularer Wirkungsmechanismen Schmierstoffadditiven. Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 31, 2000.

-
- HIP 03 Hipler, F.: Chemie gegen Reibung und Verschleiß - Untersuchung molekularer Wirkungsmechanismen von Thiadiazol-Schmierstoffadditiven. Dissertation, Bochum, 2003.
- HOM 89 Homann, K.H.: Some remarks on precursor formation. Discussion paper for round table discussion - Current Problems in Soot Formation. Göttingen, 1989.
- HON 05 Hongbing, J.: Zinc-dialkyl-dithiophosphate antiwear films: dependence on contact pressure and sliding speed. *Wear* 258 / 5-6, 2005.
- HOS 85 Hosonuma, K.; Yoshida, K.; Matsunaga, A.: The decomposition products of zinc dialkyldithiophosphate in an engine and their interaction with diesel soot. *Wear* 103/4, 1985.
- HU 01 Hu, D.: Modellierung und Modellentwicklung der Rußbildung bei hohem Druck in vorgemischten Verbrennungssystemen. Dissertation Institut für Verbrennungstechnik, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), 2001.
- HÜH 70 Hühn, W.: Rußbildung bei der dieselmotorischen Verbrennung und Möglichkeiten ihrer Verminderung. *MTZ* 31, 1970.
- IAV 98 Motorenverschleiß durch Ruß/feste Fremdstoffe - Ergebnisse einer OEM-Befragung, IAVF, Karlsruhe, 1998.
- IAV 07 Erfahrungen aus Prüfstandsversuchen mit RNT am Vollmotor. IAVF, Private communication, 2007.
- JAC 01 Jacobson, M. Z.: Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 409, February 2001.
- JAC 02 Jacob, E. et al.: PM-KAT: Nichtblockierende Lösung zur Minderung von Dieselruß für EuroIV-Nutzfahrzeugmotoren. In H.P. Lenz (Hrsg.); 23. Internationales Wiener Motorensymposium, Band 2: Fortschritt-Berichte VDI Reihe 12 Nr. 490, VDI-Verlag, 2002.
- JAC 03 Jacob, E. et al.: Dieselruß: Mikrostruktur und Oxidationskinetik. 24. Internationales Wiener Motorensymposium, 2003.
- JAN 03 Jang, D.; Atzmon, M.: Grain-size dependence of plastic deformation in nanocrystalline Fe. *Journal of Applied Physics* 93 / 11, 2003.
- JAO 06 Jao, T.-C. et al.: Soot characterisation and diesel engine wear. *Lubrication Science* 16 / 2, 2006.
- JIP 04 Jiping, Y. et al.: Evaluation of Nanoscale Friction Depth Distribution in ZDDP and MoDTC Tribochemical Reacted Films Using a Nanoscratch Method. *Tribology Letters* 16 / 1-2, 2004.
- KÄG 87 Kägler, S.: Neue Mineralölanalyse – Spektroskopie. Hüthig, 1987.
- KAG 97a Kagaya M. et al.: Study on diesel soot (Part 1). Effect of diesel soot on valve train wear in passenger car diesel engines. *Sekiyu Gakkai Shi/Journal of the Japan Petroleum Institute*, 40 / 6, 1997.
- KAG 97b Kagaya M. et al.: Study on diesel soot (Part 2). Discussion concerning the mechanism of valve train wear by diesel soot. *Sekiyu Gakkai Shi/Journal of the Japan Petroleum Institute* 40 / 6, 1997.

