



Fraunhofer

IWM

FRAUNHOFER-INSTITUT FÜR WERKSTOFFMECHANIK IWM

Fraunhofer IWM Forschungsberichte

Band 7

Dominik Rainer Kürten

Einfluss der tribochemischen Schmierstoff-oxidation auf die wasserstoffinduzierte Wälzkontaktermüdung

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM

Fraunhofer IWM Forschungsberichte
Band 7

Einfluss der tribochemischen Schmier-
stoffoxidation auf die wasserstoff-
induzierte Wälzkontaktermüdung

Dominik Rainer Kürten

FRAUNHOFER VERLAG

Kontaktadresse:

Fraunhofer-Institut für
Werkstoffmechanik IWM
Wöhlerstraße 11
79108 Freiburg
Telefon 0761 5142-0
info@iwf.fraunhofer.de
www.iwf.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

ISBN (Print): 978-3-8396-0944-6

D 90

Zugl.: Karlsruhe, KIT, Diss., 2015

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2015

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Einfluss der tribochemischen Schmierstoff- oxidation auf die wasserstoffinduzierte Wälzkontaktermüdung

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften

der Fakultät für Maschinenbau
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation
VON

Dominik Rainer Kürten

Tag der mündlichen Prüfung: 05. August 2015

Hauptreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Scherge
Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Oliver Kraft

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM in Freiburg. Zu Beginn möchte ich allen Personen danken, die zum Gelingen dieser Promotion beigetragen haben:

Allen voran Herrn Professor Matthias Scherge für die Betreuung meiner Arbeit und die stete Unterstützung mit hilfreichen und richtungsweisenden Ratschlägen.

Herrn Professor Oliver Kraft für die Übernahme des Korreferates meiner Arbeit.

Meinen Betreuern Herrn Dr. Wulf Pfeiffer, Herrn Dr. Andreas Kailer und Herrn Dr. Nicholas Winzer, deren Anregungen und Unterstützung wesentlich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. Die angenehme und unkomplizierte Atmosphäre sowie die stete Förderung in zahlreichen Gesprächen und Diskussionen haben im Wesentlichen zur Abrundung dieser Arbeit beigetragen.

Frau Dr. Paula Casajús Grassi für die EBSD-Analysen und die vielen positiven Inspirationen sowie Herrn Eberhard Nold für die vielen XPS-Analysen, die wesentlich zum positiven Ergebnis dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, die es mir ermöglichten, einen Einblick in viele verschiedene Gebiete zu bekommen und mir stets mit Rat und Tat zur Seite standen.

Der Daimler AG, Klüber Lubrication München SE & Co.KG und der Robert Bosch GmbH für die Unterstützung.

Zusammenfassung

Wasserstoffinduzierte Wälzkontakttermüdung in geschmierten Wälzkontakten ist ein vermehrt auftretendes Problem. Dabei treten die Schädigungen an Bauteilen unterschiedlichster Größe und in verschiedensten Anwendungen auf. Die Bandbreite betroffener Bauteile reicht von Lagern, welche in Spannrollen für Riementriebe eingesetzt werden, bis zu Lagerungen und Verzahnungen in Großgetrieben für Windkraftanlagen. Wasserstoffinduzierte Schädigungen wie "brittle flaking", werden häufig mit der Bildung von "white etching areas" (WEA) in Verbindung gebracht. Dabei wird als Quelle für den Wasserstoff der Schmierstoff vermutet. In der vorliegenden Dissertation wurde die Wasserstofffreisetzung aus dem Schmierstoff untersucht.

Die Mechanismen der Schmierstoffdegradation eines multialkylierten Cyclopentans (MAC) wurden im Gleitversuch unter Vakuum untersucht. Zur Untersuchung von tribochemischen Reaktion zwischen Schmierstoff und Metalloberfläche im Gleitkontakt wurden gasförmige Reaktionsprodukte mittels Massenspektrometer *in situ* analysiert. Durch den Degradationsprozess des Schmierstoffs wurde Wasserstoff sowie niedermolekulare Alkane und Alkene freigesetzt. In XPS-Analysen der Reibspur wurde eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration bis in eine Tiefe von 1 μm nachgewiesen. Diese war auf Fragmentierungsreaktionen des Schmierstoffs mit der Metalloberfläche zurückzuführen. Zusätzlich wurden Oxidationsprodukte aufgrund von Oxidationsreaktionen des Schmierstoffs mit dem Metalloxid nachgewiesen. Aus den Ergebnissen der Gleitversuche konnte ein Anstieg der gasförmigen Reaktionsprodukte mit der Normalkraft und der Gleitgeschwindigkeit gezeigt werden. Daraus wurde eine Korrelation zwischen der Reibleistungsdichte und der Wasserstoffdesorption abgeleitet.

Die Diffusionskonstante von Wasserstoff in 100Cr6 Lagerstahl wurde in Permeationsversuchen ermittelt. Vergleichende Permeationsversuche mit plastisch gedehnten Proben und Proben im Ausgangszustand zeigten keinen Unterschied bezüglich der gemessenen Diffusionskonstante. Dies impliziert, dass die eingebrachten plastischen Deformationen keinen Einfluss auf die Diffusionsbewegung des Wasserstoffs hatten.

Die Entstehung von WEAs wurde in Wälzversuchen mit axialen Zylinderrollenlagern und einem kommerziellen Schmierstoff untersucht. Nach dem Versuch zeigte das Lager "brittle flaking"-Schäden auf der Oberfläche. Schadensanalysen an Zylinderrollen zeigten die Bildung von WEAs unterhalb der Laufbahn. Die Wasserstoffanalyse des Lagers ergab eine erhöhte Wasserstoffkonzentration. Untersuchungen zur Kornstruktur eines WEAs mittels EBSD zeigten eine ul-

IV

trafeine Kornstruktur innerhalb des WEAs und Kornfeinung an den Rändern. Die Entstehung von WEAs wurde hauptsächlich an transkristallinen Rissen im Bereich der höchsten von Mises-Vergleichsspannungen unterhalb der Wälzkontaktfläche beobachtet. Interkristallines Risswachstum, welches typisch für eine Wasserstoffversprödung des Gefüges ist, wurde in tieferen Bereichen der Rissnetzwerke unterhalb der Oberfläche nachgewiesen.

Vergleichsversuche von MAC- und Perfluorpolyether-Öl (PFPE) wurden mit axialen Zylinderrollenlager durchgeführt. Die Versuche mit MAC-Öl zeigten "brittle flaking"-Schädigungen auf der Lageroberfläche. Unterhalb der Wälzkontaktfläche konnte die Ausbildung von trans- und interkristallinen Rissen beobachtet werden. Im Bereich der maximalen von Mises-Vergleichsspannungen unterhalb der Kontaktfläche bildete sich eine Zone plastischer Deformationen, die auch als "dark etching region" (DER) bezeichnet wird, sowie ausschließlich transkristalline Risse im Gefüge. Oberflächen- und Schmierstoffanalysen der Lagerversuche mit MAC-Öl zeigten Oxidationsreaktionen des Schmierstoffs die zur Bildung einer Carbonsäure führten. Die Wasserstoffanalyse der Lager ergab eine gegenüber dem Ausgangszustand erhöhte Konzentration. Der Lagerversuch mit dem PFPE-Öl zeigte keine Schädigungen der Lageroberfläche. Lediglich unterhalb der Oberfläche im Bereich der höchsten von Mises-Vergleichsspannungen konnte die Ausbildung einer DER beobachtet werden. In Oberflächenanalysen mittels XPS konnte die Bildung eines Eisen-Fluor-Komplexes nachgewiesen werden. Keiner der Versuche mit MAC- und PFPE-Öl zeigte WEAs, weshalb die Entstehung von WEAs nicht direkt einem Wasserstoffeinfluss zugesprochen werden konnte.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und Analysen legen die Mechanismen der Wasserstofffreisetzung aus einem kohlenwasserstoffbasierten Schmierstoff dar. Hierbei wurde eindeutig gezeigt, wie in Oxidations- und Fragmentierungsreaktionen des Schmierstoffs Wasserstoff gebildet wird. Dieser diffundiert im Wälzkontakt, aufgrund der herrschenden Gradienten von Kontaktspannungen und Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche und im Gefüge in den Stahl. Eine erhöhte Wasserstoffkonzentration in Lagerstählen führt zur Versprödung und verursacht Schädigungen wie "brittle flaking". Durch die Verwendung von fluorierten Schmierstoffen könnten wasserstoffinduzierte Wälzkontaktsschädigungen vermieden werden.

Abstract

Hydrogen accelerated rolling contact fatigue is a critical problem affecting steel bearings of different sizes and in different applications. The phenomenon is often associated with the development of white etching areas (WEA). In the present study the evolution of hydrogen from the lubricant under tribological contact was investigated.

The decomposition mechanisms of a multi-alkylated cyclopentane (MAC) lubricant on a steel surface were studied in a ball-on-disc sliding test under vacuum. An *in situ* measurement using a mass-spectrometer was conducted to study possible tribochemical reactions occurring between the lubricant and the metal surface. The degradation of the lubricant was associated with the adsorption of hydrogen in addition to the formation of reaction products in the form of alkanes and alkenes. An increased carbon concentration was detected using XPS up to a depth of 1 μm below the surface of the wear track, which was attributed to reactions with the metal surface causing carbon chain cracking and fragmentation of the lubricant. Additionally, an oxidation reaction between the lubricant and metal oxides was identified. From the sliding test results, it was shown that the formation of gaseous reaction products increased with increasing load and sliding speed. Finally, a correlation between the frictional power density and the evolution of hydrogen was established.

The diffusion constant of hydrogen was measured by permeation testing of 100Cr6 steel. A comparison of the plastically pre-stained samples with virgin ones showed no difference in the diffusion constant in the case under consideration indicating no influence of plastic deformation on the diffusion of hydrogen.

The formation of WEA was investigated in rolling contact fatigue tests using thrust bearings and a commercial hydrocarbon lubricant. During the test, flaking damage was observed on the rolling elements. Consequently, a cross-sectional analysis of the rollers showed WEA. Hot gas extraction indicated increased hydrogen concentration. An EBSD grain structure analysis of the white etching areas indicated an ultra fine grain structure. Moreover, the formation of WEA was mostly observed on transcrystalline subsurface cracks in the vicinity of the highest von Mises stress. On the other hand, intercrystalline crack growth was found close to deep subsurface crack tips, which is typical for hydrogen embrittlement.

Thrust bearing tests with MAC and perfluorinated polyether (PFPE) oil were compared. The bearing race showed flaking damage after running the test with

VI

MAC oil. In the subsurface zone both transcrystalline and intercrystalline crack growth were observed. In the vicinity of the transcrystalline circumferential subsurface cracks formation of a dark etching region (DER) was observed. The DER was formed close to the zone of maximum von Mises stress. Surface and lubricant analysis of the tests run with the MAC oil showed the formation of carboxylic acid due to the decomposition reaction of the lubricant. An increased hydrogen concentration in the bearing rollers was also measured. Following the tests with the PFPE oil, the bearing race showed no signs of damage. In the subsurface region, the development of a DER was found. The analysis of the bearing race with XPS indicated a tribochemical reaction of the lubricant with the nascent metal surface, in which an iron fluoride complex was formed. In both tests, no signs of WEA were detected.

The formation of WEA cannot be directly correlated with the presence of hydrogen. However, transcrystalline and intercrystalline subsurface crack growth were both observed in the case of a hydrogen influenced damage.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Zielsetzung	2
1.3	Gliederung der Arbeit	3
2	Stand der Technik	5
2.1	Einleitung	5
2.2	Mechanismen der Wälzkontaktschädigung	5
2.3	White Etching Areas und White Etching Cracks	10
2.4	Wasserstoffinduzierte Wälzkontaktermüdung	11
2.5	Tribologie im Vakuum	13
2.6	Triboemission im Gleitkontakt	15
2.7	Zersetzungsprozess von Kohlenwasserstoffen auf einer Metalloberfläche	16
2.8	Degradation von fluorierten Schmierstoffen	18
2.9	Adsorption und Absorption von Wasserstoff auf Oberflächen in wässrigen Lösungen	19
2.10	Wasserstoffdiffusion und Trapping	20
2.11	Wasserstoffpermeation	23
2.12	Zusammenfassung	25
2.13	Forschungsbedarf	27
3	Gleitversuche im Vakuum	29
3.1	Einleitung	29
3.2	Methode	29
3.3	Ergebnisse	32
3.3.1	Gleitversuche mit MAC- und PFPE-Öl	32
3.3.2	XPS-Analysen	34
3.3.3	Variation der Gleitgeschwindigkeit	38
3.3.4	FTIR- und NMR-Analysen	42
3.4	Diskussion	43
3.5	Zusammenfassung	47
4	Wasserstoffpermeation	49
4.1	Einleitung	49
4.2	Methode	49
4.3	Ergebnisse	52

4.4	Diskussion	55
4.5	Zusammenfassung	57
5	Wälzkontaktermüdung	59
5.1	Einleitung	59
5.2	Methode	59
5.3	Ergebnisse	63
5.3.1	Wälzversuche mit einem Referenzschmierstoff	63
5.3.2	Berechnung der Kontaktspannungen	69
5.3.3	Wälzversuche mit einem MAC-Öl	70
5.3.4	Wälzversuche mit PFPE-Öl	78
5.3.5	Berechnung der Kontaktspannungen	82
5.3.6	Wasserstoffanalysen	84
5.4	Diskussion	84
5.5	Zusammenfassung	88
6	Abschließende Diskussion	89
7	Zusammenfassung	97
8	Ausblick	99
	Literaturverzeichnis	102

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Wälzkontakttermüdung in Lagerungen manifestiert sich typischerweise als Risswachstum unterhalb der Oberfläche und eventuelles Abblättern der Lagerlaufbahnoberfläche [1]. Im Fall ölgeschmierter Kontakte ist der zugrunde liegende Schädigungsmechanismus für Rissinitiiierung und Risswachstum möglicherweise durch absorbierten Wasserstoff beschleunigt. Dies wird oft mit dem Auftreten von "white etching areas" (WEAs) verbunden, welche so benannt wurden wegen der im Lichtmikroskop sichtbaren weißen Verfärbung nach dem Ätzen mit Nital. Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um Anlagerungen von nanokristallinem Ferrit an Rissflanken unterhalb der Wälzkontaktfläche innerhalb der martensitischen Matrix [2–4]. Lagerschäden aufgrund von WEAs werden oft auch als "brittle flaking" bezeichnet. Diese Art der Wälzkontaktschädigung bezeichnet ein vorzeitiges Ausbrechen von Teilen der Laufbahn [5]. "Brittle flaking" stellt ein erhebliches industrielles Problem dar und betrifft Lager verschiedener Größen in einer weiten Bandbreite von Anwendungen. Trotz einer beträchtlichen Anzahl von Literaturstellen zu diesem Thema ist der Mechanismus für die Generierung und Absorption von Wasserstoff noch unklar. Zahlreiche Untersuchungen wurden in den 1960er und 1970er Jahren durchgeführt mit dem Ziel Wasserkontaminationen des Schmierstoffs als mögliche Quelle für den Wasserstoff darzulegen. Cantley [6] schrieb die Reduktion der Lagerlebensdauer bei einer zunehmenden Wasserkonzentration im Schmierstoff dem Einfluss von Wasserstoff zu. Grunberg et al. [7], Ciruna und Szieleit [8] evaluierten den Einfluss von Wasserkontaminationen auf die Ermüdungsdauer unter Verwendung eines 4-Kugel-Testers und Messungen der Wasserstoffkonzentration der Kugeln nach dem Test. Grunberg et al. [7] folgerten, dass Wasserstoff einen entscheidenden Einfluss auf die Lebensdauer von Wälzkontakten hat und dass die Anwesenheit von Wasser im Schmierstoff diesen Effekt verstärkt. Ciruna und Szieleit [8] zeigten in Oxidationsversuchen, dass der Wasserstoff in einer Oxidationsreaktion des Schmierstoffs mit der Stahloberfläche entsteht. Verunreinigungen wie Wasser oder Eisessig beeinflussen die Menge an freigesetztem Wasserstoff. Die Generierung von Wasserstoff als Produkt einer tribochemischen Reaktion des Schmierstoffs, in Abwesenheit von Wasser oder anderen Additiven, ist ein zentrales Thema zum Verständnis einer Wasserstoffversprödung bei ölgeschmierten

Wälzkontakten. Tamada und Tanaka [9] verwendeten mit Wasserstoff beladene Proben in einem Wälzversuch, um die Entstehung von "brittle flaking" zu untersuchen. Basierend auf diesen Untersuchungen folgerten Tamada und Tanaka [9], dass "brittle flaking" durch Wasserstoff verursacht wird, welcher in einer Reaktion des Schmierstoffs mit der Metalloberfläche erzeugt und vom Metall anschließend absorbiert wird. Kino und Otani [10] postulierten, dass der kritische Faktor bezüglich der Wasserstofffreisetzung der lokale Anstieg der Temperatur durch die Reibungswärme sei.

Weiterhin unklar im Zusammenhang mit einer wasserstoffinduzierten Wälzkontaktermüdung ist die mögliche Freisetzung von Wasserstoff aus dem Schmierstoff. Bisherige Wälzkontaktversuche mit Schlechtadditivierungen wie Wasser und Eisessig konnten zeigen, dass diese einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer der Wälzkontakte haben [8]. In Versuchen mit wasserstoffbeladenen Proben wurde nachgewiesen, dass Wasserstoff einen negativen Einfluss auf die Lebensdauer der Wälzkontakte hat [9]. Die Freisetzung von Wasserstoff aus dem Schmierstoff und die Übertragung dieser Erkenntnisse auf Wälzkontakte ist ein zentrales Thema dieser Arbeit.

1.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit werden die Grundlagen der Wasserstoffversprödung in geschmierten Wälzkontakten untersucht. Ziel ist die Analyse von Schmierstoffdegradationen, welche möglicherweise zur Freisetzung von Wasserstoff im Wälzkontakt führen. Hierfür werden grundlegende Versuche zur Degradation eines kohlenwasserstoffbasierten Schmierstoffs (MAC-Öl) durchgeführt. Die Mechanismen, welche zur Freisetzung von Wasserstoff aus dem Schmierstoff führen, werden dabei erarbeitet. Mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Massenspektrometrie (MS), Infrarotspektroskopie (FTIR) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) entsteht ein detailliertes Bild der Degradation des Schmierstoffs im Gleitversuch unter Vakuumatmosphäre. Zusätzlich werden vergleichende Versuche zwischen einem multialkylierten Cyclopentan (MAC) und einem perfluorierter Polyether (PFPE) durchgeführt. Innerhalb der Analysen konnten einzelne Wasserstoffquellen wie das Probenmaterial und Anlagerungen von Wasser auf der Probenoberfläche ausgeschlossen werden.

Der möglicherweise innerhalb einer tribochemischen Schmierstoffreaktion entstehende Wasserstoff lagert sich in Absorptions- und Adsorptionsreaktionen auf der Stahloberfläche an und diffundiert unter dem Einfluss von Temperatur und mechanischer Spannung in den Stahl. Dies führt zur Materialversprödung und Schädigung. Zur Analyse der Diffusion von Wasserstoff in 100Cr6 werden Permeationsversuche durchgeführt. Innerhalb dieser Versuche wird die Diffusionskonstante für Wasserstoff in 100Cr6 bestimmt. Anhand der Diffusionskonstante kann die Verteilung der Wasserstoffkonzentration in einem Bauteil für eine beliebige Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche berechnet werden.

In Schadensanalysen an axialen Zylinderrollenlagern aus Versuchen mit einem Referenzschmierstoff werden die entstandenen Schädigungen bezüglich eines Wasserstoffeinflusses untersucht. Von besonderem Interesse sind Schädigungen wie

”brittle flaking” und WEAs, die im Verdacht stehen, eine wasserstoffinduzierte Schädigung zu sein. In Wälzversuchen mit axialen Zylinderrollenlagern, welche mit MAC- und PFPE-Öl geschmiert werden, können wasserstoffinduzierte Schädigungen wie ”brittle flaking” erzeugt werden. Der Vergleich zwischen den auftretenden Schädigungen nach Versuchen mit MAC- und PFPE-Öl zeigt, welchen Einfluss eine Schmierstoffdegradation hat. Schmierstoffanalysen mit FTIR und NMR geben Auskünfte über die Zersetzung des Schmierstoffs durch den Wälzversuch. Zusätzliche Oberflächen- und Tiefenprofilanalysen mittels XPS zeigen die Veränderung der Lageroberfläche und der tribologisch belasteten Randschicht infolge einer tribochemischen Reaktion. Eine Übertragung der im Vakuumtribometer erarbeiteten Mechanismen zur Schmierstoffdegradation auf ein tribologisches System unter normaler Atmosphäre hilft, wasserstoffinduzierte Schädigungen an tribologischen Kontakten besser zu verstehen.

1.3 Gliederung der Arbeit

Stand der Technik

Im Stand der Technik werden die wesentlichen Grundlagen für das Verständnis der Arbeit erläutert.

Gleitversuche im Vakuum

Die Analysen zur tribochemischen Schmierstoffdegradation wurden in Gleitversuchen im Vakuum durchgeführt. Für die Versuche wurden ein multialkyliertes Cyclopentan (MAC) und ein perfluorierter Polyether (PFPE) als Schmierstoffe verwendet. Die tribochemischen Reaktionsprodukte der Schmierstoffdegradation wurden mit einem Massenspektrometer detektiert. Dabei wurde die Freisetzung von Wasserstoff aus einem geschmierten Kontakt untersucht.

Wasserstoffpermeation

In diesem Kapitel wurden Permeationsversuche mit 100Cr6 Stahl durchgeführt. Ein Teil der Proben wurde plastisch gedehnt, um den Einfluss von plastischen Deformationen auf die Wasserstoffdiffusion zu untersuchen. Weiterhin wurde die Diffusionskonstante für Wasserstoff in 100Cr6 bestimmt.

Wasserstoffinduzierte Wälzkontaktermüdung

Für die Untersuchungen zur wasserstoffinduzierten Wälzkontaktermüdung wurden Lager aus Wälzversuchen mit MAC- und PFPE-Öl untersucht. Die Wälzversuche wurden in Zusammenarbeit mit Klüber Lubrication durchgeführt. Nach einem Wälzversuch mit einem Referenzschmierstoff wurden Schadensanalysen durchgeführt. Hierbei konnten WEAs und ”brittle flakings” nachgewiesen werden. Diese stehen im Verdacht, eine wasserstoffinduzierte Wälzagerschädigung zu sein. In den Versuchen mit MAC- und PFPE-Öl wurde versucht, eine solche Schädigung zu erzeugen.

Abschließende Diskussion

Die abschließende Diskussion betrachtet die einzelnen Kapitel im Kontext zueinander. Sie versucht, die Aspekte der Kapiteldiskussionen in Bezug zur gesamten Arbeit zu stellen. Die zentralen Punkte der Kapiteldiskussionen werden dabei nochmals aufgegriffen. Die abschließende Diskussion soll einen Zusammenhang zwischen der Zielsetzung, der Motivation und den wesentlichen Ergebnissen der Arbeit herstellen.

Zusammenfassung und Ausblick

Die anschließenden Kapitel "Zusammenfassung und Ausblick" geben einen Überblick über die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sowie einen Ausblick auf noch offene Punkte. Die Zusammenfassung stellt die wichtigsten Aspekte der Arbeit in ihrer Gesamtheit dar. Innerhalb des Ausblicks werden mögliche Themen für weiterführende Arbeiten bezüglich der Wasserstoffversprödung erläutert. Hierbei ist die Entwicklung neuartiger Schmierstoffe, Beschichtungen und Materialien ein zentrales Thema für die Vermeidung der Wasserstoffversprödung und damit der Verlängerung der Lebensdauer von ölgeschmierten Wälzkontakten.

Kapitel 2

Stand der Technik

2.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Grundlagen für das Verständnis der Arbeit dargestellt. Zu Beginn werden die Grundlagen der Wälzkontaktschädigung sowie einige spezielle Schädigungseffekte beschrieben. Der Wasserstoffeinfluss auf die Wälzkontaktschädigung spielt dabei eine entscheidende Rolle. Die zentrale Frage ist hierbei jedoch, wie der Wasserstoff in einem geschmierten Kontakt entsteht. Hierzu werden einige Erläuterungen zur Tribochemie benötigt. Die Interaktion zwischen Schmierstoff und Metalloberfläche kann hierbei am besten im Vakuum untersucht werden. Der Zersetzungsprozess von Schmierstoffen auf Metalloberflächen ist ebenfalls von entscheidender Bedeutung für das Verständnis einer Wasserstoffversprödung von geschmierten Kontakten. Nachdem die Grundlagen für die Entstehung von Wasserstoff aus einem geschmierten System erläutert und die Mechanismen der Wälzkontaktschädigung grundlegend erklärt wurden, folgen noch einige Grundlagen zu Adsorptions- und Absorptionsreaktionen von Wasserstoff auf Metalloberflächen sowie Erläuterungen zu Wasserstoffdiffusion und Wasserstofffallen im Metallgitter.

2.2 Mechanismen der Wälzkontaktschädigung

Suresh [11] hat in seinem Buch die Grundarten der Oberflächenschädigung bei Wälzkontakten aufgeführt. Die Ermüdungen der Wälzkontaktfläche führt zu Rissbildungen und zum Abblättern der Oberfläche. Der Schädigungsprozess wird durch Mikroriss- und Grübchenbildung gefördert. "Spalling" ist eine Form der Wälzkontakttermüdung, die zu Ausbrüchen auf der Oberfläche führt. Beim "Pitting" entstehen Oberflächenkerben und Kavitäten unter dem Einfluss der Umgebung und der Kontakttermüdung. Beim Fressen findet ein Materialtransfer von einer Kontaktfläche zur anderen statt. Hierdurch wird der Schmierstoff kontaminiert und erhöhte Vibrationen entstehen im Wälzkontakt.

Laut Schlicht [12] beeinflussen drei Größen wesentlich die Beanspruchung auf ein Volumenelement unter Wälzbelastung. Hierzu zählen der hydrostatische Druck, die dominierenden Zugspannungen und deren Orientierung. Innerhalb einer Überrollung variieren diese und es bilden sich plastische Deformationen un-

ter der Oberfläche. Diese erzeugen Druckeigenstressungen, die ebenfalls einen Einfluss auf die drei Größen ausüben. Zunächst untersuchte Schlicht [12] die Abhängigkeit der Festigkeitswerte vom hydrostatischen Druck unter Wälzbeanspruchung. Die Elastizitätsgrenze wird dabei vernachlässigbar beeinflusst. Jedoch erfährt das plastische Formänderungsvermögen durch den allseitigen Druck eine deutliche Steigerung. Hiermit lassen sich große plastische Verformungen unter der Kontaktfläche ohne Rissbildung erklären. Dies kann unter Hertz'scher Belastung zum Akkumulieren von mikroplastischen Verformungen führen, welche anschließend ein makroplastisches Fließen ermöglichen. Hierdurch können ideale thermodynamische Bedingungen für die Umwandlung von Restaustenit zu Martensit geschaffen werden [12]. In einer Tiefe von $z/b \approx 0,72$ und $z/b \approx 0,57$ (Hertz'scher Kontaktdurchmesser b , Tiefe z) unterhalb der Kontaktfläche, entstehen die maximalen Spannungen nach der Gestaltänderungshypothese (GEH), der Schubspannungshypothese (SH) und der Wechselschubspannungshypothese (WSH) [13]. Abbildung 2.1 verdeutlicht den Verlauf der Haupt- und Vergleichsspannungen unterhalb einer elliptischen Kontaktfläche. Wenn die Ermüdung des

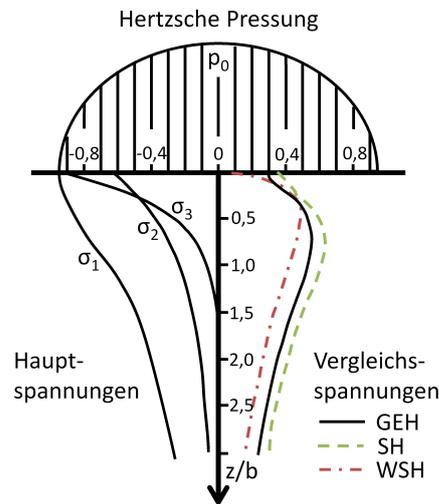


Abbildung 2.1: Verlauf der Haupt- und Vergleichsspannungen unterhalb einer elliptischen Kontaktfläche ($a/b = 6$) [13, 14].

Gefüges in den Randbereichen der plastischen Zone fortschreitet und der Winkel der Zugspannungen zur Oberfläche weist, erweitert sich der plastisch verformte Gefügebereich. Die höchsten Beanspruchungen befinden sich an der oberen Kante des plastisch verformten Bereichs. Mit zunehmenden Druckeigenstressungen wandert der Übergangsbereich zwischen mikro- und makroplastischen Verformungen in Richtung Kontaktfläche [13].

Gegner und Nierlich [15] haben ebenfalls den Einfluss von erhöhter Reibung auf Wälzlagerschäden untersucht. Bei Gleitreibung wirkt eine Tangentialkraft auf den Wälzkontakt und verschiebt das Maximum der von Mises-Vergleichsspannungen näher zur Oberfläche des Lagers. Dabei können auftretende Vibrationen die Scherviskosität des Schmierstoffs beeinflussen. Dies fördert den Verschleiß

durch das Auftreten von Mischreibung und der Schmierstoff wird kontaminiert. Weiterhin kommt es zur Schmierstoffalterung. Im Zuge dieser wird eine Säure gebildet, welche den Stahl angreift. Gegner und Nierlich [15] untersuchten die Oberflächen von Lagern aus der Mischreibung und fanden "Pittings" sowie die Ausbildung von Graufleckigkeiten. Hierbei wird eine Korrosionsreaktion als Ursache für das Risswachstum vermutet. Die Rissinitiierung entsteht durch Schubspannungen, welche durch die Variation von Schlupf und Last aufgrund der Vibrationen begründet werden. Das anschließende transkristalline Risswachstum ist ein Korrosionseffekt. Zwirlein und Schlicht [16] haben den Einfluss von Reibung und Eigenspannungen auf die Wälzbeanspruchung untersucht. Gleitreibungsanteile verlagern die Zone der maximalen Vergleichsspannungen näher zur Wälzkontaktfläche (siehe Abbildung 2.2).

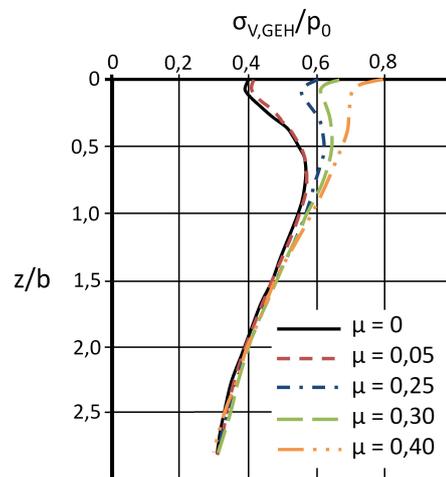


Abbildung 2.2: Einfluss des Reibkoeffizienten auf den Verlauf der Vergleichsspannungen nach der Gestaltänderungshypothese σ_v/p_0 über der normierten Tiefe z/b [16].

Tsushima [17] hat das zugspannungsgesteuerte Risswachstum in Kugellagern untersucht. Dabei entstehen Schubspannungen parallel zur Lageroberfläche, welche für das Risswachstum und die Rissinitiierung verantwortlich sind. Allerdings gibt es Schädigungen, die hiermit nicht erklärt werden können. Unterhalb der Kontaktfläche bildet sich ein dreidimensionales Feld von Druckspannungen aus. Dabei können sich Zugdehnungen rechtwinklig zur maximalen Druckspannung ausbilden. Diese führen zum Risswachstum. Ein so entstandener Riss kann auch unter kleinen Kontaktpressungen aufgrund der elastischen Zugdehnungen weiter wachsen. Im Fall von großen Kontaktpressungen entstehen plastische Deformationen und Zugdehnungen, die das Risswachstum beeinflussen.

Beheshti und Khonsari [18] haben Simulationen zum Einfluss von Gleitanteilen auf die maximalen Schubspannungen in einem Wälzkontakt durchgeführt. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass der Gleitanteil die Verteilung der maximalen Schubspannungen stark beeinflusst. Mit steigendem Reibkoeffizienten wandern die maximalen Schubspannungen näher zur Wälzkontaktfläche. In der Simulation geschieht dies für Reibkoeffizienten größer 0,207. Warhadpande

et al. [19] haben den Einfluss von plastischen Deformationen unterhalb der Oberfläche auf die Rissinitiierung in wälzbeanspruchten Bauteilen simuliert. Dabei stand die als "Spalling" bezeichnete Schädigungserscheinung bei Wälzlagerungen im Vordergrund. Hierbei lösen sich Teile der Laufbahn des Wälzlagers ab. Dies wird durch Risswachstum unterhalb der Oberfläche verursacht. Warhadpande et al. [19] konnten zeigen, dass plastische Deformationen unterhalb der Oberfläche eine entscheidende Rolle auf die Rissinitiierung haben. Falls sich Einschlüsse unterhalb der Oberfläche befinden, verändern diese das Spannungsfeld und führen zu lokalen Spannungsüberhöhungen. Die entstehenden plastischen Deformationen führen zur Rissinitiierung. Oila und Bull [20] haben Oberflächenschädigungen in Wälzkontakten untersucht. Hierfür wurden Versuche an einem Zwei-Scheiben-Tribometer durchgeführt. Im Fokus dieser Untersuchungen standen die Einflussfaktoren auf die Entstehung von Mikropittings. Oila und Bull [20] konnten zeigen, dass die Rissinitiierung für Mikropittings maßgeblich von der Kontaktdruckspannung abhängt. Das Risswachstum wird jedoch durch Schlupf zwischen den Kontaktpartnern begünstigt. Canadinc et al. [21] haben "Finite Element"-Simulationen zum Risswachstum und zum Ermüdungsrisswachstum in Wälzkontakten durchgeführt. Es konnte dargestellt werden, dass höhere Kontaktpressungen zu höheren Risswachstumsraten führen. Während höhere Reibkoeffizienten zwischen den Rissflächen zueinander eine Verlangsamung der Risswachstumsrate bewirken. Der ins Material wachsende Riss erzeugt eine plastische Deformationszone an den Rissflächen und der Risspitze. Unter Wälzbelastung beeinflussen tangentielle Belastungen der Oberfläche signifikant die Rissöffnung und das Risswachstum an der Risspitze von 45°-Rissen zur Oberfläche.

Voskamp und Mittemeijer [22] untersuchten die Entstehung einer ferritischen Phase in 100Cr6 Stahl unter zyklischer Belastung im Wälzkontakt mit Röntgenbeugung (XRD). Dabei konnte die Entstehung zweier Texturen in der ferritischen Zone unterhalb der Wälzkontaktfläche beobachtet werden. Die ferritische Zone wird als "dark etching region" (DER) bezeichnet. Bei den beiden Texturen handelt es sich um weiße Bänder ("white bands" (WB)) in verschiedenen Winkeln zur Oberfläche "low angle bands" (LAB) und "high angle bands" (HAB) innerhalb der DER. Diese sind oft mit "Spalling" auf der Oberfläche, Eigenspannungen und einer Verringerung der Härte unterhalb der Laufbahn verbunden. Die beiden Texturen sind ein Produkt von dynamischen Rekristallisationsprozessen im Werkstoff. Die lokal entstehenden plastischen Deformationen während der Überrollung sind mit der Freisetzung von Energie in Form von Wärme verbunden. Diese ist nötig, um die Rekristallisation zu ermöglichen. Die Art des "Spallings", das hierdurch auf der Lageroberfläche entsteht, wird durch die Textur unterhalb der Oberfläche beeinflusst. Swahn et al. [23] haben das Auftreten von DERs bei Wälzlagern untersucht. Infolge der Materialermüdung beginnt die Ausbildung der DER im Bereich der höchsten Schubspannungen unterhalb der Lagerlaufbahn. Dabei löst sich der Martensit auf und es bildet sich eine ferritische Zone. Fraglich ist hierbei, was mit dem Kohlenstoff passiert, denn Ferrit hat eine viel niedrigere Kohlenstoffkonzentration als Martensit. Mit fortschreitender Ermüdung des Gefüges entstehen in der DER weiße Bänder in einem Winkel von zirka 30° und 80° zur Laufbahn. Diese Bänder erstrecken sich oft über eine Phasengrenze wie beispielsweise Zementit (Fe_3C)-Partikel im Gefüge. Diese bestehen aus stark deformiertem Ferrit. Eine Analyse der Kohlenstoff-

konzentration der 80° Bänder ergab eine Konzentration von nahezu Null. Die Bänder verlaufen durch die gesamte DER und formen eine lamellare Struktur. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die DER unterhalb der Wälzkontaktfläche mit LABs und HABs.

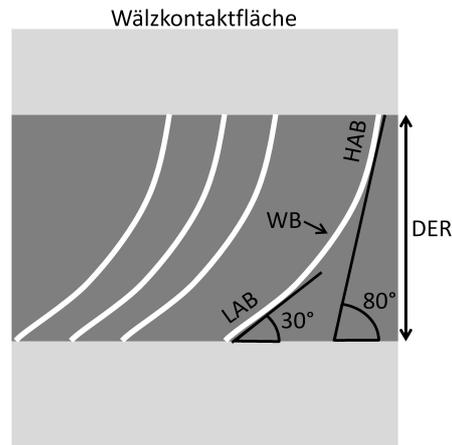


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer DER mit LABs und HABs unterhalb der Wälzkontaktfläche [22].

Zwirlein und Schlicht [16] haben den Einfluss von Reibung und Eigenspannungen auf die Wälzbeanspruchung untersucht. Dabei verlagern die Druckeigenstressungen die Region der maximalen Beanspruchung näher zur Oberfläche. Auf der Oberfläche und in oberflächennahen Schichten macht sich der Einfluss der Reibung bemerkbar. Basierend auf durchgeführten Berechnungen konnte die Entstehung von weißen Bändern begründet werden. Dabei entstehen flache WB (LAB) senkrecht zur relativen Zugspannung und steile WB (HAB) entlang der Hauptschubspannungen. Bhargava et al. [24] haben versucht, die Entstehung von WB mit einer Finite Element-Simulation eines Wälzkontakts zu beschreiben. Hierbei konnte gezeigt werden, dass während des Überrollvorgangs ein Bereich mit erhöhter plastischer Aktivität entsteht. Diese deckten sich teilweise mit den Bereichen, in denen experimentell die WB nachgewiesen wurden.

Dommarco et al. [25] haben Wälzkontaktversuche mit Proben, welche unterschiedliche Restaustenitgehalte aufwiesen, durchgeführt. Das Spannungsfeld infolge der Wälzkontaktermüdung wandelt den Restaustenit in Martensit um. Die Transformationskinetik ist dabei von der Tiefe und dem Spannungszustand, speziell den Schubspannungen, abhängig. Miller [26] beschreibt drei Stadien des Risswachstums: Die Rissinitiierung auf der Oberfläche durch Schubspannungen, das transiente Risswachstum und das zug- oder schubspannungsgetriebene Risswachstum unterhalb der Oberfläche. Ringsberg und Bergkvist [27] konnten dies durch "Finite Element"-Simulation bestätigen. Dabei konnte gezeigt werden, dass für Risse mit einem Winkel von 10° , 15° und 20° zur Oberfläche das K_{II} Risswachstum häufiger auftritt als bei Rissen mit 25° und 45° zur Oberfläche. Dies zeigt, dass Schermode II Belastungen in der Oberfläche für die Rissinitiierung in der Oberfläche von Wälzkontakten verantwortlich sind.

2.3 White Etching Areas und White Etching Cracks

Verschiedene Autoren [2, 28] haben Wälzversuche mit einem Zwei-Scheiben-Tribometer durchgeführt. Im Focus dieser Untersuchungen stand die Erzeugung von WEAs und "white etching cracks" (WEC). Die Wälzkörper wurden mit unterschiedlichen Wasserstoffkonzentrationen beladen. Innerhalb des Versuchsprogramms wurde die Kontaktpressung und die Anzahl der Lastzyklen variiert. Es ergaben sich starke Anzeichen dafür, dass WEAs / WECs von Einschlüssen initiiert werden [28]. Durch die Vernetzung von "Butterflies" oder kleineren WECs können WEC-Rissnetzwerke gebildet werden. Die Entstehung von "Butterflies" ist bei Versuchen mit einer Versuchsdauer von mehr als 208 h und einer Kontaktpressung von 2 GPa unabhängig von der Wasserstoffkonzentration im Wälzkörper. Bei Kontaktpressungen zwischen 1,2 GPa und 2 GPa steigt die Anzahl der entstandenen "Butterflies" mit der Pressung und der Zyklenzahl an [28]. Evans et al. [2] führten REM-, FIB-, und STEM/TEM-Analysen an WEAs durch. Die 3D-FIB Untersuchungen eines WEAs ergab, dass es sich hierbei um nanokristallinen kubisch-raumzentrierten Ferrit mit Anteilen weiterer Phasen handelt. Zu diesen zählen unter anderem Einschlüsse und sphärische Karbide. Die Korngröße der Ferritkörner liegt zwischen 10 nm und 60 nm. Eisen- und Chromkarbide wurden innerhalb des WEAs nachgewiesen. Die sphärischen M_3C Karbide lösen sich auf, wo Streifen von nanokristallinen Körnern die sphärischen Karbide kreuzen. Diese bestehen aus Nanokörnern von 3 nm - 15 nm Größe. Hiermit konnten Evans et al. [2] beweisen, dass die Bildung von Nanokörnern und die Zersetzung von M_3C Karbiden im Zusammenhang mit der Entstehung von WEAs steht. Grabulov et al. [3] und Grabulov et al. [4] führten ebenfalls SEM-, EBSD-, TEM- und FIB-Analysen an WEAs durch. Diese bestehen aus ultrafeinen nanokristallinen Ferritkörnern, welche in einem Rekristallisationsprozess bei niedrigen Temperaturen entstehen. Dieser ist die Folge eines Stabilisierungsprozesses von Gitterfehlern durch den im Festkörper gelösten Kohlenstoff.

