

Inhaltsangabe und
Kritische Bemerkungen

00966

zu dem Aufsatz in "Proceedings of the
Royal Society, Series A Mathematical
and Physical Sciences, No 968, 31. Dec.
1940, Vol 177, London:

"On the mechanism of boundary lubrication"

- I) The action auf long-chain polar compounds,
by Otto Beeck, J.W.Givens and A.E.Smith, Seite 90 / 102
- II) Wear prevention by addition agents
by Otto Beeck, J.W.Givens and E.C.Williams, Seite 107/117

I.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit dem Grenzreibungskoeffizienten und der Untersuchung der Grenzschichten mittels Elektronenbeugung. Die Messungen werden in erster Linie mit der Vierkugelmachine durchgeführt und festgestellt, dass der Grenzreibungskoeffizient bei wirksamen Substanzen ziemlich genau bei 0,1 lag, bei weitgehend ausgeraffiniertem Weißöl bei 0,25 und zwar bei kleinen Geschwindigkeiten zwischen 0 - 1 cm/sec erhalten wurde. Benutzt wurde dafür eine abgewandelte Vierkugelmachine, deren Auslaufkurve aufgenommen wurde. Die Methode ist messtechnisch wohl einwandfrei, die Schlußfolgerungen dagegen, die auf einen neuen Effekt im Gebiet der Grenzreibung hinauslaufen, wohl nicht schlüssig. Beobachtet wurde, dass bei wirksamen Substanzen wie Rizinusöl, Öl-säurezusätzen in Höhe von etwa 1% der Grenzreibungskoeffizient zwischen etwa 0 und knapp 1 cm/sec konstant blieb. Bei höheren Geschwindigkeiten fiel er stark ab. Im gleichen Bereich wurde die elektrische Durchschlagfestigkeit mit Spannungen unter 0,1 V ermittelt. Die kritische Geschwindigkeit für den Knick in der Kurve der Grenzreibungszahlen lag bei elektrischer Ermittlung immer beinahe doppelt so hoch wie bei der graphischen Ermittlung dieser Geschwindigkeit aus der Auslaufkurve. Dieser Befund deckt sich im übrigen mit dem von H o l m beobachteten Tunneleffekt. Der horizontale Verlauf der Grenzreibungszahl im Bereich niedriger Geschwindigkeiten weist daraufhin, dass man die Grenzreibung in eine eigentliche Grenzreibung und eine Epilamenreibung aufteilen muß, wie schon von anderen Autoren allerdings ohne genaue Messergebnisse behauptet wurde. Für den Wechsel der Reibungszahl machen die Verfasser nun einen wedging-Effekt verantwortlich, wonach also dem Worte nach der Film gespalten und Öl quasi-

hydrodynamisch unter die Oberfläche gedrückt werden soll. Diese Annahme ist gänzlich unnötig, wenn man in Übereinstimmung mit dem elektrischen Befund und anderen amerikanischen Arbeiten annehmen kann, dass in dem aufsteigenden Ast praktisch noch hydrodynamische Reibung, also Vollschrnerung, herrscht. Die verwendeten Kugeln waren hochglanzpoliert. Der Schmierkeil dementsprechend ausserordentlich dünn. Man erhält nach M u s k a t^{+) mit den Ansätzen der hydrodynamischen Reibung unter Einführung der Druckabhängigkeit der Viskosität bei sehr kleinen Sommerfeld'schen Zahlen einen steilen Anstieg der Reibungszahl, ohne die Misch- oder Grenzreibung einzuführen. Vielleicht haben die Verfasser diesen Verlauf der Reibungszahl verwirklicht und beobachtet, die erst eben bei der kritischen Geschwindigkeit in die Grenzreibung und Epilamenreibung übergeht.}

Die Verfasser stellen im übrigen der Arbeit den Satz voran, daß es nunmehr ganz sicher sei, daß Oiliness-Zusätze, welche die Grenzreibung heruntersetzen, nicht notwendig auch den Verschleiß erniedrigen, sondern ihn im Gegenteil oft erhöhen. Im Grenzreibungsbereich war es im übrigen gleichgültig, ob die Kugeln von Öl überflutet waren, oder ob nur nach dem Abreiben der Kugeln mit Filterpapier der eigentliche Grenzfilm auf den Kugeln saß. Die Viskositätsunabhängigkeit war auch durch andere Kontrollen (Seite 98) recht gut gesichert. Auffällig, dass Rizinusölsäure unter den adsorbierten Substanzen abweichendes Verhalten zeigt. Das wird darauf zurückgeführt, dass das Molekül mit der Hydroxyl-Gruppe in der Mitte der Kette nicht senkrecht zur Oberfläche sondern "liegend" unregelmässig adsorbiert sei. Die Elektronenaufnahmen zeigen im übrigen senkrechte Ausrichtung der Ketten zur Oberfläche auch für nicht polare Substanzen. Für nicht polare Substanzen verschwindet die Orientierung bei höheren Temperaturen, auf die es allerdings in der praktischen Lagerreibung in der Regel ankommt. Für die polaren Komponenten ist die Orientierung auch bei höheren Temperaturen um 200° sichergestellt und deren Wirkung auch auf der Vierkugelmachine in gleichem Sinn nachgewiesen. (Figur 9)

Die Tatsache, daß an einigen wenigen Kristalliten der Laufflächen unter sehr hohen Drücken und örtlich sehr hohen Temperaturen die Last getragen wird, führt zu der Vermutung, dass die polaren Gruppen mit dem

+) M u s k a t - E v i n g e r, Journ. of Appl. Physics 11(1940) S. 759.