- KAG 97c Kagaya M. et al.: Study on diesel soot (Part 3). A new proposal on the mechanism of wear promoted by soot. Sekiyu Gakkai Shi/Journal of the Japan Petroleum Institute 40 / 6, 1997.
- KAN 06 Kaneta, M.; Irie, T.; Nishikawa, H.; Matsuda, K.: Effects of soot on wear in elasto-hydrodynamic lubrication contacts. Proc. of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology, 220 / 3: 2006.
- KAR 06 Karol, T.J. et al.: Friction Reduction Studies on Lubricants Containing Molybdenum. http://www.rtvanderbilt.com/friclube_a.htm
- KAS 03 Kasrai, M.: X-Ray Absorption Study of the Effect of Calcium Sulfonate on Antiwear Film Formation Generated From Neutral and Basic ZDDPs: Part 1-Phosphorus Species. Tribology Transactions, 46 / 4, 2003.
- KAW 88 Kawamura, M. et al. : Deterioration of antiwear properties of diesel engine oils during use. Wear, 123/3, 1988.
- KAZ 00 Kazuya, I. et al.: A Study of Abnormal Wear in Power Cylinder of Diesel Engine with EGR – Wear Mechanism of Soot Contaminated in Lubricating Oil. SAE-Paper, 2000-01-0925, 2000.
- KEH 98 Kehrwald, B.: Untersuchung der tribologischen Vorgänge in tribologischen Systemen während des Einlaufes. Dissertation, Karlsruhe, 1998.
- KIT 90 Kittelson, D. B.; Ambs, J. L.; Hadjkacem, H.: Particulate Emissions from Diesel Engines: Influence of In-Cylinder Surface. SAE Technical Paper 900645, 1990.
- KÖN 05 König, C.: Durchführung und Auswertung von Tribometerversuchen zur Ermittlung des Einflusses von festen Fremdstoffen (insbesondere Ruß) im Schmieröl auf das Verschleißverhalten von Motorkomponenten moderner Dieselmotoren. Diplomarbeit, Karlsruhe, 2005.
- KOR 06 Korcek, S. et al.: Assessment of the useful life of current long-drain and future low-phosphorus engine oils. Tribotest, 9 / 3, 2006.
- KUO 98 Kuo, C. et al.: Wear Mechanism in Cummins M-11 High-Soot Diesel Test Engines. SAE Technical Papers no. 981372, 1998.
- KUS 07 Kuse, S.: Durchführung und Auswertung von Untersuchungen an einem Motorenprüfstand zur Ermittlung des Einflusses von Ruß im Schmieröl auf das Verschleißverhalten von Werkstoffoberflächen von Dieselmotorkomponenten. Diplomarbeit, Karlsruhe, 2007.
- LAM 00 Lambrecht, U.; Höpfner, U.: Mögliche Diskrepanzen bei der Bestimmung von Partikeln - Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Emissionsberechnung und Immissionskonzentration. IFEU-Institut, Heidelberg, 2000.
- LEX 02 Lexikon Verbrennungsmotor, Partikel. www.akpf.org/pub/lexicon10-3-200.pdf.
- LI 06 Li, S.H. et al.: Tribocarbonisation of a synthetic Engine Oil In Lubricated Piston Ring/Cylinder Bore Sliding Contact and its Relation to Friction and Wear. 13th International Tribology Colloquium, Esslingen 2003.
- LIA 04 Lianpeng J.: Rußgenerator weiter entwickelt. Zeitschrift für Metrologie 1 2004.

-
- MAI 97 Mainwaring, R.: Soot and Wear in Heavy-Duty Diesel Engines. SAE Technical Papers no. 971631, 1997.
- MAC 98 Mach, W.; Trabant, T.: Auswirkungen von Ruß auf das Verschleißverhalten von Dieselmotoren. Ergebnisse einer Literaturrecherche. IAVF, 1998.
- MAC 00 Mach, W.; Gervé, A.: Auswirkungen von Tribomutationen in der Fertigung auf die tribologischen Eigenschaften im Betrieb; Fachtagung der GfT, 2000.
- MAC 03 Mach, W.: Tribomutationen bei der Endbearbeitung und ihre Auswirkungen auf das tribologische Verhalten während des Betriebes, Dissertation, Karlsruhe, 2003.
- MA 07 Marzok, C.: Kontinuierliche Messungen von Kraftstoffeintrag in den Schmierstoff mittels radioaktiver Markierung des Schmierstoffs. Diplomarbeit Hochschule Karlsruhe - Technik und Wirtschaft Karlsruhe, 2007.
- MAR 99 Margaroni, D.: Extended drain intervals for crankcase lubricants. Industrial Lubrication and Tribology 51 / 2, 1999.
- MAS 01 Masuko, M. et al.: Simulated Deterioration of Automotive Engine Oil and its Effect on the Antiwear Performance - ZnDTP Degradation and Carbon Soot Contamination. [www.oetg.at/ website/wtc2001cd/html/M-27-13-450-MAS.pdf](http://www.oetg.at/website/wtc2001cd/html/M-27-13-450-MAS.pdf).
- MAS 03 Masuko, M. et al.: Fundamental Study of Changes in Friction and Wear Characteristics due to ZnDTP Deterioration in Simulating Engine Oil Degradation during Use. Proceedings of the 30th Leeds-Lyon Symposium on Tribology, Lyon, Sept. 2003.
- MAS 06 Masuko, M.; Suzuki, A; Ueno, T.: Influence of Chemical and Physical Contaminants on the Antiwear Performance of Model Automotive Engine Oil. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J, Journal of Engineering Tribology, 220 / 5, 2006.
- MCG 99 McGeehan, J. et al.: The Pivotal Role of Crankcase Oil in Preventing Soot Wear and Extending Filter Life in Low Emission Diesel Engines. SAE Paper 1999-01-1525, 1999.
- MCG 01 McGeehan, J.: Uncovering the Problems with Extended Oil Drains. Machinery Lubrication Magazine 9, 2001.
- MET 99 Metz, N. et al.: Characterization of Particulate Matter Emissions from Modern Diesel Passenger Cars. 8. International Symposium "Transport and Air Pollution", Graz, 1999.
- MIN 06 Mineraloel-Raffinerie Dollbergen GmbH; <http://www.mineraloel-raffinerie.de>.
- MJM 99 Martin, J.M. : Antiwear mechanisms of zinc dithiophosphate; a chemical-hardness approach, Trib. Lett. 6, 1999.
- MJM 01 Martin, J.M. : The two-layer structure of ZnDTP tribofilms. Part I: AES, XPS and XANES analyses. Tribology International 34/8, 2001.
- MÖL 87 Möller, U.J.; Boor, U.: Schmierstoffe im Betrieb. VDI-Verlag, 1987.
- MOT 06 Basshuysen van, R. et al.: Motorlexikon – Partikel. www.motorlexikon.de.