Greco et al. [29] und Evans et al. [30] haben Schadensanalysen an Wälzlager aus Windkraftanlagen durchgeführt. Einige der Lager zeigten WEAs an den Rissflächen. Greco et al. [29] führten Härteprüfungen mit einem Nanoindenter an diesen WEAs durch. Dabei konnte ein Unterschied in der Härte zwischen dem Ausgangsmaterial und dem WEA gemessen werden. Die Härte im WEA ist höher als im Ausgangswerkstoff. Ein Mechanismus für die Entstehung von WECs ist eine Rissinitiierung unterhalb der Lageroberfläche, welche meistens an einem Einschluss beginnt. Dabei bilden sich sogenannte "Butterflies" aus. Diese kleinen WECs können sich zu größeren Netzwerken zusammenschließen und möglicherweise zur Lageroberfläche wachsen, wo sie zu großen Ausbrüchen ("white structure flaking") führen [30].

Harada et al. [31] haben Wälzversuche mit Proben aus Wälzlagerstahl durchgeführt und dabei die Entstehung von WEAs untersucht. Im Anfangsstadium eines WEAs ist zunächst nur die Ausbildung von nadelförmigen Strukturen durch die schubspannungsinduzierte Deformation von Martensit zu beobachten. Dabei werden kugelförmige Karbide plastisch deformiert. Mikroporen entstehen in unmittelbarer Nähe zu Restaustenit und kugelförmigen Karbiden. Dieser

Prozess wird durch die plastische Deformation des Martensits und der Karbide verursacht. Die durch Schlupf zwischen den Kontaktpartnern verursachten Schubspannungen haben einen großen Einfluss auf die Entstehung von WEAs. Innerhalb der WEAs konnte eine amorphe Struktur beobachtet werden. Das impliziert, dass Poren und Amorphisierung ein Ergebnis von plastischen Deformationen sind.

2.4 Wasserstoffinduzierte Wälzkontaktermüdung

Gegner und Nierlich [32] haben Lager von Lichtmaschinen untersucht, die aufgrund einer wasserstoffinduzierten Schädigung ausgefallen waren. Auf der Laufbahn des Lagers wurden Miniaturschmelzkrater aufgrund von Stromdurchgängen durch das Lager gefunden. Diese sind auch die Ursache für den Wasserstoffeintritt in das Lager. In der Mikrostrukturanalyse des Lagers konnten in der DER unterhalb der Lagersoberfläche WB und Rissinitiierungen beobachtet werden. Hamada und Matsubara [33] haben Wälzversuche mit 2% Schlupf in einem Zwei-Scheiben-Tribometer durchgeführt. Die Wälzkörper wurden vor den Versuchen mit Wasserstoff beladen. Hamada und Matsubara [33] konnten zeigen, dass der Wasserstoff zu einem verfrühten Oberflächenschaden ("flaking") führt. Hohe Wasserstoffkonzentrationen im Wälzkörper führen zu charakteristischen Veränderungen der Mikrostruktur im Material, während niedrige Wasserstoffkonzentrationen nicht zwingend zu einem Schaden führen. Vegter und Slycke [34] haben Untersuchungen mit Wasserstoff beladenen Lagern durchgeführt. Die Beladung der Lager erfolgte dabei elektrochemisch. An den beladenen Lagern konnten große Rissnetzwerke von WECs beobachtet werden. Diese konnten in unbeladenen Lagern aus Vergleichsversuchen nicht gefunden werden. Der Wasserstoff fördert dabei nur das Risswachstum. Das "white etching" entsteht durch das Reiben der Rissflanken gegeneinander und dem Materialtransport von einer Rissflanke zur anderen. Szost und del Castillo [35] haben Wälzversuche mit 5 ppm Wasserstoff beladenen Proben durchgeführt. Beim Vergleich mit unbeladenen Proben konnte eine frühzeitige Schädigung der wasserstoffbeladenen Wälzkörper beobachtet werden. In der Mikrostrukturanalyse der mit Wasserstoff beladenen Proben konnten WEAs und Risse unterhalb der wälzbeanspruchten Oberfläche festgestellt werden. Die Kerbschlagzähigkeit der Proben wurde durch den Wasserstoff nur moderat verändert und die Härte der Proben wurde gar nicht beeinflusst [35]. Der Wasserstoff interagiert mit den herrschenden Spannungen und Belastungen bei Wälz- und Gleitkontakten in 3 Zonen. Unmittelbar unterhalb der Oberfläche desorbiert Wasserstoff von der Kontaktfläche. Unterhalb dieses Bereichs interagiert der Wasserstoff mit den Hertz'schen Kontaktspannungen und Zugspannungen. Dies führt zur Degradation des Stahls mit Rissbildung als Folge [36].

Diverse Autoren [37–39] haben zyklische Torsionsversuche mit einer zusätzlichen statischen Druckbelastung durchgeführt. Diese Belastungsart ist vergleichbar mit der Belastungssituation in einem Wälzlager. Murakami et al. [37] analysierten Bruchflächen aus diesen Versuchen und konnten die Ausbildung einer dunklen Verfärbung der Bruchfläche um einen Einschluss herum beobachten. Dieser Effekt war an den meisten Bruchflächen aus Ermüdungsversuchen mit einer hohen Lastwechselzahl zu beobachten. Sie konnten zeigen, dass die

Proben aufgrund der Wärmebehandlung einen erhöhten Wasserstoffgehalt von 0,7 ppm bis 0,9 ppm aufwiesen. Vor der Wärmebehandlung waren es 0,3 ppm bis 0,4 ppm Wasserstoff [37]. Mit Hilfe von Sekundärionen-Massenspektrometrie (SIMS) konnten Takai et al. [40] nachweisen, dass Einschlüsse als sehr gute Wasserstofffallen dienen, besser als Korngrenzen und Versetzungen. Die dunkle Verfärbung um einen Einschluss wird durch den am Einschluss gefangenen Wasserstoff sowie durch die zyklische Belastung verursacht [37]. Fujita et al. [38] untersuchten den Einfluss von Wasserstoff auf die Ausbildung von Mode II Rissen in Wälzlagerstählen. Dabei wurde die Spannungsverteilung, welche in einem Wälzkontakt herrscht in Druck-Torsionsversuchen nachgebildet. Die Initiierung von Ermüdungsrissen wie auch die Ermüdungslebensdauer ist von der Höhe der statischen Druckspannung und der Wasserstoffkonzentration in der Probe abhängig. Unter reiner Torsionsbeanspruchung befindet sich der Rissursprung für unbeladene Proben in der Matrix des Materials. Für beladene Proben befindet sich der Rissursprung an Einschlüssen unterhalb der Oberfläche. Der Wasserstoff führt vermutlich zu lokalen plastischen Deformationen, welche das Risswachstum nach Mode I begünstigen. Für zyklische Torsionsversuche mit statischer Druckbelastung konnten Fujita et al. [38] für unbeladene Proben eine Rissinitiierung an Einschlüssen feststellen. Dabei verläuft das Risswachstum nach Mode II. Bei wasserstoffbeladenen Proben befindet sich der Rissursprung in der Matrix. Dieser führt zur Ausbildung von Mode II Rissen durch lokales Abgleiten von Gitterebenen und zur Bildung von Gleitbändern. Die statische Druckspannung verzögert das Verzweigen von Mode II Rissen zu Mode I. Ziel der Untersuchungen von Mine et al. [39] war es, Aussagen über die Löslichkeit und Diffusivität von Wasserstoff in Edeltählen zu treffen und den Einfluss von Wasserstoff auf das Ermüdungsrisswachstum beurteilen zu können. Dazu wurden Proben mit Wasserstoff beladen. Ein Teil der Proben wurde vor der Beladung plastisch gedehnt, um den Einfluss von Versetzungen und Defekten auf Diffusion und Löslichkeit zu untersuchen. Eine dehnungsinduzierte Erhöhung des Martensitanteils im Gefüge verbessert die Diffusivität von Wasserstoff bei austenitischen Edeltählen. Das Einbringen von Defekten und Versetzungen durch plastisches Dehnen der Proben verbessert die Löslichkeit von Wasserstoff, beeinflusst jedoch die Diffusivität. Der dehnungsinduzierte Martensit verursacht zwei konkurrierende Mechanismen. Zum Einen wird die Löslichkeit von Wasserstoff durch das Einbringen von Wasserstofffallen erhöht. Zum Anderen besitzt der eingebrachte Martensit eine geringere Löslichkeit von Wasserstoff als Austenit. In Proben mit dehnungsinduziertem Martensit konnte eine höhere Sensitivität der Risswachstumsrate unter Wasserstoffeinfluss nachgewiesen werden als in Proben ohne dehnungsinduzierten Martensit. Bei Edeltählen die keine martensitische Umwandlung des Gefüges nach plastischer Dehnung zeigen, konnte kein Einfluss des Wasserstoffs auf die Risswachstumsrate nachgewiesen werden. Karsch et al. [41] haben Ermüdungsversuche mit sehr hohen Zyklenzahlen (VHCF) an Wälzlagerstählen (100Cr6) durchgeführt. Unter reiner Torsionsbeanspruchung konnte ein Versagen der Proben an Einschlüssen wie Titanitriden und Chromkarbiden beobachtet werden. Bei Druck-Torsionsbeanspruchung sind Oxidagglomerate und Chromkarbide ausschlaggebend für das Versagen der Proben. Wasserstoffbeladene Proben zeigen ein Versagen an Mangansulfiden und globularen oxidischen Einschlüssen (Schlacke). Verantwortlich hierfür ist die schlechte Verbindung zwischen der Materialmatrix und den Einschlüssen.

Tau et al. [42] haben 4-Punkt-Biegeversuche an martensitischen und bainitischen Stählen durchgeführt. Die Proben für diese Versuche wurden elektrochemisch mit Wasserstoff beladen. Tau et al. [42] konnten zeigen, dass die Diffusion von Wasserstoff in Stahl von der Mikrostruktur des Stahls abhängig ist. Das Ermüdungsrisswachstum von unbeladenen Stahlproben ist für die verwendeten Stähle unabhängig von der Mikrostruktur und der Festigkeit. Bei wasserstoffbeladenen Proben beeinflusst die Mikrostruktur signifikant das Ermüdungsrisswachstum wie auch den Mode des Risswachstums. Die Risswachstumsrate von martensitischen Stählen im Zusammenhang mit Wasserstoff steigt mit der Steckgrenze der Stähle an. In hochfesten martensitischen Stählen verändert sich der Rissverlauf nahe der Probenoberfläche zu intergranularem Risswachstum.

2.5 Tribologie im Vakuum

Kohara et al. [43] vermuteten drei Hauptmechanismen, die zur Zersetzung eines Schmierstoffs und zur Abgabe von Wasserstoff führen können: Die Zersetzung des Schmierstoffs in einer katalytischen Oberflächenreaktion, das Zerreiben des Schmierstoffs aufgrund von hoher Schubspannungen innerhalb des Schmierstoffs und die thermische Zersetzung des Schmierstoffs aufgrund der entstehenden Reibungswärme. Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurden diverse tribologische Analysen im Ultra-Hoch-Vakuumkammer durchgeführt [43–47]. In geschmierten Gleitversuchen zwischen Kugel und Platte wurden die entstehenden Ausgasungen aus dem Versuch mit einem Massenspektrometer analysiert. Kohara et al. [43] setzten zwei verschiedene Materialvarianten (100Cr6 Stahl, Siliziumnitridkeramik) sowie diverse Schmierstoffe (Mineralöl (MO), Polyalphaolefin (PAO), Ester, Ether, Glycol, Perfluorpolyether (PFPE)) ein und führten bei ihren Untersuchungen "stop and go" Versuche durch, bei denen immer wieder ein Bezug zum Wasserstoffgrundgehalt in der Vakuumkammer hergestellt wurde. Im Versuch ist ein deutlicher Anstieg des Wasserstoffmesssignals mit der Gleitbewegung festzustellen. In einer Gegenüberstellung der zwei Materialvarianten und der getesteten Öle wurde ein wasserstofffreies PFPE-Öl als Referenz verwendet. Im Fall der Stahlprobenpaarung konnte ein Wasserstoffsignal außer bei Schmierung mit dem PFPE-Öl gemessen werden. Die Keramikprobenpaarung zeigte mit keinem Öl ein Wasserstoffsignal. In einer weiteren Gegenüberstellung zwischen auftretendem Verschleiß in den Versuchen und dem freigesetztem Wasserstoff konnten Kohara et al. [43] einen Zusammenhang mit einer katalytischen Oberflächenreaktion herstellen. Der freigesetzte Wasserstoff aus dem Schmierstoff ist dabei abhängig von der Schmierfähigkeit des Öls und nicht von der chemischen Struktur. Es ist bestätigt worden, dass der Schmierstoff in einer katalytischen Oberflächenreaktion mit der frischen Stahloberfläche degradiert wird und dabei Wasserstoff abgibt. Diverse Autoren [44–46] verwendeten für ihre Untersuchungen eine Stahlprobenpaarung bestehend aus einer 6,35 mm Kugel und einer 24 mm Stahlscheibe, beide aus 100Cr6. Als Schmierstoff wurde ausschließlich ein 1,2,4-Tris-2-Octyl-1-Dodecyl Cyclopentan (MAC-Fluid) von Nye-Lubrication (Nye Synthetic Oil 2001A) verwendet [44–47]. Dies ist ein ultrahochvakuumstabiles Öl, welches für Anwendungen im Weltall entwickelt wurde. Verschiedene Autoren [44–46] variierten in ihren Versuchen die Last und die Gleitgeschwindigkeit, um den Einfluss dieser Größen auf die Zersetzung des Schmierstoffs zu untersuchen. Der zu Beginn des Reibversuchs freigesetzte

Wasserstoff stammt nicht vom Schmierstoff, sondern von Resten von Reinigungsmitteln und chemisch gebundenem Wasser auf der Stahloberfläche. Hierbei wurde der Wasserstoff nicht in einer katalytischen Oberflächenreaktion freigesetzt, sondern auf Grund von thermischen Desorptionsprozessen durch die Reibungswärme [44–46]. Erst nachdem der Reibversuch die Oxidschicht auf der Stahloberfläche entfernt hat und diese mit dem Schmierstoff reagieren kann, wurde eine deutlich größere Menge an Wasserstoff freigesetzt. Zusätzlich zum Wasserstoff konnten auch Kohlenwasserstoffe (CH_3^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , C_3H_7^+) detektiert werden. Diese stammten aus der katalytischen Zersetzungsreaktion des Schmierstoffs mit der Stahloberfläche. Die Variation von Last und Gleitgeschwindigkeit zeigte, dass die Desorption von Wasserstoff parabolisch mit der Last und linear mit der Gleitgeschwindigkeit zunimmt [44–46]. Dieses Verhalten konnte auch für die freigesetzten Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden. Das Verhältnis zwischen freigesetzten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff ist unabhängig von Last und Gleitgeschwindigkeit. Dies bedeutet, dass die Zersetzung des Schmierstoffs und die damit verbundenen Verhältnisse an erzeugtem Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffen unabhängig von der mechanischen Beanspruchung im Schmier-spalt sind.

Der Einfluss von schwefelhaltigen Additiven auf die Zersetzung von 1,2,4-Tris-2-Octyl-1-Dodecyl Cyclopentan wurde von unterschiedlichen Autoren [45, 46] untersucht. Dazu wurde dem Schmierstoff 1 Gew.-% di-tert-dodecyl-Disulfid beigemischt. Um die Oberflächenreaktion zwischen Schmierstoff, Additiv und der in der Reibspur frisch gebildeten Stahloberfläche besser zu verstehen, wurden XPS-Analysen durchgeführt. Dabei wurden Eisen-Schwefelverbindungen (FeS) und Sauerstoff-Eisenverbindungen wie Eisenoxid und Eisenhydroxid gefunden. Die Additivmoleküle reagieren mit der Stahloberfläche und bilden vermutlich Eisen-Schwefelverbindungen, die eine katalytische Oberflächenreaktion des Schmierstoffs mit dem Stahl verzögern [45, 46]. In [45] werden die Ergebnisse von [44] und [46] noch einmal aufgegriffen und mit TOF/SIMS-Analysen unterstützt. Hierbei wurden in der Reibspur FeS bis in eine Tiefe von 500 nm unter der Reibspur sowie FeO_2 und Kohlenwasserstoff-Sulfidverbindungen auf der Reibspur nachgewiesen. In den Randbereichen neben der Reibspur konnten diese Verbindungen nicht detektiert werden. Schwefeladditive reagieren mit der tribologisch gebildeten Oberfläche in der Reibspur und bilden Eisensulfid auf der Oberfläche. Das Eisensulfid und das chemisch adsorbierte Alkyl-Disulfid vergiften die katalytische Oberflächenreaktion und verringern die Zersetzung des Schmierstoffs [45]. Für die Zersetzung des Schmierstoffs ist ein größerer Gleitweg nötig. Dabei wird durch den Abrieb immer eine neue Oberfläche in der Reibspur gebildet und eine Absättigung mit Schwefel ist nach einer gewissen Zeit nicht mehr möglich. Somit konnte die Zersetzung des Schmierstoffs nicht verhindert sondern nur verzögert werden.

John et al. [47] haben ebenfalls Versuche im Ultrahochvakuum durchgeführt. Hierbei konnte die Entstehung von Methan im tribologischen Versuch mittels Massenspektrometrie beobachtet werden. Im Versuch wurde die Oxidschicht auf der Metalloberfläche entfernt. Für die Produktion von Methan bedarf es eines Crackens des Schmierstoffs auf der oxidfreien Metalloberfläche. CH_X -Radikale werden auf der Metalloberfläche gebildet und tribologisch entfernt. Diese Radikale absorbieren Wasserstoff aus dem Schmierstoff und bilden Methan. Dieser

Prozess führt zur Bildung einer graphitischen Kohlenstoffschicht auf der Metalloberfläche.

2.6 Triboemission im Gleitkontakt

Nakayama und Hashimoto [48] und Nakayama [49] untersuchten die Triboemission von Elektronen und Ionen in einem Stift-auf-Scheibe Gleitversuch. Hierbei war der Stift aus Diamant und die Scheibe aus verschiedenen Leitern (Fe, Cu), Halbleitern (Si) und Isolatoren (ZrO_2 , Glass, Al_2O_3 , Si_3N_4 , Nylon, PTFE, Mica) gefertigt. Der Test wurde unter geschmierten Bedingungen in der Grenzflächenschmierung durchgeführt. Die Intensität der Triboemissionen ist dabei abhängig von der Kettenlänge des verwendeten Schmierstoffs. Metalle in trockenen oder geschmierten Gleitversuchen emittieren Elektronen. Das Ladungsverhältnis von positiv zu negativ geladenen emittierten Teilchen während eines geschmierten Gleitversuchs mit n-Hexan unter Grenzflächenreibung ist für Metalle höher als im trockenen Gleitversuch. Die Emissionsintensität steigt in folgender Reihenfolge an: Leiter < Halbleiter < Isolator und ist vom Isolationsvermögen des Feststoffs abhängig [48]. Die Triboemission in einem Gleitkontakt in der Grenzflächenschmierung mit gesättigten Kohlenwasserstoffen als Schmierstoff ist typischerweise gleich wie im ungeschmierten Gleitkontakt [49]. Eine Korrelation zwischen dem Reibkoeffizienten und der Intensität der Triboemission wurde nicht gefunden. Die Untersuchungen von Nakayama [49] zeigen, dass die emittierten Partikel aus einem Metallkontakt negativ geladen sind, weshalb es sich um Elektronen handeln müsste. Bei Halbleitern und Isolatoren werden positiv und negativ geladene Partikel emittiert. Für alle getesteten Materialien überwiegt der Anteil der negativ geladenen Partikel. In einer anderen Studie von Nakayama und Hashimoto [50] wurde eine Vakuumkammer mit variablen n-Butan-Gasdrücken und zwei unterschiedliche Arten der Gleitversuche verwendet: Der eine mit einer Diamantspitze auf einer Siliziumnitridscheibe zur Analyse der Triboemission von geladenen Partikeln, Photonen und des Reibkoeffizienten, der andere mit einer Aluminiumoxidskugel auf einer Siliziumnitrid- oder wahlweise einer Aluminiumoxidscheibe zur Untersuchung der Emission von Photonen, des Verschleißes und des Reibkoeffizienten. Die Intensität der Triboemission von Ionen und Photonen ist abhängig vom n-Butan-Gasdruck in der Kammer. Die maximale Intensität war unabhängig von der Materialpaarung. In diesen Versuchen wurde eine polymerähnliche Ablagerung auf den Probenoberflächen gefunden, welche zu einem Minimum des Reibkoeffizienten und beim Verschleiß führte. Diese Polymerisationsreaktion des n-Butans wurde durch die Triboemission während des Gleitversuchs verursacht. Nakayama und Fujimoto [51] untersuchten die Elektronenemission im Gleitversuch mit verschiedensten Materialien wie: Polymethacrylate (PMMA), Aluminiumoxid (Al_2O_3), Kalknatronglass, N-Typ einkristallines Silizium und Aluminium. Aufladungen im tribologischen Kontakt erzeugen ein elektrisches Feld, welches Elektronen freisetzt. Das erzeugte Potential hängt vom Widerstand der Kontaktpartner ab. Die Energie der freigesetzten Elektronen im Fall eines Isolators geht von einigen eV bis hin zu über 900 eV. Für Halbleiter beträgt diese Energie von 0 eV bis zu 100 eV, für Metalle konnte kein Wert ermittelt werden. Die gemessene Energie der Elektronen aus einem Isolator ist ausreichend, um ein Tribomikroplasma zu erzeugen. Pawlak [52] definiert die tribochemische Energie in einem Tribosystem wie folgt:

$$\text{Tribochemische Energie} = \Delta H_f - WF \quad (2.1)$$

Dabei ist ΔH_f die Bindungsenergie und WF die Austrittsenergie der Elektronen. Vick et al. [53] und Vick und Furey [54] haben die Emission von Elektronen aus einer erwärmten Metalloberfläche untersucht. Zur Berechnung der Stromdichte J wurde das Richardson-Dushman Modell [55, 56] verwendet. Die notwendigen Größen wie Wärmeleitfähigkeit l_w , Austrittsarbeit ϕ , Plancksches Wirkungsquantum h , Boltzmann-Konstante k , Temperatur T , Elektronenmasse m und Elektronenladung e werden durch die beigefügten Formelzeichen beschrieben.

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (2.2)$$

$$A = 4\pi m e \frac{l_w^2}{h^3} \quad (2.3)$$

Dabei ist die Reibungswärme im Tribosystem verantwortlich für die Triboemission von Elektronen. Für ein ΔT von 267 K bei einer Ausgangstemperatur von 300 K konnten Vick und Furey [54] eine Stromdichte von $7,1 \times 10^{-29}$ A/cm² berechnen.

2.7 Zersetzungsprozess von Kohlenwasserstoffen auf einer Metalloberfläche

Analysen zum Zersetzungsprozess von Nye Synthetic Oil 2001A, welches ein multi-alkyliertes Cyclopentan ist, wurden von Bertrand [57, 58] durchgeführt. Zur Untersuchung der Reaktionsprodukte in der flüssigen und gasförmigen Phase aus einer Bestrahlung des Öls mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl in einer Vakuumkammer verwendete Bertrand [57] ein Massenspektrometer, Infrarotspektroskopie, überkritische Flüssigkeitschromatographie sowie die Gel-Permeationschromatographie. Mit dem Massenspektrometer konnten Alkane und Alkene als Fragmentierungsprodukte nachgewiesen werden. Mit den chromatographischen Methoden wurde die Bildung von kurz- und längerketigen Molekülen innerhalb des Zersetzungsprozesses untersucht. Bertrand [57] postulierte, dass die Fragmentierung des multi-alkylierten Cyclopentans (MAC) in gasförmige und flüssige Alkane und Alkene der erste Schritt des Zersetzungsprozesses ist. Die experimentellen Ergebnisse zeigten, dass die Degradation von MAC-Ölen durch die Emission von Triboelektronen durch Verschleiß von Stahl- und Hybridlagern im Vakuum vernachlässigbar ist. Eine durch Verschleiß erzeugte Metalloberfläche und die chemische Reaktion auf dieser ist signifikant für die Degradation des Schmierstoffs bei Lagerungen im Vakuum.

Bertrand [58] führte weitere Untersuchungen zur verschleißinduzierten chemischen Zersetzung von MAC-Ölen an Lagerversuchen im Vakuum durch. Der

Schmierstoff aus diesen Versuchen wurde mit Infrarotspektroskopie und Gel-Permeationschromatographie untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass das Öl mit der freien Metalloberfläche reagiert, welche durch den Verschleiß erzeugt wird. Beide Methoden zeigten die Fragmentierung des Öls in Radikale (Alkane, Alkene). Diese radikalischen Alkane und Alkene können zu größeren Molekülen wie Oligomere oder eventuell Polymeren rekombinieren. Die radikalischen Alkane und Alkene können auch mit der Oxidschicht und Abriebpartikeln reagieren. Diese enthalten Oxid- und Eisenpartikel. Dabei kommt es zur Bildung einer Säure auf der Oberfläche, welche anschließend mit der oxidfreien Eisenoberfläche reagieren kann und ein Carbonsäuresalz bildet. Bertrand [58] konnte dieses Salz im Schmierstoff nach den Versuchen nachweisen.

Die Zersetzung von MAC-Ölen auf Metalloberflächen wird maßgeblich durch den Verschleiß des Tribosystems beeinflusst. Mori et al. [59] untersuchten die Zersetzung von Ameisensäure, welche eine der einfachsten Carbonsäuren ist, und deuterierter Ameisensäure auf einer naszenten Stahloberfläche. Hierfür wurden Gleitversuche in einer Vakuumkammer durchgeführt. Dabei wurde die Normalkraft und die Gleitgeschwindigkeit variiert. Die Produkte der Zersetzungsreaktion wurden mit einem Massenspektrometer gemessen. Sie zeigten, dass die Freisetzung von gasförmigen Degradationsprodukten einer Ameisensäure auf einer naszenten Stahloberfläche (H_2 und CO_2) mit dem Gleitversuch korrelieren. Die deuterierte Ameisensäure wurde verwendet, um den Einfluss von chemisch angelagertem Wasser auf die Freisetzung von Wasserstoff während des Gleitversuchs zu untersuchen. Dabei wurden CO_2^+ , HD^+ und D_2^+ als Reaktionsprodukte des Gleitversuchs gemessen. Die Freisetzung von HD^+ ist abhängig von der Wasserkonzentration auf der Stahloberfläche und nimmt mit der Versuchsdauer ab. Die Freisetzung von D_2 war nahezu konstant über der Versuchsdauer. Mori et al. [59] postulierten, dass die Freisetzung von Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid viel kleiner war als die Chemisorptionsrate der Ameisensäure auf der Stahloberfläche.

Cheng und Stair [60] führten *in-situ*-Raman-Analysen von Gleitversuchen einer Stahlkugel auf einer Saphirplatte durch. Krytox, ein fluorierter Schmierstoff und Nye Synthetic Oil 2001A (Pennzane), ein kohlenwasserstoffbasierter Schmierstoff, wurden in diesen Versuchen untersucht. Das Ziel der Analysen war, den Degradationsprozess der beiden Schmierstoffe zu untersuchen. Beide Schmierstoffe erzeugten eine Lage von amorphem Kohlenstoff auf der Oberfläche innerhalb der Reibspur. Die Ablagerung des amorphen Kohlenstoffs auf der Oberfläche des Chromstahls durch Krytox war stärker als bei Pennzane. Markowska et al. [61] und Kajdas et al. [62] führten Kugel-auf-Platte Gleitversuche durch. Dabei waren beide Kontaktpartner aus 100Cr6 Lagerstahl hergestellt. Als Schmierstoff wurde n-Hexadecan verwendet. Die Degradation des Schmierstoffs während des Gleitversuchs aufgrund einer tribochemischen Reaktion wurde mit Gaschromatographie (GC), Massenspektrometrie (MS), Fourier-Transformierter-Infrarotspektroskopie (FTIR), Energiedispersionspektroskopie (EDS) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) untersucht. Aldehyde, Alkohole und Carbonsäuren wurden im Schmierstoff nachgewiesen. Diese sind ein Indikator für eine tribochemische Reaktion des Schmierstoffs mit der Stahloberfläche. Die Untersuchungen der Reibspur auf der Stahloberfläche mit FTIR, EDS und XPS ergaben eine mögliche Anwesenheit von Carboxylaten.

Die tribochemische Oberflächenreaktion wurde durch die Reibungsenergie verursacht [61]. Kajdas et al. [62] führten Untersuchungen an der Reibspur mit Fourier-Transformierter-Infrarotmikrospektroskopie (FTIRM) und Photoelektronenspektroskopie für chemische Analysen (ESCA / XPS) durch. Die Degradation von n-Hexadecan auf einer Stahloberfläche führt zur Bildung von Salzen und Chelaten (Fe-O Bindungen), Carbonylverbindungen und Eisenkarbiden. Kajdas et al. [63] untersuchten die Zersetzung von n-Hexadecan in Kugelauf-Platte Gleitversuchen mit verschiedenen Materialpaarungen. Die Kugel war dabei immer aus 100Cr6 Stahl. Für die Platte wurden verschiedene Materialien verwendet (100Cr6 Stahl, PA6 Aluminium, MO58 Messing, B101 Bronze). In allen Gleitversuchen und allen Materialkombinationen wurde die Bildung eines Chelatkomplexes durch die Schmierstoffdegradation beobachtet. Dieser wurde an den Rändern der Reibspur nachgewiesen. Lockwood und Klaus [64, 65] untersuchten Oxidationsreaktionen von Estern in einem Penn-State-Mikrooxidationstest. Bei Temperaturen von 448 K bis 523 K oxidieren dünne Esterfilme sehr schnell. Die Esteroxidationsprodukte reagieren mit der Metalloberfläche bei Temperaturen unterhalb der eines Kontakts in der Grenzflächenschmierung oder elastohydrodynamischen Schmierung [64]. Während der Oxidation steigt das molekulare Gewicht der Ester an und eine Polymerisation, ausgelöst durch die Reaktion des Esters mit der Metalloberfläche, setzt ein [65].

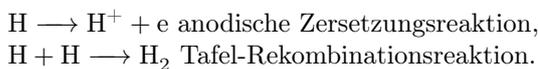
2.8 Degradation von fluorierten Schmierstoffen

Przedlacki und Kajdas [66] untersuchten den Degradationsprozess von fluorierten Schmierstoffen (Perfluorpolyether (PFPE) Z-DOL 2500 und Perfluorocetanol) in Optimol SRV Versuchen. Für ihre reversierenden Gleitversuche verwendeten Przedlacki und Kajdas [66] zwei verschiedene Materialpaarungen, eine Stahlkugel (100Cr6) auf einer Stahlscheibe (100Cr6) sowie eine Stahlkugel (100Cr6) auf einer Aluminiumscheibe (AL2024). Die Schmierstoffdegradation des PFPE-Öls auf der Metalloberfläche erzeugt das Salz einer Carboxylsäure. Diese wird durch die Oxidationsreaktion der Hydroxylgruppe zu einer Carboxylgruppe oder durch das Brechen der Polyetherkette erzeugt. Die Carboxylsäure wird durch eine Hydrolyse des Säurefluorids erzeugt, welche in einer katalytischen Reaktion mit dem Metalloxid produziert wird. In XPS-Analysen wurde unter dem Carboxylsalz eine Schicht aus Metalloxid / Metalfluorid nachgewiesen. Die Zersetzung des PFPE-Öls im Gleitkontakt erzeugt eine Fluoridschicht auf der Metalloberfläche, welche aus einer Reaktion des freigesetzten COF_2 mit der Metalloberfläche entsteht. Tao und Bhushan [67] analysierten den Degradationsmechanismus von verschiedenen PFPE-Ölen (Z-DOL 2000, Z-TETRAOL 2000, AH-2000) in Gleitversuchen im Vakuum. Die Struktur der Endgruppen variiert zwischen den einzelnen PFPE-Ölen. Z-DOL 2000 hat eine $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$ Endgruppe. Z-TETRAOL 2000 besitzt eine $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ Endgruppe und AH-2000 hat eine $-\text{CH}_2-\text{OH}$ und $-\text{CH}_2-\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CF}_3)_5$ Endgruppe. Um die Freisetzung von gasförmigen Degradationsprodukten zu messen, wurde die Vakuumkammer mit einem Massenspektrometer verbunden. Tao und Bhushan [67] konnten CF_2-CF_3 , CF_2CFO , CF_3 , CF_2O , HCF , CF_2 und CFO als gasförmige Degradationsprodukte von Z-DOL 2000 und Z-TETRAOL 2000 im Gleitversuche detektieren. Im Gleitversuch mit AH-2000 konnten $\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}_2$, CF_3 , HCF_2 , CFO , P und H_2 als Degradationsprodukte des Gleitver-

suchs gemessen werden. Tao und Bhushan [67] folgerten, dass PFPE-Öle durch Triboemission und mechanisches Cracken von Bindungen degradieren. Zhao und Bhushan [68] und Zhao et al. [69] verwendeten einen Gleitversuch in einer Vakuumkammer zu Untersuchung der Alterungsbeständigkeit von PFPE-Ölen. Die Vakuumkammer wurde mit einem Massenspektrometer verbunden und eine UV-Lampe wurde in die Kammer eingebaut, welche auf den Gleitversuch strahlt. Verschiedene PFPE Schmierstoffe (Z-DOL, X-1P, Z-15, SA) wurden mit diesem Aufbau getestet [68]. Die Proben für die Versuche wurden mit "Diamond-Like-Carbon" (DLC) beschichtet. Die Analysen zeigten, dass die Zersetzung von Z-DOL direkt mit dem Gleitversuch korreliert. Die erzeugten gasförmigen Fragmente wurden mit dem Massenspektrometer detektiert. Dabei wurden zwei verschiedene Gruppen von Signalen gemessen. Die einen von der DLC-Schicht (H_2 , C_2H_5 , CO_2), welche identisch für den ungeschmierten Kontakt waren und die anderen von der Zersetzungsreaktion des Schmierstoffs (CFO, HCF, CF_3). Die Menge der gasförmigen Reaktionsprodukte der Zersetzung von PFPE steigt mit der Kontaktpressung an [68]. Niederenergetische Elektronen, welche aus der verschleißenden Oberfläche als Folge der mechanischen Scherung des Schmierstoffs und des Crackens von Bindungen emittiert werden, sind hauptsächlich für die Degradation des Schmierstoffs verantwortlich. Eine Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit führt zu einem Anstieg der gasförmigen Degradationsprodukte des Öls [69]. Liu et al. [70] untersuchten die Zersetzung von PFPE-Ölen (Z-DOL, Z-TETRAOL) in Anwesenheit einer katalytischen Lewissäure (Al_2O_3) in thermogravimetrischen Analysen. Die katalytische Zersetzung von Z-PFPE Schmierstoffen basiert auf einer Reaktion der freien Radikale. Die Difluoracetalgruppe des Schmierstoffs reagiert mit der Lewissäure. Dies verursacht eine homolytische Spaltung der O- CF_2 Bindung wodurch ein freies Radikal entsteht. CF_2O wird durch eine Reaktion des erzeugten Oxidradikals mit der verbleibenden Molekülkette erzeugt.

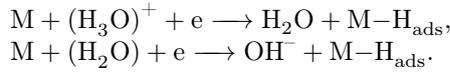
2.9 Adsorption und Absorption von Wasserstoff auf Oberflächen in wässrigen Lösungen

Bockris und Devanathan [71] haben sich mit der Adsorption und Absorption von Wasserstoff auf Oberflächen befasst. Dabei gibt es zwei mögliche Reaktionen, die auftreten können, die Adsorption von Wasserstoff auf Oberflächen durch einen anodischen Zersetzungsprozess und die Rekombination von Wasserstoff nach der Tafel-Reaktion mit der anschließenden Desorption des Wasserstoffs.



Shreir [72] untersuchte die Wasserstoffversprödung und Spannungsrisskorrosion infolge der Adsorption von Wasserstoff auf Metalloberflächen. Diese ist eine Folge der Entladung, dabei kann der Eintritt von Wasserstoff ins Metall als eine begleitende Nebenreaktion zur Gesamtreaktion betrachtet werden.

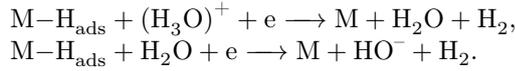
Entladung in saurer und alkalischer Lösung:



Rekombinationsreaktion auf der Metalloberfläche:



Elektrochemische Reaktionen in saurer und alkalischer Lösung:



Die Wasserstoffaufnahme kann dabei durch eine Korrosionsreaktion oder durch kathodische Polarisierung entstehen [72].

2.10 Wasserstoffdiffusion und Trapping

McNabb und Foster [73] haben sich mit der Diffusionsbewegung von Wasserstoff in Eisen und Stahl befasst. Hierzu wurde eine Theorie aufgestellt, wie die Bewegung von Wasserstoff im Material durch Wasserstofffallen beeinflusst wird. Dies kann mit folgender Differentialgleichung beschrieben werden.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + \frac{\partial C_T}{\partial t} - D_L \nabla^2 C_L = 0 \quad (2.4)$$

Dabei ist C_L und C_T die Wasserstoffkonzentration im Gefüge und in den Wasserstofffallen (Traps) sowie D_L die Diffusionskonstante im Gitter. Oriani [74] hat sich mit der Diffusion und dem Trapping von Wasserstoff in Stahl befasst. Die Diffusion in einem perfekten Gefüge wird dabei mit dem zweiten Fick'schen Gesetz beschrieben.

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} = D_L \nabla^2 C_L \quad (2.5)$$

Dies ist jedoch eine idealisierte Vorstellung eines Metallgitters und trifft in der Realität nur selten zu. In einem realen Metallgitter mit Versetzungen und Korngrenzen wird die Diffusion durch Wasserstofffallen beeinflusst. Die Konzentration von Wasserstoffatomen im Gitter C_L wird mit der Anzahl N_L von Einlagerungsstellen im Gitter und der Besetzung der verfügbaren Gittereinlagerungsstellen Θ_L beschrieben. Die Konzentration von Wasserstoff C_T der in Fallen (Materialdefekte) gebunden ist, wird mit der Anzahl der Fallen N_T im Gitter und der Besetzung Θ_T dieser dargestellt. Bei der Bindung von Wasserstoff in Fallen wird dieser der freien Diffusion im Gitter entzogen [75]. Die gesamte Konzentration von Wasserstoffatomen im Material wird über die Summe der Konzentrationen C_L und C_T beschrieben [74].

$$C_L = N_L \Theta_L \quad (2.6)$$

$$C_T = N_T \Theta_T \quad (2.7)$$

Leblond und Dubois [76, 77] und Leblond et al. [78] konnten zeigen, dass von der Boltzmannschen Transportgleichung eine Gleichung zur Beschreibung der Diffusion von Wasserstoff abgeleitet werden kann, mit der Effekte wie Fallen, Spannungen, inhomogene Löslichkeiten von Wasserstoff im Material und Temperatureinflüsse berücksichtigt werden können. Die Gleichung selbst besteht dabei aus zwei verschiedenen Termen, die zum einen thermodynamische Gleichgewichtszustände beschreiben und zum anderen aus Termen, die Diffusionsvorgänge um diese Bereiche herum beschreiben. Das Modell geht von zwei verschiedenen Formen der Wasserstofffallen im Material aus. Den irreversiblen, welche sättigungsfähig sind und den reversiblen, welche nicht sättigungsfähig sind. In Permeationsprüfungen konnte gezeigt werden, dass sich während der Diffusion von Wasserstoff ein Gleichgewicht zwischen diffusiblem und reversibel gebundenem Wasserstoff einstellt. Die Wiederholung dieses Experiments ergab Unterschiede in der Diffusionskonstante zwischen der ersten Permeationsprüfung und der zweiten. Diese ist auf das irreversible Trapping von Wasserstoff zurückzuführen.

Turnbull et al. [79] haben sich mit Diffusion und dem Trapping von Wasserstoff in Edelstählen befasst. Hierbei konnte gezeigt werden, dass reversible und irreversible Wasserstofffallen einen signifikanten Einfluss auf die Diffusionsbewegungen haben. Die Charakterisierung der Wasserstoffdiffusion für ein Material über eine effektive Diffusionskonstante ist nur für Materialien sinnvoll, bei denen die Diffusionsbewegungen durch irreversibles Trapping beeinflusst werden. Die Wasserstoffkonzentration im Material wird durch Diffusion und Binden von Wasserstoffatomen in reversiblen und irreversiblen Fallen verändert. Eine Falle ist gesättigt, wenn Θ_T näherungsweise 1 ist. Krom und Bakker [80] haben sich mit Wasserstofftrapping in Stahl befasst. Die Löslichkeit von Wasserstoff im Metall wird durch das Trapping erhöht, während die Diffusivität sinkt. Krom und Bakker [80] charakterisieren die Fallen nach reversiblen und irreversiblen sowie sättigbaren und unsättigbaren. Versetzungen im Metallgitter sind sättigbare reversible Fallen. Risse und Fehlstellen sind unsättigbare reversible Fallen. Für sättigbare Fallen kann die Veränderung der Wasserstoffkonzentration durch Wasserstoffatome, die im Gitter diffundieren und dabei gebunden werden, wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} \Big|_{L \rightarrow T} = \kappa C_L \frac{N_T(1 - \Theta_T)}{N_L(1 - \Theta_L) + N_T(1 - \Theta_T)} \quad (2.8)$$

Hierbei findet ein ständiger Übergang von diffundierenden Wasserstoffatomen $[H]_L$ zu gebundenen Wasserstoffatomen $[H]_T$ statt.