Metall reagieren und ein hochschmelzendes Korrosionsprodukt ergeben. In diesem Fall soll dann der "wedging-Effekt" ausbleiben und das chemische Polieren nach Teil 2 in den Vordergrund treten.

II.

Dieses chemische Polieren ist für die Verschleißverhütung weitaus am wichtigsten und in der Tat dürfte Teil 2 eine der ganz wenigen Beiträge der jüngsten Literatur sein, die unsere Erkenntnisse und unsere Arbeiterichtung entscheidend beeinflussen können. Besonders wirksam sollen sein Zusätze, die Phosphor oder andere Elemente der 5. Gruppe des periodischen Systems enthalten. Geprüft ist Trioresylphosphat, Triphenylphosphin und Triphenylarsin. Diese setzen den Verschleiß unter gleichen mechanischen Bedingungen auf der Vierkugelmachine gegenüber Weißöl maximal auf den 12. Teil herunter, wobei ein weiterer Zusatz von 1% polarer, langkettiger Substanz den Verschleißfaktor noch auf 17,6 vergrößert. Entscheidend ist dabei, dass dieses chemische Poliermittel im richtigen Prozentsatz verwendet wird, für z.B. Trioresylphosphat ziemlich scharf 1,5%. Geringere Zusätze sind wirkungslos, größere Zusätze ergeben rasch zunehmende chemische Korrosion, die bald den mechanischen Verschleiß ohne Zusatz sogar übertrifft. Bei Verhütung des Heißlaufs entsteht ein nichtmetallisches Produkt in geringer Menge zwischen den Laufflächen. Die Temperatur spielt dabei eine entscheidende Rolle, deren Erforschung zu einer eutektischen Theorie des Polierens und der Verschleißverhütung führen soll, wobei sekundär durch einen weiteren Zusatz von Grenzreibungssubstanzen Verbesserungen erzielt werden. Bei Verwendung von elektrolytisch vergoldeten Stahlkugeln traten die verschleißvermindernden Wirkungen von Trioresylphosphat nicht ein, weil Gold und Trioresylphosphat nicht reagieren. Die Wirksamkeit des Poliermittels wird darin gesehen, dass nach Versuchen von H o w d e n auf der geometrischen Tragfläche nur 1/10 000 tatsächlich trägt. Das Poliermittel gleicht diese Spitzen aus und gibt erst dann den polaren Substanzen genügend Ansatzpunkte, den mechanischen und thermischen Beanspruchungen zu widerstehen. Auch die weiteren Versuche mit hohen Gleitgeschwindigkeiten eines mit etwa 300 kg/cm² an eine Stahlscheibe von 8 m/sec Umfangsgeschwindigkeit angedrückten Stahlstempels haben die Arbeitshypothese bestätigt. Das Verschleißbild ist mikroskopisch gänzlich verändert. Der Verschleiß ohne Trioresylphosphat hat sich hauptsächlich an den Korngrenzen abgespielt, während das Gefügekorn plastisch nicht folgen konnte.

Auch Dibenzyldisulfid war wirksam, allerdings bei 1,5% Zusatz nur halb so gut wie Trioresylphosphat. Damit dürfte die Beziehung zu den Zusätzen

V 1769 von Herrn Dr. G r e u n e gegeben sein. Die Vierkugelmaschine der Verfahrenstechnik und der Praxisversuch Müllering & Co, Osnabrück, waren gut, während der höhere Zusatz auf dem Ford-Tester in der Colaristischen Abteilung Korrosion ergab. Das sind genau die englischen Ergebnisse, wir haben nur nicht erkannt, dass V 1769 nicht als polare Substanz, sondern als chemisches Poliermittel anzusprechen ist.