- MOW 98 Mowlem, J.K.; Edwards, J.C.: XPS and Solid-State NMR of Soot Produced in a Heavy-Duty Diesel Engine: Impact of Lubricant Additive Chemistry on Wear Performance. Presented at the 215th National ACS Meeting, 1998.
- NAG 83 Nagai, I.: Soot and valve train wear in passenger car diesel engines. SAE paper 831757, 1983.
- NIC 05 Nicholls, M.A.: Review of the lubrication of metallic surfaces by zinc dialkyl-dithiophosphates. *Tribology International* 38 / 1, 2005.
- OST 99 Ostermeyer, G.P.: A Mesoscopic Particle Method for Description of Thermomechanical and Friction Processes. *Physical Mesomechanics* 6, 1999.
- OTT 97 Otterholm, B.; Carlström, P.; Eriksson, L.: Volvo drain-specification -2- The field test experience. CEC97-EL25, 1997.
- PAE 91 Paehr, G.: Beitrag zur Aussagekraft von von Gebrauchttölanalysen bei Nutzfahrzeugdieselmotoren. *Fortschrittsberichte VDI* 12 / 153, 1991.
- PAE 92 Paehr, G.: Veränderung der Öleigenschaften über der Laufzeit von aufgeladenen Dieselmotoren und Korrelation zum Motorenverschleiß. Universität Hannover, 1992.
- PAW 03 Pawlak, Z.: *Tribochemistry of lubricating oils*. Band 45 Elsevier 2003.
- POP 99 Popov, V.L. et al.: Numerische Analyse der Temperaturdynamik im Kontaktgebiet bei Reibung mit Haftung. *Schriftenreihe Sfb 605, Sfb-Bericht* 5, 1999.
- POP 00 Popov, V.L. et al.: Blitztemperaturen bei Reibung in hoch belasteten Reibungspaaren. *Tribologie und Schmierungstechnik* 6, 2000.
- POP 01 Popov, V.L. et al.: Wear in combustion engines: Experiment and simulation on the base of movable cellular automata method. *Phys. Mesomech.* 4 / 4, 2001.
- POP 03 Popov, V. L.: Quasi-fluid nano-layers at the interface between rubbing bodies: simulations by movable cellular automata. *wear* 254 / 9, 2003.
- POP 06 Popov, V.L. et al.: Skalenabhängige Reibung: Theorie und Experiment, *Tribologie-Fachtagung: Reibung, Schmierung und Verschleiß*, Band I, 2006.
- PÖH 04 Pöhlmann, K. et al.: Highly-precise wear measurement. *Tribology and Lubrication Engineering, Proceedings of the 14th International Colloquium Tribology*, Esslingen, 2004.
- PUN 96 Pungs, A.H. et al.: Untersuchungen zur innermotorischen Rußoxidation unter dieselmotorischen Bedingungen. *MTZ* 57 / 11, 1996.
- RAP 00 Rapoport, L. et al: Advances and limitations of hollow nanoparticles of WS₂ under friction and wear. *American Physical Society, Annual Meeting*, 2000.
- RAP 03 Rapoport, L. et al: Modification of contact surfaces by fullerene-like solid lubricant nanoparticles. *Surface and Coatings Technology*, 30, 2003.
- RAT 06 Ratoi, M. et al.: The influence of soot and dispersant on ZDDP film thickness and friction. *Lubrication Science* 17, 2006.