Die Besetzung von Gitterplätzen und Fallen wird mit Θ_L und Θ_T beschrieben. Die Schwingungsfrequenz der Wasserstoffatome beim Übergang von einem Gitterplatz zu einem Gitterfehler kann mit κ beschrieben werden. Die Frequenz λ

beschreibt den Übergang eines Wasserstoffatoms von einem Gitterfehler zu einem Gitterplatz. Der Einfluss von Wasserstofffallen auf die Gitterdiffusion hängt stark von der Bindungsenergie, der Fallendichte und der Wasserstoffkonzentration im Werkstoff ab:

$$\frac{\partial C_T}{\partial t} = \kappa \Theta_L N_T (1 - \Theta_T) - \lambda C_T \quad (2.10)$$

Um ein lokales Gleichgewicht zwischen Wasserstofffallen und der Gitterdiffusion zu erzeugen, müssen die in Fallen gebundenen Wasserstoffatome in einer bestimmten Zeit wieder freigesetzt werden. Hieraus ergibt sich eine Gleichgewichtskonstante K_T [73].

$$K_T = \frac{\kappa}{\lambda} = e^{\frac{\Delta E_T}{kT}} \quad (2.11)$$

Ein Modell der Wasserstoffdiffusion und des Trappings im Metallgitter ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Die Energie E_a ist die Energie die ein Wasserstoffatom benötigt, um in einem Metallgitter von einem Gitterplatz zum nächsten zu springen. ΔE_T ist ein besonders niedriger Energiezustand im Gitter, welcher eine Wasserstofffalle (Trap) darstellt. Bevor der Wasserstoff in eine Falle gelangen kann, muss eine Energiebarriere überwunden werden, die durch $E' + E_a$ beschrieben wird. E' ist dabei die Erhöhung der Energie E_a , die benötigt wird, um von Gitterplatz zu Gitterplatz zu kommen [74]. Die Boltzmannkonstante wird mit k beschrieben.

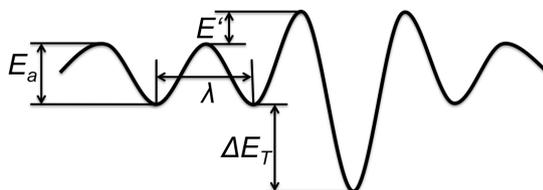


Abbildung 2.4: Modell der Wasserstoffdiffusion und Trapping im Metallgitter [74].

Die effektive Diffusionskonstante D_{eff} von Wasserstoff für ein Metall kann wie folgt beschrieben werden:

$$D_{eff} = -D_L \frac{C_L}{C_L + C_T(1 - \Theta_T)}. \quad (2.12)$$

Kiuchi und McLellan [81] haben den Einfluss der Versetzungsdichte auf die Diffusionsrate untersucht. Abbildung 2.5 zeigt die Abhängigkeit der Diffusionsrate von der Versetzungsdichte in reinem Eisen für verschiedene reziproke Temperaturen. Hierbei nimmt die Diffusionsrate mit der Versetzungsdichte ab, da die freien Wasserstoffatome in Wasserstofffallen gebunden werden.

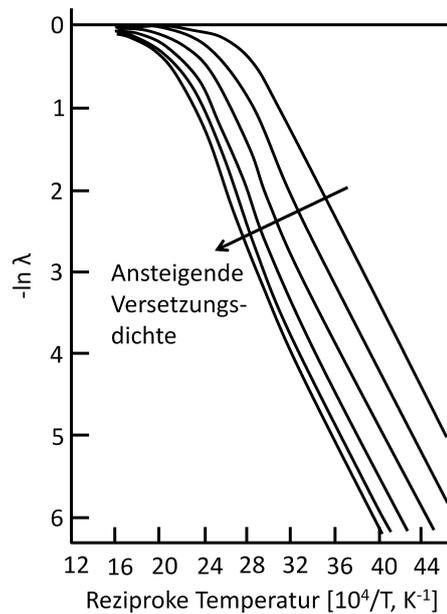


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Diffusionsrate λ als Funktion der reziproken Temperatur für verschiedene Versetzungsdichten [81].

Die gebundenen Wasserstoffatome werden der freien Diffusion im Gitter entzogen [73]. Die Löslichkeit von Wasserstoff im Metall wird durch das Trapping erhöht, während die Diffusivität sinkt [80]. Choo et al. [82] haben Analysen zur Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen durchgeführt. Die höchste Löslichkeit von Wasserstoff in Eisen ist 0,9 ppm bei 80 °C. Dies ist begünstigt durch Wasserstofftrapping an Korngrenzen. Die Löslichkeit wird durch Legierungselemente wie Chrom, Molybdän, Wolfram und Nickel verringert. Dabei spielt die Reduzierung von Korngrenzen eine Rolle [82]. Die Diffusionskonstante für Wasserstoff in Eisen wurde von Kiuchi und McLellan [81] bestimmt und beträgt $7,54 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 30 °C.

2.11 Wasserstoffpermeation

Daynes [83], Barrer und Rideal [84] haben sich mit der Diffusion von Wasserstoff in Gummi befasst und Permeationsversuche durchgeführt. Dieses Thema war zu dieser Zeit (1920-1940) sehr populär, da dieses Material für den Bau von Luftschiffen eingesetzt wurde. Experimentell wurden 2 Kammern durch eine Gummi Membran getrennt. Die eine Kammer ist dabei mit Wasserstoff gefüllt und die andere mit Luft [83]. Die Diffusion des Wasserstoffs wird ausgehend vom Fick'schen Gesetz beschrieben:

$$Q = -D \frac{dC}{dx}. \quad (2.13)$$

Dabei ist Q der Wasserstofffluss pro Zeiteinheit, D die Diffusionskonstante und

C die Konzentration von Wasserstoff an einem Punkt x im Material. Unter der Randbedingung, dass der Wasserstoffdruck p in der Kammer konstant ist, kann mit Hilfe des Absorptionskoeffizienten von Wasserstoff in Gummi A die Konzentration von Wasserstoff auf der Oberfläche der Probe für $x = 0$ mit $C = Ap$ beschrieben werden. Die Dicke der Probe ist l . Daraus ergibt sich für das Fick'sche Gesetz folgende Modifikation:

$$Q = \frac{DAp}{l}. \quad (2.14)$$

Zunächst konnte nur das Produkt DA bestimmt werden. Im Versuch wurde die Zeit bis zum Erreichen eines statischen Zustands der Permeation gemessen. Daraus konnten die absoluten Werte für D und A bestimmt werden. Zum Lösen der Differentialgleichung (Fick'sches Gesetz) wurden folgende Randbedingungen verwendet:

$$C_1 = 0 \text{ für } x = 0, C_2 = Ap \text{ für } x = l \quad (2.15)$$

$$Q = D \lim_{x \rightarrow 0} \frac{dC}{dx} = \frac{DAp}{l} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-Dn^2\pi^2 \frac{t}{l^2}} \right]. \quad (2.16)$$

Die Wasserstoffkonzentration z kann zeitlich wie folgt beschrieben werden.

$$z = \frac{DAp}{Vl} \left[t - \frac{l^2}{6D} \right] \quad (2.17)$$

Diese Methode wurde von Daynes [83] zur Bestimmung der Diffusionskonstante D sowie des Absorptionskoeffizienten A etabliert. Für $z = 0$ wird die Zeitachse bei $t = \frac{l^2}{6D}$ geschnitten. Dieser Zeitpunkt wird von Daynes [83] als t_{lag} bezeichnet.

$$t_{lag} = \frac{l^2}{6D} \quad (2.18)$$

Zusammen mit der Permeabilität P können D und A nach Daynes [83] bestimmt werden.

$$P = \frac{DAp}{l} \quad (2.19)$$

$$Pt_{lag} = \frac{pl}{6} A \quad (2.20)$$

Barrer und Rideal [84] haben diese grundlegende Methode von Daynes [83] für

die Bestimmung der Diffusionskonstante in seinen Versuchen mit verschiedenen Gasen und diversen Membranen angewendet. Dabei konnten Barrer und Rideal [84] zeigen, dass sich die Permeabilitätskonstante P , die Diffusionskonstante D und die Löslichkeit σ , welche bei Daynes [83] noch als Absorptionskoeffizient bezeichnet wurde, durch folgende Gleichungen beschreiben lassen.

$$P = P_o e^{-\frac{E_P}{RT}} \quad (2.21)$$

$$D = D_o e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (2.22)$$

$$\sigma = \sigma_o e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \quad (2.23)$$

Barrer [85] hat die Methode von Daynes [83] erweitert, um Diffusionskonstanten an gekrümmten Proben zu bestimmen. Mit seinem Model kann die Diffusion und der Wärmefluss in gekrümmten Proben beschrieben werden. In einer weiteren Veröffentlichung konnte Barrer [86] zeigen, wie sein Modell auf instationäre Verteilungen der Gaskonzentration erweitert werden konnte. Bockris und Devanathan [71] sowie Devanathan und Stachurski [87] haben Permeationsversuche mit Stahl, Nickel und Palladium durchgeführt. Die Permeationzelle selbst besteht aus zwei elektrochemischen Zellen, die durch eine Membrane, welche die Probe ist, getrennt sind. In der einen wird der gasförmige molekulare Wasserstoff anodisch zersetzt, in der anderen findet eine Rekombination zu molekularem Wasserstoff statt. Dabei konnte ein Stromfluss gemessen werden. Hieraus wurde die Diffusionskonstante für Wasserstoff in den verwendeten Materialien bestimmt. Bockris und Devanathan [71] sowie Devanathan und Stachurski [87] haben eine weitere Methode für die Berechnung der Diffusionskonstante entwickelt. Dabei ist t_b die Zeitspanne des auf die Zeitachse extrapolierten Linearanteils der Permeationsstromdichtekurve.

$$t_b = \frac{L^2}{15,3D} \quad (2.24)$$

2.12 Zusammenfassung

Es gibt vier Grundarten der Oberflächenschädigung von Wälzkontakten. Hierzu zählen: Fressen, Spalling, Pitting sowie die Ermüdung der Oberfläche [11]. Die Beanspruchung eines Volumenelements unter Wälzbeanspruchung kann durch den hydrostatischen Druck, die herrschenden Zugspannungen sowie deren Richtung beschrieben werden. Während der Wälzbeanspruchung entstehen plastische Deformationen und Druckeigenstressungen unterhalb der wälzbeanspruchten Oberfläche [12, 13]. Im Bereich der höchsten Schubspannungen bilden sich Deformationen, die auch als DER bezeichnet werden. Durch Umlagerungsprozesse in diesem Bereich entsteht eine ferritische Zone aus dem martensitischen Gefüge [23]. Innerhalb der DER bilden sich LAB und HAB, welche ebenfalls aus Ferrit bestehen [22]. Das Risswachstum bei Wälzkontakten wird im wesentlichen durch Zug und Schubspannungen beeinflusst [26]. Diese entstehen durch die Hertz'schen Kontaktspannungen beim Überrollen eines Volumenelements. Die Verteilung der Kontaktspannungen wird dabei durch die Kontaktgeometrie und eventuellen Schlupf zwischen den Kontaktpartnern bestimmt.

Die Rissinitiierung für WEAs findet höchstwahrscheinlich an Einschlüssen im Gefüge statt [28]. Dort bilden sich sogenannte "Butterflies". Einschlüsse im Gefüge dienen als sehr gute Wasserstofffallen, besser als Korngrenzen und Versetzungen [37,40]. Eine eindeutige Korrelation zwischen WEAs und Wasserstoff besteht bisher nicht. WEAs bestehen aus ultrafeinem nanokristallinem Ferrit [2–4]. Ein Wasserstoffeinfluss im Wälzkontakt führt häufig zu WECs und verfrühten Oberflächenschäden [33,34]. Der Wasserstoff verursacht dabei den Riss und das WEC wird durch Materialübertrag von einer Rissflanke auf die andere infolge von Reibung erzeugt [34]. Unklar im Zusammenhang mit WEAs und WECs ist hierbei, ob diese Effekte nur unter Wasserstoffeinfluss entstehen können und damit ein eindeutiges Indiz für eine Wasserstoffversprödung des Gefüges sind.

Der Schmierstoff degradiert im Gleitversuch im Vakuum in einer katalytischen Oberflächenreaktion mit der Stahloberfläche unter Freisetzung von Wasserstoff [43]. Während der Degradation setzt der Schmierstoff niedermolekulare Fragmente wie Alkane und Alkene sowie Wasserstoff frei. Die Menge der Reaktionsprodukte ist abhängig von der Normalkraft und der Gleitgeschwindigkeit im Gleitversuch. Die Reaktion selbst ist unabhängig von den untersuchten tribologischen Parametern [44–46].

Triboemissionen wie Elektronen, Ionen und Photonen entstehen durch das Reiben zweier Oberflächen aufeinander. Die Energie der austretenden Elektronen ist jedoch sehr gering, weshalb der Einfluss auf eine Schmierstoffdegradation als klein eingeschätzt wird [57].

Durch die Fragmentierungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen auf Metalloberflächen entstehen im Vakuum niedermolekulare Degradationsprodukte. Diese radikalischen Alkane und Alkene können zu größeren Molekülen wie Oligomeren oder Polymeren rekombinieren. Weiterhin können sie auch mit der Oxidschicht und Abriebpartikeln reagieren. Dabei bildet sich eine Säure, welche anschließend mit der naszenten Metalloberfläche weiter reagiert und ein Carbonsäuresalz bildet [58]. In dieser Reaktion kann Wasserstoff gebildet werden. Dieser wurde jedoch von Bertrand et al. [57,58] nicht direkt nachgewiesen.

Der molekulare Wasserstoff reagiert in Adsorptions- und Absorptionsreaktionen mit der Metalloberfläche und bildet dabei atomaren Wasserstoff. Ein Teil des so gebildeten atomaren Wasserstoffs rekombiniert zu molekularem Wasserstoff. Der auf der Oberfläche verbleibende atomare Wasserstoff kann in das Gefüge diffundieren. Die Reaktionsgleichung wurde von Shreir [72] für wässrige Medien aufgestellt.

Die Diffusion von Wasserstoff in einem Metallgitter wird durch die Konzentration an Wasserstofffallen, die Konzentration von Wasserstoff im Metallgitter sowie dem Gradienten dieser Konzentrationen und der Diffusionskonstante im Gitter beschrieben. Die Löslichkeit des Wasserstoffs im Gefüge verändert sich mit der Konzentration an Wasserstofffallen. Dabei kann der Wasserstoff in reversiblen und irreversiblen Wasserstofffallen gebunden werden. Äussere Effekte wie Temperatur- und Spannungsgradienten haben ebenfalls einen Einfluss auf die Diffusionsbewegungen.

2.13 Forschungsbedarf

Ausgehend von der Literaturrecherche wurden einige offene Punkte definiert. In der von Bertrand et al. [57, 58] nachgewiesenen Degradationsreaktion des Schmierstoffs wird ein Carbonsäuresalz gebildet. Dieses entsteht höchstwahrscheinlich durch eine Oxidationsreaktion des Schmierstoffs. In dieser wird eine Carbonsäure gebildet. Im Reaktionsschritt von der Carbonsäure zum Carbonsäuresalz wird vermutlich Wasserstoff freigesetzt. Ein Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung der Degradationsreaktion eines Schmierstoffs. Dabei ist die Freisetzung von Wasserstoff sowie die Bildung von Carbonsäuren durch Oxidationsreaktionen von grundlegendem Interesse. Degradationsreaktionen stellen einen Weg der Wasserstofffreisetzung aus dem Schmierstoff dar. Innerhalb des Degradationsprozesses eines Schmierstoffs führen Fragmentierungsreaktionen und Oxidationsprozesse zur Freisetzung von niedermolekularen Reaktionsprodukten. Der Einfluss von Normalkraft und Drehzahl auf die Freisetzung von Wasserstoff im Gleitversuch lässt auf eine Korrelation mit der Reibenergie schließen. Diese Abhängigkeiten werden mittels tribologischer Versuche im Vakuum untersucht. Die Analyse von gasförmigen Degradationsprodukten mittels *in situ* Massenspektrometrie im geschmierten Gleitversuch unter Vakuum ist eine geeignete Methode zur Untersuchung von niedermolekularen Reaktionsprodukten. Die Variation von tribologischen Größen wie Normalkraft und Drehzahl erlaubt die Untersuchung des Einflusses dieser auf die Schmierstoffdegradation und somit auch auf die Wasserstofffreisetzung. Schmierstoffanalysen mittels FTIR und NMR zeigen die Modifikationen des Schmierstoffs nach dem Gleitversuch und ermöglichen einen direkten Nachweis von Oxidationsreaktionen. Über XPS-Analysen der tribologisch belasteten Oberfläche lassen sich Verbindungen von tribochemischen Reaktionsprodukten infolge der Schmierstoffdegradation untersuchen. Die Kombination der einzelnen Methoden erlaubt die Erarbeitung von Mechanismen, die zur Schmierstoffdegradation und Wasserstoffdesorption im Gleitversuch führen.

Der innerhalb einer Degradation des Schmierstoffs freigesetzte Wasserstoff wird über Absorptions- und Adsorptionsreaktionen auf der Stahloberfläche angelagert. Diese wurden bisher nur in wässrigen Medien untersucht [71, 72]. In ölgeschmierten Kontakten unterscheiden sich die Absorptions- und Adsorptionsreaktionen von Wasserstoff möglicherweise von denen in wässrigen Medien. Die eigentliche Diffusionsbewegung des Wasserstoffs wird in Permeationsversuchen untersucht. Die Diffusionskonstante für Wasserstoff in Wälzlagerstahl ist eine noch unbekannte Größe und wurde bisher nicht untersucht.

Eine Verbindung von Degradationsmechanismen von Schmierstoffen im Vakuum mit wasserstoffinduzierten Wälzkontaktschäden in normaler Atmosphäre ist in bisherigen Untersuchungen noch nicht hergestellt worden. Dies könnte Erklärungen für Schädigungen wie "brittle flaking" und WEAs liefern. "Brittle flaking" führt bei Wälzkontakten zum Ablösen der Kontaktfläche. Dies geschieht zumeist nach einer vergleichsweise kurzen Einsatzdauer, weshalb ein Wasserstoffeinfluss hierbei vermutet wird. Dieser Sachverhalt wurde zumeist in vergleichenden Un-

tersuchungen zwischen mit Wasserstoff beladenen und unbeladenen Proben untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass "brittle flaking" eine wasserstoffinduzierte Schädigung ist [9]. Unklar blieb dabei die Herkunft des Wasserstoffs. Als mögliche Quellen für den Wasserstoff ergeben sich der Lagerstahl, welcher durch den Fertigungsprozess eine gewisse Wasserstoffkonzentration besitzt, aber auch der Schmierstoff sowie Verunreinigungen dessen [6–8]. Wälzversuche mit vakuumtauglichen Schmierstoffen sollen zeigen, welche Gemeinsamkeiten bezüglich der Degradation unter Vakuum und Atmosphäre bestehen. Somit werden die Quellen für den Wasserstoff isoliert und eine eindeutige Aussage über die Rolle des Schmierstoffs bei wasserstoffinduzierten Wälzkontaktschädigungen getroffen. Häufig werden im Zusammenhang mit "brittle flaking" auch WEAs und WECs genannt. Unklar im Zusammenhang mit WEAs und WECs ist der Einfluss von Wasserstoff auf deren Entstehung und das damit verbundene eindeutige Indiz für eine Wasserstoffversprödung des Gefüges. Dieser Sachverhalt soll ebenfalls untersucht werden.

Kapitel 3

Gleitversuche im Vakuum

3.1 Einleitung

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Wasserstofffreisetzung aus dem Schmierstoff unter speziellen Umgebungsbedingungen in Modellversuchen beschrieben. Mittels tribochemischer Analysen im Hochvakuum sollte ein Nachweis für den Wasserstoffaustritt aus dem Schmierstoff erbracht werden. Die Bestimmung des Wasserstoffs wurde mittels Massenspektrometrie durchgeführt. Die Hypothese, dass der Wasserstoff durch eine tribochemische Reaktion des Schmierstoffs generiert und möglicherweise durch die katalytische Wirkung von abriebbeanspruchtem Metall begünstigt wird, wurde innerhalb dieser Untersuchungen überprüft. Zunächst unklar sind dabei die Zusammenhänge zwischen chemischer Struktur des Schmierstoffs, Viskosität und mechanischer Beanspruchung im Schmierpalt auf die Freisetzung des Wasserstoffs. Ziel war daher die Identifikation einer geeigneten Methode zur *in situ* Bestimmung des Wasserstoffaustritts aus dem Schmierstoff sowie die Erarbeitung von funktionalen Zusammenhängen zwischen Schmierstoffdegradation, Wasserstoffaustritt, tribologisch beanspruchten Oberflächen und der Beanspruchung des Schmierstoffs im Schmierpalt.

3.2 Methode

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein Vakuumtribometer von CETR, Typ UMT verwendet. In der Vakuumkammer befindet sich ein Kugel-auf-Scheibe Gleitversuch. Dabei handelt es sich um einen reinen umlaufenden Gleitversuch. Die beiden Kontaktpartner bilden einen Punktkontakt zwischen einer Kugel und einer Platte. Die Kugel hat einen Durchmesser von 10 mm. Die Scheibe hat einen Aussendurchmesser von 35 mm und einen Innendurchmesser von 20 mm bei einer Dicke von 2,75 mm (siehe Abbildung 3.1). Für die Versuche wurde 100Cr6 als Probenmaterial für beide Reibpartner verwendet. Die Rauheit R_a beider Kontaktpartner beträgt 0,01.

Für die Versuche wurden zwei unterschiedliche unadditivierte Schmierstoffe verwendet. Als Referenzschmierstoff diente ein Perfluorpolyetheröl (PFPE), da dieses auf Grund der Perfluorierung nicht zur Freisetzung von Wasserstoff neigt.

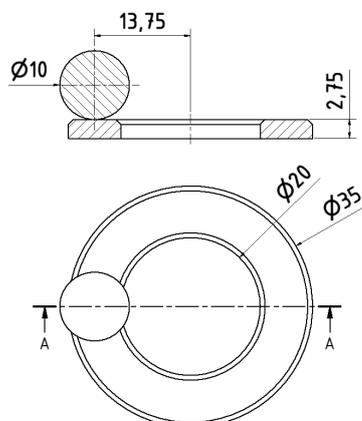


Abbildung 3.1: Skizze der verwendeten Probengeometrie.

Für die Untersuchung der Schmierstoffdegradation wurde ein 1,2,4-Tris-2-Octyl-1-Dodecyl Cyclopentan von Nye-Lubrication (Nye Synthetic Oil 2001A), ein multi-alkyliertes Cyclopentan (MAC), verwendet. Dieser Schmierstoff zeichnet sich durch eine hohe Stabilität im Vakuum aus. Vor dem Versuch wurden alle Proben zuerst mit Aceton und anschließend mit n-Hexan im Ultraschallbad 10 min gereinigt. Danach wurden die Proben in den Prüfstand eingebaut und die Prüfkammer auf Hochvakuum (10^{-5} mbar) evakuiert.

In den vergleichenden Versuchen zwischen MAC- und PFPE-Öl wurde eine konstante Gleitgeschwindigkeit von 0,15 m/s gefahren. Die Normalkraft wurde innerhalb eines Versuchs in 4 Stufen von 25 N, 50 N, 75 N und 100 N variiert. Die Versuchsdauer für einen kompletten Versuch mit allen 4 Laststufen betrug 14 Stunden. Zwischen den einzelnen Laststufen wurden Pausen von einer Stunde eingelegt. Dabei wurden die Kontaktpartner aus dem Kontakt gefahren. Mittels Intervallversuchen (stop and go) besteht die Möglichkeit, besser zwischen Reaktionen aus dem Versuch und der Umgebung zu unterscheiden.

Für die Untersuchungen zum Einfluss von Gleitgeschwindigkeit und Normalkraft wurden Gleitversuche mit Gleitgeschwindigkeiten von 0,04 m/s, 0,07 m/s und 0,11 m/s durchgeführt. Innerhalb der einzelnen Versuche wurde jeweils die Normalkraft in 4 Stufen von 25 N, 50 N, 75 N und 100 N variiert und die Gleitgeschwindigkeit konstant gehalten. Der zurückgelegte Gleitweg betrug in allen durchgeführten Versuchen 3240 m. Zwischen den einzelnen Laststufen wurde ebenfalls eine Pause von einer Stunde eingehalten und die Kontaktpartner aus dem Kontakt gefahren, um besser zwischen Reaktionen aus dem Versuch und der Umgebung unterscheiden zu können.

Für die Analysen von gasförmigen Reaktionsprodukten wurde ein Quadrupol Massenspektrometer von MKS Instruments mit einer Ionisationsenergie von 70 eV an die Vakuumkammer angeschlossen. Mit dem angeschlossenen Massenspektrometer wurde der Partialdruck der Reaktionsprodukte während des

Versuchs gemessen. Für eine Quantifizierung der desorbierten Gase wurden die sich ergebenden Differenzen der Partialdrücke in die Anzahl der desorbierten Teilchen umgerechnet. Hierzu wurde der Leitwert L für den Versuchsaufbau bestimmt. Anschließend wurde die Desorptionsrate R_d der einzelnen Versuche nach folgender Gleichung berechnet.

$$R_d = \frac{L\Delta P}{kT} \quad (3.1)$$

Dabei ist k die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Aus der Integration der Desorptionsrate R_d folgt die Anzahl der desorbierten Moleküle A_d .

Die Probenoberfläche von Proben aus Versuchen mit MAC- und PFPE-Öl wurde in Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie-Analysen (XPS) auf Rückstände von Schmierstoffdegradationsprodukten untersucht. Dabei wurde der Schmierstoff ohne Verwendung eines Ultraschallbades mit n-Hexan oder Tetradecafluorhexan von der Oberfläche gespült. Anschließend wurde die Oberfläche in der XPS auf Schmierstoffreste und Schmierstoffdegradationsprodukte untersucht. Zur Bestimmung der Sputtertiefe in Tiefenprofilanalysen wurde eine Kalibrierung der Sputterrate mittels einer Siliziumoxidprobe mit einer Dicke von 100nm durchgeführt. Die Tiefenprofile wurden mit einer Argonionenquelle mit einer Ionenenergie von 1 keV - 3 keV erzeugt. Für die XPS-Analysen wurde ein Phi 5000 VersaProbe von Physical Electronics mit einer 15 keV AL-K-alpha Röntgenstrahlquelle verwendet. Die Schmierstoffe aus den Gleitversuchen wurden in Schmierstoffanalysen mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Kernspinresonanzspektroskopie (H-NMR) untersucht. Die FTIR-Analysen wurden mit einem Spektrometer von Bruker Optik, Tensor 27 durchgeführt. Dabei wurde eine Küvette von LOT mit variabler Schichtdicke verwendet. Die H-NMR Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer von Bruker (300 MHz, 128 Scans, Probe gelöst in CDCl₃) durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Tetramethylsilan als interner Standard.

Die Reibleistungsdichte p_R der einzelnen Versuche wurde wie folgt berechnet:

$$p_R = \mu p v. \quad (3.2)$$

Dabei ist μ der Reibkoeffizient, p die Kontaktpressung ermittelt mit der Hertz-schen Kontaktfläche für jede Laststufe und v die Gleitgeschwindigkeit.

Die Verschleißmessungen wurden ausschließlich an der Reibspur auf der Scheibe durchgeführt. Hierfür wurde ein Profilometer von Jenoptik (Hommel T800) und ein Laser-Scanning-Mikroskop von Keyence (VK-9700K) verwendet. Der volumetrische Kugelverschleiß V_k wurde mittels folgender Formeln berechnet:

$$V_k = \frac{1}{3}\pi h_k^2(3R - h_k), \quad (3.3)$$

$$h_k = R - \sqrt{R^2 - \frac{b^2}{4}} \quad (3.4)$$

Die Höhe des auf der Kugel abgetragenen Volumens h_k wurde mittels der Reibspurbreite b und dem Radius der Kugel R berechnet.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Gleitversuche mit MAC- und PFPE-Öl

Es wurden vergleichende Versuche zwischen einem PFPE- und MAC-Öl durchgeführt. In Abbildung 3.2 ist ein Gleitversuch mit dem MAC-Öl dargestellt. Es ist eine deutliche Korrelation zwischen den Versuchsintervallen und den Änderungen des Wasserstoffpartialdrucks zu beobachten. Der Partialdruck steigt mit der Normalkraft der einzelnen Laststufen an. In den Pausen zwischen den einzelnen Gleitversuchen sinkt der Wasserstoffpartialdruck auf das Basisniveau ab.

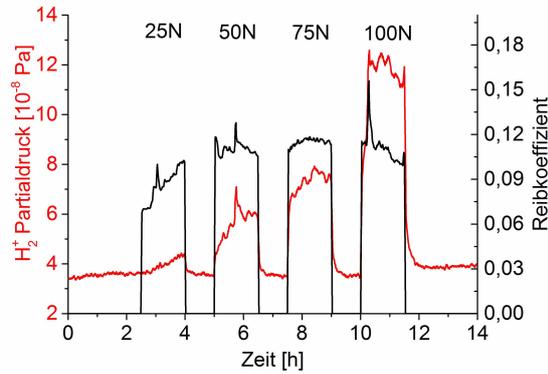


Abbildung 3.2: Wasserstoffpartialdruck (rot) und Reibkoeffizient (schwarz) eines Gleitversuches mit MAC-Öl.

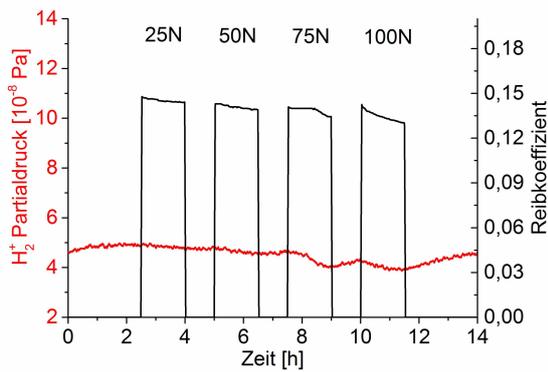


Abbildung 3.3: Wasserstoffpartialdruck (rot) und Reibkoeffizient (schwarz) eines Gleitversuches mit PFPE-Öl.

Im Vergleichsversuch mit PFPE-Öl konnte keine Korrelation zwischen dem Gleitversuch und dem Wasserstoffpartialdruck festgestellt werden (Abbildung 3.3). Aus den Aufzeichnungen des Tribometers wurde der Reibkoeffizient bestimmt. Hierbei ist der Reibkoeffizient für den Versuch mit dem PFPE-Öl höher als der des identischen Versuchs mit dem MAC-Öl.

In Abbildung 3.4 wurden die Partialdrücke verschiedener Kohlenwasserstoffe während eines weiteren Versuchs mit MAC-Öl aufgezeichnet. Die Versuchsbedingungen sind identisch mit denen aus Abbildung 3.2 und 3.3. Die Desorption von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen korreliert mit der ansteigenden Normalkraft der einzelnen Laststufen. Zwischen den einzelnen Gleitversuchen wurde eine Pause von einer Stunde eingehalten. In dieser Zeit sinken alle gemessenen Signale auf das Basisniveau ab. Die gemessenen Signale korrelieren mit den Gleitversuchen. Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff sind typische Degradations- und Fragmentierungsprodukte von kohlenwasserstoffbasierten Schmierstoffen.

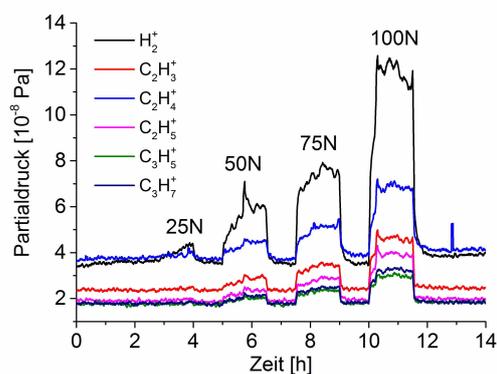


Abbildung 3.4: Freigesetzte Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff aus einem Versuch mit MAC-Öl.

Zur Charakterisierung des im Gleitversuch aufgetretenen Verschleißes wurde nach einem kompletten Gleitversuch mit allen vier Lastintervallen die Breite der Reibspur gemessen. Aus dieser wurde das abgetragene Volumen der Kugel bestimmt. Profilmessungen auf der Scheibe zeigten, dass es nicht zur Aushebung eines Profils durch den Gleitversuch kommt. Weshalb die Reibspurbreite als Maß für den Verschleiß verwendet werden darf. In den Tabellen 3.1 und 3.2 sind die Reibspurbreiten auf der Scheibe und die Verschleißvolumen der Kugel nach den Gleitversuchen mit MAC- und PFPE-Öl aufgeführt. Das MAC-ÖL zeigt dabei einen höheren Verschleiß als das PFPE-Öl.

Tabelle 3.1: Gemessene Verschleißspurbreite auf der Scheibe aus Gleitversuchen mit MAC- und PFPE-Öl.

	Mittelwert [μm]	Standardabweichung [μm]
MAC-Öl	493,91	3,76
PFPE-Öl	466,30	9,26

Tabelle 3.2: Berechnetes Verschleißvolumen der Kugel aus Gleitversuchen mit MAC- und PFPE-Öl.

	Mittelwert [10^{-4}mm^3]	Standardabweichung [10^{-4}mm^3]
MAC-Öl	5,847	0,357
PFPE-Öl	4,645	0,738

3.3.2 XPS-Analysen

Die Probenoberfläche der Proben aus Gleitversuchen mit MAC- und PFPE-Öl wurde in Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie-Analysen (XPS) auf Rückstände von Schmierstoffdegradationsprodukten untersucht. In Abbildung 3.5 ist das Ergebnis einer Analyse der Oberfläche in unmittelbarer Nähe der Reibspur dargestellt. Hierbei wurden Schmierstoffoxidationsprodukte wie Carbonsäuren,

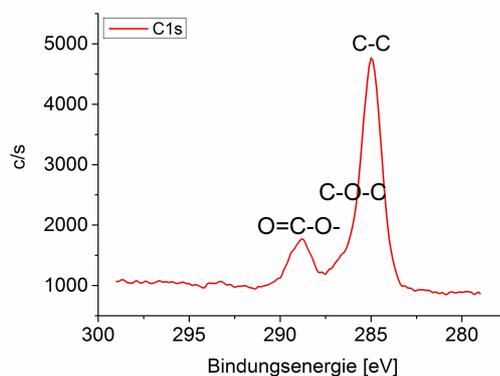


Abbildung 3.5: XPS-Analyse der Probenoberfläche neben der Reibspur an einer Probe aus einem Versuch mit MAC-Öl.

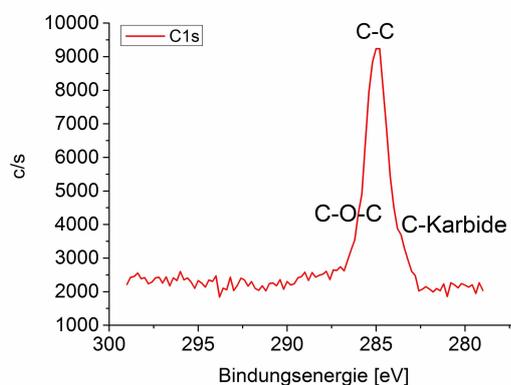


Abbildung 3.6: XPS-Analyse der Probenoberfläche in der Reibspur an einer Probe aus einem Versuch mit MAC-Öl.

Ester (O=C-O) und Ether (C-O-C) sowie Schmierstoffreste (C-C) nachgewiesen. Eine zweite XPS-Analyse auf der Oberfläche wurde in der Reibspur durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.6 dargestellt. Hierbei wurden Schmierstoffreste und Schmierstoffoxidationsprodukte in Form von Ethern (C-O-C) gefunden.

Anschließend wurde eine XPS-Tiefenprofilanalyse außerhalb der Reibspur durchgeführt. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Dabei wurden Schmierstoffreste auf der Oberfläche sowie eine den Stahl bedeckende Eisenoxidschicht gemessen. Unterhalb der Oberfläche wurde Kohlenstoff als typisches Legierungselement von 100Cr6 nachgewiesen. Die Konzentration entspricht der Standardkonzentration von 1 Gew.-% Kohlenstoff (ca. 5 Atom%). In der Reibspur wurde ebenfalls eine Tiefenprofilanalyse durchgeführt. In Abbildung 3.8 ist das Ergebnis der Analyse dargestellt. Neben den Schmierstoffresten

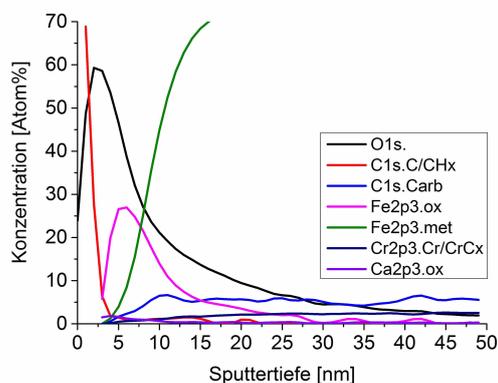


Abbildung 3.7: XPS-Tiefenprofilanalyse außerhalb der Reibspur an einer Probe aus einem Versuch mit MAC-Öl.

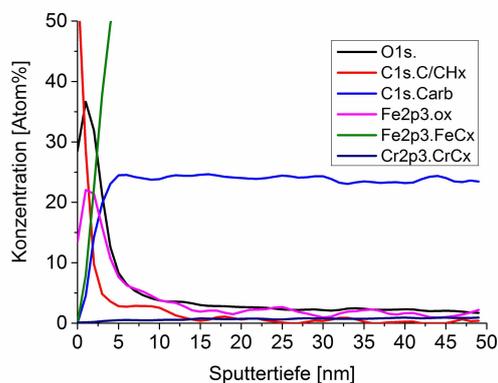


Abbildung 3.8: XPS-Tiefenprofilanalyse innerhalb der Reibspur an einer Probe aus einem Versuch mit MAC-Öl.

auf der Oberfläche wurde in der Tiefenprofilanalyse eine erheblich erhöhte Konzentration von Kohlenstoff gemessen. Diese beträgt bis in eine Tiefe von 50 nm zirka 25 Atom%. Erst in einer Tiefe von 1000 nm wird die Standardkonzentration von 5 Atom% Kohlenstoff erreicht (siehe Abbildung 3.9). Die Oxidschicht wurde in der Reibspur durch den Gleitversuch nahezu vollständig entfernt. Jedoch wird die Probe für die Reinigung unter Atmosphäre gehandhabt. Während der Reinigung könnte sich deshalb eine Oxidschicht bilden.

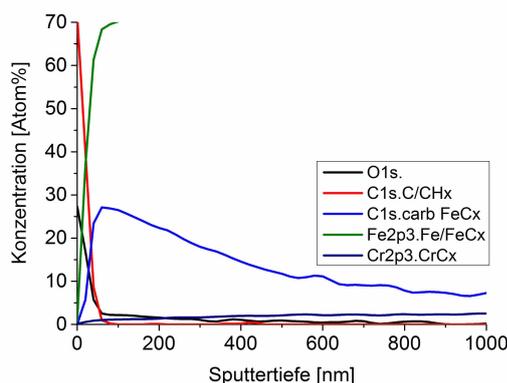


Abbildung 3.9: XPS-Tiefenprofilanalyse innerhalb der Reibspur an einer Probe aus einem Versuch mit MAC-Öl.

Für den Versuch mit dem PFPE-Öl wurde ebenfalls eine XPS-Analyse durchgeführt. Die Versuchsbedingungen entsprechen denen des zuvor analysierten Versuchs mit dem MAC-Öl. Zunächst wurde der Schmierstoff mit einem fluoridierten Lösungsmittel von der Oberfläche gewaschen. Im Anschluss wurde eine Tiefenprofilanalyse durchgeführt. Dabei wurde mit einer Analyse in unmittelbarer Nähe zur Reibspur begonnen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Auf der Oberfläche konnten Schmierstoffreste sowie eine

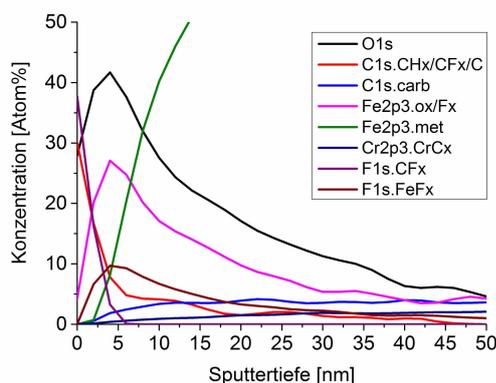


Abbildung 3.10: XPS-Tiefenprofilanalyse außerhalb der Reibspur an einer Probe aus einem Versuch mit PFPE-Öl.

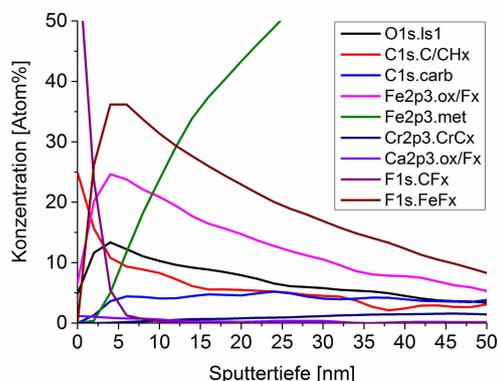


Abbildung 3.11: XPS-Tiefenprofilanalyse innerhalb der Reibspur an einer Probe aus einem Versuch mit PFPE-Öl.

Eisenoxidschicht nachgewiesen werden. Der Schmierstoff bildet mit dem Eisen eine dünne Schicht eines Eisenfluorkomplexes. Diese XPS-Tiefenprofilanalyse wurde in der Reibspur wiederholt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 3.11. Auf der Oberfläche wurden Schmierstoffreste sowie eine Oxidschicht nachgewiesen. Aufgrund des niedrigen Gesamtsauerstoffsignals ist davon auszugehen, dass die gemessene Eisenoxidschicht zum größten Teil eine Schicht aus einer Eisen-Fluor-Verbindung ist. Dabei handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um FeF_2 . Dieses stammt aus einer Reaktion des Schmierstoffs mit der Metalloberfläche in der Reibspur. Als Zersetzungsprodukt des Schmierstoffs konnte Kohlenstoff nachgewiesen werden. Als ein weiteres Reaktionsprodukt des Schmierstoffs mit der Metalloberfläche wurde die Ausbildung eines Eisen-Fluor-Komplexes (F-Fe-F_x) nachgewiesen.

Um das Verhalten des Schmierstoffs ohne tribologische Belastung unter Vakuum zu überprüfen, wurden Auslagerungsversuche durchgeführt. Hierfür wurde eine Probe mit einem für die Gleitversuche üblichen Schmierstofffilm aus MAC-Öl bedeckt und für 48 Stunden in einer Vakuumkammer bei Raumtemperatur ausgelagert. Anschließend wurde eine XPS-Tiefenprofilanalyse durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Auf der Oberfläche wurden Schmierstoffreste und eine Eisenoxidschicht gemessen. Die Analyse ergab eine vergleichbare Konzentration (siehe Abbildung 3.7) zu den vorhergehenden XPS-Tiefenprofilanalysen. Um die bisherigen Ergebnisse mit dem Ausgangszustand vergleichen zu können, wurde eine Probe gereinigt und für 48 Stunden ohne einen Schmierstofffilm auf der Oberfläche im Vakuum bei Raumtemperatur ausgelagert. Das Ergebnis der XPS-Tiefenprofilanalyse ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Die Probe zeigt eine Oxidschicht sowie Reste von Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche und ähnliche Konzentrationen von Kohlenstoff und Sauerstoff, wie die bisher gemessenen Proben.

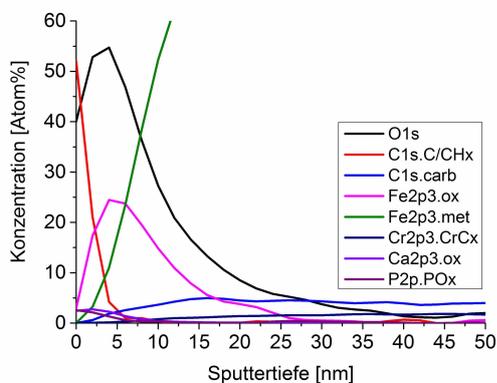


Abbildung 3.12: XPS-Tiefenprofilanalyse einer mit MAC-Öl bedeckten im Vakuum ausgelagerten Probe.

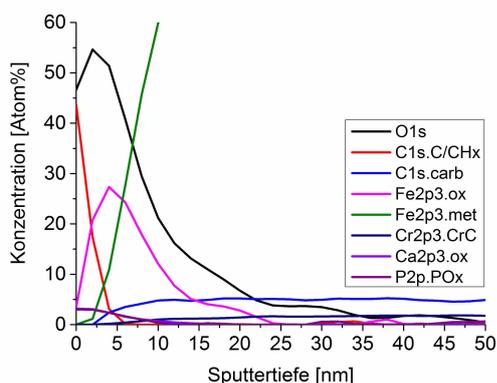


Abbildung 3.13: XPS-Tiefenprofil einer im Vakuum ausgelagerten Probe ohne Schmierstoff.

3.3.3 Variation der Gleitgeschwindigkeit

Hierfür wurden Versuche mit einem MAC-Öl durchgeführt. Dabei wurden die Normalkraft von 25 N – 100 N und die Gleitgeschwindigkeit in drei Stufen mit 0,04 m/s, 0,07m/s und 0,11m/s variiert. In Abbildung 3.14 wurden die desorbierten Wasserstoffmoleküle für verschiedene Gleitgeschwindigkeiten über der Normalkraft aufgetragen. Es wurde ein Anstieg dieser mit der Normalkraft und der Gleitgeschwindigkeit beobachtet.

In Abbildung 3.15 sind die mittleren Reibkoeffizienten der Gleitversuche für verschiedene Gleitgeschwindigkeiten über der Normalkraft dargestellt. Für die Versuche ergeben sich für verschiedene Gleitgeschwindigkeiten ähnliche Reibkoeffizienten. Die Mittelwerte aus den mittleren Reibkoeffizienten liegen alle im Bereich für einen geschmierten Gleitkontakt im Vakuum zwischen 0,095 und 0,12. Der Reibkoeffizient steigt mit der Normalkraft analog zum Wasserstoff

(siehe Abbildung 3.14) an.

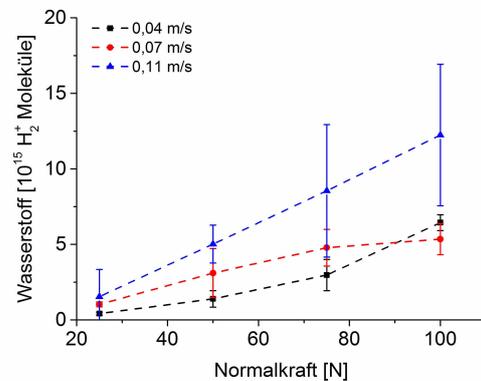


Abbildung 3.14: Auftragung der desorbierten Wasserstoffmoleküle für verschiedene Normalkräfte und Gleitgeschwindigkeiten.

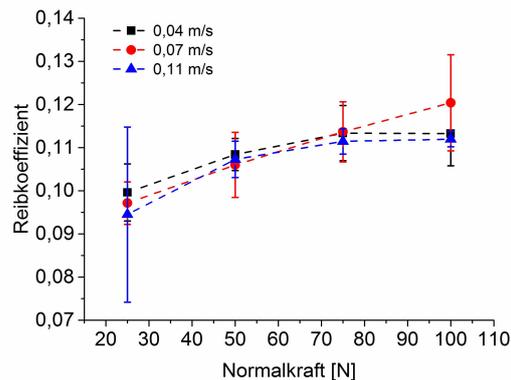


Abbildung 3.15: Mittlere Reibkoeffizienten für verschiedene Normalkräfte und Gleitgeschwindigkeiten.

Die Temperatur der Stahlkugel wurde als globale Temperatur der Kugel und nicht als Kontakttemperatur gemessen. Abbildung 3.16 zeigt die Temperaturänderung der Kugel für verschiedene Gleitgeschwindigkeiten als Funktion der Normalkraft. Es ist ein Anstieg der Kugeltemperatur mit der Gleitgeschwindigkeit und der Normalkraft zu beobachten. Der Trend der Temperaturentwicklung ist auch für die Wasserstoffdesorption (siehe Abbildung 3.14) zu beobachten. Dabei führen höhere Temperaturen zu einer stärkeren Wasserstofffreisetzung im Gleitversuch.

Die Wasserstoffdesorption steigt für die einzelnen Gleitgeschwindigkeiten mit der Reibleistungsdichte an (siehe Abbildung 3.17). Die Reibleistungsdichte ist ein Maß für die im tribologischen Kontakt dissipierte Wärmestromdichte. An den Kurvenverläufen der einzelnen Versuche (1 bis 3) ist zu erkennen, dass jeder

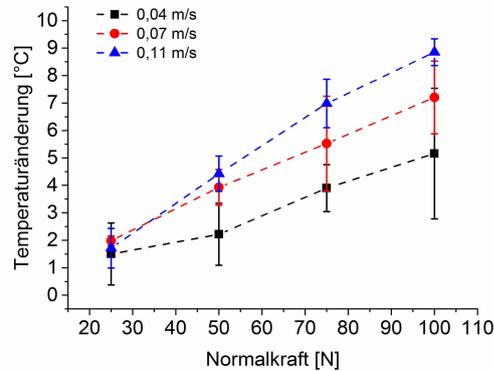


Abbildung 3.16: Mittlere globale Temperaturänderung der Kugel im Gleitversuch für verschiedene Normalkräfte und Gleitgeschwindigkeiten.

Versuch unterschiedliche Reibleistungsdichten und Wasserstoffmengen erzeugt. Dies ist begründet mit dem Wärmefluss, der in jedem Versuch unterschiedlich sein kann.

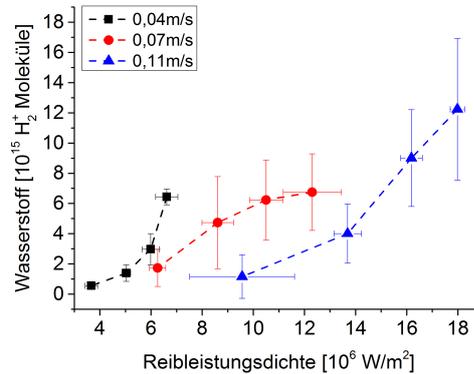


Abbildung 3.17: Auftragung der Wasserstoffdesorption über der Reibleistungsdichte für unterschiedliche Gleitgeschwindigkeiten (0,04 m/s, 0,07 m/s und 0,11 m/s).

Als Maß für den entstanden akkumulierten Verschleiß nach einem kompletten Versuch mit allen 4 Laststufen (25 N, 50 N, 75 N und 100 N) bei konstanter Gleitgeschwindigkeit wurde die Reibspurbreite auf der Scheibe gemessen (siehe Abbildung 3.18). Diese wurde an mehreren Stellen optisch mit dem Lichtmikroskop erfasst. In Rauheitsmessungen der Scheiben mit dem Tastschnittverfahren konnten Unterschiede in der Rauheit zwischen der polierten Scheibenoberfläche und der Reibspur nachgewiesen werden. Die Rauheit der Reibspur ist dabei wesentlich höher als der Ausgangszustand der Scheibe. Der eigentliche Materialabtrag findet auf der Kugel statt, weshalb die Breite der Reibspur als Maß für den Verschleiß der Kugel verwendet werden kann. Die Verschleißspurbreite

variiert in einem Bereich zwischen $350\ \mu\text{m}$ und $530\ \mu\text{m}$ in den einzelnen Versuchen (siehe Abbildung 3.18). Zusätzlich wurde aus der Breite der Reibspur der volumetrische Verschleiß auf der Kugel berechnet. Dieser variiert im Mittel zwischen $3,8 \times 10^{-4}\ \text{mm}^3$ und $5,5 \times 10^{-4}\ \text{mm}^3$.

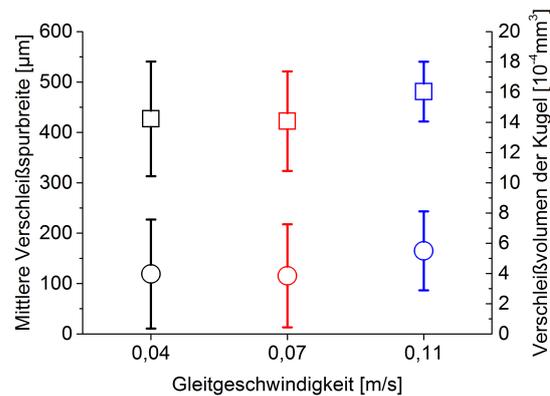


Abbildung 3.18: Darstellung der mittleren Verschleißspurbreite \square und des Verschleißvolumens der Kugel \circ für unterschiedliche Gleitgeschwindigkeiten.

In Abbildung 3.19 wurde die Anzahl der Moleküle der einzelnen Reaktionsprodukte paarweise ins Verhältnis gesetzt. Hierbei wurde zusätzlich noch ein Versuch aus den Vergleichsmessungen zwischen MAC- und PFPE-Öl verwendet. Dieser Versuch wurde mit einer Gleitgeschwindigkeit von $0,15\ \text{m/s}$ durchgeführt. Das Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Wasserstoff wurde exemplarisch immer für Versuch 1 bei den verschiedenen Gleitgeschwindigkeiten berechnet. Dieses ist konstant über der Normalkraft. Somit ist das Verhältnis der Reaktionsprodukte zu Wasserstoff konstant und im Rahmen der untersuchten Parameter unabhängig von den tribologischen Bedingungen.

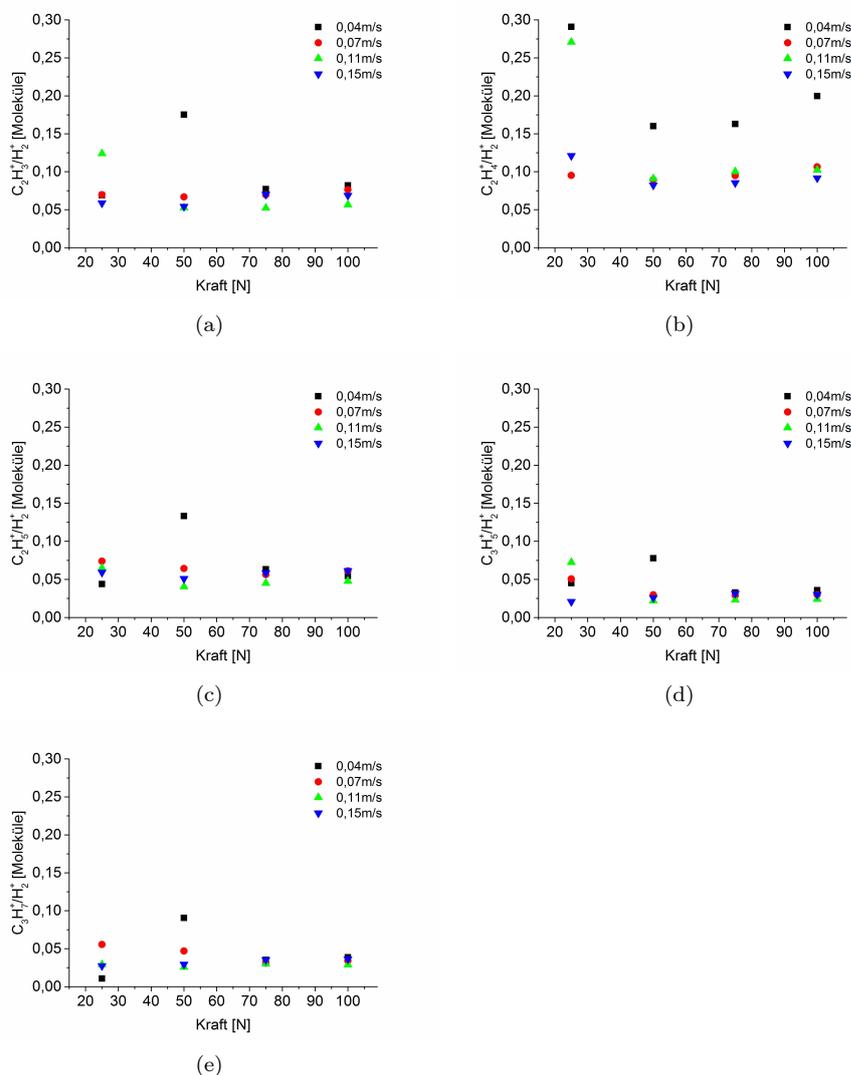


Abbildung 3.19: Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Wasserstoff für verschiedene Gleitgeschwindigkeiten und Normalkräfte.

3.3.4 FTIR- und NMR-Analysen

Die Schmierstoffe aus den Gleitversuchen wurden in Schmierstoffanalysen mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) untersucht. Die Ergebnisse der FTIR-Analysen des Schmierstoffs im Ausgangszustand sowie aus zwei Versuchen mit unterschiedlichen Gleitgeschwindigkeiten sind in Tabelle 3.3 dargestellt. Die Öle aus den Versuchen zeigen Schmierstoffdegradationen auf Grund einer Oxidationsreaktion. Dabei wurden Ether (1300 cm^{-1} - 1000 cm^{-1}), Carbonsäuren (1730 cm^{-1} - 1700 cm^{-1}) und Ester (1750 cm^{-1} - 1735 cm^{-1}) nachgewiesen.

Tabelle 3.3: *Im FTIR identifizierte funktionale Gruppen der Schmierstoffdegradation nach Gleitversuchen mit unterschiedlichen Gleitgeschwindigkeiten.*

funktionale Gruppe	Wellenzahl [cm^{-1}]	Bindungsschwingung
Ether	1300 - 1000	C-O-C stretch
Carbonsäure	1730 - 1700	C=O stretch
Ester	1750 - 1735	C=O stretch

Die Ergebnisse der NMR-Analysen sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Im Ausgangszustand zeigt das Spektrum des MAC-Öls ausschließlich Signale, die auf Methyl-, Methylen- und Methinprotonen des unfunktionalisierten und gesättigten Kohlenwasserstoffs zurückzuführen sind (0,5 ppm - 2,5 ppm). Der Schmierstoff aus dem Gleitversuch zeigt eine Schmierstoffoxidation sowie die Ausbildung von Doppelbindungen. Als Oxydationsprodukte konnten Carbonsäuren (2 ppm - 2,7 ppm), Ether (3,3 ppm - 4 ppm) und Ester (2 ppm - 2,2 ppm und 3,7 ppm - 4,1 ppm) nachgewiesen werden. Die Ausbildung von Doppelbindungen wurde mit dem Nachweis von Alkenen (4,6 ppm - 5,9 ppm) erbracht.

Tabelle 3.4: *Im NMR detektierte Schmierstoffveränderungen nach dem Gleitversuch.*

δ -Wert [ppm]	funktionale Gruppe
2 - 2,7	Carbonsäure
3,3 - 4	Ether
3,7 - 4,1	Ester
2 - 2,2	Ester
4,6 - 5,9	Alkene

3.4 Diskussion

Die Vergleichsversuche zwischen PFPE-Öl und MAC-Öl zeigen signifikante Unterschiede bei der Messung des Wasserstoffpartialdrucks über der Versuchsdauer. Das PFPE-Öl selbst ist hierbei nicht in der Lage, Wasserstoff zur Verfügung zu stellen, da es sich um einen perfluorierten Schmierstoff handelt. Die einzige Quelle für Wasserstoff im Gleitversuch mit PFPE-Öl sind Verunreinigungen wie Wasser und Reste von Reinigungsmitteln auf der Probenoberfläche oder der Werkstoff selbst. Im Gleitversuch mit PFPE-Öl (siehe Abbildung 3.3) konnte keine Korrelation zwischen dem tribologischen Versuch und der Freisetzung von Wasserstoff festgestellt werden. Dies bedeutet, dass es zu keiner Freisetzung von Wasserstoff aus Anlagerungen von Wasser auf der Oberfläche oder durch Reste von Reinigungsmitteln kommt. Mori et al. [59] konnten den Einfluss von Wasseranlagerungen auf die Wasserstoffdesorption in Gleitversuchen mit deuterierter Ameisensäure zeigen. Die Freisetzung von HD^+ ist abhängig von der Wasserkonzentration der Oberfläche und nimmt mit zunehmender Versuchsdauer ab. Hieraus kann für die Gleitversuche mit MAC-Öl (siehe Abbildung 3.2) geschlossen werden, dass die Freisetzung von Wasserstoff eindeutig aus dem Schmierstoff geschehen muss. Diese korreliert mit dem Gleitversuch und nimmt mit zunehmender Normalkraft zu. Sobald der Gleitversuch unterbrochen wird, sinkt der

Wasserstoffpartialdruck wieder auf das Grundsignal ab. Der Gleitversuch verursacht die Degradation des Schmierstoffs und die Wasserstoffdesorption. Größere Normalkräfte wirken sich dabei fördernd auf die Degradation aus. Diverse Untersuchungen [43–46] konnten ebenfalls zeigen, dass die Wasserstoffdesorption in einem Gleitversuch mit der Gleitbewegung korreliert. Die Abbildung 3.4 zeigt die Messung verschiedener Kohlenwasserstoffe und von Wasserstoff. Dabei handelt es sich um typische Zersetzungsprodukte eines kohlenwasserstoffbasierten Schmierstoffs. Der Partialdruck der Reaktionsprodukte steigt mit der Normalkraft an. Die Messungen zeigen deutlich, dass der Schmierstoff im Versuch degradiert und dabei Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe freigesetzt werden. Die Freisetzung von niedermolekularen Reaktionsprodukten aus dem identischen Schmierstoff wurde in unterschiedlichen Untersuchungen [44–46, 57, 58] nachgewiesen und zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen.

Die *in situ* Detektion von Schmierstoffdegradationsprodukten im Gleitversuch unter Vakuumbedingungen hat gezeigt, dass Reaktionsprodukte wie Wasserstoff und gasförmige Kohlenwasserstoffe mit der Normalkraft, Gleitgeschwindigkeit, Reibkoeffizient und Temperatur korrelieren (siehe Abbildungen 3.14, 3.15 und 3.16). Die Reibspurbreite variiert in den Gleitversuchen zwischen 350 μm und 530 μm . Hieraus wurde das Verschleißvolumen der Kugel berechnet. Das mittlere Verschleißvolumen variiert innerhalb der Gleitversuche zwischen $3,8 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$ und $5,5 \times 10^{-4} \text{ mm}^3$. Die Verschleißpartikel stellen einen möglichen Reaktionspartner für die Schmierstoffoxidation und Fragmentierungsreaktionen des Schmierstoffs dar. Um exakte Zusammenhänge zwischen Temperatur, Reibkoeffizient, Gleitgeschwindigkeit und Normalkraft bezogen auf die Freisetzung von Wasserstoff ermitteln zu können, sollte der Verschleiß für alle Versuche möglichst konstant sein. Verantwortlich für die Variation der Verschleißwerte sind Vorgänge im tribologischen Kontakt sowie die Ausbildung des Schmierfilms, welche maßgeblich den Verschleiß beeinflusst. Während des Gleitversuchs kommt es zu starken plastischen Deformationen der Oberfläche. Diese bewirken, dass Mikrostruktur, Härte, Zusammensetzung und Topografie stark verändert werden. Ein einfaches Modell zur Beschreibung von Adhäsionsverschleiß ist das von Archard [88]. Hierbei ist das Verschleißvolumen V_w proportional zur Normalkraft F_N und dem Gleitweg s .

$$V_w \sim F_N s \quad (3.5)$$

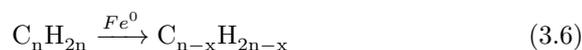
Dieses Modell beschreibt die lineare Verschleißentwicklung mit der Normalkraft und dem Gleitweg. Tribosysteme mit gleicher Materialpaarung, Gleitweg und Normalkraft können trotzdem unterschiedliche Verschleißwerte erzielen. Das Modell von Archard [88] beschreibt den Adhäsionsverschleiß von Materialien ähnlicher Härte. Bei dieser Form des Verschleißes zwischen zwei metallischen Kontaktpartnern entstehen Verschweißungen der Mikrorauheiten, welche anschließend als Verschleißpartikel aus der Oberfläche gelöst werden [89]. Der Gleitverschleiß von Tribosystemen ist von diversen Parametern abhängig. Die Ausbildung von plastischen Zonen und Kornfeinungen sowie einer Zone aus durchmischtem Material, oftmals mit einer unterschiedlichen Zusammensetzung als das Ausgangsmaterial, sind ausschlaggebend für die Verschleißent-

wicklung [90]. Aufgrund der Laststeigerung in den Versuchen werden Konditionierungen aus vorherigen Laststufen immer wieder entfernt, und das Tribosystem muss sich in jeder Laststufe neu konditionieren. Dies führt ebenfalls zu einer unterschiedlichen Ausbildung von Verschleiß und Schmierfilm in jeder Laststufe.

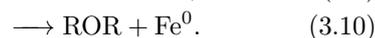
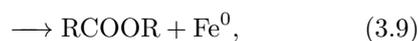
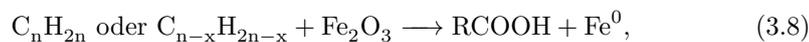
Die Anzahl der desorbierten Teilchen steigt mit der Normalkraft, der Gleitgeschwindigkeit, dem Reibkoeffizienten und der Temperatur an (Abbildungen 3.14, 3.15, 3.16). Die Abhängigkeit der Wasserstoffdesorption vom Reibkoeffizienten, der Normalkraft und der Gleitgeschwindigkeit lässt auf einen Einfluss des Energieeintrags im Kontakt schließen. Als Maß für den Energieeintrag im tribologischen Kontakt kann die Reibleistungsdichte verwendet werden. Diese beschreibt die dissipierte Wärmestromdichte im Kontakt [91]. Die Wasserstoffdesorption kann als Auswirkung des Energieeintrags in den geschmierten Kontakt betrachtet werden. Die Darstellung der desorbierten Wasserstoffmoleküle über der Reibleistungsdichte (Abbildung 3.17) verdeutlicht dies. Die unterschiedlichen Kurvenverläufe sind durch die tribologischen Bedingungen der einzelnen Versuche beeinflusst. Der Energiefluss im tribologischen Kontakt entwickelt sich in jedem Versuch unterschiedlich und beeinflusst Größen wie Verschleiß, Reibkoeffizient und Temperatur. Die Degradation des Schmierstoffs und damit auch die Wasserstofffreisetzung ist ein Produkt dieser Größen. Die Erhöhung der Normalkraft bei konstanter Gleitgeschwindigkeit führt zu einer Steigerung der Scherkräfte im Schmierstoff und fördert somit das Cracken der Schmierstoffmoleküle sowie die anschließende Oxidations- und Fragmentierungsreaktion. Die Erhöhung der Kontakttemperaturen begünstigt zusätzlich die Degradationsreaktionen. Zur Abschätzung des Einflusses der tribologischen Bedingungen auf die auf der Oberfläche ablaufenden chemischen Reaktionen wurde das Verhältnis von Kohlenwasserstoff zu Wasserstoff gebildet. Dieses ist zueinander konstant (siehe Abbildung 3.19). Das bedeutet, dass die Art der tribochemischen Oberflächenreaktion unabhängig von den hier untersuchten tribologischen Bedingungen ist. Lediglich die Anzahl an desorbierten Teilchen der Reaktionsprodukte wird verändert, nicht aber das Verhältnis zueinander. Dieses Ergebnis wird durch Untersuchungen mit gleichem Schmierstoff in zahlreichen Veröffentlichungen [44–46] bekräftigt. Dieser Sachverhalt erlaubt das Postulieren eines Reaktionsmechanismus für die hier untersuchten Parameter. Würden die Verhältnisse der Reaktionsprodukte mit den verwendeten Parametern variieren, würde dies eine Variation des Reaktionsmechanismus mit den Versuchsparametern bedeuten. Somit könnte kein einheitlicher Degradationsmechanismus für den in den Versuchen verwendeten Schmierstoff aufgestellt werden. Die größte Streuung ist in Abbildung 3.19b zu erkennen. Hierbei handelt es sich um das Verhältnis von $C_2H_4^+$ zu H_2^+ . Die spezifische Masse des Kohlenwasserstoffs ist in diesem Fall nahezu identisch mit der von Stickstoff, weshalb es sich bei dieser Streuung um eine Überlagerung mit Stickstoff handeln könnte.

Mit den XPS-Tiefenprofilen konnte die Anlagerung von Kohlenstoff in oberflächennahen Schichten nachgewiesen werden (Abbildung 3.8 und 3.9). Dieser stammt aus Fragmentierungsreaktionen nicht oxidierten Schmierstoffmoleküle an der freien Eisenoberfläche der Reibspur und den Abriebpartikeln. Dabei werden niedermolekulare Abbauprodukte wie Alkane und Alkene gebildet. Verschiedene Untersuchungen postulierten die Bildung einer graphitischen Kohlenstoffschicht, verursacht durch den Schmierstoff im Gleitversuch [47, 60]. Die Frag-

mentierungsreaktion des MAC-Öls kann mit Hilfe von Reaktionsgleichungen verdeutlicht werden. Das MAC-Öl wird dabei als C_nH_{2n} und seine niedermolekularen Fragmente als $C_{n-x}H_{2n-x}$ dargestellt.



In XPS-Analysen der Oberfläche (siehe Abbildungen 3.5, 3.6), FTIR- und NMR-Analysen der Schmierstoffe (siehe Tabelle 3.3, 3.4) konnte eine Oxidation des Schmierstoffs oder seiner Fragmente durch Kontakt zu der oxidierten Substratoberfläche und abgeriebenen Oxidpartikeln nachgewiesen werden. Dies führt zur Bildung von Carbonsäuren, Estern und Ether.



In einem zweiten Reaktionsschritt reagieren die oxidierten Schmierstoffreste der Carbonsäuren mit elementarem Eisen der Reibspur und Abriebpartikeln zu Eisencarboxylaten [58, 62]. In diesem Reaktionsschritt wird Wasserstoff nach folgender Reaktionsgleichung freigesetzt:

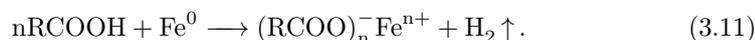


Abbildung (3.20) fasst den Reaktionsmechanismus der Wasserstofffreisetzung graphisch zusammen.

In den Vergleichsversuchen mit PFPE-ÖL konnten keine Degradationsprodukte mit dem Massenspektrometer *in situ* nachgewiesen werden. XPS-Analysen bestätigten die Ausbildung eines Eisen-Fluor-Komplexes (F-Fe-F_x). Die höhere Konzentration im Bereich der Reibspur deutet auf eine tribochemische Schmierstoffreaktion mit der Oberfläche hin (Abbildung 3.11). Bei dieser Reaktion wird kein Wasserstoff freigesetzt und die Kohlenstoffkonzentration der Probe bleibt unverändert.

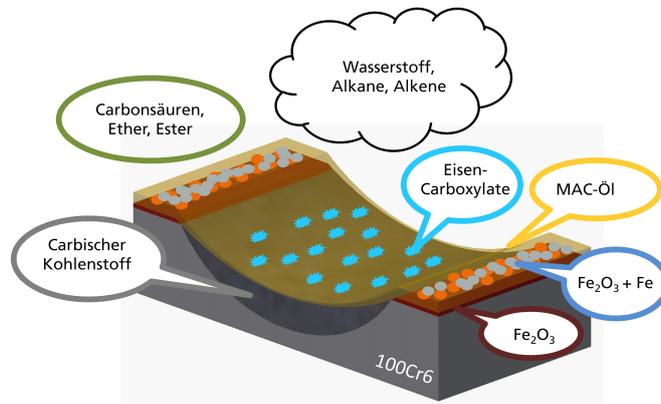


Abbildung 3.20: *Reaktionsmechanismus der Wasserstofffreisetzung.*

3.5 Zusammenfassung

In diesem Teil der Arbeit wurden geschmierte Gleitversuche (Kugel auf Platte) im Vakuum mit unadditivierten Ölen (MAC und PFPE) durchgeführt. Dabei wurden gasförmige Degradationsprodukte (Wasserstoff, Alkane und Alkene) mittels Massenspektrometer detektiert. In den Oberflächen- und Schmierstoffanalysen mittels XPS, FTIR und NMR konnte eine tribochemische Schmierstoffreaktion nachgewiesen werden. Dabei bildet der Schmierstoff Carbonsäuren und Kohlenstoff wird in die Randschicht der Reibspur eingetragen. Eine tribochemische Schmierstoffreaktion mit Abrieb unter Bildung von Carboxylaten und Fe-Karbiden wurde in XPS-Analysen nachgewiesen. Identische Reaktionen konnten auch im Schmierstoff in NMR- und FTIR-Analysen nachgewiesen werden. Die Desorption von Wasserstoffmolekülen aus dem geschmierten Gleitkontakt steigt mit der Reibleistungsdichte an. Dabei wird der Energieeintrag in den Schmierfilm durch die Normalkraft, Gleitgeschwindigkeit, Reibkoeffizienten und Temperatur beeinflusst.

Kapitel 4

Wasserstoffpermeation

4.1 Einleitung

In diesem Kapitel wurde die Diffusionskonstante von Wasserstoff in 100Cr6 mittels Permeationsversuche bestimmt. Die ermittelte Diffusionskonstante wurde für die Berechnungen der Wasserstoffverteilung in einem Bauteil für eine normierte Oberflächenkonzentration verwendet. Zusätzlich wurde der Einfluss von plastischen Deformationen auf die Diffusionsbewegung von Wasserstoff in 100Cr6 untersucht.

4.2 Methode

Zur Untersuchung der Wasserstoffdiffusion in 100Cr6 wurden Permeationsversuche durchgeführt. Hierfür wurde die in Abbildung 4.1 dargestellte Permeationszelle verwendet. Eine Permeationszelle besteht aus einer anodischen und einer kathodischen elektrochemischen Zelle, welche durch die Probe als Membrane getrennt werden.

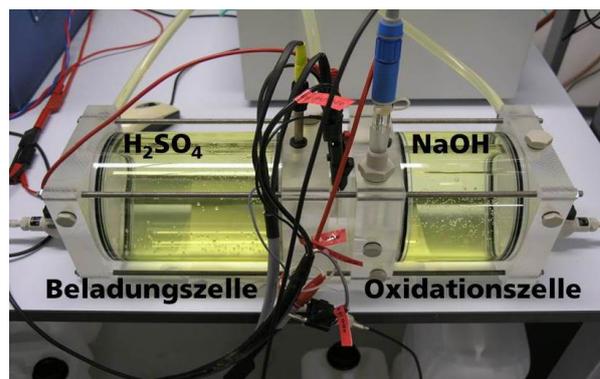


Abbildung 4.1: Befüllte Permeationszelle mit H_2SO_4 auf der Beladungsseite und $NaOH$ auf der Oxidationsseite.

Für die Permeationsprüfung wurde die Beladungszelle mit einem Liter einer 0,1 molaren Schwefelsäure (H_2SO_4) befüllt. Auf dieser Seite der Permeationszelle wird Wasserstoff durch Elektrolyse gebildet. Die Versuche wurde mit einer Stromquelle von Keithley (6220 precision current source) mit einer Stromdichte von 12 mA/cm^2 durchgeführt. Die anodische Seite der Permeationszelle wurde mit einem halben Liter einer 0,1 molaren Natronlauge (NaOH) befüllt. Auf dieser Seite wurde ein konstantes Potential zwischen der Probe und der platinbeschichteten Gegenelektrode angelegt. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/AgCl -Elektrode verwendet. Das angelegte Potential betrug $+255 \text{ mV}$ relativ zur Referenzelektrode. Für die Versuche wurde ein Potentiostat von eDAQ (ER466) verwendet. Eine Haber-Luggin-Kapillare verbindet die Probe mit der Referenzelektrode. Die Permeationszelle hat eine Durchtrittsfläche von $4,2 \text{ cm}^2$. In der Oxidationszelle wird der atomare Wasserstoff oxidiert. Der dabei entstehende Stromfluss wird gemessen und die Diffusionskonstante für Wasserstoff in 100Cr6 hieraus abgeleitet.

Alle Permeationsversuche wurden bei 30°C durchgeführt. Vor der Permeationsprüfung wurde das anodische Potential angelegt und der Strom gemessen. Nachdem dieser auf einen Wert von kleiner $0,2 \mu\text{A}$ gefallen war, wurde der Permeationsversuch gestartet. Vor dem Start des Permeationsversuchs wurde die kathodische Zelle befüllt und der Versuch unverzüglich gestartet, um Korrosionsreaktionen der Schwefelsäure mit der Stahloberfläche zu vermeiden. Die Schwefelsäure und die Natronlauge wurden vor dem Permeationsversuch zwei Stunden mit Stickstoffgas entlüftet.

Die Diffusionskonstante wurde nach DIN EN ISO 17081 [92] und ASTM G 148 - 97 [93] Norm berechnet. Der im Permeationsversuch gemessene Permeationsstrom wird mit dem Sättigungsstrom I_{ss} auf 1 normiert (siehe Abbildung 4.2). Aus dem Verhältnis aus zeitlich abhängigem Permeationsstrom $I(t)$ und normiertem Sättigungsstrom I_{ss} kann für einen konstanten Wert von 0,63 die Zeit t_{lag} bestimmt werden.

$$\frac{I(t)}{I_{ss}} = 0,63 \quad (4.1)$$

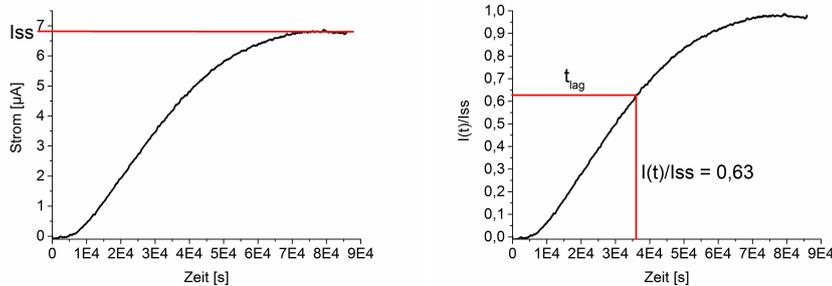
Mit der Zeit t_{lag} und der Probendicke L kann die Diffusionskonstante D_{eff} berechnet werden.

$$D_{eff} = \frac{L^2}{6t_{lag}} \quad (4.2)$$

Anschließend wird der auf 1 normierte Permeationsstrom über der normierten Zeit τ aufgetragen und mit einer analytischen Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes verglichen. Diese wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{I(t)}{I_{ss}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-n^2 \pi \tau} \quad (4.3)$$

$$\tau = D_{eff} \frac{t}{L^2} \quad (4.4)$$



(a) Im Permeationsversuch gemessene Kurve (b) Normierte Kurve des Permeationsstroms. des Permeationsstroms.

Abbildung 4.2: Zeitliche Entwicklung des Permeationsstroms.

Ist die Steigung des normierten Permeationsstroms größer als die Steigung der durch Gleichung 4.3 beschriebenen Kurve, ist die Besetzung der Wasserstofffallen signifikant für die Diffusionsbewegung des Wasserstoffs. Daraus folgt, dass die hier gezeigte Methode nicht verwendet werden darf und die Diffusionskonstante nicht korrekt bestimmt wurde. Sollte die Steigung des normierten Permeationsstroms geringer als die Steigung der durch Gleichung 4.3 beschriebenen Kurve sein, handelt es sich um instationäre Bedingungen auf der Oberfläche der Proben. In diesem Fall darf die hier gezeigte Methode ebenfalls nicht angewendet werden.

Die Proben für die Permeationsversuche wurden aus 100Cr6 Blechen gefertigt. Die Proben wurden auf eine Härte von 60 HRC gehärtet. Dieser Härtewert ist vergleichbar mit dem eines Wälzlagers. Die Proben wurden in Dicken von 1 mm und 1,5 mm angefertigt. Vor der Permeationsprüfung wurde die Oberfläche der Probe poliert und mit Ethanol gereinigt. Ein Teil der Permeationsprüfungen wurde mit plastisch gedehnten Proben durchgeführt. Hierfür wurden Flachzugproben nach DIN 50125 H 20×80 [94] in einer Dicke von 1 mm aus 100Cr6 gefertigt. Die Zugproben wurden in Walzrichtung und unter 90° zur Walzrichtung aus dem Blech entnommen. Abbildung 4.3 zeigt die Geometrie der Zugprobe. Die Härte der Flachzugproben betrug ebenfalls 60 HRC.

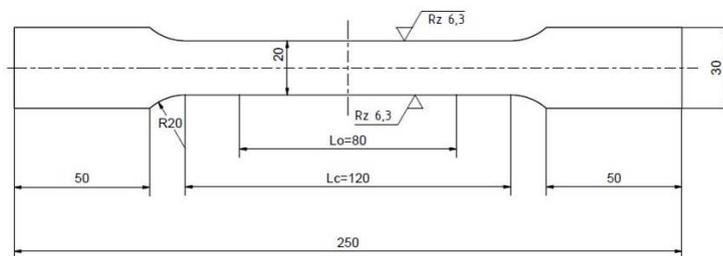


Abbildung 4.3: Zeichnung der verwendeten Flachzugproben.

Auf Basis der Zugversuche wurden die Permeationsproben plastisch gedehnt. Dabei wurden unterschiedliche plastische Dehnungen mit verschiedenen Proben angefahren. Die Dehnung der Zugproben wurde mit einem Extensometer erfasst. Die Messlänge des Extensometers wurde auf 80 mm eingestellt. Dies entspricht der Länge des Proportionalteils der verwendeten Flachzugproben.

4.3 Ergebnisse

Zunächst wurden Permeationsversuche mit dem Grundwerkstoff durchgeführt. Dafür wurden gehärtete 100Cr6 Bleche in verschiedenen Dicken (1 mm und 1,5 mm) verwendet. In Abbildung 4.4 ist ein Diagramm des Permeationsstroms eines Permeationsversuchs und des Wiederholungsversuchs mit derselben Probe dargestellt. Zwischen dem Wiederholungsversuch und dem ersten Permeationsversuch ist ein Zeitraum von 2 Monaten. Diese Zeit wird benötigt, um die Wasserstoffkonzentration der Probe, welche nach einem Permeationsversuch erhöht wird, abzusenken. Ohne diese Maßnahme würde der erste Permeationsversuch das Ergebnis des zweiten beeinflussen. Zwischen den beiden ermittelten Diffusionskonstanten gibt es keinen signifikanten Unterschied. In Abbildung 4.5

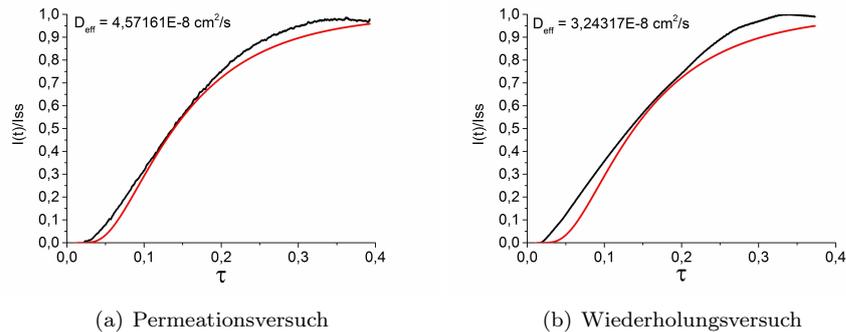


Abbildung 4.4: *Permeationsversuch mit einer 1 mm dicken Permeationsprobe. Gegenüberstellung des normierten Permeationsstroms (schwarze Linie) und des 2. Fick'schen Gesetzes (rote Linie) über der normierten Zeit (τ).*

wurde der gleiche Permeationsversuch mit 100Cr6 Blechen mit einer Dicke von 1,5 mm durchgeführt. Auch hier sind die ermittelten Diffusionskonstanten aus dem ersten und zweiten Permeationsversuch ohne signifikanten Unterschied. Somit konnte die Diffusionskonstante unabhängig von der Materialdicke für das Grundmaterial bestimmt werden. Der Grund für die Verwendung von unterschiedlich dicken Proben ist der Nachweis, dass die Diffusionskonstante unabhängig von der Adsorptionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs auf der Oberfläche der Probe ermittelt wurde. Die Adsorptionsreaktion von Wasserstoff hat ab einer gewissen Dicke der Probe einen maßgeblichen Einfluss auf das Ergebnis des Permeationsversuchs. Hierin besteht der Grund, weshalb nicht beliebig dünne Proben in Permeationsversuchen getestet werden können.