-
- RAU 98 Rausa, R. et al.: Synthesis of diesel-like-soots. Influence of the operative parameters on the chemico-physical and morphological characteristics. SAE Technical Paper No. 982664, 1998.
- RIG 00 Rigney, D.A.: Transfer, mixing and associated chemical and mechanical processes during the sliding of ductile materials. *Wear*, 245, 2000.
- ROT 06 Rothe, D.: Physikalische und chemische Charakterisierung der Rußpartikelemission von Nutzfahrzeugdieselmotoren und Methoden zur Emissionsminderung. Dissertation, München, 2006.
- ROU 77 Rounds, F. G.: Carbon, cause of diesel engine wear? SAE Technical Paper No. 770829, 1977.
- ROU 86 Rounds, F. G.: Effect of Lubricant Additives on the Prowear Characteristics of Synthetic Diesel Soots. Society of Lubrication Engineers, 1986.
- RUF 00 Ruf, J.: Schmierstoffe für Kraftfahrzeuge; <http://motorang.com/bucheli-projekt/XX.pdf>.
- RYA 90 Ryason, P R: Polishing Wear by Soot. *Wear* 137 / 1, 1990.
- SAT 99 Sato, H; Tokuoka, N.: Study on Wear Mechanism by Soot Contaminated in Engine Oil. SAE Technical Paper No. 1999-01-3573, 1999.
- SC 00 Schneider, G.: Zum Aussagepotential praxisrelevanter tribotechnischer Kenngrößen für maschinentechnische Reibpaarungen bei Trocken-, Grenz- und Mischreibung, Internationale Tribologie-Fachtagung Göttingen, 2000.
- SCH 01 Scherge, M. et al.: Tribomutation von Werkstoffoberflächen im Motorenbau am Beispiel des Zylinderzwickels II. Abschlussbericht FVV-Forschungsvorhaben Nr. 716, 2001.
- SCH 02 Scherge, M. et al.: Neueste Ergebnisse zu grundlegenden Verschleißmechanismen von Metallen. GfT Jahrestagung, Göttingen, 2002.
- SCH 02a Scherge, M. et al.: Tribologie und Motormechanik. *MTZ* 3, 2002.
- SCH 03 Scherge, M.; Shakhvorostov, D.; Pöhlmann, K.: Fundamental wear mechanism of metals. *Wear* 255, 2003.
- SCH 03a Scherge, M. et al: Wear measurement using radionuclide-technique (RNT); *Wear* 254, 2003.
- SCH 03b Scherge, M.; Gervé, A.: Mikrotribometrie im Maschinenbau, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 34 / 10, 2003.
- SCH 04 Scherge, M. et al.: Verschleißmechanismen bei moderater und extremer Grenzreibung. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 35 / 10-11, 2004.
- SCH 06 Scherge, M.; Martin, J.M.; Pöhlmann, K.: Characterization of wear debris of systems operated under low wear-rate conditions. *Wear* 260, 2006.
- SCH 06a Scherge, M.; Dienwiebel, M.; Pöhlmann, K.: The third body concept applied to the running in of nano-wear systems. Submitted to Elsevier 2006.