Anschließend wurden Permeationsversuche mit plastisch gedehnten 100Cr6 Blechen durchgeführt. Hierzu wurden die in Abbildung 4.6 dargestellten Zugversu-

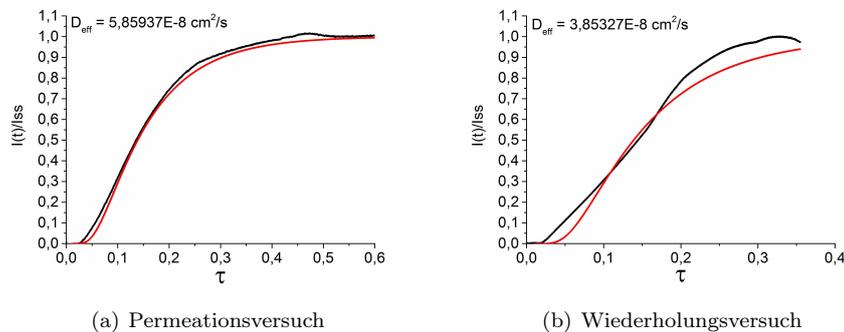


Abbildung 4.5: Permeationsversuch mit einer 1,5 mm dicken Permeationsprobe. Gegenüberstellung des normierten Permeationsstroms (schwarze Linie) und des 2. Fick'schen Gesetzes (rote Linie) über der normierten Zeit (τ).

che durchgeführt. Für jede Entnahmerichtung wurde jeweils eine Zugprobe bis zum Bruch belastet. Die in den Zugversuchen ermittelten Materialdaten werden in Tabelle 4.1 aufgeführt. Aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven wurden unterschiedliche Dehnungen ausgewählt und die Permeationsproben anhand dieser plastisch verformt. Die angefahrenen plastischen Dehnungen sind in Tabelle 4.1 angegeben. Für die Permeationsversuche wurde jeweils eine der plastisch gedehnten Proben verwendet. Diese ist in Abbildung 4.6 und in Tabelle 4.1 mit einer Markierung (x) gekennzeichnet. Die beiden Permeationsproben waren unterschiedlich stark plastisch gedehnt. In den Abbildungen 4.7 und 4.8 sind

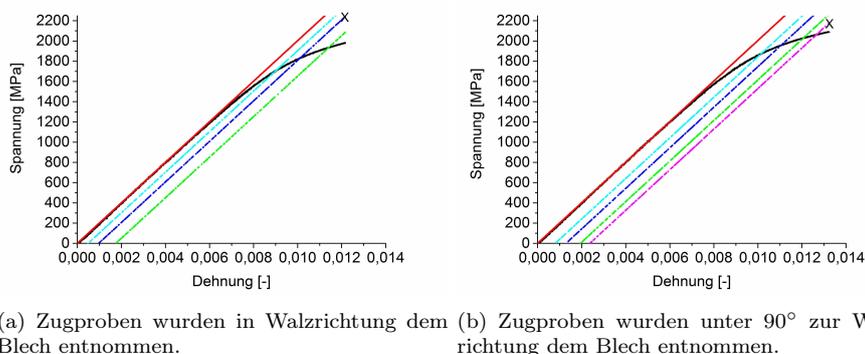
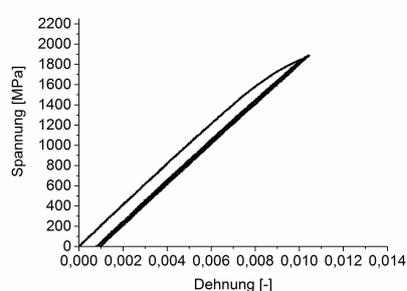


Abbildung 4.6: Zugversuche mit 100Cr6 Blechen zur plastischen Vordehnung von Permeationsproben.

die Spannungs-Dehnungs-Kurven der plastischen Verformung von Permeationsproben in und 90° zur Walzrichtung dargestellt sowie der Permeationsversuch zu den jeweiligen Proben. Die ermittelten Diffusionskonstanten unterscheiden sich nicht signifikant. Auch beim Vergleich der Diffusionskonstanten aus den Versuchen mit dem Grundmaterial und den plastisch verformten Proben lässt sich kein signifikanter Unterschied nachweisen. Die Diffusion des Wasserstoffs in einem Halbraum kann mit einem einfachen Modell nach Carslaw et al. [95]

Tabelle 4.1: Tabelle der im Zugversuch ermittelten Materialdaten sowie die angefahrenen plastischen Dehnungen der einzelnen Permeationsproben.

Materialdaten	in Walzrichtung	unter 90° zur Walzrichtung
Zugfestigkeit [MPa]	1982,21	2090,16
E-Modul [GPa]	200,23	200,47
Bruchdehnung	0,012	0,013
Probendicke [mm]	1	1
plastische Dehnung [-]	0,0005	0,0008
plastische Dehnung [-]	0,0010 (x)	0,0013
plastische Dehnung [-]	0,0018	0,0020
plastische Dehnung [-]	-	0,0024 (x)



(a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm der plastischen Vordehnung der Permeationsprobe.

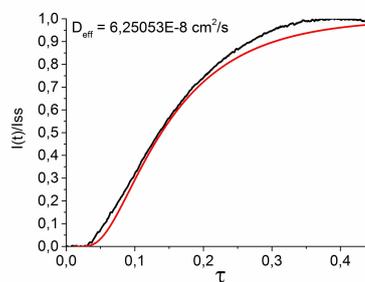
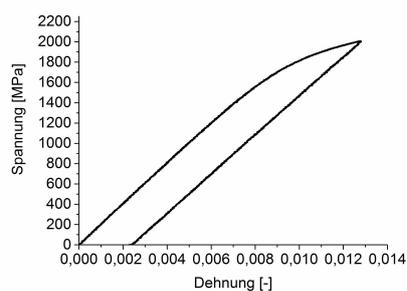
(b) Gegenüberstellung des normierten Permeationsstroms (schwarze Linie) und des 2. Fick'schen Gesetzes (rote Linie) über der normierten Zeit (τ).

Abbildung 4.7: Permeationsversuch mit einer in Walzrichtung plastisch gedehnten Permeationsprobe.



(a) Spannungs-Dehnungs-Diagramm der plastischen Vordehnung der Permeationsprobe.

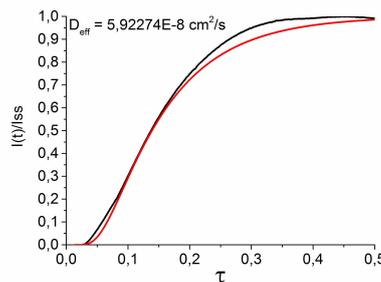
(b) Gegenüberstellung des normierten Permeationsstroms (schwarze Linie) und des 2. Fick'schen Gesetzes (rote Linie) über der normierten Zeit (τ).

Abbildung 4.8: Permeationsversuch mit einer unter 90° zur Walzrichtung plastisch gedehnten Permeationsprobe.

beschrieben werden.

$$\frac{C}{C_o} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{eff}}t}} \quad (4.5)$$

Das verwendete Modell ist dabei vergleichbar mit den Modellen, die den Wärmefluss in Festkörpern beschreiben. Zur Berechnung der Verteilung der Wasserstoffkonzentration C in einem Festkörper in Abhängigkeit der Entfernung zur Oberfläche x und der Zeit t wird eine auf die Oberflächenkonzentration C_o normierte Wasserstoffkonzentration angenommen. Die hierzu benötigte Diffusionskonstante für Wasserstoff in 100Cr6 Stahl wurde in den Permeationsversuchen bestimmt. Die ermittelte mittlere Diffusionskonstante D_{eff} beträgt $4,69 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Somit kann die auf die Oberflächenkonzentration normierte Wasserstoffkonzentration beispielsweise in einem Wälzlager berechnet werden. Abbildung 4.9 zeigt die mit diesem Model berechnete Verteilung der normierten Wasserstoffkonzentration C/C_o unterhalb einer Oberfläche.

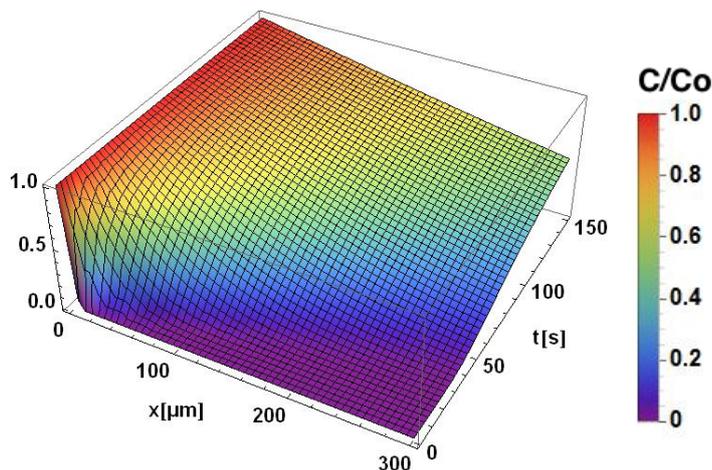


Abbildung 4.9: Wasserstoffkonzentration C als Funktion des Abstands x von der Probenoberfläche normiert auf die Oberflächenkonzentration C_o .

4.4 Diskussion

In diesem Kapitel wurde die Diffusionskonstante für Wasserstoff in gehärtetem 100Cr6 Stahl bei Raumtemperatur ermittelt. Die Untersuchungen wurden an Proben verschiedener Dicke durchgeführt und die Diffusionskonstante nach DIN EN ISO 17081 [92] und ASTM G 148 - 97 [93] als von der Probendicke unabhängige Größe bestimmt. Die Diffusionskonstante für Wasserstoff in 100Cr6 beträgt $4,69 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ bei Raumtemperatur. Zum Vergleich kann die Diffusionskonstante für reines Eisen herangezogen werden. Diese wurde von Kiuchi und McLellan [81] bestimmt und beträgt $7,54 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$ bei Raumtemperatur. Die Differenz zwischen den beiden Diffusionskonstanten entsteht durch

die Unterschiede im Kristallgitter und Materialgefüge bezüglich der Versetzungsdichte und der Anzahl von Korngrenzen. Dabei spielt die Besetzung von Zwischengitterplätzen durch Kohlenstoffatome eine wichtige Rolle. Diese führen zu Gitterverzerrungen und erhöhen somit die Versetzungsdichte, welche wiederum die Diffusionsbewegungen beeinflusst. Zusätzlich führen Legierungselemente wie Kohlenstoff und Chrom zur Reduktion von Korngrenzen [82]. Somit wird die Diffusionsbewegung entlang von Korngrenzen verringert.

Innerhalb der hier gezeigten Permeationsversuche konnten die Diffusionsprozesse in 100Cr6 mit dem 2. Fick'schen Gesetz beschrieben werden. Dies zeigt, dass die Diffusionsbewegungen im Permeationsversuch weder durch die Adsorptions- und Absorptionsreaktionen von Wasserstoff auf der Metalloberfläche noch durch die Besetzung von Wasserstofffallen maßgeblich beeinflusst wurde. Somit wurde die Diffusionskonstante korrekt nach der DIN- und ASTM-Normen bestimmt.

Zusätzlich wurde der Einfluss von plastischen Deformationen auf die Diffusionskonstante untersucht. Plastische Deformationen erhöhen die Defektdichte im Werkstoff. Defekte wirken als Wasserstofffallen und verzögern die Diffusionsbewegung. In den hier gezeigten Untersuchungen wurden Zugeigenspannungen durch die plastische Dehnung im Zugversuch eingebracht. Im anschließenden Permeationsversuch konnte gezeigt werden, dass die so eingebrachten Defekte keinen Einfluss auf die Diffusionskonstante haben (siehe Tabelle 4.2). Die verwendeten Proben aus 100Cr6 Stahl haben eine für Wälzlager typische Härte von 60 HRC. Die induzierten plastischen Deformationen waren aufgrund der kleinen Dehnungen von 0,001 und 0,0024 und der hohen Zugfestigkeit des Werkstoffs von ca. 2000 MPa gering. Durch das Härten wird das Gitter des Werkstoffs stark verzerrt. Die Versetzungsdichte wird hierdurch erhöht und es entstehen Eigenstressungen. Die im Zugversuch zusätzlich eingebrachten Veränderungen der Versetzungsdichte waren möglicherweise zu gering um einen messbaren Einfluss auf die Diffusionsbewegung im Gitter zu zeigen. Mouanga et al. [96] haben den Einfluss von Druckeigenspannungen auf die Permeationsrate in Eisen untersucht und konnten zeigen, dass die Permeationsrate von Wasserstoff in Eisen durch Druckeigenspannungen erhöht wird [96].

Tabelle 4.2: *Tabelle der gemessenen Diffusionskonstanten. (1) und (2) sind die beiden Messungen der Diffusionskonstante. (90°) markiert die Walzrichtung des Blechs.*

Probendicke [mm]	Dehnung [-]	$D_{\text{eff}} (1)$ [$10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	$D_{\text{eff}} (2)$ [$10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]
1	-	4,57	3,24
1,5	-	5,86	3,85
1	0,0010	6,25	-
1 (90°)	0,0024	5,92	-

Mit Hilfe der Diffusionskonstante aus den hier gezeigten Ergebnissen kann die Konzentrationsverteilung von Wasserstoff in einer Probe unabhängig von der Geometrie bestimmt werden. Dies wurde anhand eines einfachen Modells durchgeführt. Abbildung 4.9 zeigt das Ergebnis dieser Berechnung.

4.5 Zusammenfassung

Innerhalb der durchgeführten Permeationsversuche wurde die Diffusionskonstante von Wasserstoff nach DIN EN ISO 17081 [92] und ASTM G 148 - 97 [93] bestimmt. In Permeationsversuchen an plastisch gedehnten Proben wurde der Einfluss von plastischen Deformationen auf die Diffusionsbewegung von Wasserstoff untersucht. Der Vergleich der Diffusionskonstante des Werkstoffs im Ausgangszustand mit den Diffusionskonstanten der plastisch deformierten Proben zeigt keine signifikanten Unterschiede. Die Diffusionskonstante wurde in einem einfachen Model angewendet. Hiermit kann die Wasserstoffkonzentration in einem Festkörper in Abhängigkeit des Abstands von der Oberfläche und der Zeit beschrieben werden. Das Modell kann unabhängig von der Geometrie des Festkörpers angewendet werden und könnte auch die Wasserstoffverteilung in einem Wälzlager in einer einfachen Näherung abbilden.

Kapitel 5

Wälzkontaktermüdung

5.1 Einleitung

Innerhalb der Zusammenarbeit mit Klüber Lubrication wurden Wälzlagerversuche mit MAC und PFPE-Öl durchgeführt. Die notwendigen Analysen im Bezug auf tribologische Veränderungen der Lageroberfläche sowie Schadens- und Mikrostrukturanalysen wurden am Fraunhofer IWM durchgeführt. Ziel der Versuche und Analysen war die Untersuchung des Einflusses der Schmierstoffdegradation auf die wasserstoffinduzierte Wälzkontaktermüdung.

5.2 Methode

Als Grundlage für die Versuche diente eine Schadensanalyse eines Wälzversuchs mit einem Referenzschmierstoff auf einem FE8-Lagerprüfstand mit einem FAG Lager Typ 81212-TV (siehe Abbildung 5.1a). Der Wälzversuch wurde mit einer Normalkraft von 60 kN und einer Drehzahl von 750 min^{-1} durchgeführt. Der verwendete Schmierstoff steht dabei im Verdacht, WEAs in erhöhtem Maße zu produzieren. Diese gelten als eine wasserstoffinduzierte Wälzkontaktschädigung und stellen ein großes Problem in verschiedenen Anwendungen dar. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde versucht, diesen Schaden mit den im Vakuumtribometer verwendeten Ölen zu reproduzieren. Hierfür wurden Versuche mit einem INAX-Lagerprüfstand für axiale Zylinderrollenlager durchgeführt. Es wurden Wälzlager von Typ 81112-TV der Firma FAG verwendet (siehe Abbildung 5.1b). Als Schmierstoff wurde MAC- und PFPE-Öl eingesetzt. Die Versuche wurden mit den in Tabelle 5.1 aufgeführten Versuchsparametern durchgeführt.

Tabelle 5.1: *Versuchsparameter der INAX Wälzversuche.*

Normalkraft [kN]	50
Drehzahl [1/min]	250
Pressung [MPa]	1670
kinematische Viskosität MAC [cSt]	108 (40 °C)
kinematische Viskosität PFPE [cSt]	100 (40 °C)

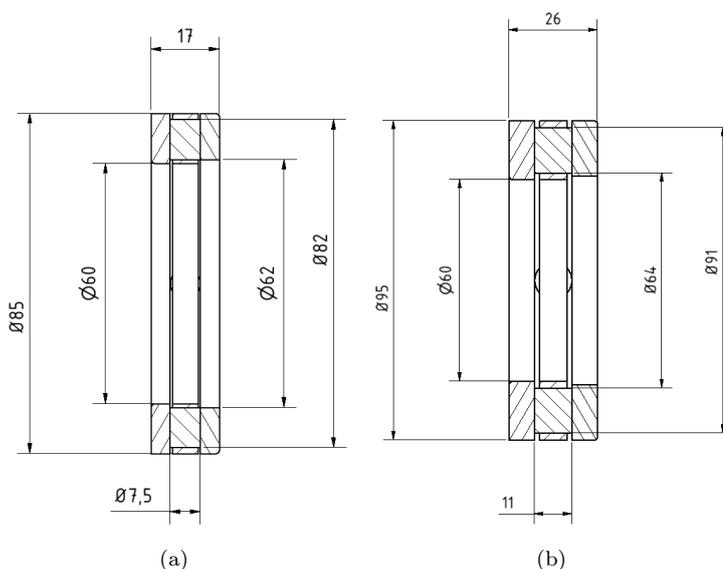


Abbildung 5.1: Verwendete axiale Zylinderrollenlager FAG 81112-TV (a) und FAG 81212-TV (b) [97].

Die Kontaktspannungen wurden für einen Linienkontakt (Zylinder auf Platte) in 2D mit einem statischen Model nach Hertz für elastische Kontakte berechnet [98–100] (siehe Abbildung 5.2). Entlang des Linienkontakts sind die Kontaktspannungen bei statischer Betrachtung konstant, weshalb eine zweidimensionale Berechnung eine einfache Annäherung an den realen Zustand darstellt. Das Model berechnet die Spannungen, ohne den Schlupf im Lager zu berücksichtigen. Die Kontaktfläche ist hierbei entlang der y-Achse.

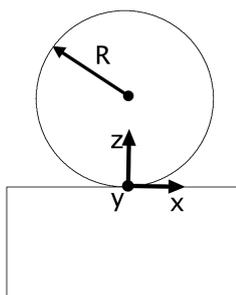


Abbildung 5.2: Verwendete Geometrie zur Berechnung der Kontaktspannungen.

Zur Berechnung des Ersatz-E-Moduls E^* , der halben Kontaktbreite a und der Hertz'schen Pressung p_0 in Abhängigkeit von der axialen Kontaktlänge y zwischen den Kontaktpartnern wurden folgende Berechnungsformeln verwendet:

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1}{E_1} + \frac{1 - \nu_2}{E_2} \right)^{-1}, \quad (5.1)$$

$$a = \frac{4F_N R}{\pi E^*}, \quad (5.2)$$

$$p_o = \frac{2F_N}{\pi a} \left(1 - \frac{y^2}{a^2}\right)^{1/2}. \quad (5.3)$$

Hierbei ist R der Radius der Zylinderrolle und F_N ist die Normalkraft. Die Berechnung der Kontaktspannungen σ_x , σ_y und σ_z sowie der Schubspannungen τ_{xz} in der x - z Ebene wurden wie folgt ausgeführt:

$$\sigma_x = \frac{p_o}{a} \left(m \left(1 + \frac{z^2 + n^2}{m^2 + n^2}\right) + 2z\right), \quad (5.4)$$

$$\sigma_y = \nu(\sigma_x + \sigma_z), \quad (5.5)$$

$$\sigma_z = \frac{p_o}{a} m \left(1 - \frac{z^2 + n^2}{m^2 + n^2}\right), \quad (5.6)$$

$$\tau_{xz} = \frac{p_o}{a} n \left(\frac{m^2 - z^2}{m^2 + n^2}\right), \quad (5.7)$$

$$m^2 = \frac{1}{2} \left[\left((a^2 - x^2 + z^2)^2 + 4x^2 z^2 \right)^{1/2} + (a^2 - x^2 + z^2) \right], \quad (5.8)$$

$$n^2 = \frac{1}{2} \left[\left((a^2 - x^2 + z^2)^2 + 4x^2 z^2 \right)^{1/2} - (a^2 - x^2 + z^2) \right]. \quad (5.9)$$

Zur Berechnung der Vergleichsspannungen nach der Gestaltänderungsenergiehypothese (von Mises) für einen ebenen Dehnungszustand [101] wurde nachfolgende Formulierung verwendet:

$$\sigma_{v_G} = \left[(\sigma_x^2 + \sigma_z^2)(\nu^2 - \nu + 1) + \sigma_x \sigma_z (2\nu^2 - 2\nu - 1) + 3\tau_{zx}^2 \right]^{1/2}. \quad (5.10)$$

Der Ort der maximalen Vergleichsspannung unterhalb der Oberfläche nach der Gestaltänderungsenergiehypothese kann mit folgender Formel bestimmt werden:

$$z = 0,71a. \quad (5.11)$$

Die Berechnung der Vergleichsspannungen nach der Schubspannungshypothese (Tresca) [101] wurden anhand des nachfolgenden Ausdrucks durchgeführt:

$$\sigma_{v_S} = \left[(\sigma_x - \sigma_z)^2 + 4\tau_{zx}^2 \right]^{1/2}. \quad (5.12)$$

Dabei kann der Ort der maximalen Vergleichsspannungen unterhalb der Oberfläche nach der Schubspannungshypothese wie folgt bestimmt werden:

$$z = 0,78a. \quad (5.13)$$

Für die Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Analysen wurden die Proben geschliffen und anschließend mit Diamantpolierpaste mit einer Korngröße von $0,25\ \mu\text{m}$ poliert. Für EBSD-Analysen wird eine deformationsfreie Oberfläche benötigt. Zum Abtragen der in den einzelnen Polierschritten eingebrachten Deformationen wurden die Proben mit Oxidpoliersuspension mit einer Korngröße von $0,04\ \mu\text{m}$ 12 min poliert. Zur Bestimmung der Wasserstoffkonzentration der Wälzlager wurden Zylinderrollen oder Würfel mit einer Kantenlänge von 5 mm aus den Lagerringen nach den Wälzversuchen entnommen und mittels Träger-Heißgas-Extraktion untersucht. Der Wasserstoffgehalt der Zylinderrolle wird hierbei durch vollständiges Aufschmelzen des Materials bestimmt. Der aus der Probe gasförmig freigesetzte Wasserstoff wird auf das Probengewicht normiert und als Gewichts-ppm angegeben. Die Proben werden vor der Analyse zweistufig mit Aceton und n-Hexan gereinigt. Die Gefügeätzungen wurden an geschliffenen und anschließend mit Diamantpolierpaste (Korngröße $0,25\ \mu\text{m}$) polierten Querschliffen von Zylinderrollen durchgeführt. Hierbei wurden Nital (alkoholische Salpetersäure) oder Pikral (alkoholische Pikrinsäure) verwendet. Die Ätzdauer für Nital lag bei ca. 5 s - 7 s und für Pikral bei ca. 15 s - 30 s. Für die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) der Lageroberfläche wurde der Schmierstoff ohne Verwendung eines Ultraschallbades mit n-Hexan oder Tetradecafluorohexan von der Oberfläche gespült. Das verwendete Lösungsmittel wurde in Abhängigkeit des verwendeten Schmierstoffs ausgewählt. Fluorierte Schmierstoffe können ausschließlich mit fluorierten Lösungsmitteln gelöst werden. Anschließend wurde die Oberfläche unter einem warmen Luftstrom getrocknet. Zur Bestimmung der Sputtertiefe in Tiefenprofilanalysen wurde eine Kalibrierung der Sputterrate mittels einer Siliziumoxidprobe mit einer Dicke von 100 nm durchgeführt. Die Tiefenprofile wurden mit einer Argonionenquelle mit einer Ionenenergie von 1 keV - 3 keV erzeugt. Für die XPS-Analysen wurde ein Phi 5000 VersaProbe von Physical Electronics mit einer 15 keV AL-K-alpha Röntgenstrahlquelle verwendet. Die Schmierstoffe aus den Gleitversuchen wurden in Schmierstoffanalysen mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Kernspinresonanzspektroskopie (H-NMR) untersucht. Die FTIR-Analysen wurden mit einem Spektrometer von Bruker Optik, Tensor 27 durchgeführt. Dabei wurde eine Küvette von LOT mit variabler Schichtdicke verwendet. Die H-NMR Untersuchungen wurden mit einem Spektrometer von Bruker (300 MHz, 128 Scans, Probe gelöst in CDCl_3) durchgeführt. Die Kalibrierung erfolgte mit Tetramethylsilan als interner Standard. Die Proben für die Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) wurden mit n-Hexan oder Tetradecafluorohexan vor der Analyse gereinigt. Der Analysator wurde mit Kalibrationsproben mit definierten Konzentrationen der einzelnen Legierungselemente von 100Cr6 Stahl kalibriert. Das entstandene Brandloch aus der Glimmentladungsspektroskopie wurde mittel Tastschnittverfahren vermessen. Die Dauer der Analyse wurde unter der Annahme einer konstanten Sputterrate und der gemessenen Tiefe aus der Profilmessung in ein Tiefenprofil umgerechnet.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Wälzversuche mit einem Referenzschmierstoff

In Abbildung 5.3 ist eine durch "brittle flaking" geschädigte Zylinderrolle des Lagers nach einem Wälzversuch mit dem Referenzschmierstoff dargestellt. Die Schädigung befindet sich außerhalb der Mitte der Zylinderrolle in einem Bereich, in dem bei diesem Lager Schlupf im Betrieb entsteht. Dies ist durch die geometrischen Gegebenheiten des axialen Zylinderrollenlagers bedingt. Die Schädigung befindet sich an der zur Außenseite zugewandten Seite der Zylinderrolle.

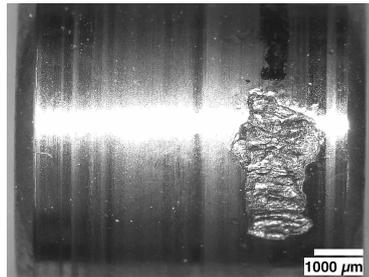
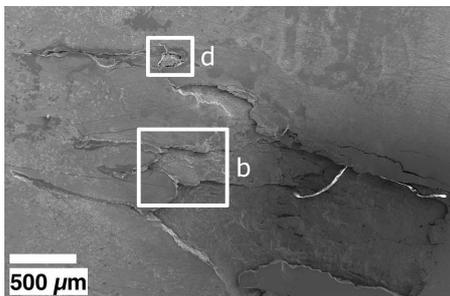
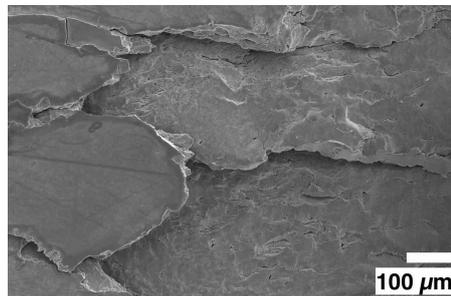


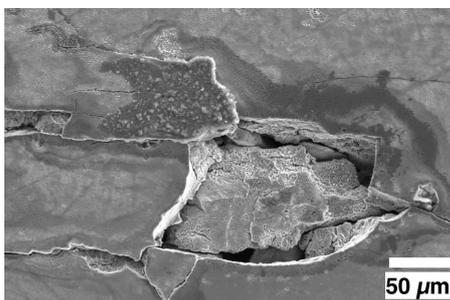
Abbildung 5.3: "Flaking"-Schädigung auf einer Zylinderrolle nach einem Versuch mit dem Referenzschmierstoff.



(a) Oberflächenbeschädigung der Lagerlaufbahn.

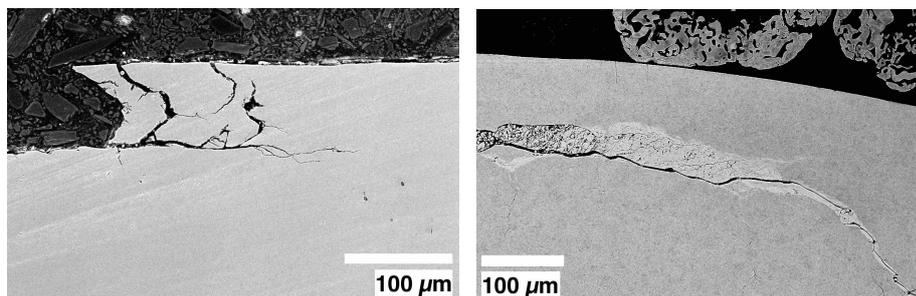


(b) Ablättern der Lagerlaufbahn.



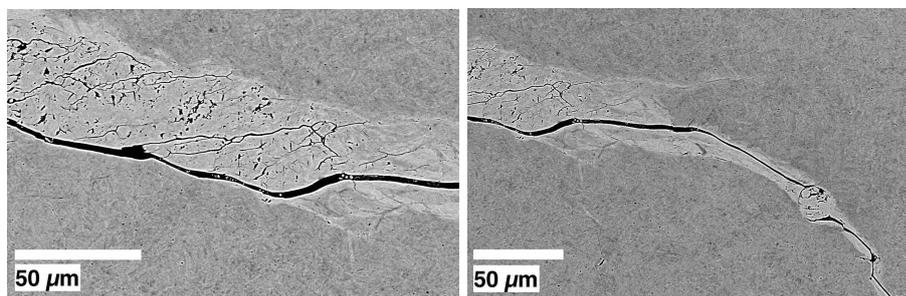
(c) Rissbildung in der Lagerlaufbahn und Ausbildung von Ausbrüchen.

Abbildung 5.4: Oberflächenbeschädigungen der Lagerlaufbahn.



(a) Rissbildung unterhalb der Oberfläche der Zylinderrolle an einem Pitting.

(b) Ausbildung eines WEAs unterhalb der Lauffläche an einer Rissflanke.



(c) Rissbildung innerhalb des WEAs.

(d) Richtungsänderung des Risswachstums und damit verbundene Ausbildung von WEAs an beiden Rissflanken.

Abbildung 5.5: *Schliffbilder einer Zylinderrolle mit dem Rückstreudetektor des Rasterelektronenmikroskops.*

In Abbildung 5.4 wurde die Schädigung der Lagerringoberfläche im Rasterelektronenmikroskop (REM) untersucht. Dabei ist ein Abblättern der Oberfläche zu beobachten sowie starke Rissbildung und Oberflächenschädigung. In Abbildung 5.5 wurden Querschliffe der Zylinderrollen des Lagers untersucht. Dabei handelt es sich um Aufnahmen mit dem Rückstreudetektor des Rasterelektronenmikroskops. Zunächst lässt sich in Abbildung 5.5a ein Risswachstum parallel zur Lageroberfläche erkennen, welches, verbunden mit Rissen von der Oberfläche in die Tiefe, zum Abblättern der Lageroberfläche führt. In Abbildung 5.5b ist ein WEA dargestellt, welches an einem Riss zunächst parallel zur Oberfläche und im weiteren Verlauf in die Tiefe wächst. Das WEA ist im parallel zur Oberfläche wachsenden Teil des Risses nur an einer Rissflanke zu beobachten. Diese ist der Oberfläche der Zylinderrolle zugewandt. In Abbildung 5.5c ist zu erkennen, dass sich innerhalb des WEAs Risse ausgebildet haben. Diese sind fein verästelt und führen zum Herauslösen des WEAs und zu einem Hohlraum. In Abbildung 5.5d ist an der linken Bildkante das WEA und der entstehende Hohlraum zu erkennen. In Abbildung 5.5d ist der Rissverlauf in die Tiefe dargestellt. Hier kann die Ausbildung von WEAs an beiden Rissflanken beobachtet werden. Der Riss wandert bei seiner Richtungsänderung in ein anderes Spannungsfeld, welches möglicherweise die WEA-Bildung an beiden Rissflanken begünstigt.

In Abbildung 5.6 ist die Untersuchung eines WEAs an einem mit Nital geätzten

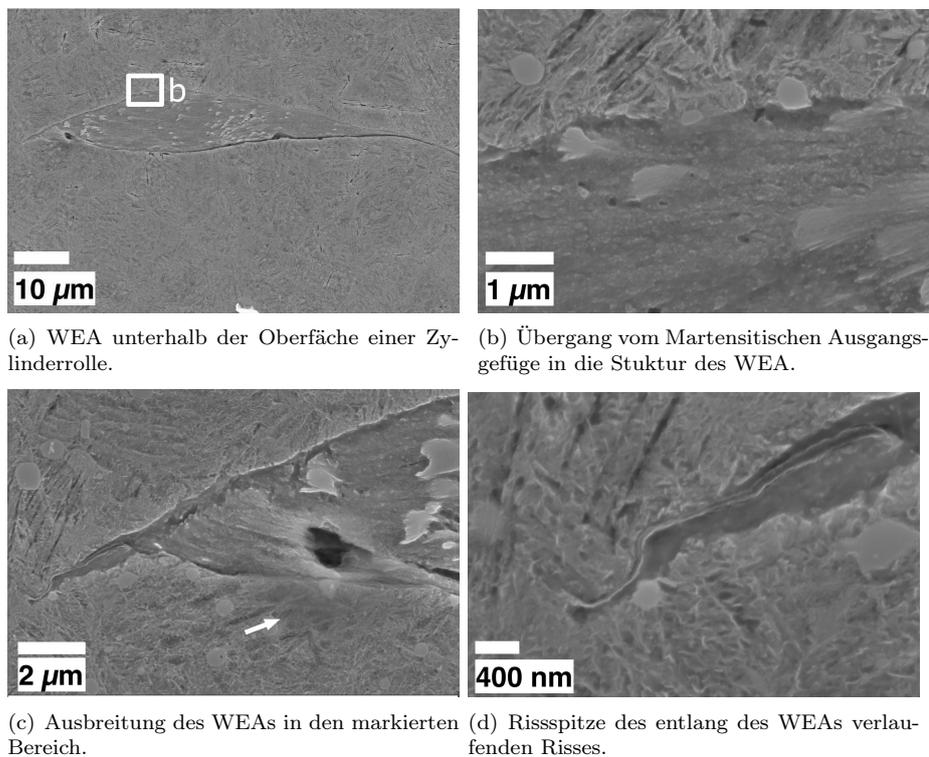


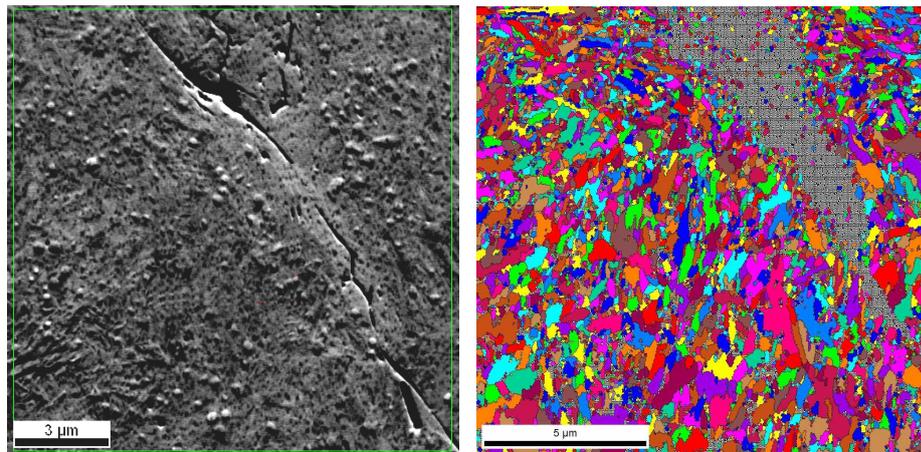
Abbildung 5.6: Analyse eines WEAs an einem mit Nital geätzten Querschliff einer Zylinderrolle.

Schliff einer Zylinderrolle im REM dargestellt. In der Vergrößerung der Kante zwischen WEAs und dem Ausgangsgefüge ist ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Im Bereich des WEAs können keine Martensitnadeln mehr identifiziert werden. Selbst die sich im WEAs befindenden Karbide beginnen sich aufzulösen. Innerhalb des WEAs lässt sich nur eine feinkörnige Struktur erkennen. Abbildung 5.6c zeigt einen Gefügebereich, in den sich das WEAs ausbreitet. Dieser ist in der Abbildung markiert. Darin lassen sich noch einzelne Martensitnadeln erkennen. Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) wurde die Verteilung der Legierungsbestandteile in einem Mapping überprüft. Das analysierte Gebiet bestand aus einem WEAs sowie der umgebenden martensitischen Matrix. Dabei konnte keine Veränderungen der Zusammensetzung des Materials festgestellt werden. Das WEAs hat dieselben Konzentrationen der Legierungselemente (Cr, Fe, Ma) wie die umgebende Matrix. Die Kohlenstoffkonzentration kann mit EDX nicht ohne einen erheblichen Fehler gemessen werden, weshalb hier keine Aussage über eine eventuelle Veränderung gemacht werden kann.

In Abbildung 5.7 wurde eine "Electron Backscatter Diffraction" (EBSD)-Analyse an einem WEAs durchgeführt. Die helleren Bereiche an der rechten und linken Rissflanke in Abbildung 5.7a sind die Zonen des WEAs. Die grüne Linie am Rand dieser Abbildung ist der gescannte Bereich im EBSD. Abbildung 5.7b zeigt die Kornstruktur und Abbildung 5.7c die Orientierung der Körner. Der

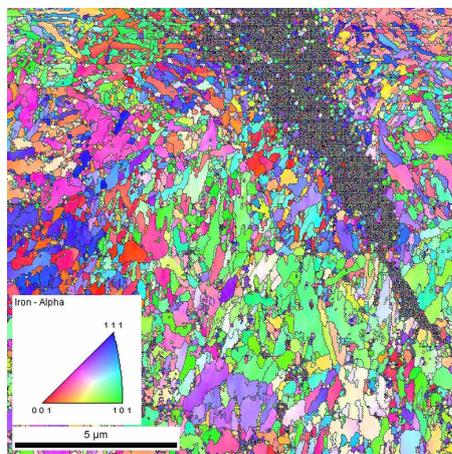
Bereich des WEAs konnte nicht indiziert werden. Dies deutet auf eine ultrafeine Kornstruktur hin, welche durch EBSD nicht erfasst werden kann. Die einzelnen Indizierungen innerhalb des WEAs sind entweder Fehlindizierungen oder einzelne Karbide sowie Reste des ehemaligen Gefüges. Im Übergang zwischen intaktem Gefüge und dem WEA ist eine Kornfeinung zu erkennen.

In Abbildung 5.8 ist ein Schliffbild einer mit Pikral geätzten Zylinderrolle dargestellt. Im linken Rand der Abbildung 5.8a ist das Ablösen der Laufbahn der Zylinderrolle durch Risswachstum unterhalb der Oberfläche zu erkennen. Die



(a) WEA an der rechten und linken Rissflanke als heller Bereiche des Gefüges sichtbar.

(b) Darstellung der Kornstruktur.

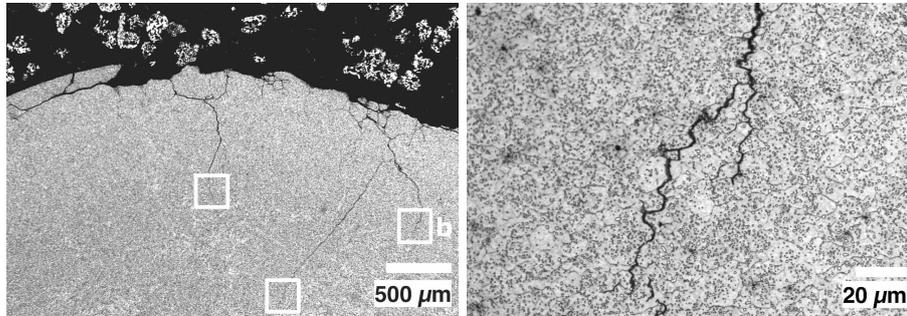


(c) Orientierung der Körner.

Abbildung 5.7: EBSD-Analyse eines WEAs sowie des umgebenden martensitischen Ausgangswerkstoffes.

Abbildung 5.8 zeigt weiterhin einen Schliff durch einen Ausbruch in der Laufbahn der Zylinderrolle. Im Bereich dieses Ausbruchs entstanden Risse, die tief in das Gefüge hinein verlaufen. Die markierten Bereiche in Abbildung 5.8a zeigen alle interkristallines Risswachstum an der Risspitze. Abbildung 5.8b zeigt

exemplarisch die Rissspitzen eines Risses in diesem Bereich. Es ist deutlich zu erkennen, dass an der Rissspitze der Riss interkristallin verläuft. Im oberflächennahen Bereich des Ausbruchs verlaufen die Risse transkristallin.



(a) Übersicht des geschädigten Bereichs. (b) Interkristalliner Rissverlauf an der Rissspitze.

Abbildung 5.8: *Schliffbild einer mit Pikral geätzten Zylinderrolle.*

Abbildung 5.9 zeigt einen mit Pikral geätzten Schliff einer Zylinderrolle. Unterhalb der Oberfläche ist die Ausbildung transkristalliner Risse mit teils interkristallinen Bereichen (3) und WEAs (1) zu beobachten. Abbildung 5.9a zeigt ein hauptsächlich transkristallines Rissnetzwerk unterhalb der Laufbahn. Die Abbildungen 5.9b und 5.9c zeigen WEAs (1), die sich an transkristallinen Rissen gebildet haben. Die interkristallinen Teilbereiche (3) der Rissverläufe sind zu meist feine Verzweigungen der Hauptrisse. In der Nähe der WEAs entstehen vermehrt Deformationszonen (2), die als schwarze Anätzungen zu erkennen sind. Die Abbildung 5.9d zeigt ein weiteres Rissnetzwerk unterhalb der Oberfläche der Zylinderrolle. Die Abbildungen 5.9e und 5.9f zeigen hierbei eine verstärkte Ausbildung von Deformationen in WEA-nahen Bereichen. Das Risswachstum im Rissnetzwerk ist überwiegend transkristallin mit interkristallinen Teilbereichen.

Tabelle 5.2 zeigt eine Elementanalyse mit Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) eines Lagerrings aus einem Wälzversuch. Unterhalb der vom Wälzversuch beeinflussten Zone zeigt die Analyse die Standardkonzentrationen der Legierungselemente Chrom (1,5%), Kohlenstoff (1%), Silizium (0,3%) und Mangan (0,35%) in 100Cr6 Stahl.

Tabelle 5.2: *Mittlere Konzentrationen der Legierungselemente.*

Element	mittlere Konzentration [%]	Standardabweichung [%]
Mn	0,33	0,02
Cr	1,52	0,03
V	0,01	0,01
Mo	0,06	0,01
Si	0,26	0,03
C	1,08	0,02

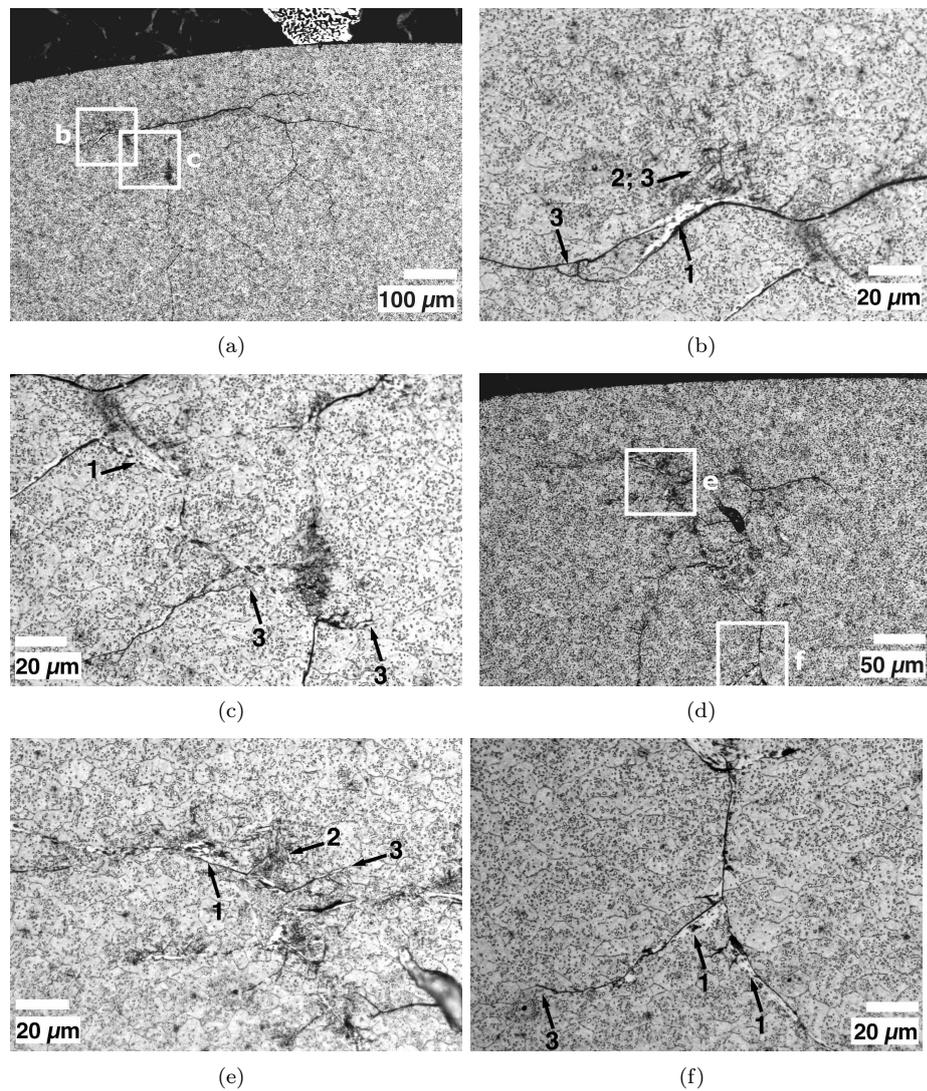


Abbildung 5.9: Schlißbilder einer mit Pikral geätzten Zylinderrolle. Ausbildung von WEAs in Bereichen mit transkristallinem Risswachstum unterhalb der Laufbahn. Die Pfeile markieren WEAs (1), plastische Deformationszonen (2) und interkristalline Rissverläufe (3).

Die Wasserstoffkonzentration der Lagerringe wurde jeweils für ein Wälzlager mittels Träger-Heißgas-Extraktion vor und nach einem Wälzversuch bestimmt (siehe Tabelle 5.3). Die Bezeichnungen GS und WS stehen dabei für den oberen und unteren Lagerring des im Wälzversuch verwendeten Axial-Zylinderrollenlagers. Die Wasserstoffkonzentrationen der Lager im Ausgangszustand ist 2 ppm und steigt im Wälzversuch auf 2,7 ppm an.

Tabelle 5.3: Gemessene Wasserstoffkonzentration der Lagerringe eines Wälzlagers vor und nach einem Wälzversuch.

Bezeichnung	mittlere Konzentration [ppm]	Standardabweichung [ppm]
neu	1,9	0,4
gelaufen (WS)	2,3	0,4
gelaufen (GS)	2,7	0,1

5.3.2 Berechnung der Kontaktspannungen

Die Kontaktspannungen wurden für den Lagertyp (FAG 81212-TV) berechnet. Die Berechnungen wurden mit einer Normalkraft von 60 kN durchgeführt. Die Kontaktfläche ist symmetrisch vom Nullpunkt der x-Achse ausgehend. Der Kontaktradius a beträgt bei dieser Geometrie 0,13 mm. Abbildung 5.10 zeigt die Verteilung der Schubspannungen unter der Oberfläche. Die maximalen Schubspannungen von 354 MPa liegen 66 μm unterhalb der Oberfläche. In Abbildung 5.11 werden die Vergleichsspannungen nach der Gestaltänderungsenergiehypothese dargestellt. Das Maximum der Vergleichsspannungen befindet sich 94 μm unter der Oberfläche und beträgt 790 MPa. Die Abbildung 5.12 zeigt die Vergleichsspannungen nach der Schubspannungshypothese. Hierbei befindet sich das Maximum 104 μm unterhalb der Oberfläche und die maximale Vergleichsspannung erreicht 850 MPa.

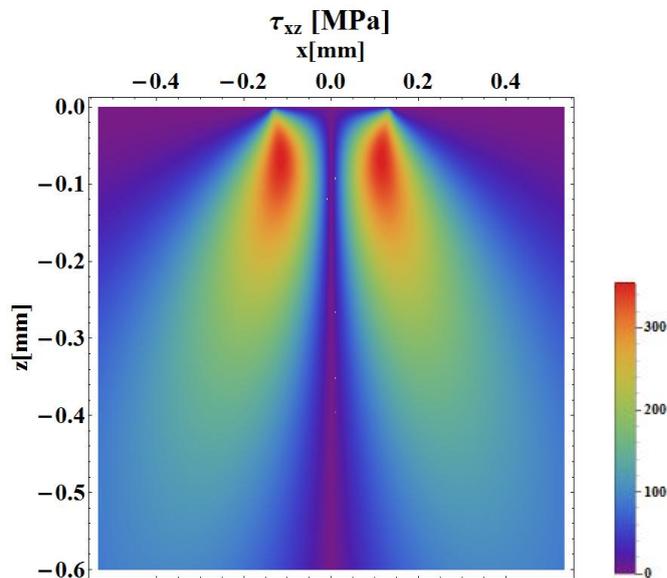


Abbildung 5.10: Verteilung der Schubspannungen τ_{zx} in der x - z -Ebene.

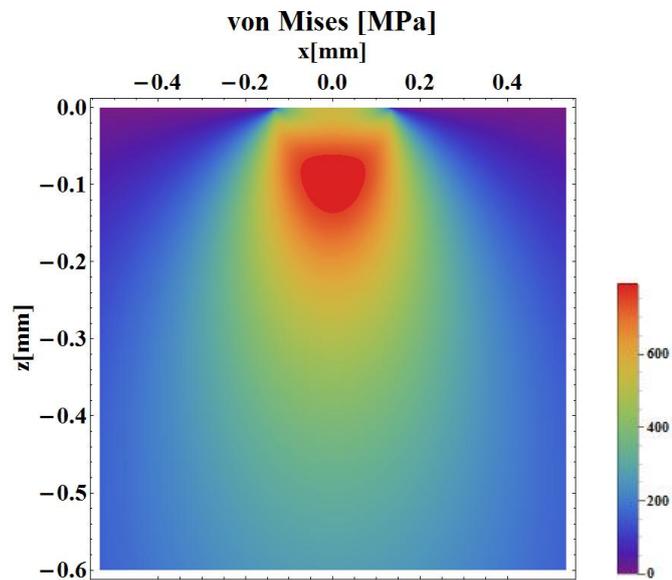


Abbildung 5.11: Vergleichsspannungen nach der Gestaltänderungsenergiehypothese.

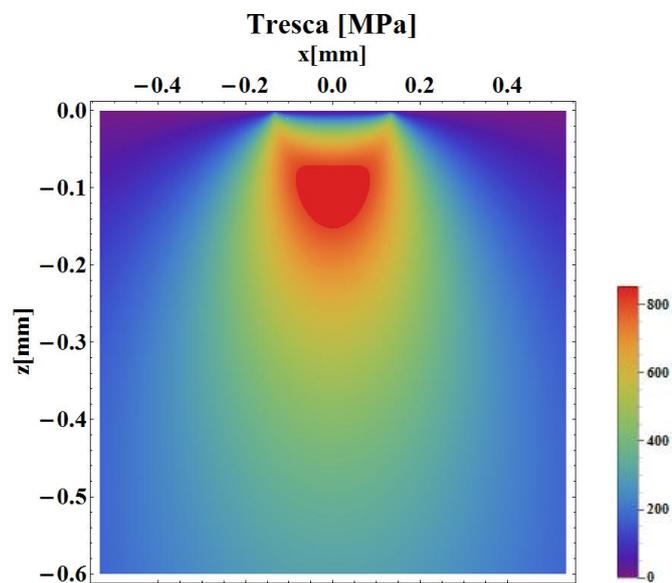
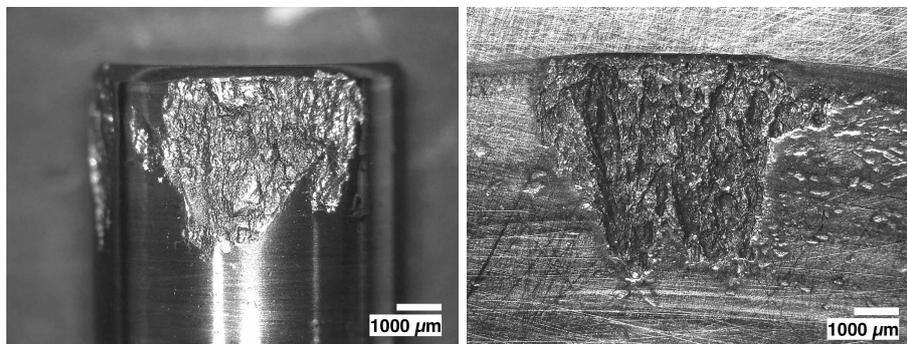


Abbildung 5.12: Vergleichsspannungen nach der Schubspannungshypothese.

5.3.3 Wälzversuche mit einem MAC-Öl

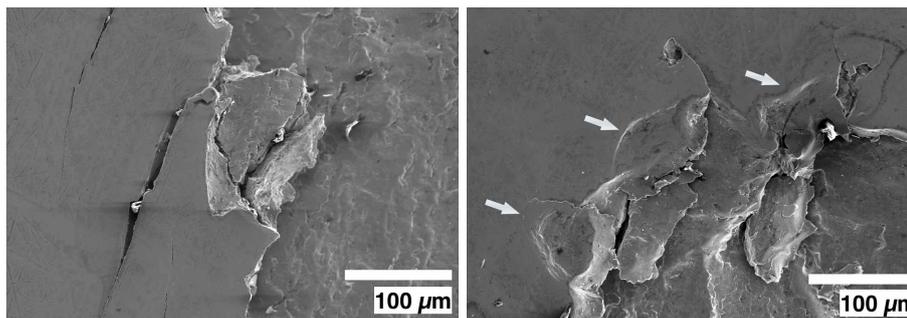
Abbildung 5.13 zeigt eine Zylinderrolle und einen Lagerring nach einem Wälzversuch mit MAC-Öl. Hierbei entstanden "flaking" Schäden. Deutlich zu erken-

nen ist, dass die Schädigungen nur auf dem äußeren Rand der Zylinderrolle und dem Lagerring auftreten. Aufgrund der Lagergeometrie tritt dort Schlupf auf. Die dadurch entstehenden Zugspannungen und deren Richtung prädestinieren diesen Bereich für Schädigungen. Der Test wurde in einem Axiallagerprüfstand durchgeführt (siehe Tabelle 5.1). Der mittlere Reibkoeffizient während des Versuchs betrug 0,004. Die mittlere Temperatur des Lagers erreichte ca. 70 °C. Der Versuch wurde nach einer Versuchsdauer von 460 h aufgrund von Oberflächenschädigungen in der Lagerlaufbahn gestoppt. Der Wiederholungsversuch wurde nach 116 h aufgrund von Schädigungen ("flaking") in der Lagerlaufbahn gestoppt. Die mittlere Lagertemperatur lag bei ca. 90 °C und der mittlere Reibkoeffizient bei 0,006. Trotz der unterschiedlichen Versuchsdauern haben die Schädigungen in beiden Versuchen ein vergleichbares Maß erreicht. Die Schädigungen der Lageroberfläche wurden im Rasterelektronenmikroskop



(a) Pittingbildung auf einer Zylinderrolle. (b) Pittingbildung auf dem dazugehörigen Lagerring.

Abbildung 5.13: Wälzlagerschädigung durch Pittingbildung auf der Oberfläche in einem Wälzversuch mit MAC-Öl.

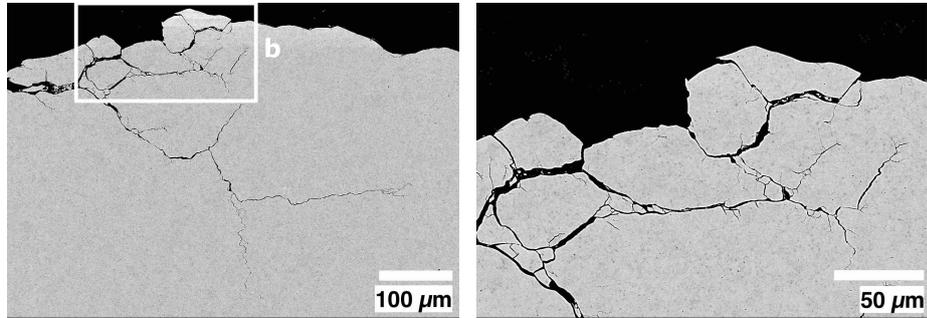


(a) Rissbildung in der Laufbahn des Lager-rings. (b) Schädigung der Lagerlaufbahn sowie Ein-drücke von überrollten Partikeln.

Abbildung 5.14: Schädigungen der Laufbahn auf dem Lagerring.

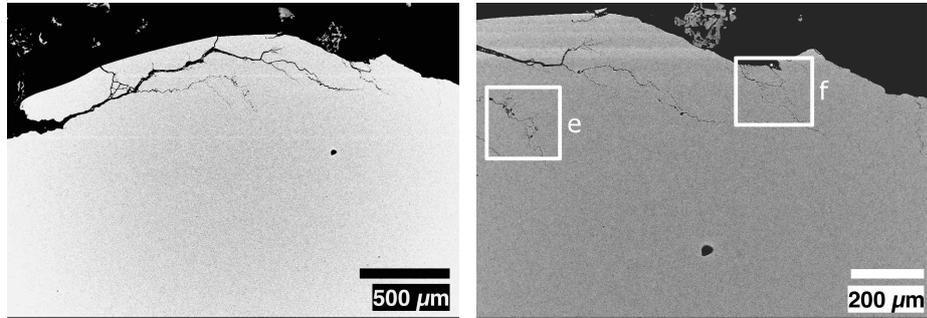
untersucht (siehe Abbildung 5.14). Die Rissbildung in der Laufbahn des Lager-rings führt zu Ausbrüchen und zum Abblättern ("flaking") der Kontaktfläche (Abbildung 5.14a). Partikel der Laufbahn, welche im Versuch überrollt wurden,

hinterließen Eindrücke in der Laufbahn des Lagers. Die Abbildung 5.14b zeigt Eindrücke von Partikeln an der Kante eines Ausbruchs. Diese sind durch Pfeile markiert.



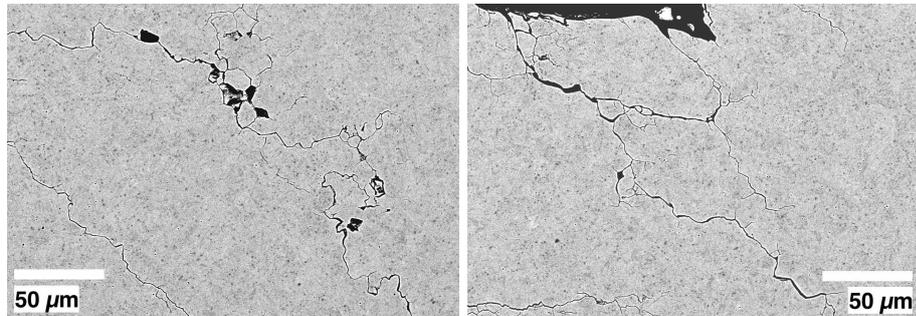
(a) Übersicht des Risswachstums in einer Zylinderrolle.

(b) Vergrößerung des in Abbildung (a) markierten Bereichs.



(c) Ablösen der Laufbahn an einer Zylinderrolle durch Risswachstum unterhalb der Oberfläche.

(d) Übersicht der Rissausbreitung.



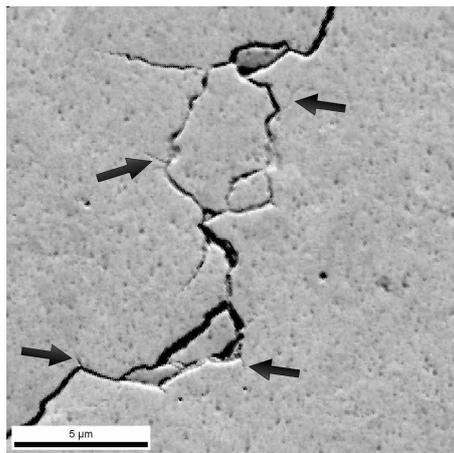
(e) Interkristalline Bereiche des Risswachstums unterhalb der Wälzkontaktfläche.

(f) Trans- und interkristalline Bereiche des Risswachstums unterhalb eines Ausbruchs.

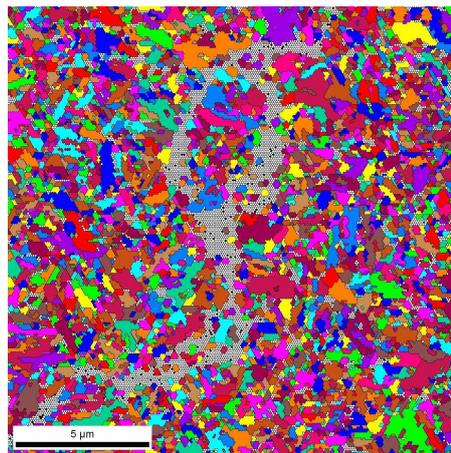
Abbildung 5.15: Querschliffe einer Zylinderrolle aus einem Wälzlagerversuch mit MAC-Öl.

In Abbildung 5.15a-f sind Bilder des Querschliffs einer Zylinderrolle dargestellt. Diese illustrieren das Risswachstum unterhalb der Lagerlaufbahn. Die Abbildungen 5.15a,b zeigen einen Bereich innerhalb eines Ausbruchs. Hierbei wurde die ehemalige Lagerlaufbahn vollständig im Versuch entfernt. Innerhalb der entstandenen Struktur befinden sich stark verzweigte Rissnetzwerke. Abbildung 5.15c

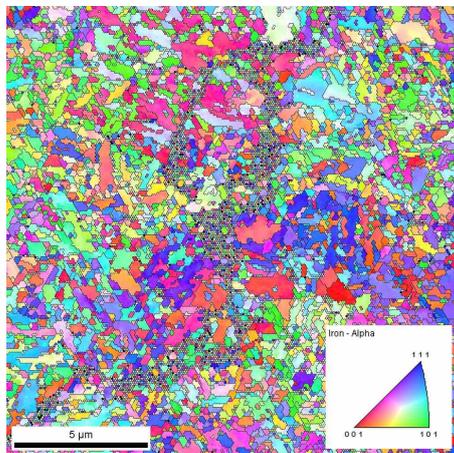
zeigt einen Bereich der Zylinderrolle, in dem die Lagerlaufbahn noch vorhanden ist. Unterhalb der Laufbahn ist eine Vielzahl von Rissen zu beobachten. Die Orientierung der Risse unterteilt sich in Risse, die in die Tiefe der Zylinderrolle wachsen, und solche, die parallel zur Lagerlaufbahn unterhalb der Oberfläche verlaufen. Das Risswachstum parallel zur Oberfläche führt zum Ablösen der Laufbahn. Die Abbildungen 5.15d-f veranschaulichen das Risswachstum in die Tiefe der Zylinderrolle. Dabei lassen sich sowohl trans- als auch interkristalline Bereiche des Risswachstums erkennen (siehe Abbildungen 5.15e,f).



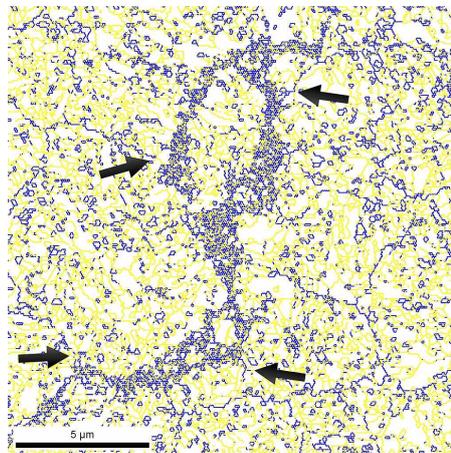
(a) Analysierter Gefügebereich.



(b) Darstellung der Kornstruktur.



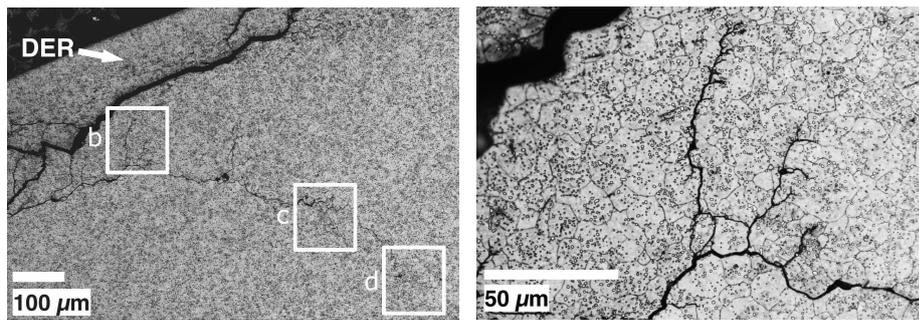
(c) Kornorientierung von Alpha-Eisen.



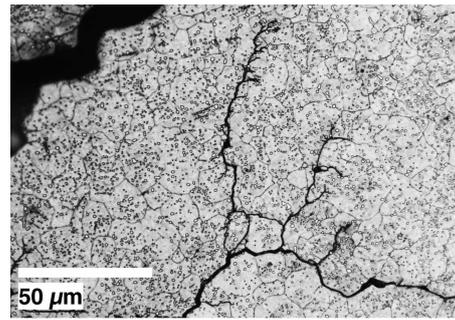
(d) Die blauen Linien zeigen die berechneten ehemaligen Austenitkorgrenzen.

Abbildung 5.16: EBSD Analyse einer rissbehafteten Gefügestruktur. Darstellung der Kornorientierung und der Kornstruktur. Berechnete ehemalige Austenitkorgrenzen aus der EBSD-Analyse der Kornorientierung von Alpha- und Gamma-Eisen. Die Pfeile markieren Risse, welche auf ehemaligen Austenitkorgrenzen wachsen.

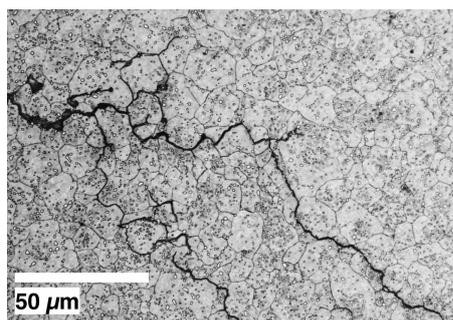
In Abbildung 5.16a-c ist eine EBSD Untersuchung eines rissbehafteten Bereichs des Gefüges dargestellt. Die Abbildungen 5.16b,c zeigen die Kornstruktur und die Kornorientierung. Die Kornorientierung wurde sowohl für Alpha-Eisen als auch Gamma-Eisen erfasst. Diese werden im Weiteren für die Berechnung der ehemaligen Austenitkorn Grenzen benötigt. Abbildung 5.16c zeigt die Kornorientierung für Alpha-Eisen. Abbildung 5.16d zeigt die berechneten ehemaligen Austenitkorn Grenzen aus der EBSD-Analyse der Kornorientierung von Alpha- und Gamma-Eisen. Diese wurde anhand einer Veröffentlichung von Blaineau et al. [102] und Beziehungen der Missorientierung zwischen Alpha- und Gamma-Eisen von Kurdjumov-Sachs [103] berechnet. Dabei wird aus der Alpha-Orientierung die Gamma-Orientierung bestimmt. Anhand der ehemaligen Austenitkorn Grenzen kann eine Aussage über das Risswachstum getroffen werden. Sobald Risse auf den ehemaligen Austenitkorn Grenzen verlaufen, handelt es sich um interkristallines Risswachstum. Dieses wird durch einen Wasserstoffeintrag in den Stahl begünstigt und ist ein Nachweis für eine Versprödung der Korngrenzen. In Abbildung 5.16a verlaufen, von dem Hauptriss ausgehend, kleine Risse seitlich in das Material. Diese sind durch Pfeile gekennzeichnet und verlaufen auf den ehemaligen Austenitkorn Grenzen.



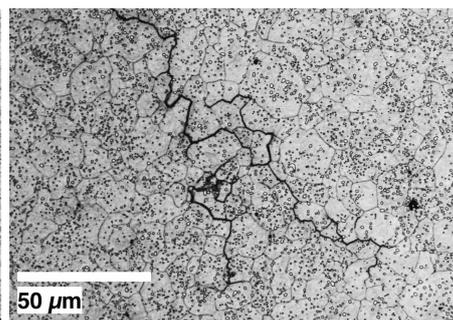
(a) Übersichtsdarstellung der einzeln vergrößerten Bereiche b, c und d (links nach rechts). Ausbildung einer DER unterhalb der Wälzkontaktfläche.



(b) Transkristallines Risswachstum mit interkristallinen Teilbereichen.



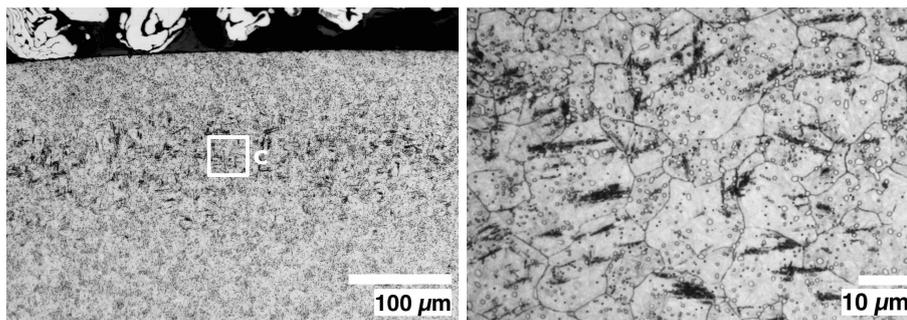
(c) Hauptsächlich transkristallines Risswachstum mit großen interkristallinen Bereichen.



(d) Interkristallines Risswachstum an der Risspitze.

Abbildung 5.17: *Pikralgeätzter Querschliff einer Zylinderrolle zur Darstellung der ehemaligen Austenitkorn Grenzen und Beurteilung des Rissverlaufs.*

In den Abbildungen 5.17a-d ist ein mit Pikral geätzter Querschliff einer Zylinderrolle dargestellt. Dabei werden die ehemaligen Austenitkorn Grenzen sichtbar. Anhand dieser lässt sich der Rissverlauf beurteilen. Große Teile des in Abbildung 5.17a dargestellten Risses verlaufen interkristallin. Unterhalb der Wälzkontaktfläche wurde eine DER beobachtet. Dies ist eine Zone plastischer Deformationen, die während der Wälzbeanspruchung der Zylinderrolle gebildet wurde. Innerhalb der DER verläuft ein Riss parallel zur Wälzkontaktfläche. Abbildung 5.18 zeigt die Ausbildung einer Deformationsschicht in einem intakten Bereich der mit Pikral geätzten Zylinderrolle. Die Deformationen befinden sich zumeist innerhalb der ehemaligen Austenitkörner. Abbildung 5.17b zeigt den Rissverlauf in der Nähe der DER. In diesem Gebiet ist das Risswachstum von transkristallinen Verläufen dominiert. Interkristalline Bereiche treten teilweise im Rissverlauf auf. In Abbildung 5.17c ist der Rissverlauf in einem weiter von der DER entfernten Bereich dargestellt. Der Rissverlauf ist größtenteils transkristallin. Die interkristallinen Anteile nehmen jedoch im Vergleich zu Abbildung 5.17b zu. Die Abbildung 5.17d zeigt das Risswachstum an der Rissspitze. Hier dominiert das interkristalline Risswachstum. Dieses deutet auf eine Versprödung der Korngrenzen hin.



(a) Deformationsschicht unterhalb der Lagerlaufbahn in einem nicht rissbehafteten Bereich. (b) Ausbildung von Deformationen meist innerhalb der Austenitkörner.

Abbildung 5.18: *Ausbildung einer Deformationsschicht unterhalb der Lageroberfläche.*

Tabelle 5.4 zeigt eine Elementanalyse mittels Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) eines Lagerrings aus einem Wälzversuch mit MAC-Öl. Die Analyse der Legierungselemente wurde unterhalb der vom Wälzversuch beeinflussten Zone durchgeführt. Hierbei wurden Mittelwerte über ein Tiefenprofil von $1\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$ unterhalb der Lagerringoberfläche gebildet. Die gemessenen Konzentrationen der einzelnen Legierungselemente war über dem gesamten Tiefenprofil konstant.

Die Lagerringoberfläche wurde mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) auf Rückstände von Schmierstoffdegradationsprodukten untersucht. In Abbildung 5.19 ist das Ergebnis einer Analyse der Oberfläche in unmittelbarer Nähe der Lagerlaufbahn dargestellt. Hierbei wurden Schmierstoffoxidationsprodukte wie Carbonsäuren und Ester sowie Schmierstoffreste nachgewiesen. Eine zweite XPS-Analyse wurde auf der Oberfläche innerhalb der Lagerlaufbahn

Tabelle 5.4: Mittlere Konzentrationen der Legierungselemente ab einer Tiefe von mehr als $1\ \mu\text{m}$.

Element	mittlere Konzentration [%]	Standardabweichung [%]
Mn	0,28	0,009
Cr	1,30	0,013
V	0,01	0,005
Mo	0,04	0,002
Si	0,10	0,007
C	0,67	0,043

durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.20 dargestellt. Hierbei wurden Schmierstoffreste und Schmierstoffoxidationsprodukte in Form von Estern und Carbonsäuren nachgewiesen. Anschließend wurden XPS-Tiefenprofile außer-

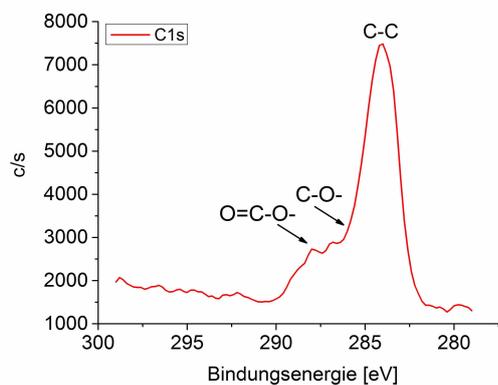


Abbildung 5.19: XPS-Analyse auf der Lagerringoberfläche neben der Laufbahn.

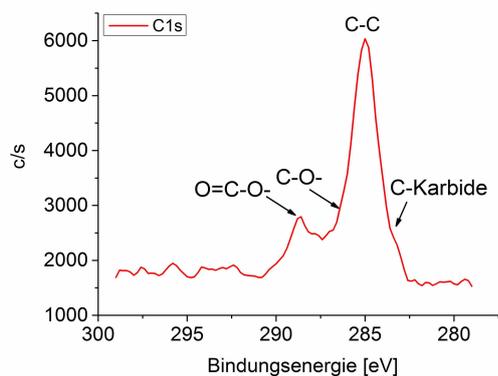


Abbildung 5.20: XPS-Analyse auf der Lagerringoberfläche innerhalb der Lagerlaufbahn.

halb und innerhalb der Lagerlaufbahn erzeugt. Die Ergebnisse der Analysen sind in Abbildung 5.21 und 5.22 dargestellt. Dabei wurden Schmierstoffreste auf der Oberfläche nachgewiesen. In der Tiefe sind typische Legierungselemente von 100Cr6 wie Kohlenstoff und Chrom präsent. Die Kohlenstoff- und Chromkonzentration ist über das Tiefenprofil konstant und liegt bei ca. 5 Atom% Kohlenstoff und ca. 1,5 Atom% Chrom. Dies entspricht einem Kohlenstoffgehalt von ca. 1 Gew.-% und einem Chromgehalt von 1,4 Gew.-%. Die Sauerstoffkonzentration der beiden Tiefenprofile unterscheidet sich und ist innerhalb der Laufbahn höher als außerhalb.

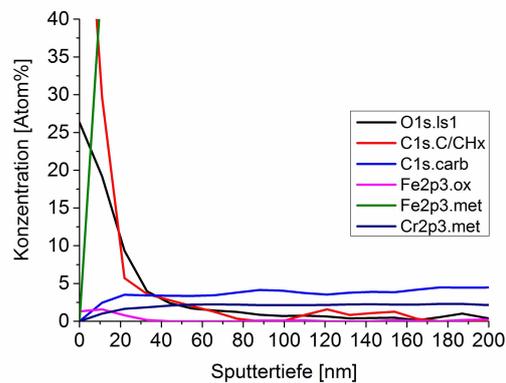


Abbildung 5.21: XPS-Tiefenprofilanalyse auf der Lagerringoberfläche bis in eine Tiefe von 200 nm neben der Lagerlaufbahn.

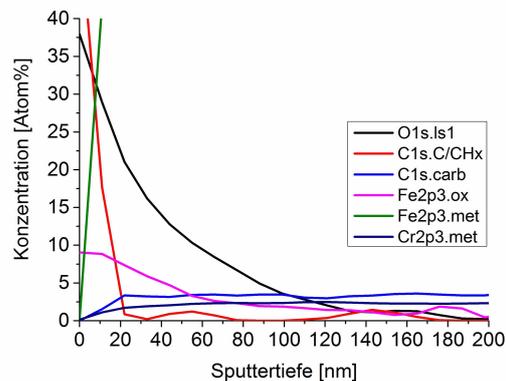


Abbildung 5.22: XPS-Tiefenprofilanalyse auf der Lagerringoberfläche bis in eine Tiefe von 200 nm innerhalb der Lagerlaufbahn.

Die Schmierstoffe aus den Wälzlagerversuchen wurden in Schmierstoffanalysen mit Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) untersucht. Diese wurden von Klüber Lubrication durchgeführt. Die Ergebnisse der FTIR-Analysen des Schmierstoffs sind in Tabelle 5.5 dargestellt. Das Öl aus dem Versuch zeigt Schmierstoffdegrada-

tionen auf Grund einer Oxidationsreaktion. Dabei wurden Ether (1300 cm^{-1} - 1000 cm^{-1}), Carbonsäuren (1730 cm^{-1} - 1700 cm^{-1}) und Ester (1750 cm^{-1} - 1735 cm^{-1}) nachgewiesen. Die Ergebnisse der NMR-Analysen sind in Tabelle 5.6

Tabelle 5.5: *Im FTIR identifizierte funktionale Gruppen der Schmierstoffdegradation nach einem Wälzversuch.*

funktionale Gruppe	Wellenzahl [cm^{-1}]	Bindungsschwingung
Ether	1300 - 1000	C-O-C stretch
Carbonsäure	1730 - 1700	C=O stretch
Ester	1750 - 1735	C=O stretch

dargestellt. Im Ausgangszustand zeigt das Spektrum des MAC-Öls ausschließlich Signale, die auf Methyl-, Methylen- und Methinprotonen des unfunktionierten und gesättigten Kohlenwasserstoffs zurückzuführen sind (0,5 ppm - 2,5 ppm). Der Schmierstoff aus dem Wälzversuch zeigt eine Oxidation. Als Oxidationsprodukte konnten Carbonsäuren (2 ppm - 2,7 ppm) und Ester (2 ppm - 2,2 ppm) nachgewiesen werden.

Tabelle 5.6: *Im NMR detektierte Schmierstoffveränderungen nach dem Wälzversuch.*

δ -Wert [ppm]	funktionale Gruppe
2 - 2,7	Carbonsäure
2 - 2,2	Ester

5.3.4 Wälzversuche mit PFPE-Öl

In Abbildung 5.23 ist eine Zylinderrolle und der Lagerring nach einem Wälzlagerversuch mit PFPE-Öl dargestellt. Die Laufbahn und die Zylinderrolle zeigen keine Schädigungen. Der Versuch wurde nach einer Versuchsdauer von 1000 h gestoppt und die Last von 50 kN auf 65 kN erhöht, um das Lager zum Versagen zu bringen. Der Versuch wurde nach insgesamt 1171 h ohne nennenswerte Schä-

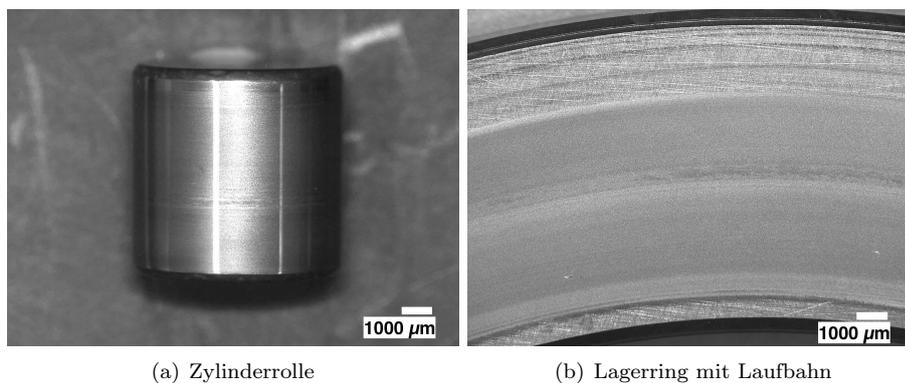


Abbildung 5.23: *Zylinderrolle und Lagerring aus einem Wälzlagerversuch mit PFPE-Öl.*

digung des Lagers manuell gestoppt. Der mittlere Reibkoeffizient innerhalb von 1000 h betrug 0,009 bei einer mittleren Lagertemperatur von 120 °C. Nach der Laststeigerung auf 65 kN wurde eine Erhöhung der mittleren Lagertemperatur auf 135 °C verzeichnet. Der mittlere Reibkoeffizient blieb unverändert bei 0,009.

Die Oberfläche des Lagerrings wurde im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Analyse wurde am Übergang zwischen der Laufbahn und der angrenzenden unbelasteten geschliffenen Oberfläche des Lagerrings durchgeführt. Abbildung 5.24a zeigt den Übergang von der geschliffenen Oberfläche zu der Lagerlaufbahn. Die Schleifriefen der Oberflächenbearbeitung des Lagerrings aus dem Herstellungsprozess sind hierbei deutlich zu erkennen (siehe Abbildung 5.24a rechts). Die Laufbahn zeigt keinerlei ehemalige Schleifriefen aus dem Bearbeitungsprozess. Dies deutet auf eine Einglättung der Oberfläche während des Versuchs hin (siehe Abbildung 5.24a links). In der Detailansicht ist eine Aufrauung der La-

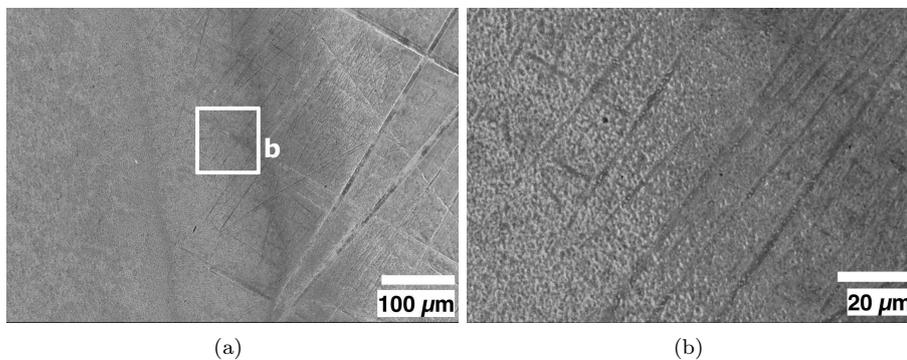
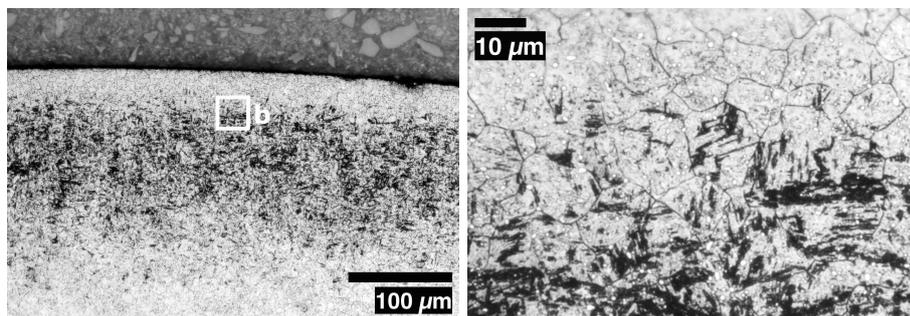


Abbildung 5.24: (a) Übergang von der ursprünglichen Oberfläche mit Schleifriefen in die Lagerlaufbahn. (b) Detailansicht des Übergangs.

gerlaufbahn sichtbar (siehe Abbildung 5.24b). Dabei zeigt der Bereich, welcher näher zur Laufbahn orientiert ist, eine stärkere Aufrauung (siehe Abbildung 5.24b links) als der Bereich, welcher an die unbelasteten Oberfläche angrenzt (siehe Abbildung 5.24b rechts). In der gesamten Detailansicht sind Schleifriefen von der Endbearbeitung der Lageroberfläche erkennbar.