- SEE 04 Seebode, J.: Dieselmotorische Einspritzratenformung unter dem Einfluss von Druckmodulation und Nadelsitzdrosselung. Dissertation, Hannover, 2004.
- SH 85 Schindler, W. et al.: Grundsatzuntersuchungen zur Schaffung eines dynamischen on-line-Verfahrens für die Messung der Partikelemission von Dieselmotoren. FVV-Vorhaben Nr. 276 „Partikelmesstechnik“, Heft 354, 1985.
- SHA 03 Shakhvorostov, D. et al.: Zum Einlaufverhalten geschmierter metallischer Kontakte. GfT Jahrestagung, Göttingen, 2003.
- SHA 04 Shakhvorostov, D. et al.: An energetic approach to friction, wear and temperature. *Wear* 257, 2004.
- SHA 04a Shakhvorostov, D. et al.: Struktur-, Härte- und Spannungsmessung von ölgeschmierten Metall-Metall Tribokontakten. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 35 / 10-11, 2004.
- SHA 05 Shakhvorostov, D.: Untersuchung der Dissipationsmechanismen der Metall/Metall Reibpaarung mit Hilfe der Radionuklidtechnik und faseroptischen IR-Temperaturmessung. Dissertation, Berlin, 2005.
- SHA 06 Shakhvorostov, D.; Pöhlmann, K.; Scherge, M.: Structure and mechanical properties of tribologically induced nanolayers. *Wear* 260, 2006.
- SHA 07 Shakhvorostov, D. et al.: Microstructure of tribologically induced nanolayers produced at ultra-low wear rates. *Wear* 263, 2007.
- SHE 00 Shell Care – Oil Analysts Service: Safeguards Against Diesel Fuel Soot. Analysts Inc. 1995, 2000.
- SHR 04 Shah, R., Voelker, P.: Oil condition. http://www.koehlerinstrument.com/literature/applications/Testing_June_04_LNG.pdf
- SMI 00 Smith, G.: Surface analytical science and automotive lubrication. *Journal of Physics* 33, 2000.
- SOE 01 Soejima M. et al.: Friction and Wear Characteristics for Cam and Follower Influenced by Soot Contamination. World Tribology Congress, Wien, 2001.
- SOE 02 Soejima, M.; Ejima, Y.; Uemori, K.; Kawasaki, M.: Studies on friction and wear characteristics of cam and follower: influences of soot contamination in engine oil. *JSAE Review* 23 / 1, 2002.
- SPI 04 Spikes, H.: The History and Mechanisms of ZDDP. *Tribology Letters* 17 / 3, 2004.
- SPI 06 Spikes, H.: Origins of the friction and wear properties of antiwear additives. *Lubrication Science* 18 / 3, 2006.
- STE 00 Stein, H.J.: Einfluss von Motortechnologie und Abgasnachbehandlung auf Größenverteilung, Zahl und Masse der Partikel von Nutzfahrzeug-Dieselmotoren. VDA Technischer Kongress, 2000.
- STR 04 Street, K.W. et al.: Evaluation of the Tribological Behavior of Nano-Onions in Krytox 143AB. *Tribology Letters* 16 / 1-2, 2004.
- STRI 02 Richard Stribeck: Die Wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager, Z. Verein. Deut. Ing. 46, 1902.

-
- STU 05 Stumpf, M.: Investigations on Soot Emission Behavior of a Common-Rail Diesel Engine During Steady and Non-Steady Operating Conditions By Means of Several Measuring Techniques. SAE Technical Papers 2005-01-2154, 2005.
- SU 92 Suhre, B.; Foster, D.: In-Cylinder Soot Deposition Rates Due to Thermophoresis in a Direct Injection Diesel Engine. SAE Technical Paper 921629, 1992.
- SUH 77 Suh, N. P.: An overview of the delamination theory of wear. Wear 44, 1977.
- TAL 03 Taylor, L, Spikes, H.: Friction-enhancing properties of ZDDP antiwear additive: Part II: Influence of ZDDP reaction films on ehd lubrication. Tribology transactions 46 / 3, 2003.
- TAY 02 Taylor, R.I.: A Screener Test for the Fuel Economy Potential of Engine Lubricants. 13th International Tribology Colloquium, Esslingen, 2002.
- TAY 05 Taylor, R.I. et al.: Engine Lubricant Trends Since 1990. Proceedings of the I Mech E Part J Journal of Engineering Tribology 219 / 5, 2005.
- THA 09 Thate, A.: Tribologisch relevante Wechselwirkungen von Ruß im Schmieröl von Dieselmotoren mit Schmierölkomponenten und Werkstoffoberflächen von hochbelasteten Motorbauteilen. Präsentation bei der Projektausschusssitzung am 29.10.2009.
- TOC 99 Tochil'nikov, D. et al.: Influence of C60-containing additives in lubricant oil on the optimization of wear processes. Technical Physics 44 / 6, 1999.
- TOK 82 Tokura, N.; Terasaka, K.; Yasuhara, S.: Process Through Which Soot Intermixes Into Lubricating Oil of a Diesel Engine With Exhaust Gas Recirculation. SAE Technical Paper 820082, 1982.
- TOM 29 Tomlinson, G. A.: A Molecular Theory of Friction. Philosophical Magazine, 7, 1929.
- TOM 98 Toms, L. S.: Machinery Oil Analysis - Methods, Automation & Benefits, Coastal Skills Training, Noria, 1998.
- TOR 04 Torrance, M. A.: Wear of Lubricated Steel in the Presence of Dispersed Carbon. Mechanical Engineering Department, Imperial College London.
- TRE 01 Tree, D.; Dec, J.: Extinction Measurements of In-Cylinder Soot Deposition in a Heavy-Duty DI Diesel Engine. SAE Technical Paper No. 2001-01-1296, 2001.
- TRI 96 Tripaldi, G. et al.: Friction behaviour of ZDDP Films in the Mixed, Boundary/EHD Regime. SAE Technical Paper No. 962036, Subjects in Engine Oil Rheology and Tribology, 1996.
- TRO 99 Troyer, D.: Get Ready for More Soot. Practicing Oil Analysis Magazine, 1999.
- TR 04 Trujillo, G.: Resetting Oil Analysis Parameters for Changing Diesel Engines. Practicing Oil Analysis Magazine 1, 2004.
- TRU 05 Truhan, J. et al.:The effect of lubricating oil condition on the friction and wear of piston ring and cylinder liner materials in a reciprocating bench test. Wear 259, 2005.