In Abbildung 5.25 ist der Querschliff einer Zylinderrolle nach einem Wälzversuch mit PFPE-Öl dargestellt. Die Oberfläche des Schliffs wurde mit Pikral geätzt. Dabei treten die ehemaligen Austenitkorngrenzen zum Vorschein. Unterhalb der Wälzkontaktfläche der Zylinderrolle ist die Ausbildung eines DER zu beobachten. Diese ist als dunkel gefärbte Zone in Abbildung 5.25a sichtbar. Die Wälzkontaktbelastung des Gefüges führt zu Ermüdungsreaktionen und der Ausbildung von plastischen Deformationen. Die Deformationszone wird auch als DER bezeichnet. Abbildung 5.25b zeigt eine Vergrößerung der Deformationszone. Die Deformationen befinden sich zumeist innerhalb der ehemaligen Austenitkörner.

Tabelle 5.7 zeigt eine Elementanalyse mittels Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) eines Lagerrings aus einem Wälzversuch mit MAC-Öl. Die Analy-



(a) Deformationschicht unterhalb der wälzbeanspruchten Oberfläche. (b) Deformationen innerhalb der Austenitkörner.

Abbildung 5.25: Pikralgeätzter Querschliff einer Zylinderrolle.

se der Legierungselemente wurde unterhalb der vom Wälzversuch beeinflussten Zone durchgeführt. Hierbei wurden Mittelwerte über ein Tiefenprofil von $1\ \mu\text{m}$ bis $50\ \mu\text{m}$ unterhalb der Lagerringoberfläche gebildet. Die gemessenen Konzentrationen der einzelnen Legierungselemente war konstant über das gesamte Tiefenprofil.

Tabelle 5.7: Mittlere Konzentrationen der Legierungselemente ab einer Tiefe von mehr als $1\ \mu\text{m}$.

Element	mittlere Konzentration [%]	Standardabweichung [%]
Mn	0,27	0,009
Cr	1,27	0,012
V	0,01	0,005
Mo	0,04	0,002
Si	0,10	0,006
C	0,75	0,043

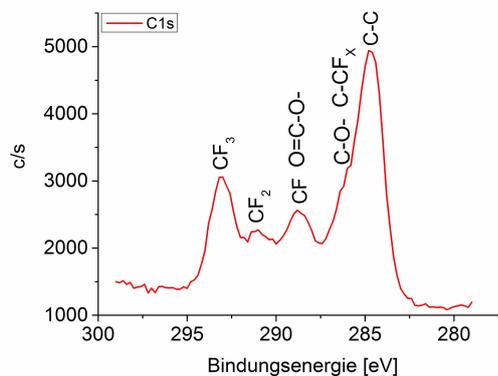


Abbildung 5.26: XPS-Analyse auf der Lagerringoberfläche neben der Laufbahn.

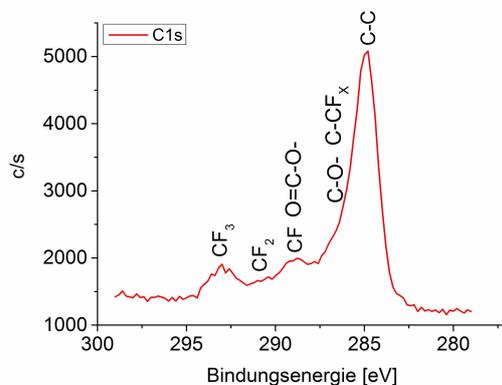


Abbildung 5.27: XPS-Analyse auf der Lagerringoberfläche innerhalb der Laufbahn.

In der XPS-Analyse der Lagerringoberfläche innerhalb und außerhalb der Laufbahn konnten Rückstände des fluorierten Schmierstoffs sowie Oxidationsprodukte des Schmierstoffs nachgewiesen werden (siehe Abbildung 5.26 und 5.27). Die XPS-Tiefenprofilanalysen in Abbildung 5.28 und 5.29 belegen die Ausbildung eines Fluor-Eisen-Komplexes ($F1s.FeF_x$). Auf der Lagerringoberfläche konnten

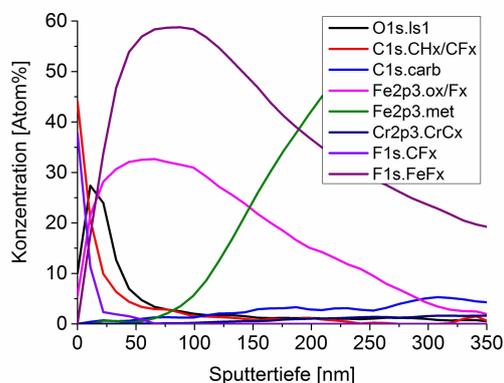


Abbildung 5.28: XPS-Tiefenprofilanalyse auf der Lagerringoberfläche neben der Lagerlaufbahn.

Eisenoxid ($Fe2p3.ox/F_x$) und Fluor ($Fe2p3.ox/F_x$) nachgewiesen werden. Zur Unterscheidung zwischen Eisenoxid und Fluor ist die Sauerstoffkonzentration ($O1s$) von Bedeutung. Die Eisenoxidkonzentration kann die Sauerstoffkonzentration nicht übersteigen. Die Eisenoxidkonzentration innerhalb und neben der Laufbahn ist unterschiedlich verteilt. Neben der Laufbahn ist die ursprüngliche Oxidschicht des Lagerrings messbar. Die Fluorkonzentration und -Verteilung ist neben und innerhalb der Laufbahn nahezu identisch. Neben der Laufbahn konnte amorpher Kohlenstoff ($C1s.CH_x/CF_x$) nachgewiesen werden. Auf der gesamten Oberfläche wurden Schmierstoffreste ($F1s.CF_x$) gefunden. In der Tie-

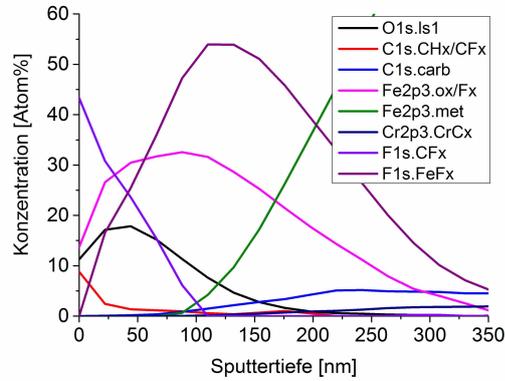


Abbildung 5.29: XPS-Tiefenprofilanalyse auf der Lagerringoberfläche innerhalb der Lagerlaufbahn.

fe sind typische Legierungselemente von 100Cr6 wie Kohlenstoff und Chrom präsent. Die Kohlenstoff- und Chromkonzentration liegt bei ca. 5 Atom% Kohlenstoff und ca. 1,5 Atom% Chrom. Dies entspricht einem Kohlenstoffgehalt von ca. 1 Gew.-% und einem Chromgehalt von 1,4 Gew.-%.

5.3.5 Berechnung der Kontaktspannungen

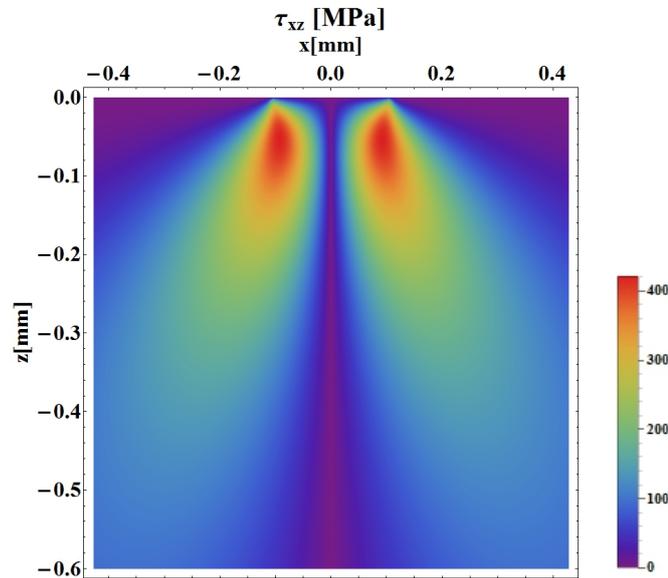


Abbildung 5.30: Verteilung der Schubspannungen τ_{zx} in der x - z -Ebene.

Die Kontaktspannungen wurden für den Lagertyp (FAG 81112-TV) berech-

net. Dieser wurde für die Versuche mit PFPE- und MAC-Öl eingesetzt. Die Berechnungen wurden mit einer Hertz'schen Kontaktpressung von 1670 MPa durchgeführt. Diese wurde in den Wälzversuchen erreicht. Die Kontaktfläche ist symmetrisch vom Nullpunkt der x -Achse ausgehend. Der Kontaktradius a beträgt bei dieser Geometrie 0,1 mm. Abbildung 5.30 zeigt die Verteilung der Schubspannungen unter der Oberfläche. Die maximalen Schubspannungen von 417 MPa liegen 54 μm unterhalb der Oberfläche. In Abbildung 5.31 werden die Vergleichsspannungen nach der Gestaltänderungsenergiehypothese dargestellt. Das Maximum der Vergleichsspannungen befindet sich 75 μm unter der Oberfläche und beträgt 930 MPa. Die Abbildung 5.32 zeigt die Vergleichsspannungen nach der Schubspannungshypothese. Hierbei befindet sich das Maximum 84 μm unterhalb der Oberfläche und die maximale Vergleichsspannung erreicht 1000 MPa.

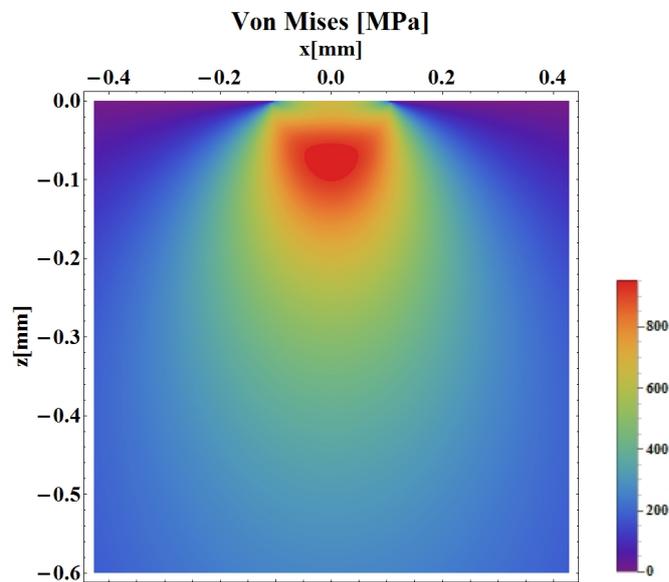


Abbildung 5.31: *Vergleichsspannungen nach der Gestaltänderungsenergiehypothese.*

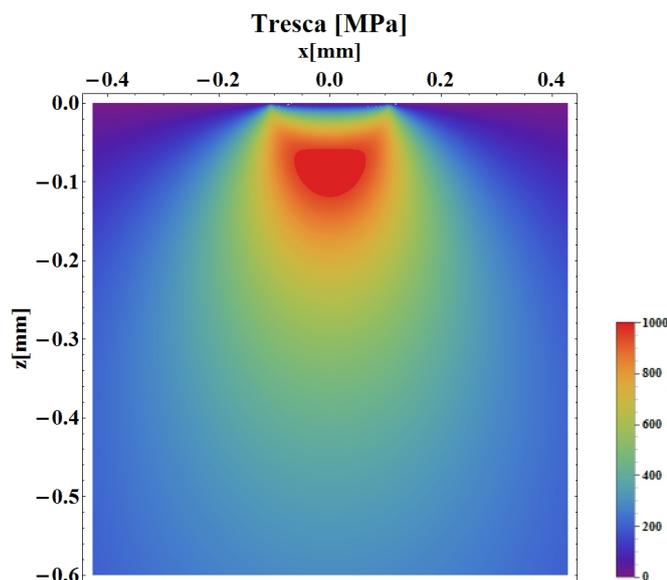


Abbildung 5.32: Vergleichsspannungen nach der Schubspannungshypothese.

5.3.6 Wasserstoffanalysen

Tabelle 5.8 zeigt die Wasserstoffkonzentrationen von Zylinderrollen aus den Versuchen mit den einzelnen Schmierstoffen. Die Zylinderrollen aus den Lagern mit MAC-Öl zeigen gegenüber den Zylinderrollen aus den Versuchen mit PFPE-Öl einen deutlich höheren Wasserstoffgehalt. Zusätzlich wurde die Wasserstoffanalyse an ungelaufenen Zylinderrollen durchgeführt, welche als Referenzwert dienen.

Tabelle 5.8: Wasserstoffanalyse der Wälzkörper aus den Wälzlagern nach Versuchen mit MAC- und PFPE-ÖL sowie im ungelaufenen Zustand.

Bezeichnung	mittlere Konzentration [ppm]	Standardabweichung [ppm]
MAC-Öl	1,90	0,04
PFPE-Öl	1,17	0,14
Ungelaufen	0,98	0,11

5.4 Diskussion

Im Wälzlagerversuch mit dem Referenzschmierstoff konnten WEAs und Oberflächenschädigungen (Flaking) erzeugt werden. Auf der Zylinderrolle des Wälzlagers ist in Abbildung 5.3a ein Ablättern der Laufbahn zu beobachten, welches in einem Bereich mit erhöhtem Schlupf entstand. Dieser ist durch die Geometrie des Lagers bedingt, da bei Axial-Zylinderrollenlagern die inneren und äußeren

Bereiche der Zylinderrollen beim Umlauf Schlupf haben. Hierdurch werden Zugspannungen in der Laufbahn erzeugt, welche zur Rissinitiierung und anschließendem Risswachstum in der Oberfläche führen können. Der Ausbruch entsteht durch die Kombination des Risswachstums von der Laufbahn in die Tiefe, welches meist in einem Winkel von 45 Grad zur Laufbahn entsteht, und Rissen, die parallel zur Laufbahn unterhalb der Oberfläche verlaufen. In Abbildung 5.5a sind Vergleichsspannungsriss unterhalb der Oberfläche und Zugspannungsriss ausgehend von der Oberfläche dargestellt. Die Korrelation des Risswachstums mit den Kontaktspannungen zeigt, dass WEA und parallel zur Oberfläche verlaufende Risse zumeist im Bereich der maximalen Vergleichsspannungen auftreten. Exemplarisch veranschaulicht dies die unterhalb der Oberfläche verlaufenden Risse in Abbildung 5.9a und das WEA in Abbildung 5.9b. Diese treten in einer Tiefe von ca. $92\ \mu\text{m}$ - $130\ \mu\text{m}$ unterhalb der Zylinderoberfläche auf. Die Vergleichsspannungen nach von Mises und Tresca haben ihr Maximum bei $94\ \mu\text{m}$ ($790\ \text{MPa}$) und $104\ \mu\text{m}$ ($850\ \text{MPa}$) unterhalb der Wälzkontaktfläche.

Die WEAs entstehen an Rissen unterhalb der Laufbahn. WEA/WEC stehen im Verdacht, eine wasserstoffinduzierte Schädigung zu sein. Vegter und Slycke [34] konnten in Vergleichsversuchen zwischen wasserstoffbeladenen und unbeladenen Proben die Bildung von WECs im Fall der beladenen Proben nachweisen. Die unbeladenen Proben zeigten keine WECs. Die EBSD-Analyse eines WEAs zeigte, dass im Bereich des WEAs eine mit EBSD nicht zu identifizierende Struktur besteht (siehe Abbildung 5.7). Am Übergang vom Ausgangsmaterial in das WEA ist eine Kornfeinung zu beobachten. Im WEA sind nur einzelne Indizierungen zu erkennen, wobei es sich um einzelne Karbide handeln könnte. Dies spricht dafür, dass es sich im WEA um ein ultrafeines Gefüge oder eine amorphe Struktur handelt, welche nicht mit EBSD identifiziert werden kann. WEAs bestehen aus ultrafeinen, nanokristallinen Ferritkörnern, welche in einem Rekristallisationsprozess bei niedrigen Temperaturen entstehen [3, 4]. Die REM-Analyse eines mit Nital geätzten Schiffs zeigt den Übergang vom Ausgangsgefüge in das WEA (siehe Abbildung 5.6b). Im WEA ist keine Kornstruktur vorhanden. Jedoch ist eine sehr feine Partikelstruktur zu erkennen. Selbst Karbide, die sehr hart sind, beginnen sich aufzulösen. Evans et al. [2] konnten in 3D FIB Untersuchungen eines WEAs zeigen, dass es sich hierbei um nanokristallinen BCC Ferrit handelt, der unter anderem aus Einschlüssen und sphärischen Karbiden besteht. Die sphärischen Karbide lösen sich auf, wenn Streifen von nanokristallinen Körnern die sphärischen Karbide kreuzen [2]. Da Ferrit weniger Kohlenstoff als Martensit enthält, sollte es zu Umlagerungsprozessen im Gefüge kommen. Die EDX-Analyse eines WEAs konnte keine Veränderung der Zusammensetzung im Vergleich zum umgebenden Material feststellen. Eine Aussage über die Kohlenstoffkonzentration innerhalb und ausserhalb des WEAs kann mit EDX aufgrund des großen Messfehlers nicht getroffen werden. WEAs entstehen vermutlich durch das Aufeinanderreiben der Rissflächen und dem Materialtransport von einer Rissfläche zur anderen [34]. Dies bedeutet, dass es sich hierbei um ein Fretting innerhalb der Rissflächen handelt, welches zu Abrieb und Kornfeinung führt. Diese wird anschließend als WEA sichtbar. Für Fretting-Effekte sind Schwingungen wichtige Einflussfaktoren. Die meisten WEAs werden in Lagerungen aus Windkraftanlagen beobachtet. Diese unterliegen ständigen Schwingungen verschiedener Frequenzen. Der Einfluss von Schwingungen wurde hier nicht untersucht, kann jedoch vermutet werden. Auch Schlupf zwischen den Kontakt-

partnern kann zu Schwingungen aufgrund von Stick-Slip-Effekten führen. In den hier untersuchten Lagern traten alle WEAs in Bereichen mit Schlupf auf. Die erzeugten Schubspannungen durch Schlupf zwischen den Kontaktpartnern haben einen großen Einfluss auf die Entstehung von WEAs [31]. Die Rissverläufe in den Abbildungen 5.8 und 5.9 zeigen sowohl transkristallines als auch interkristallines Risswachstum. In Bereichen mit höheren Vergleichsspannungen nahe der Oberfläche dominieren transkristalline Rissstrukturen mit teils interkristallinen Bereichen. Die WEAs befinden sich meist an den Rissflanken transkristalliner Risse. Tiefe Risse in Bereichen mit sehr niedrigen Vergleichsspannungen verlaufen meist interkristallin. Hier ist ein Risswachstum infolge von Ermüdungsprozessen und Vergleichsspannungen sehr unwahrscheinlich, weshalb ein Wasserstoffeinfluss vermutet wird. Die Ausbildung einer Deformationszone konnte nur in Bereichen mit WEAs beobachtet werden. Eine globale Ausbildung einer Deformationszone im Bereich der höchsten Vergleichsspannungen wurde nicht nachgewiesen. Dies zeigt, dass Ermüdung des Gefüges nicht als Ursache für das Risswachstum dienen kann. Die Wasserstoffanalyse der Lager im Ausgangszustand und nach dem Wälzversuch zeigt eine erhöhte Wasserstoffkonzentration und wird als Schadensursache angenommen (siehe Tabelle 5.3). Die Wasserstoffkonzentration im Ausgangszustand ist mit 2 ppm höher als die zu erwartende normale Konzentration von 100Cr6 Stahl mit ca. 1 ppm. Innerhalb des Wälzversuchs wird die Wasserstoffkonzentration weiter erhöht.

In den Wälzversuchen mit MAC-Öl konnte eine starke Flakingbildung auf den Lagerringen und den Zylinderrollen beobachtet werden. Unterhalb der Laufbahn der Zylinderrollen im Bereich der Flakings entstehen weit verzweigte Rissnetzwerke, die teilweise sehr tief in die Zylinderrollen hineinragen. Unterhalb der Laufbahn entsteht eine Deformationsschicht, innerhalb derer Risse parallel zur Oberfläche wachsen. Die Deformationen befinden sich innerhalb der ehemaligen Austenitkörner. Ausgehend von den Rissen in der Deformationszone wachsen Risse in die Tiefe der Zylinderrolle. Diese verlaufen meistens entlang der ehemaligen Austenitkorn Grenzen. Das interkristalline Risswachstum ist ein eindeutiger Hinweis für eine Wasserstoffversprödung. Hierbei lagert sich der Wasserstoff an den ehemaligen Austenitkorn Grenzen an und begünstigt das Risswachstum. In den Bereichen, die näher an der Deformationszone sind, ist in einzelnen Fällen eine Mischung aus trans- und interkristallinem Risswachstum zu beobachten. Dies könnte mit dem in diesem Bereich herrschenden Spannungszustand in Zusammenhang stehen. Die Größe der Deformationszone wurde graphisch aus Abbildung 5.17 erfasst. Die Deformationsschicht befindet sich zwischen 70 μm und 130 μm unterhalb der Oberfläche. Die Risse innerhalb der Deformationszone befinden sich in einer Tiefe von 100 μm bis 120 μm unterhalb der Oberfläche. Die maximalen Vergleichsspannungen nach von Mises und Tresca befinden sich in Tiefen von 75 μm und 84 μm (siehe Abbildungen 5.31 und 5.32). Hiermit konnte gezeigt werden, dass die in diesem Bereich gebildeten Risse im Bereich der maximalen Vergleichsspannungen entstehen. Die maximale Tiefe der Risse beträgt ca. 400 μm . Die Vergleichsspannungen in diesem Bereich liegen bei 380 MPa nach von Mises und 400 MPa nach Tresca. In einem nicht wasserstoffversprödeten Gefüge würde diese Spannungen nicht ausreichen, um ein Risswachstum zu ermöglichen. Das hier vorliegende interkristalline Risswachstum ist auf die Versprödung der ehemaligen Austenitkorn Grenzen und die dort herrschenden Kontaktspannungen zurückzuführen. Der Wasserstoff diffundiert dabei nicht alleinig

infolge des Spannungs- und Konzentrationsgradienten im Material, sondern wird hauptsächlich durch die Konzentration von Wasserstofffallen beeinflusst, welche durch Deformationen aufgrund der Wälzbelastung entstehen [104]. Die Diffusion in Abhängigkeit des Spannungs- und Konzentrationsgradienten kann mit den Gleichungen von McNabb und Foster [73], Oriani [74], Leblond und Dubois [76] beschrieben werden.

In XPS-Analysen der Oberfläche und FTIR- und NMR-Analysen der Schmierstoffe konnte eine Oxidation des Schmierstoffs nachgewiesen werden. Dies führt zur Bildung von Carbonsäuren und Estern (siehe Abbildungen 5.19 und 5.20). In einem zweiten Reaktionsschritt reagieren die oxidierten Schmierstoffreste der Carbonsäuren mit elementarem Eisen der Lagerlaufbahn und Abriebpartikeln zu Eisencarboxylaten. Bertrand [58] und Kajdas et al. [62] konnten die Carboxylatbildung in Versuchen im Vakuum nachweisen. In diesem Reaktionsschritt wird Wasserstoff freigesetzt. In den XPS-Tiefenprofilanalysen (siehe Abbildung 5.21, 5.22) konnte ein Eintrag von Sauerstoff in die Laufbahn nachgewiesen werden. Dieser ist ein Ergebnis von Oxidationsprozessen der wälzbeanspruchten Oberfläche wie auch der Schmierstoffoxidation. Fragmentierungsreaktionen des Schmierstoffs mit der Freisetzung von Kohlenstoff, Wasserstoff und niedermolekularen Fragmenten konnte nicht nachgewiesen werden, sind aber hochwahrscheinlich. Die Fragmentierung des Schmierstoffs wird durch die Oxidationsreaktion überlagert, so dass niedermolekulare Fragmente und Kohlenstoff sofort oxidiert werden. Der entstandene Wasserstoff führt zur Schädigung des Lagers.

Die Wälzversuche mit PFPE-Öl zeigen bei wesentlich längerer Versuchsdauer keine Schädigungen. Unterhalb der Lageroberfläche bildete sich im Versuch eine Deformationszone infolge der Kontaktspannungen aus. Die Deformationszone in diesen Versuchen erstreckt sich über einen Bereich von 50 μm bis 200 μm unterhalb der Oberfläche. Der Bereich der Deformationszone ist hierbei größer als in den Versuchen mit dem MAC-Öl. Dies lässt sich mit der deutlich längeren Versuchsdauer dieser Versuche begründen. Infolge der plastischen Deformationen durch die Wälzbeanspruchung werden Umlagerungsprozesse im Gefüge angeregt. Hierdurch entstehen ferritische Bereiche im Gefüge. Voskamp und Mittemeijer [22] konnten die Entstehung einer ferritischen Phase in 100Cr6 unter zyklischer Belastung im Wälzkontakt mit Röntgenstrahldefraktometrie (XRD) nachweisen. Diese Zone wird auch als DER bezeichnet [23]. Die Wälzlager aus den Versuchen mit PFPE-Öl zeigen ein deutlich ausgeprägtes DER, jedoch ist die Ermüdung noch nicht soweit fortgeschritten, dass Ermüdungsrisse erzeugt werden konnten. Die Vergleichsspannungen nach von Mises und Tresca sind dabei in den Versuchen mit MAC- und PFPE-Öl identisch (siehe Abbildungen 5.31 und 5.32). Das DER entsteht innerhalb der Zone der maximalen Vergleichsspannungen unterhalb der Wälzkontaktfläche.

In den XPS-Analysen konnte eine Korrosionsreaktion des Schmierstoffs mit der Lageroberfläche festgestellt werden. Dabei bildet sich ein Eisenfluorkomplex auf der Oberfläche des Lagers. Przedlacki und Kajdas [66] konnten in XPS-Analysen unter dem Carboxylsalz eine Schicht aus Metalloxid, Metallfluorid nachweisen. In den XPS-Oberflächenanalysen konnte die Bildung von Ester und Ether nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden CF_x und C-CF_x Reaktionsprodukte des Schmierstoffs detektiert. Tao und Bhushan [67] konnten $\text{CF}_2\text{-CF}_3$, CF_2CFO ,

CF_3 , CF_2O , HCF , CF_2 und CFO als gasförmige Degradationsprodukte von Z-DOL 2000 und Z-TETRAOL 2000 in Gleitversuchen im Vakuum detektieren. Die Bildung von HCF ist in der Tatsache begründet, dass es sich bei Z-Dol und Z-TETRAOL um teilfluorierte Schmierstoffe handelt. Die nachgewiesene Korrosionsreaktion der Lageroberfläche mit dem Schmierstoff im Versuch mit PFPE-Öl ist hierbei gewollt, um die Reibeigenschaften des Schmierstoffs zu verbessern. Die Korrosionsschicht dient dabei als reibmindernde Gleitschicht.

Die Wasserstoffanalyse von Wälzkörpern aus Wälzversuchen mit MAC-Öl zeigt einen erhöhten Wasserstoffgehalt. Die Analysen von Wälzkörpern aus Versuchen mit PFPE-Öl und ungelauften Zylinderrollen zeigen vergleichbare Wasserstoffkonzentrationen und liegen deutlich unterhalb der Werte mit MAC-Öl (siehe Tabelle 5.8).

5.5 Zusammenfassung

Die Korrelation zwischen Wälzlagern aus Versuchen mit PFPE- und MAC-Öl zeigte die Schädigung der Oberfläche nur für den MAC-geschmierten Fall. Ebenso konnte eine Rissbildung unterhalb der Oberfläche allein für die Lagerversuche mit MAC-Öl gezeigt werden. Die Lager aus PFPE-geschmierten Versuchen zeigen lediglich die Ausbildung einer Deformationszone unterhalb der Oberfläche.

Die in Wälzversuchen mit dem Referenzschmierstoff erzeugten WEAs bestehen aus einer ultrafeinen Kornstruktur. Die Proben zeigen trans- und interkristalline Risse. Die WEAs bilden sich meist an transkristallinen Rissen, welche in einem Bereich maximaler Vergleichsspannung unterhalb der Oberfläche liegen. Im Bereich der WEAs sind verstärkt Deformationen des Gefüges aufgetreten. Der Einfluss von Wasserstoff auf die Bildung von WEAs konnte nicht eindeutig geklärt werden, da die Entstehung von WEAs nicht direkt mit der Wasserstoffschädigung im Lager korreliert.

Das MAC-Öl degradiert in einer tribochemischen Oxidationsreaktion. Dabei wird Wasserstoff freigesetzt. Unter dem Einfluss der Kontaktspannungen werden Umformprozesse im Stahlgefüge angeregt. Hierzu zählt die Bildung einer Deformationszone unterhalb der Lageroberfläche. Der Gradienten des Kontaktspannungsfeldes und der Wasserstoffkonzentration zwischen der Oberfläche und dem Gefüge führt zur Diffusion und Anlagerung von Wasserstoff an Korngrenzen und Versetzungen. Der nachgewiesene interkristalline Rissverlauf ist ein eindeutiger Hinweis hierfür. Innerhalb der Deformationszone bilden sich ebenfalls Risse, die im Bereich der maximalen Vergleichsspannungen verlaufen.

Kapitel 6

Abschließende Diskussion

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Grundlagen der Wasserstoffversprödung in geschmierten Wälzkontakten untersucht. Ein Ziel der Arbeit war die Untersuchung von Schmierstoffdegradationen, die zur Freisetzung von Wasserstoff im Wälzkontakt führen. Hierfür wurden grundlegende Versuche zur Degradation eines kohlenwasserstoffbasierten Schmierstoffs (MAC-Öl) durchgeführt. Die Mechanismen, die zur Freisetzung von Wasserstoff aus dem Schmierstoff führen, wurden dabei erarbeitet. Die abschließende Diskussion soll die Ergebnisse der einzelnen Kapitel miteinander verknüpfen und diese zu einem Gesamtbild zusammenfügen. Abbildung 6.1 stellt den Ablauf einer Wasserstoffversprödung eines ölgeschmierten tribologischen Kontakts dar.



Abbildung 6.1: *Ablauf einer Wasserstoffversprödung im geschmierten, tribologischen Kontakt.*

Die Wasserstofffreisetzung aus einem geschmierten tribologischen Kontakt kann gemäß der in Abbildung 6.2 aufgeführten Mechanismen erfolgen. Der Identifizierung dieser Mechanismen kam in der vorliegenden Arbeit große Bedeutung

zu, da sie den Ausgangspunkt für ein tieferes Verständnis der Wasserstoffver-
sprödung von geschmierten Kontakten darstellt.

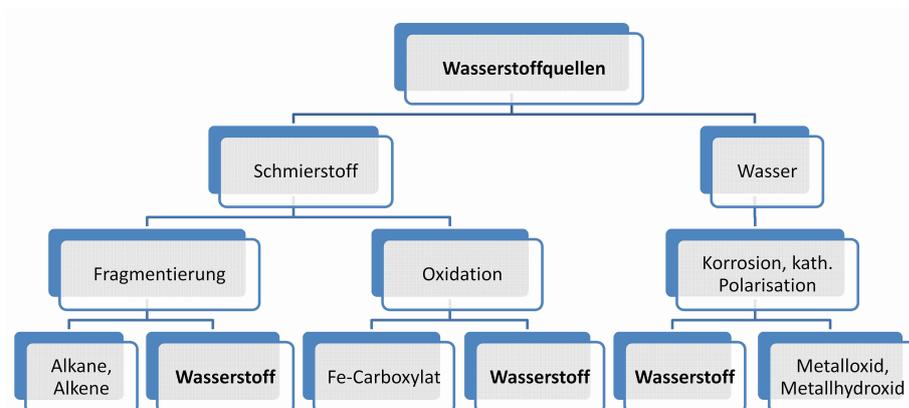


Abbildung 6.2: Darstellung der möglichen Wasserstoffquellen in einem geschmierten Kontakt.

Mit Hilfe von Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), Massenspektrometrie (MS), Infrarotspektroskopie (FTIR) und Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) entstand ein detailliertes Bild der Degradation kohlenwasserstoffbasierter Schmierstoffe. In XPS-Analysen der Oberfläche (siehe Abbildungen 3.5, 5.19, 3.6 und 5.20), FTIR- und NMR-Analysen der Schmierstoffe (siehe Tabellen 3.3, 5.5, 3.4 und 5.6) konnte nach der Durchführung von Wälz- und Gleitversuchen in Kapitel 3 und Kapitel 5 eine Oxidation des Schmierstoffs durch Kontakt zur oxidierten Substratoberfläche, abgetragene Oxidpartikel sowie Luftsauerstoff nachgewiesen werden. Dies führt zur Bildung von Carbonsäuren, Ethern und Estern. In ihrer höchsten Oxidationsstufe, als Carbonsäure, reagieren die oxidierten Schmierstoffreste in einer Protolysereaktion zu einem Carbonsäuresalz. Diese Reaktionen stellen einen Weg zur Wasserstofffreisetzung aus dem Schmierstoff dar. Weitere Reaktionen, in denen Wasserstoff entsteht, sind Fragmentierungsreaktionen des Schmierstoffs. Dabei entstehen neben Wasserstoff auch Alkane und Alkene verschiedener Kettenlängen. Findet die Fragmentierungsreaktion unter Luft und nicht im Vakuum statt, ist eine Reaktion der Alkane und Alkene mit dem Sauerstoff der Luft sehr wahrscheinlich. Diese werden ebenfalls oxidiert, weshalb in den Schmierstoffanalysen aus Versuchen unter Atmosphäre keine Alkane und Alkene nachgewiesen werden konnten. Die XPS-Tiefenprofilanalysen in Kapitel 3 (Abbildung 3.8 und 3.9) von Proben aus Gleitversuchen im Vakuum zeigten Reste von fragmentiertem Kohlenstoff, welcher durch das Brechen von Schmierstoffmolekülbindungen entsteht. Unter Atmosphäre konnte dieses Phänomen nicht nachgewiesen werden. Jedoch zeigen die XPS-Tiefenprofilanalysen in Abbildung 5.21 und 5.22 (Kapitel 5) einen Eintrag von Sauerstoff in die Laufbahn. Dieser ist ein Ergebnis der Oxidation der wälzbeanspruchten Oberfläche wie auch der Schmierstoffoxidation. Eine Reaktion von möglichen Kohlenstofffragmenten zu CO_2 sowie die Reaktion der niedermolekularen Schmierstofffragmente mit dem Sauerstoff der Atmosphäre ist hierbei wahrscheinlich.

Der Einfluss von Normalkraft und Gleitgeschwindigkeit auf die Freisetzung von

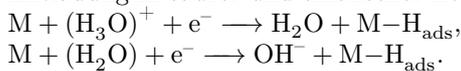
Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen wurde in Kapitel 3 im Vakuum mit Hilfe von *in situ* Massenspektrometrie untersucht. Dabei konnte eine Korrelation der Wasserstoffdesorption mit der Reibleistungsdichte (Abbildung 3.17) beobachtet werden. Die Wasserstofffreisetzung aus dem Schmierstoff steigt mit steigender Reibleistungsdichte an. Diese bedeutet, dass mit höherem Energieeintrag (höhere Reibleistungsdichte) mehr Reaktionsprodukte gebildet werden. Dies lässt vermuten, dass auch im Wälzversuch die Desorption von Wasserstoff aus dem Schmierstoff mit der Reibleistungsdichte korreliert.

Der aus dem Schmierstoff gebildet Wasserstoff lagert sich in Absorptions- und Adsorptionsreaktionen auf der Stahloberfläche an. Die hierbei ablaufenden Reaktionen wurden bisher nur in wässrigen Medien untersucht [71, 72]. Jedoch liegt es nahe, dass ähnliche Reaktionsschritte auch in geschmierten Wälz- und Gleitkontakten ablaufen. Dabei können zwei Wege der Wasserstofffreisetzung unterschieden werden. Aus dem Schmierstoff in Oxidations- und Fragmentierungsreaktionen und aus Anlagerung von Feuchte auf der Stahloberfläche und im Schmierstoff. Nach Bockris und Devanathan [71] lagert sich der Wasserstoff auf den oxidfreien Bereichen der Eisenoberfläche an. Dabei rekombiniert ein Teil des gebildeten Wasserstoffs nach der Tafel-Rekombination zu molekularem Wasserstoff und entweicht in die Atmosphäre. Der anodische auf der Stahloberfläche zersetzte Wasserstoff diffundiert anschließend in die Stahloberfläche [71]. Diese Abläufe kann man sich auch gut in einem Wälzlager vorstellen. Dabei entstehen oxidfreie Bereiche der Eisenoberfläche durch Gleitbewegungen (Schlupf) im Wälzlager. Dies könnte eine Erklärung für partielle Wasserstoffschäden an den mit Schlupf beanspruchten Bereichen der Wälzlager in Kapitel 5 liefern.

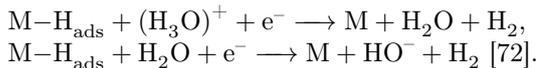


Die Reaktionsgleichungen für wässrige Lösungen (sauer und alkalisch) zeigen die Wasserstofffreisetzung aus Wasser. Diese kann eine weitere Quelle für Wasserstoff im tribologischen Kontakt darstellen. Anlagerung von Wasser auf Oberflächen oder Feuchte im Schmierstoff können hierbei als Wasserstofflieferanten dienen. In diesen Reaktionen wird Wasserstoff aus Wasser in einer Korrosionsreaktion oder kathodischen Polarisierung mit der Stahloberfläche abgespalten [72]. Dieser rekombiniert entweder auf der Stahloberfläche nach der Tafelreaktion oder diffundiert nach vorhergehender anodischer Zersetzung.

Entladung in saurer und alkalischer Lösung:



Elektrochemische Reaktionen in saurer und alkalischer Lösung:



Wasserstoff diffundiert im Allgemeinen in Folge von Wasserstoffkonzentrations-, Temperatur- und Spannungsgradienten zwischen Oberfläche und Bulkmaterial. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist dabei von der Löslichkeit des Wasserstoffs im Stahl abhängig. Diese wird durch die Versetzungsdichte beeinflusst. Die Was-

serstoffdiffusion und das Trapping von Wasserstoff in Wasserstofffallen führt zu einer Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Lagerwerkstoff. Der Wasserstoff lagert sich dabei im Materialgefüge an Korngrenzen und Versetzungen an, welche als Fallen agieren. Im Rahmen der Arbeit wurde zur Analyse von Diffusionsprozessen in 100Cr6 (Kapitel 4) die Diffusionskonstante ($4,69 \times 10^{-12} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$) für Wasserstoff bestimmt. Diese wurde in bisherigen Untersuchungen zu diesem Thema nicht bestimmt und ist in der Literatur nicht publiziert. Als Vergleich kann der Wert für die Diffusion von Wasserstoff in reinem Eisen herangezogen werden. Die Diffusionskonstante für Wasserstoff in Eisen wurde von Kiuchi und McLellan [81] bestimmt und beträgt $7,54 \times 10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$. Der Unterschied zwischen diesen beiden Werten ist auf die Legierungselemente Chrom und Kohlenstoff sowie die Verzerrung des Gitters in 100Cr6 zurückzuführen. Anhand der Diffusionskonstante wurde die tiefenabhängige Verteilung der Wasserstoffkonzentration in einem Lagerring für eine normierte Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche berechnet. Dieses einfache Modell vermittelt einen Eindruck der Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in 100Cr6. Hiermit kann für eine bekannte Oberflächenkonzentration die Konzentration in einer bestimmten Tiefe berechnet werden. Bei Wälzlager ist der Bereich der maximalen Vergleichsspannungen von Interesse, da hier am ehesten Schädigungen auftreten.

In Wälzversuchen mit multialkyliertem Cyclopentan (MAC) Öl konnte eine starke Flakingbildung der Lagerringe und der Zylinderrollen beobachtet werden. Auf der Zylinderrolle des Wälzlagers ist in Kapitel 5 (Abbildung 5.13) ein Abblättern der Laufbahn zu beobachten, welches in einem Bereich mit erhöhtem Schlupf entstand. Dieser ist durch die Geometrie des Lagers bedingt, da bei Axial-Zylinderrollenlagern die inneren und äußeren Bereiche der Zylinderrollen beim Umlauf Schlupf haben. Eine rein geometrische Berechnung des Schlupfs in Zylinderrollenlager kann unter der Annahme eines schlupffreien Bereichs in der Mitte der Laufbahn mit den folgenden Formeln durchgeführt werden:

$$\Delta v_{wk} = 2\pi f \frac{R_a - R_i}{2}, \quad (6.1)$$

$$v_m = 2\pi f \frac{R_a + R_i}{2}, \quad (6.2)$$

$$v_{diff} = v_m \pm \Delta v_{wk}, \quad (6.3)$$

$$S = \frac{\pm \Delta v_{wk} 100}{v_m} [\%]. \quad (6.4)$$

Der äußere und innere Radius (R_a und R_i) der Wälzlagerlaufbahn ergibt sich aus dem Inneren- und Außendurchmesser des Lagers in Abbildung 5.1. Die Differenzgeschwindigkeit zwischen der Innen- und der Außenseite einer Zylinderrolle beim Umlauf ist Δv_{wk} . Die mittlere Geschwindigkeit der Zylinderrolle in einem Bereich, in dem die Zylinderrolle beim Umlauf keinen Schlupf hat, wird durch v_m beschreiben. Dieser schlupffreie Bereich entsteht durch die Balligkeit der Zylinderrollen, welche Überbelastungen an den Rändern der Zylinderrolle verhindert. Die Differenzgeschwindigkeit zwischen der Innen- und der Außenseite

einer Zylinderrolle beim Umlauf ist v_{diff} . Für den Schlupf S der in dieser Arbeit verwendeten Lager ergeben sich Werte von mehr als $\pm 10\%$.