- UMW 03 Umweltbundesamt Berlin: Future Diesel – Abgasgesetzgebung Pkw, leichte Nfz und Lkw – Fortschreibung der Grenzwerte bei Dieselfahrzeugen, 2003.
- VAN 07 Vander Wal, R.L. et al.: HRTEM Study of diesel soot collected from diesel particulate filters. Carbon 45/1, 2007.
- VAR 99 Varlot, K., et al.: A dual analysis approach in tribochemistry: application to ZDDP/calcium borate additive interactions. Tribology Letters 6, 1999.
- VAR 00 Varlot, K.: Antiwear film formation of neutral and basic ZDDP: influence of the reaction temperature and of the concentration. Tribology Letters 8/1, 2000.
- WAG 06 Wagner, U.; Merkel, S.; Spicher, U.: Untersuchungen zur Entwicklung einer rußfreien Verbrennung bei Dieselmotoren mit Direkteinspritzung. Programm Lebensgrundlage Umwelt und ihre Sicherung (BWPLUS), 2006.
- WAS 03 Waser A., Die logarithmische Verteilung in der Natur, raum&zeit 123 Mai/Juni 2003. <http://bwplus.fzk.de/berichte/SBer/BWI23001SBer.pdf>
- WEA wearcheck – Wissen von A bis Z, <http://www.wearcheck.de>
- WIB 95 Wiberg, N. et al.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. De Gruyter, 101. Auflage, Berlin, New York, 1995.
- WIK Wikipedia, die freie Enzyklopädie, <http://de.wikipedia.org>
- WIL 02 Williamson, M.: The Low-Down on Particle Counters. Practicing Oil Analysis Magazine 7, 2002.
- WIR 07 Wiramus, S.: Durchführung und Auswertung von Versuchen an einem Nocken-Stößel-Prüfstand zur Ermittlung des Einflusses von festen Fremdstoffen (Ruß) im Schmieröl auf das Reibungs- und Verschleißverhalten von Motorkomponenten. Diplomarbeit, Karlsruhe, 2007.
- WÖL 94 Wölfle, M.: Untersuchung der Schadstoffbildung im Zylinder eines direkt-einspritzenden Pkw-Dieselmotors“, Dissertation, RWTH Aachen, 1994.
- WUN 75 Wunsch, F.: Festschmierstoffe-Theorie und Praxis. Ingenieur digest 14, 1975.
- YAG 95 Yagishita, K. et al.: [31]P NMR and mass spectrometric studies of the reaction of zinc dialkyldithiophosphates with cumene hydroperoxide. I: Kinetics and mechanisms of the initial homolytic reaction. Sekiyu Gakkai Shi 38 / 6, 1995.
- YA 03 Yamamoto, H. et al. : Research on hardness of soot contaminated in diesel engine oil. JSME annual meeting 3, 2003.
- YAM 06a Yamaguchi, E.S. et al.: Soot Wear in Diesel Engines, Proceedings of the I Mech E Part J Journal of Engineering Tribology, 220 / 5, 2006.
- YAM 06b Yamaguchi, E. S.; Ryason, P. R.: Structures of adsorbed zinc dithiophosphates and their relationship to engine wear; Tribotest 3 / 2, 2006.
- YO 83 Yoshihara, T. et al.: Effects of Engine Oil Additives and Carbon Particles on Valve Train Wear of Diesel Engines. SAE Technical Paper No. 831759, 1983.

-
- YOS 88 Yoshida, K; Sakurai, T : Some Aspects of Tribological Behavior on Dispersed-Phase System. Lubrication engineering 44 / 11, 1988.
- YOS 94 Yoshida, K.; Sakurai, T.: Limitations of thin Films in EHD contacts with dispersed phase systems as lubricants. Wear 175, 1994.
- ZAB 05 Zabel, W.-R.: Einfluss von Oxidationsinhibitoren auf das Betriebsverhalten fettgeschmierter Wälzlager. Dissertation, Hannover, 2005.
- ZEM 05 Zeman, E.: Schmierstoffe (Ausgewählte Themen aus der Vorlesung „Chemie der Kraft- und Schmierstoffe“). http://www.unibw-muenchen.de/campus/MB/we6/zeman/schmierstoffe/zeman_schmierstoffe_3.htm, 2005.
- ZHA 06 Zhao, M.; Jiang, Q.: Reverse Hall-Petch Relationship of Metals in Nanometer Size. IEEE Conference on Emerging Technologies - Nanoelectronics, 2006.
- ZUM 87 Zum Gahr, K.-H.: Grundlagen des Verschleißes. VDI Bericht Nr.600.3, VDI Verlag, Düsseldorf, 1987.

Abkürzungen, Symbole, Einheiten

Abkürzungen

AAS	Atomabsorptionsspektrometer
AES	Augerelektronenspektrometrie (in der Oberflächenanalytik) und Atomemissionsspektrometrie (in der Ölanalytik)
AFM	Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop
AO	Antioxidantien
BET	Methode zur Berechnung der spezifischen Oberfläche (m ² /g) von porösen Festkörpern aus Daten von Verfahren mittels Gassorption
CAST	Combustion Aerosol Standard-Reaktor; wird eingesetzt als Rußquelle
DD	Detergent- und Dispersantadditive
DI-Diesel	Direct Injection Dieselmotor (mit Direkteinspritzung)
DPF	Diesel-Partikelfilter
DRIFTS	Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectrometry
EC	Elementarer Kohlenstoff
EGR	Abgasrückführung, von englisch Exhaust Gas Recirculation
EELS	Electron Energy Loss Spectrometry, Elektronenenergieverlustspektrometrie
FF	Feste Fremdstoffe (im Schmieröl)
FFM	Friction Force Microscopy (im AFM)
FIB	Focused Ion Beam
FTIR	Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer
GfG	Graphitfunkengenerator zur Erzeugung von Rußaerosolen
HR-TEM	High-Resolution TEM
HTHS	High Temperature High Shear - Viskosität
ICP	Inductively Coupled Plasma für OES-Analysen
IR	Infrarot
INS	Inelastic Neutron Scattering
KFZ	Kraftfahrzeug
KW	Kurbelwelle
Low-SAPS	Low Sulphur Ashes, Phosphorus and Sulfur - Schmieröle mit geringem Gehalt an Sulphatasche und geringen Konzentrationen an P und S
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration
MCA	Methode der zellulären Automaten
NFZ	Nutzfahrzeug
NSP	Nocken/Stößel-Prüfstand
OC	Organisch (in oder an Ruß) gebundener Kohlenstoff
OES	Optische Emissionsspektrometrie
OPA	Optische Partikel Analyse
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon (Polyaromatische Kohlenwasserstoffe)
PKW	Personenkraftwagen
PM	particulate matter, Feststoffe, Aerosole, Feinstaub
PSD	Power Spectral Density (spektrale Leistungsdichte)
REM	Rasterelektronenmikroskop, auch SEM (Scanning Electron Microscope)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RNT	Radionuklidtechnik
Ruß/FF	Ruß und (andere) feste Fremdstoffe
SEM	Scanning Electron Microscope (Raster Elektronen Mikroskop)