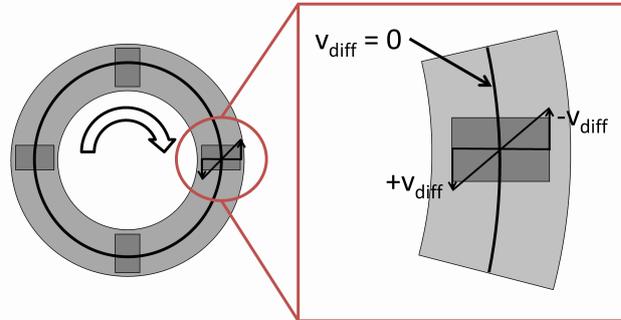


Abbildung 6.3: Darstellung der differentiellen Geschwindigkeiten auf einer Zylinderrolle.

Abbildung 6.3 zeigt schematisch die differentiellen Geschwindigkeiten auf einer Zylinderrolle bei stehendem Lagerring und drehendem Lagerkäfig. Hierdurch werden Spannungen in der Laufbahn erzeugt, welche zur Rissinitiation und anschließendem Risswachstum in der Oberfläche führen können. Die Gleitanteile sorgen dabei für eine veränderte Lage der Vergleichsspannungen, welche mit steigendem Reibkoeffizient in Richtung der Kontaktfläche verlagert werden [16] (siehe Abbildung 2.2). Unterhalb der Laufbahn der Zylinderrollen im Bereich der Flakings entstehen weit verzweigte Rissnetzwerke, die teilweise sehr tief in die Zylinderrollen hineinragen. Das teilweise auftretende interkristalline Risswachstum ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Wasserstoffversprödung. Der Schlupf in axialen Zylinderrollenlagern begünstigt zusätzlichen Verschleiß auf den Lagerflächen und somit tribochemische Reaktionen zwischen Schmierstoff und Lagerlaufbahn (siehe Kapitel 5). Abbildung 6.4 illustriert zusammenfassend die zuvor diskutierten Mechanismen, welche zu einer Wasserstoffversprödung von ölgeschmierten Wälzkontakten führen.

In vergleichenden Untersuchungen zwischen multialkyliertem Cyclopentan und perfluoriertem Polyether in Kapitel 5 konnten einzelne Wasserstoffquellen wie das Probenmaterial und Anlagerungen von Wasser auf der Probenoberfläche ausgeschlossen werden. Das PFPE-Öl enthält keine Protonen als Wasserstoffquelle und ist deshalb nicht in der Lage, Wasserstoff zur Verfügung zu stellen, da es sich um einen perfluorierten Schmierstoff handelt. Die einzige Quelle für Wasserstoff im Wälzversuch mit PFPE-Öl sind Verunreinigungen wie Wasser und Reste von Reinigungsmitteln auf der Probenoberfläche oder der Werkstoff selbst. Im Gleit- wie auch im Wälzversuch mit PFPE-Öl konnte keine Korrelation zwischen dem tribologischen Versuch und der Freisetzung von Wasserstoff festgestellt werden. Dies bedeutet, dass es zu keiner Freisetzung von Wasserstoff aus Anlagerungen von Wasser auf der Oberfläche oder durch Reste von Reinigungsmitteln kam. Hieraus kann für die Wälzversuche mit MAC-Öl geschlossen werden, dass die Freisetzung von Wasserstoff mehrheitlich aus dem Schmierstoff geschehen muss.

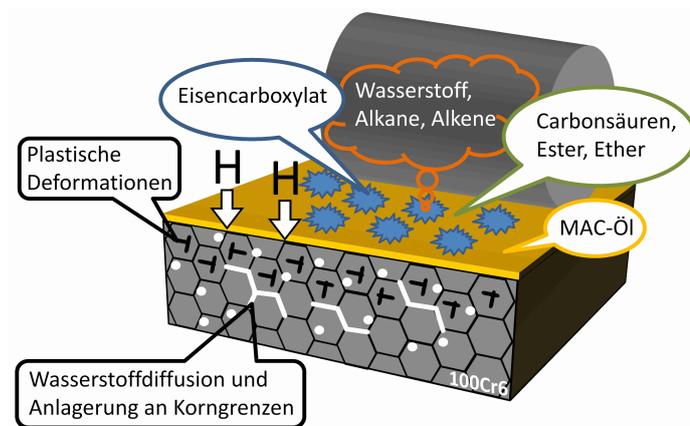


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Mechanismen einer Wasserstoffversprödung eines ölgeschmierten Wälzkontakts an einem Lagersegment eines axialen Zylinderrollenlagers.

Durch die Anwendung von perfluorierten Schmierstoffen kann die Wasserstoffversprödung von ölgeschmierten Wälzkontakten demnach verhindert werden. Abbildung 6.5 zeigt schematisch die Degradation eines PFPE-Öls in einem axialen Zylinderrollenlager. Dabei bildet das PFPE-Öl infolge der Wälzbelastung niedermolekulare Fragmente sowie einen Eisen-Fluor-Komplex auf der Lagersoberfläche. Unterhalb der Lagerlaufbahn entstehen als Folge der Wälzbeanspruchung plastische Deformationen im Bereich der maximalen Vergleichsspannungen. Eine Freisetzung von Wasserstoff oder eine Schädigung des Lagers wurde nicht beobachtet (siehe Kapitel 5 Abbildungen 5.23, 5.28 und 5.29).

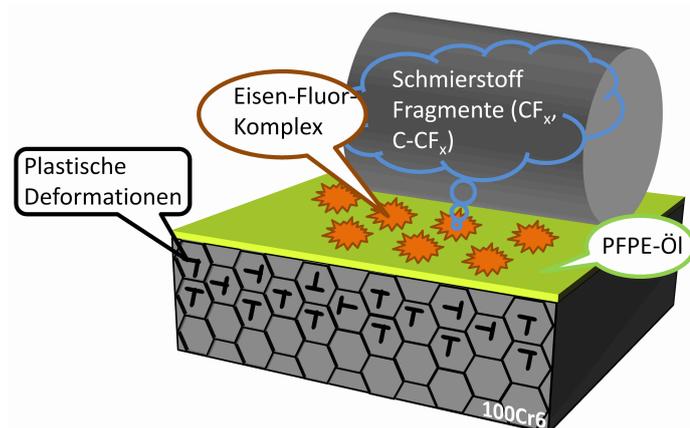


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung der Degradationsmechanismen eines perfluorierten Schmierstoffs an einem Lagersegment eines axialen Zylinderrollenlagers.

Fazit

Die Arbeit verknüpft grundlegende Untersuchungen zum Degradationsmechanismus von kohlenwasserstoffbasierten Schmierstoffen im Vakuum mit anwendungsnahen Wälzversuchen unter Atmosphäre. Dabei lassen sich die Mechanismen der Schmierstoffdegradation, welche in Gleitversuchen im Vakuum erarbeitet wurden, mit den wasserstoffinduzierten Schädigungen der Wälzkontaktversuche und den dort beobachteten Schmierstoffdegradationen in Einklang bringen. Diese Verknüpfung wurde in dieser Form noch nicht geleistet und stellt zusammen mit den Untersuchungen zur Diffusion von Wasserstoff in 100Cr6 eine umfassende Betrachtung der Wasserstoffversprödung von ölgeschmierten Wälzkontakten dar.

Zusammenfassend haben die Untersuchungen gezeigt, dass der Schmierstoff in einer tribochemischen Reaktion mit der Stahloberfläche degradiert und dabei Wasserstoff freisetzt. Oxidations- und Fragmentierungsreaktionen des Schmierstoffs sind ein Grund für die Wasserstoffversprödung von Wälzkontakten. Die gezeigten Untersuchungen sind für additivfreie Schmierstoffe gültig. Additive können auf vielfältige Art und Weise mit dem Grundöl und der Stahloberfläche wechselwirken. Jedoch können die hier dargelegten Mechanismen der Wasserstofffreisetzung auch bei additivierten Schmierstoffen zu einer Wasserstoffdesorption aus dem Grundöl führen. Die Rolle der Additive wurde in dieser Arbeit nicht untersucht. Es wäre aber denkbar, dass auch Additive Wasserstoff freisetzen können. Eine mögliche Lösung stellen fluorierte Schmierstoffe dar. Diese sind nicht in der Lage, Wasserstoff abzugeben.

Kapitel 7

Zusammenfassung

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde die Degradation von Schmierstoffen und die damit verbundene Freisetzung von Wasserstoff sowie ihre Rolle bei der wasserstoffinduzierten Wälzkontaktversprödung untersucht. In Gleitversuchen im Vakuum konnte das Degradationsverhalten von Schmierstoffen mittels *in situ* Massenspektrometrie analysiert werden. Zusätzliche XPS-Oberflächenanalysen sowie FTIR- und NMR-Schmierstoffanalysen komplettieren die Untersuchungen im Vakuum. In Wälzkontaktversuchen mit identischen Schmierstoffen wurden Wälzkontaktbeschädigungen aufgrund von Schmierstoffzersetzungen nachgewiesen. Oberflächenanalysen mittels XPS, Wasserstoffanalysen der Wälzkörper sowie Schmierstoffanalysen mit FTIR und NMR zeigten, welche Mechanismen zur Schädigung führen. Die Diffusionskonstante von Wasserstoff in 100Cr6 wurde in Permeationsprüfungen bestimmt.

Die tribochemische Oberflächenreaktion zwischen Schmierstoff und Stahloberfläche sowie Oxidationsreaktionen unter Atmosphäre führen zur Degradation des Schmierstoffs mit der Folge einer Wasserstofffreisetzung. Die Wasserstoffdesorption korreliert mit der Reibleistungsdichte und steigt mit der Normalkraft, der Gleitgeschwindigkeit und der Temperatur an. Der Schmierstoff zersetzt sich in Fragmentierungsreaktionen mit der oxidfreien Stahloberfläche. In Oxidationsreaktionen des Schmierstoffs sowie dessen Fragmenten werden Carbonsäuren, Ester und Ether gebildet. Der Wasserstoff ist ein direktes Produkt von Fragmentierungsreaktionen oder wird nachgelagert durch Reaktionen der oxidierten Schmierstoffreste mit der Stahloberfläche gebildet. Der Wasserstoff diffundiert aufgrund der herrschenden Gradienten von Kontaktspannung, Temperatur und Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche und im Gefüge in den Stahl. Dort lagert sich der Wasserstoff an ehemaligen Austenitkorn Grenzen und Versetzungen an und führt zu Schädigungen der Wälzkontaktfläche und Risswachstum unterhalb der Oberfläche.

Perfluorierte Schmierstoffe stellen eine mögliche Lösung für das Problem der Wasserstoffversprödung von ölgeschmierten Wälzkontakten dar. Bei unter identischen Versuchsbedingungen durchgeführten Vergleichsversuchen mit PFPE-Öl konnte keine Wasserstofffreisetzung und keine interkristalline Gefügeschädigung beobachtet werden. Der Schmierstoff wird zwar in CF_x - und C- CF_x -Fragmente zersetzt, stellt aber keinen Wasserstoffdonator dar.

Kapitel 8

Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Mechanismen der Wasserstoffversprödung im geschmierten tribologischen Kontakt erarbeitet. Die gewonnenen Erkenntnisse stellen den Ausgangspunkt für die Erarbeitung von neuen Strategien zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung dar. Diese erschöpfen sich nicht in der im Rahmen der Arbeit durchgeführten Substitution von kohlenwasserstoffbasierten Schmierstoffen durch perfluorierte Schmierstoffe. Abbildung 8.1 fasst die Ideen und Lösungsansätze zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung in ölgeschmierten Kontakten zusammen. Die beschriebenen Lösungsansätze und Messmethoden weisen den Raum für neue Forschungsaufgaben. Die Freisetzung

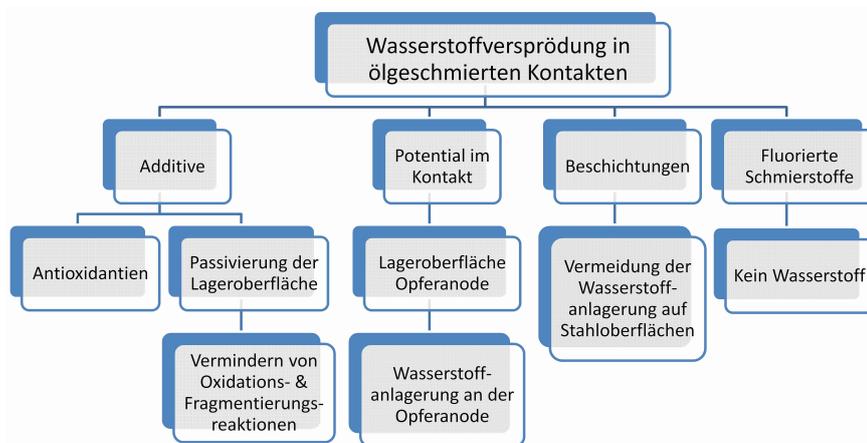


Abbildung 8.1: Lösungsansätze zur Vermeidung der Wasserstoffversprödung von ölgeschmierten Wälzkontakten.

von Wasserstoff geschieht in Oxidations- und Fragmentierungsreaktionen des Schmierstoffs. Der gezielte Einsatz bzw. die Entwicklung und Verbesserung von Additiven könnte helfen, Oxidations- und Fragmentierungsreaktionen zu vermeiden. Ziel muss sein, die Degradation des Schmierstoffs und die damit verbundene Wasserstofffreisetzung zu vermeiden. Die Wechselwirkung der Additive untereinander und mit der Stahloberfläche sollte ebenfalls Teil dieser Untersuchungen sein, um eine Wasserstofffreisetzung aus dem Additiv zu verhindern.

Eine Untersuchung der Adsorptions- und Absorptionsreaktionen von Wasserstoff in ölgeschmierten Kontakten führt zu einem besseren Verständnis der Vorgänge, die bisher nur für wässrige Medien untersucht wurden. Da die Wasserstoffdiffusion nicht nur von der Zersetzung des Schmierstoffs, sondern auch vom Zustand der Lageroberfläche sowie den Umgebungsbedingungen beeinflusst wird, wäre von Interesse, die Oberflächenbedingungen auf der Stahloberfläche genauer zu untersuchen. Ziel ist die Erklärung von partiellen Wasserstoffschädigungen an Wälzlager. Die Oberflächenbedingungen auf diesen Teilen der Lager sind entscheidend für die Adsorptions- und Absorptionsreaktionen von Wasserstoff und somit auch für eine mögliche Diffusion und Schädigung.

Für eine detailliertere Modellierung der Wasserstoffdiffusion im Wälzlager werden genauere Informationen über die Wasserstoffkonzentration auf der Wälzlageroberfläche infolge der Schmierstoffdegradation benötigt. Hieraus kann die Konzentrationsverteilung unterhalb der Kontaktfläche in Abhängigkeit der Spannungs- und Temperaturverteilung errechnet werden. Zur Interpretation dieser Ergebnisse werden Materialdaten zur Änderung von Zug-, Druck- und Scherfestigkeit mit der Wasserstoffkonzentration im Werkstoff benötigt, die eine Aussage über den Einfluss einer bestimmten Wasserstoffkonzentration bei einer bestimmten Spannung erlauben. Hierzu müssten Zug-, Druck- und Torsionsversuche mit 100Cr6-Proben mit verschiedenen Wasserstoffkonzentrationen durchgeführt werden. Diese würden Rückschlüsse auf die Änderung der Festigkeit infolge der Wasserstoffkonzentration zulassen, welche anschließend auf Wälzlager übertragen werden können. Somit könnte eine Aussage über die kritische Konzentration von Wasserstoff bei der herrschenden Belastung im Wälzkontakt getroffen werden, um die Wasserstoffversprödung von Wälzlagerungen besser zu verstehen und Schädigungen aufgrund von Wasserstoff berechenbarer zu machen.

WEAs stellen eine Wälzkontaktschädigung dar, welche im Verdacht steht, wasserstoffinduziert zu sein. In den Wälzversuchen mit MAC- und PFPE-Öl konnten trotz einer wasserstoffinduzierten Schädigung des Lagers im Fall des MAC-Öl keine WEAs erzeugt werden. Zur Untersuchung des Wasserstoffeinflusses auf die Bildung von WEAs könnten Wälzversuche mit MAC- und PFPE-Öl durchgeführt werden. Dabei sollten Parameter wie Pressung, Drehzahl, Temperatur und Dauer der Versuche variiert werden. Zunächst wäre von Interesse, WEAs mit dem MAC-Öl zu erzeugen, um anschließend Versuche mit dem PFPE-Öl bei identischen Versuchsparametern durchzuführen. Falls es nicht möglich ist, mit PFPE-Öl WEAs zu erzeugen, wäre dies ein weiteres Indiz für einen Wasserstoffeinfluss bei der Entstehung von WEAs.

Die Detektion von Wasserstoff in Wälz- und Gleitversuchen unter Atmosphäre ist ein schwieriges Unterfangen. Der Wasserstoff kann dabei nur als im Gefüge getrappter Wasserstoff gemessen werden. Durch die Verwendung der Oxidationszelle einer Wasserstoffpermeationszelle zur Wasserstoffdetektion könnte der Wasserstoff *in situ* im Wälz- oder Gleitversuch gemessen werden. Hierzu wird die Oxidationszelle mit einem der Kontaktpartner im Gleit- oder Wälzversuch verbunden. Die Materialdicke zwischen der Zelle und dem geschmierten Versuch sollte so dünn wie möglich gehalten werden. Der im Versuch entstehende Wasserstoff diffundiert durch die Metallschicht hindurch und kann mit Hilfe der

Oxidationszelle gemessen werden. Abbildung 8.2 verdeutlicht das Messprinzip am Beispiel eines reversierenden geschmierten Gleitversuch.

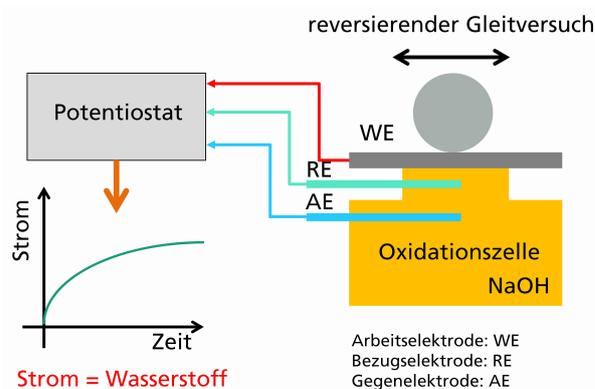


Abbildung 8.2: Aufbau zur *in situ* Detektion von Wasserstoff in einem geschmierten reversierenden Gleitversuch.

Wasserstoff wird auf einer Stahloberfläche in elektrochemischen Reaktionen adsorbiert. Durch das Anlegen eines Potentials zwischen der Stahloberfläche und einer Opferanode könnte die Adsorption von Wasserstoff auf der Stahloberfläche unterbunden werden. Somit könnte eine Wasserstoffdiffusion verhindert werden. Zur Überprüfung dieser Methode müssten Wälzversuche mit unterschiedlichen Potentialen zwischen der Lageroberfläche und einer Opferanode durchgeführt werden. Diese Methode könnte eine Lösung für die Wasserstoffversprödung von ölgeschmierten Wälzkontakten darstellen.

Die Untersuchungen innerhalb dieser Arbeit haben gezeigt, dass Fragmentierungs- und Oxidationsreaktionen des Schmierstoffs maßgeblich für die Wasserstoffversprödung von Wälzkontakten verantwortlich sind. Diese Veränderungen des Schmierstoffs lassen sich zum Teil mit IR-Spektroskopie nachweisen. Die Verwendung von *in situ* IR-Analysen des Schmierstoffs in Wälz- und Gleitversuchen könnte helfen, den Zeitpunkt einer Schmierstoffoxidation genauer zu erfassen. Hiermit könnten neue Erkenntnisse über die Dauer zwischen einer Wasserstofffreisetzung aus dem Schmierstoff und der damit verbundenen Wälzkontaktschädigung ermittelt werden. Anhand der erzeugten Daten könnten neue Richtlinien für Ölwechselintervalle z.B. für Windkraftanlagen erarbeitet werden.

Beschichtungen von Wälzlageroberflächen sind keine neue Idee. Die meisten eingesetzten Beschichtungen dienen zur Verbesserung tribologischer Eigenschaften von Wälzlagerungen wie Verschleißschutz oder Reibminderung. Ein weiteres Einsatzgebiet für Beschichtung ist als Korrosionsschutz und die Isolierung von Lagerungen gegen Stromdurchgänge. Beschichtungen, welche das Anlagern von Wasserstoff auf der Wälzlageroberfläche verhindern oder erschweren, könnten ein weiterer Lösungsansatz sein.

Literaturverzeichnis

- [1] F. Sadeghi, B. Jalalahmadi, T. Slack, N. Raje, and N. Arakere. A review of rolling contact fatigue. *Journal of Tribology*, 131(4), 2009.
- [2] M. Evans, J. Walker, C. Ma, L. Wang, and R. Wood. A FIB/TEM study of butterfly crack formation and white etching area (WEA) microstructural changes under rolling contact fatigue in 100Cr6 bearing steel. *Materials Science and Engineering: A*, 570(0):127–134, 2013.
- [3] A. Grabulov, R. Petrov, and H. Zandbergen. EBSD investigation of the crack initiation and TEM/FIB analyses of the microstructural changes around the cracks formed under rolling contact fatigue (RCF). *International Journal of Fatigue*, 32(3):576–583, 2010.
- [4] A. Grabulov, U. Ziese, and H. Zandbergen. TEM/SEM investigation of microstructural changes within the white etching area under rolling contact fatigue and 3-D crack reconstruction by focused ion beam. *Scripta Materialia*, 57(7):635–638, 2007.
- [5] H. Matsuda, Y. Satoh, Y. Kanematsu, and K. Iwafuchi. On-site investigation and analysis of flaking damage leading to rail break. *Wear*, 271(1-2):168–173, 2011.
- [6] R. Cantley. The effect of water in lubricating oil on bearing fatigue life. *A S L E Transactions*, 20(3):244–248, 1977.
- [7] L. Grunberg, D. Jamieson, and D. Scott. Hydrogen penetration in water-accelerated fatigue of rolling surfaces. *Philosophical Magazine*, 8(93):1553–1568, 1963.
- [8] J. Ciruna and H. Szieleit. The effect of hydrogen on the rolling contact fatigue life of AISI 52100 and 440C steel balls. *Wear*, 24(1):107–118, 1973.
- [9] K. Tamada and H. Tanaka. Occurrence of brittle flaking on bearings used for automotive electrical instruments and auxiliary devices. *Wear*, 199(2):245–252, 1996.
- [10] N. Kino and K. Otani. The influence of hydrogen on rolling contact fatigue life and its improvement. *JSAE Review*, 24(3):289–294, 2003.
- [11] S. Suresh. *Fatigue of materials*. Cambridge solid state science series. Cambridge University Press, 1998.

- [12] H. Schlicht. Wälzermüdung. *HTM Härtereitechnische Mitteilungen*, 59(5):363–373, 2004.
- [13] H. Schlicht. Wälzermüdung. *HTM Härtereitechnische Mitteilungen*, 62(1):33–48, 2007.
- [14] E. Broszeit, T. Preussler, M. Wagner, and O. Zwirlein. Stress hypotheses and material stresses in hertzian contacts. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 17:238–246, 1986.
- [15] J. Gegner and W. Nierlich. Mechanical and tribochemical mechanisms of mixed friction induced surface failures of rolling bearings and modeling of competing shear and tensile stress controlled damage initiation. *Tribologie und Schmierungstechnik*, 58(1):10–21.
- [16] O. Zwirlein and H. Schlicht. Werkstoffanstrengung bei Wälzbeanspruchung Einfluss von Reibung und Eigenspannungen. *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, 11(1):1–14, 1980.
- [17] N. Tsushima. Crack propagation of rolling contact fatigue in ball bearing steel due to tensile strain. *Tribology Transactions*, 47(4):567–575, 2004.
- [18] A. Beheshti and M. Khonsari. On the prediction of fatigue crack initiation in rolling/sliding contacts with provision for loading sequence effect. *Tribology International*, 44(12):1620–1628, 2011.
- [19] A. Warhadpande, F. Sadeghi, M. Kotzalas, and G. Doll. Effects of plasticity on subsurface initiated spalling in rolling contact fatigue. *International Journal of Fatigue*, 36(1):80–95, 2012.
- [20] A. Oila and S. Bull. Assessment of the factors influencing micropitting in rolling/sliding contacts. *Wear*, 258(10):1510–1524, 2005.
- [21] D. Canadinc, H. Sehitoglu, and K. Verzal. Analysis of surface crack growth under rolling contact fatigue. *International Journal of Fatigue*, 30(9):1678–1689, 2008.
- [22] A. Voskampk and E. Mittemeijer. Crystallographic preferred orientation induced by cyclic rolling contact loading. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 27(11):3445–3465, 1996.
- [23] H. Swahn, P. Becker, and O. Vingsbo. Martensite decay during rolling contact fatigue in ball bearings. *Metallurgical Transactions A*, 7(8):1099–1110, 1976.
- [24] V. Bhargava, G. Hahn, and C. Rubin. Rolling contact deformation, etching effects, and failure of high-strength bearing steel. *Metallurgical Transactions A*, 21(7):1921–1931, 1990.
- [25] R. Dommarco, K. Kozaczek, P. Bastias, G. Hahn, and C. Rubin. Residual stresses and retained austenite evolution in SAE 52100 steel under non-ideal rolling contact loading. *Wear*, 257(11):1081–1088, 2004.
- [26] K. Miller. *The three thresholds for fatigue crack propagation*, volume 27 of *ASTM STP1296*. Fatigue and Fracture Mechanics, 1997.

- [27] J. Ringsberg and A. Bergkvist. On propagation of short rolling contact fatigue cracks. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 26(10):969–983, 2003.
- [28] M. Evans, A. Richardson, L. Wang, and R. Wood. Effect of hydrogen on butterfly and white etching crack (WEC) formation under rolling contact fatigue (RCF). *Wear*, 306(1-2):226–241, 2013.
- [29] A. Greco, S. Sheng, J. Keller, and A. Erdemir. Material wear and fatigue in wind turbine systems. *Wear*, 302(1-2):1583–1591, 2013.
- [30] M. Evans, A. Richardson, L. Wang, and R. Wood. Serial sectioning investigation of butterfly and white etching crack (WEC) formation in wind turbine gearbox bearings. *Wear*, 302(1-2):1573–1582, 2013.
- [31] H. Harada, T. Mikami, M. Shibata, D. Sokai, A. Yamamoto, and Tsubakino H. Microstructural changes and crack initiation with white etching area formation under rolling/sliding contact in bearing steel. *ISIJ international*, 45(12):1897–1902, 2005.
- [32] J. Gegner and W. Nierlich. Hydrogen accelerated classical rolling contact fatigue and evaluation of the residual stress response. *Materials Science Forum*, 681(Residual Stresses VIII):249–254, 2011.
- [33] H. Hamada and Y. Matsubara. The influence of hydrogen on tension-compression and rolling contact fatigue properties of bearing steel. *NTN Technical Review*, 74:54–60, 2006.
- [34] R. Vegter and J. Slycke. The role of hydrogen on rolling contact fatigue response of rolling element bearings. *ASTM International*, 7(2):12, 2010.
- [35] B. Szost and P. Rivera-Diaz del Castillo. Unveiling the nature of hydrogen embrittlement in bearing steels employing a new technique. *Scripta Materialia*, 68(7):467–470, 2013.
- [36] T. Imran, B. Jacobson, and A. Shariff. Quantifying diffused hydrogen in AISI 52100 bearing steel and in silver steel under tribo-mechanical action: Pure rotating bending, sliding rotating bending, rolling rotating bending and uni-axial tensile loading. *Wear*, 261(1):86–95, 2006.
- [37] Y. Murakami, T. Nomoto, T. Ueda, and Y. Murakami. On the mechanism of fatigue failure in the superlong life regime ($N > 10^7$ cycles). Part 1: Influence of hydrogen trapped by inclusions. *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, 23(11):893–902, 2000.
- [38] S. Fujita, S. Matsuoka, Y. Murakami, and G. Marquis. Effect of hydrogen on mode II fatigue crack behavior of tempered bearing steel and microstructural changes. *International Journal of Fatigue*, 32(6):943–951, 2010.
- [39] Y. Mine, C. Narazaki, K. Murakami, S. Matsuoka, and Y. Murakami. Hydrogen transport in solution-treated and pre-strained austenitic stainless steels and its role in hydrogen-enhanced fatigue crack growth. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(2):1097–1107, 2009.

- [40] K. Takai, J. Seki, and Y. Homma. Observation of trapping sites of hydrogen and deuterium in high-strength steels by using secondary ion mass spectrometry. *Materials transactions-JIM*, 36:1134–1139, 1995.
- [41] T. Karsch, H. Bomas, H. Zoch, and S. Maendl. Influence of hydrogen content and microstructure on the fatigue behaviour of steel SAE 52100 in the VHCF regime. *International Journal of Fatigue*, 60:74–89, 2014.
- [42] L. Tau, S. Chan, and C. Shin. Hydrogen enhanced fatigue crack propagation of bainitic and tempered martensitic steels. *Corrosion Science*, 38(11):2049–2060, 1996.
- [43] M. Kohara, T. Kawamura, and M. Egami. Study on mechanism of hydrogen generation from lubricants. *Tribology Transactions*, 49(1):53–60, 2006.
- [44] R. Lu, I. Minami, H. Nanao, and S. Mori. Investigation of decomposition of hydrocarbon oil on the nascent surface of steel. *Tribology Letters*, 27:25–30, 2007.
- [45] R. Lu, S. Mori, T. Kubo, and H. Nanao. Effect of sulfur-containing additive on the decomposition of multialkylated cyclopentane oil on the nascent steel surface. *Wear*, 267(9-10):1430–1435, 2009.
- [46] R. Lu, S. Mori, H. Nanao, K. Kobayashi, and I. Minami. Study on decomposition of multialkylated cyclopentane oil with sulfur-containing additive on the nascent steel surface. *Tribology Online*, 2(4):105–109, 2007.
- [47] P. John, J. Cutler, and J. Sanders. Tribological behavior of a multialkylated cyclopentane oil under ultrahigh vacuum conditions. *Tribology Letters*, 9:167–173, 2001.
- [48] K. Nakayama and H. Hashimoto. Triboemission of electrons and ions during wear of solids under boundary lubrication with saturated hydrocarbon liquids. *Tribology Transactions*, 38(3):541–548, 1995.
- [49] K. Nakayama. Triboemission of charged particles from various solids under boundary lubrication conditions. *Wear*, 178(1-2):61–67, 1994.
- [50] K. Nakayama and H. Hashimoto. Triboemission, tribochemical reaction, and friction and wear in ceramics under various n-butane gas pressures. *Tribology International*, 29(5):385–393, 1996.
- [51] K. Nakayama and T. Fujimoto. The energy of electrons emitted from wearing solid surfaces. *Tribology Letters*, 17(1):75–81, 2004.
- [52] Z. Pawlak. *Tribochemistry of lubricating oils*. Tribology and Interface Engineering Series. Elsevier, 2003.
- [53] B. Vick, M. Furey, and C. Kajdas. An examination of thermionic emission due to frictionally generated temperatures. *Tribology Letters*, 13(2):147–153, 2002.

- [54] B. Vick and M. Furey. An investigation into the influence of frictionally generated surface temperatures on thermionic emission. *Wear*, 254(11):1155–1161, 2003.
- [55] C. Herring and N. Nichols. Thermoionic emission. *Reviews of Modern Physics*, 21:185–270, 1949.
- [56] J. Holzl and F. Schulte. Work function of metals. *Solid Surface Physics*, 85:1–150, 1979.
- [57] P. Bertrand. Low-energy-electron-stimulated degradation of a multiply alkylated cyclopentane oil and implications for space bearings. *Tribology Letters*, 40(1):187–198, 2010.
- [58] P. Bertrand. Chemical degradation of a multiply alkylated cyclopentane (MAC) oil during wear: Implications for spacecraft attitude control system bearings. *Tribology Letters*, 49(2):357–370, 2013.
- [59] S Mori, T Kawada, and W. Xu. Tribochemical decomposition of formic acid on the nascent surfaces of steel formed by scratching. *Applied Surface Science*, 108(3):391–397, 1997.
- [60] U. Cheng and P. Stair. In situ study of multialkylated cyclopentane and perfluoropolyalkyl ether chemistry in concentrated contacts using ultra-violet Raman spectroscopy. *Tribology Letters*, 4(2):163–170, 1998.
- [61] M. Makowska, C. Kajdas, and M. Gradkowski. Interactions of n-hexadecane with 52100 steel surface under friction conditions. *Tribology Letters*, 13(2):65–70, 2002.
- [62] C. Kajdas, M. Makowska, and M. Gradkowski. Influence of temperature on the tribochemical reactions of hexadecane. *Lubrication Science*, 15(4):329–340, 2003.
- [63] C. Kajdas, M. Makowska, and M. Gradkowski. Tribochemistry of n-hexadecane in different material systems. *Lubrication Science*, 18(4):255–263, 2006.
- [64] F. Lockwood and E. Klaus. Ester oxidation - The effect of an iron surface. *A S L E Transactions*, 25(2):236–244, 1982.
- [65] F. Lockwood and E. Klaus. Ester oxidation under simulated boundary-lubrication conditions. *A S L E Transactions*, 24(2):276–284, 1981.
- [66] M. Przedlacki and C. Kajdas. Tribochemistry of fluorinated fluids hydroxyl groups on steel and aluminum surfaces. *Tribology Transactions*, 49(2):202–214, 2006.
- [67] Z. Tao and B. Bhushan. Bonding, degradation, and environmental effects on novel perfluoropolyether lubricants. *Wear*, 259(7-12):1352–1361, 2005.
- [68] X. Zhao and B. Bhushan. Lubrication studies of head-disk interfaces in a controlled environment. Part 1: Effects of disk texture, lubricants thermal treatment and lubricant additive on the durability of the head-disk interface. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 214(6):535–546, 2000.

- [69] X. Zhao, B. Bhushan, and C. Kajdas. Lubrication studies of head-disk interfaces in a controlled environment. Part 2: Degradation mechanisms of perfluoropolyether lubricants. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 214(6):547–559, 2000.
- [70] L. Jianwei, M. Stirniman, and J. Gui. Catalytic decomposition of perfluoropolyether lubricants. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 39(2):749–753, 2003.
- [71] J. Bockris and M. Devanathan. *The determination of the coverage on nickel and steel during electrolytic hydrogen evolution*. Defense Technical Information Center, 1961.
- [72] L. L. Shreir. Übersicht der elektrochemischen Methoden zur Untersuchung von Wasserstoffversprödung und Spannungsrisskorrosion. *Werkstoffe und Korrosion*, 8:613–629, 1970.
- [73] A. McNabb and P.K. Foster. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Transactions of the Metallurgical Society of AIm*, 227:618–627, 1963.
- [74] R. Oriani. The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metallurgica*, 18:147–157, 1970.
- [75] R. Falkenberg. *Simulation von Wasserstofftransport und Risswachstum infolge wasserstoffinduzierter Spannungsrisskorrosion mit einer Analyse der Kopplungsphänomenologie*. PhD thesis, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2010.
- [76] J. Leblond and D. Dubois. A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels-I. Derivation of diffusion equations from boltzmann-type transport equations. *Acta Metallurgica*, 31(10):1459–1469, 1983.
- [77] J. Leblond and D. Dubois. Overview no. 29 - A general mathematical description of hydrogen diffusion in steels-II. Numerical study of permeation and determination of trapping parameters. In *Perspectives in Hydrogen in Metals*. Pergamon, 1986.
- [78] J. Leblond, D. Nejem, D. Dubois, and S. Talbot-Besnard. Experimental and numerical study of diffusion and trapping of hydrogen in plastically deformed A508.C1.3 steel at room temperature. *Acta Metallurgica*, 35(7):1703–1714, 1987.
- [79] A. Turnbull, M. Carroll, and D. Ferriss. Analysis of hydrogen diffusion and trapping in a 13% chromium martensitic stainless steel. *Acta Metallurgica*, 37(7):2039–2046, 1989.
- [80] A. Krom and A. Bakker. Hydrogen trapping models in steel. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 31(6):1475–1482, 2000.
- [81] K. Kiuchi and R. McLellan. The solubility and diffusion of hydrogen in well-annealed and deformed iron. *Acta Metallurgica*, 31:961–984, 1983.

- [82] W. Choo, J. Lee, C. Cho, and S. Hwang. Hydrogen solubility in pure iron and effects of alloying elements on the solubility in the temperature range 20 to 500° C. *Journal of Materials Science*, 16(5):1285–1292, 1981.
- [83] H. Daynes. The process of diffusion through a rubber membrane. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 97(685):286–307, 1920.
- [84] R. Barrer and E. Rideal. Permeation, diffusion and solution of gases in organic polymers. *Transactions of the Faraday Society*, 35:628–643, 1939.
- [85] R. Barrer. XCIII. Diffusion in spherical shells, and a new method of measuring the thermal diffusivity constant. *Philosophical Magazine Series 7*, 35(251):802–811, 1944.
- [86] R. Barrer. Measurement of diffusion and thermal conductivity "constants" in non-homogeneous media, and in media where these "constants" depend respectively on concentration or temperature. *Proceedings of the Physical Society*, 58(3):321, 1946.
- [87] M. Devanathan and Z. Stachurski. The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 270(1340):90–102, 1962.
- [88] J. Archard. Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics*, 24:981–988, 1953.
- [89] V. Popov. *Kontaktmechanik und Reibung*. Springer, 2009.
- [90] I. Hutchings. *Tribology friction and wear of engineering materials*. Butterwoth Heinemann, 1992.
- [91] H. Czichos, K. Habig, J. Celis, R. Cowan, A. Fischer, K. Gerschwiler, T. Gradt, E. Kleinlein, F. Klocke, G. Knoll, et al. *Tribologie-Handbuch: Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. Vieweg Studium. Vieweg Verlag, Friedr. & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH, 2010.
- [92] DIN EN ISO 17081. Elektrochemisches Verfahren zur Messung der Wasserstoffpermeation und zur Bestimmung von Wasserstoffaufnahme und -transport in Metallen. 2008.
- [93] ASTM G148-97 (2011) International. Practice for evaluation of hydrogen uptake, permeation and transport in metals by an electrochemical technique. 1997.
- [94] DIN 50125. Prüfung metallischer Werkstoffe - Zugproben. 2009.
- [95] H. Carslaw and J. Jaeger. *Conduction of heat in solids*. Oxford Science Publications. Clarendo Press, 1986.
- [96] M. Mouanga, P. Bercot, and J. Takadoum. Effect of residual stresses on hydrogen permeation in iron. *Corrosion Science*, 52(6):2010–2014, 2010.
- [97] Schäffler Technologies GmbH and Co. KG Deutschland. <http://www.fag.de>. 2014.03.10.

- [98] H. Hertz. Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für reine und angewandte Mathematik*, 92:156 – 171, 1882.
- [99] K. Johnson. *Contact mechanics*. Cambridge University Press, 1985.
- [100] H. Schlicht. Der Überrollungsvorgang in Wälzelementen. *Wälzlagertechnik: Bericht der Firma FAG Kugelfischer Georg Schäfer und Co*, 1:1–14, 1970.
- [101] J. Salençon. *Handbook of continuum mechanics: General concepts - Thermoelasticity*. Springer, 2001.
- [102] P. Blaineau, L. Germain, M. Humbert, and N. Gey. A new approach to calculate the gamma orientation maps in steels. *Solid State Phenomena*, Volume 160:203–210, 2010.
- [103] G. Sachs G. Kurdjumov. Über den Mechanismus der Stahlhärtung. *Zeitschrift für Physik*, 64:325–343, 1930.
- [104] N. Winzer and I. Khader. Hydrogen diffusion and trapping in bodies under rolling contact. *Wear*, 303:451–458, 2013.

Innerhalb der vorliegenden Arbeit wurde die Degradation von Schmierstoffen und die damit verbundene Freisetzung von Wasserstoff sowie ihre Rolle bei der wasserstoffinduzierten Wälzkontaktversprödung untersucht. In Gleitversuchen im Vakuum konnte das Degradationsverhalten von Schmierstoffen mittels in situ Massenspektrometrie analysiert werden. Zusätzliche XPS-Oberflächenanalysen sowie FTIR- und NMR-Schmierstoffanalysen komplettieren die Untersuchungen im Vakuum. In Wälzkontaktversuchen mit identischen Schmierstoffen konnten Wälzkontaktsschädigungen aufgrund von Schmierstoffzersetzung nachgewiesen werden.

Der Schmierstoff zersetzt sich in Fragmentierungsreaktionen mit der oxidfreien Stahloberfläche. In Oxidationsreaktionen des Schmierstoffs sowie dessen Fragmenten werden Carbonsäuren, Ester und Ether gebildet. Der Wasserstoff ist ein direktes Produkt von Fragmentierungsreaktionen oder wird nachgelagert durch Reaktionen der oxidierten Schmierstoffreste mit der Stahloberfläche gebildet. Der Wasserstoff diffundiert aufgrund der herrschenden Gradienten von Kontaktspannung, Temperatur und Wasserstoffkonzentration auf der Oberfläche und im Gefüge in den Stahl. Dort lagert sich der Wasserstoff an ehemaligen Austenitkorngrenzen und Versetzungen an und führt zu Schädigungen der Wälzkontaktfläche und Risswachstum unterhalb der Oberfläche.

ISBN 978-3-8396-0944-6



9 783839 609446