SRV	Schwing-Reib-Verschleiß Test(er)
SIMS	Secondary Ion Mass Spectrometry
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
TAN	Total Acid Number, neue Bezeichnung AN (Säurezahl), Indikator für den Versauerungszustand eines Schmiermittels, Einheit [mg KOH/g]
TBN	Total Base Number, neue Bezeichnung BN (Basenzahl), Indikator für die basische Reserve eines Schmiermittels, Einheit [mg KOH/g, Äquivalent]
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEM/EDX	TEM mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
UV/VIS	Ultraviolet / Visible – Spektralbereich von elektromagnetischen Wellen
VII	Viskositätsindex Improver
WLI	Weißlichtinterferometer zur Darstellung und Vermessung der Topografie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektrometrie
ESCA	XPS / Elektronenspektroskopie für chemische Analyse
ZnDTP	Zinkdialkyl-Dithiophosphat auch als ZDP oder ZnDDTP bezeichnet

Symbole

F_N	[N], Normalkraft
F_R	[N], Reibkraft
P_R	[W], Reibleistung
n	[1/min], Drehzahl
r	[m], Nocken-Hebelarm
v	[m/s] Gleitgeschwindigkeit = Relativgeschwindigkeit von Reibpartnern
μ	[-] Reibwert, Reibbeiwert, Reibkoeffizient
η	[mm ² /s], kinematische Viskosität
λ	[-] Verbrennungsluftverhältnis

Einheiten

°C	Einheit der Temperatur
1/cm	Einheit der Wellenzahl (Kehrwert der Wellenlänge)
At-%	Atomprozent, Einheit des Stoffmengenanteils (Konzentration)
Gew.-%	Gewichtsprozent, Einheit des Massenanteil (Konzentration)
m/s	Einheit der Geschwindigkeit
MPa	10 ⁶ Pa entspr. 10 bar, Einheit der Pressung
mg/kg	Einheit der Konzentration entspricht ppm
N	Einheit der Kraft
nm/h	Einheit der Verschleißrate oder –geschwindigkeit
Pa	Einheit der Pressung; 1 Pa = 1 N / m ²
Pa s	Einheit dynamischen Viskosität und der HTHS-Viskosität
ppm	Parts per Million, Einheit der Konzentration
m	milli: 10 ⁻³
μ	mikro: 10 ⁻⁶
n	nano: 10 ⁻⁹

Publikationen

Bölter, J., Scherge, M.: Die Auswirkungen von Dieselruß auf das tribologische Verhalten von Motorkomponenten. Proceedings, 47. Tribologie-Fachtagung, Band II, Göttingen, 2006. ISBN-10: 3-00-019670-6.

Bölter, J., Scherge, M.: Wie und warum verändert Dieselruß das tribologische Verhalten von Motorkomponenten? in Velji, A. (Hrsg.): Neue Brennverfahren – Herausforderung für die Motormechanik. Expert Verlag, Renningen, 2007. ISBN 3-8169-2662.

Bölter, J., Mach, W.: Wie beeinflussen Ruß und feste Fremdstoffe im Motorenöl das tribologische Verhalten? Mineralöltechnik 7, 2007. ISSN 0342-1893.

Bölter, J., Spicher, U.: Auswirkungen von Ruß und festen Fremdstoffen in Gebrauchölen auf das Verschleißverhalten in modernen Dieselmotoren mit verlängerten Ölwechselintervallen. DGMK – Forschungsbericht, Hamburg, 2007. ISBN 978-3-936418-71-2.

Bölter, J., Mach, W.: Weniger Reibung und mehr Verschleiß: Dieselruß im Schmieröl. Sind Tribometeruntersuchungen übertragbar auf das reale System? Proceedings, 48. Tribologie-Fachtagung, Band I, Göttingen, 2007. ISBN 978-3-00-022603-8.

Bölter, J., Mach, W., Pöhlmann, K.: Lower friction – increased wear. Effects of Diesel Soot on tribological Behaviour. Proceedings of the 16th International Colloquium Tribology, Technische Akademie Esslingen, 2008.

Bölter, J.: Vergleich von Untersuchungen an Tribometer und Zylinderkopfprüfstand zum Einfluss von Ruß im Schmieröl auf das tribologische Verhalten von Ventiltriebkomponenten. Tribologie und Schmierungstechnik, expert verlag, Heft 1/08, 2008. ISBN-13: 978-3-8169-9999-7.

Mach, W., Bölter, J.: Weniger Reibung und mehr Verschleiß: Auswirkungen von Dieselruß im Schmieröl; Versuchsergebnisse – Interpretationen – Ursachenmodelle. In Berg, M. (Hrsg.): Ölkreislauf von Verbrennungsmotoren, III, expert verlag 2009. ISBN-13: 978-3-8169-2907-9.