Für diese Poliermittel gibt die vorliegende Arbeit eine eutektische Theorie und einen Hinweis auf systematische Forschungswege. Aus den organischen Zusätzen muß sich bei der erhöhten Temperatur im Schmierstoff ein Element der 4., vorzugsweise aber der 5. Gruppe des periodischen Systems abtrennen und mit einem der Laufmetalle an der Oberfläche und vor allem an den beanspruchten Spitzen und Unebenheiten eine eutektische Mischung (Legierung) mit niedrigerem Schmelzpunkt eingehen. So bildet z.B. Phosphor mit Eisen ein Eutecticum mit 10,2% Phosphor und einem Schmelzpunkt von 1020° , 515° unter dem des Eisens. Wenn man sich über die Wahl des Abscheidungsmetalloids oder -metalls klar ist, muss man also im Phasendiagramm mit Eisen, Blei, Kupfer oder einem sonst für den Zusatz bestehenden. z.B. Kupfer: Eutecticum mit 8,27% Phosphor, Schmelzpunkt 707° , d.s. 376° unter dem des reinen Kupfers. Man muß dann, wenn metallurgisch entsprechende Verhältnisse möglich sind, eine ölverträgliche, organische Verbindung aufsuchen, die entsprechende Reaktionsmöglichkeiten bietet. Prüfung etwa mit fein pulverisierten Metallen und entsprechenden analytischen Reaktionen. (Vorschlag: Carbonyleisen) Diese eutektische Theorie erklärt auch, weshalb Schwefel- oder Chlorverbindungen schlechter sind als Phosphorverbindungen. Es sei wiederholt und ist in Zahlentabellen belegt, dass Triphenylarsin den besten Verschleißfaktor hat (12,2), danach kommen 1,5% Triphenylarsenit (9,0), dann Triphenylphosphin (7,2), dann Tricresylphosphat (5,4), dann Tetraäthylsilicon (3,2), Triphenylstibin (3,0), Dibenzyldisulfid (2,5). Schlechter ist aber z.B. Triphenylphosphinsulfid. Hier entsteht offensichtlich eine nicht aggressive und nicht eutektische Reaktion. Der zusätzliche Erfolg von langkettigen, polaren Zusätzen wird darauf zurückgeführt, dass durch die chemische Politur erst Flächen geschaffen werden, an denen die polaren Substanzen angreifen können. Auch diese Erscheinungen sind in einer Zahlentafel ausführlich belegt. Wirksam sind: Olein,

Kupferoleat und vor allem Mesityl-heptadecyl keton . Für die Kombination von Polierreagenz und polarer Substanz können Regeln noch nicht angegeben werden. Hier entscheidet nur der Versuch. Eine eigene Zahlentafel gibt zahlreiche Kombinationen an, die ungeeignet sind, die also irgendwelche Nebenreaktionen einleiten oder von sich aus bei niedrigen Temperaturen das Poliermittel etwa durch Oxydation zerstören oder ändern.

Abschliessend stellen die Verfasser noch die Theorie auf, dass diese Poliermittel nichts zu tun haben mit den Hochdruck-(HP-) Zusätzen. Dies sollen im Gegenteil eine Polierwirkung verhindern und an der Oberfläche der Metalle Reaktionsprodukte erzeugen, welche die Schweißung verhindern, also einen Schmelzpunkt haben, der höher liegt, als der der Metalle. Die Verfasser haben also folgende Vorstellung von den Grenschmierfunktionen:

- 1) Herabsetzung der Grenzreibung auf etwa 0,1 durch polare, lange Ketten.
- 2) Verschleißverhütung durch chemische Poliermittel bis etwa auf den 12. Teil des Weibulls, ein Faktor, der durch weiteren Zusatz eines geeigneten polaren Kettenmoleküls auf 17 verbessert werden kann.
- 3) Heißlaufverhütung durch HP-Zusätze, über die allerdings theoretisch und praktisch keine näheren Angaben gemacht werden.

Bemerkungen des Referenten:

Die Wirkung der Hochdruckzusätze kann wohl überhaupt nicht scharf von den chemischen Poliermitteln getrennt werden. Gerade für extreme Belastungen ist die chemische Politur, insbesondere wenn sie sich ständig und selbsttätig erneuert, sicherlich eine sehr gute Hilfe. Darüber hinaus dürften dann Substanzen oder Trägeröle, die eine besonders starke Zunahme der Zähigkeit unter hohem Druck haben, vorteilhaft sein. +) im Gegensatz zur Atramentierung

Im Rahmen der chemischen Poliermittel aus der 4. und 5. Gruppe ist überraschenderweise das Zinn nicht untersucht. Zinn legiert mit Eisen und zwar mit Schmelzpunkten von etwa 1100° nach den Phasendiagrammen, wie man vom Verzinnen und vom Lüten her weiß, entstehen die entsprechenden Reaktionsprodukte aber auch aus Reaktionen fester Körper bei wesentlich niedrigeren Temperaturen. Andererseits hat das zinnhaltige Lagermetall immer hohe Qualität bedeutet. Man sollte daher versuchen, organische Zinnverbindungen als Ölzusätze herzustellen, die zudem den Vorzug haben, nicht giftig zu sein. Die Rohstofflage würde allerdings diese Zusätze auf besondere Verwendungsfälle be-

schränken. Ausserdem könnte rohstoffmässig Antimon und Wismut überlegt werden. Ausserhalb der 4. und 5. Gruppe haben die amerikanischen Verfasser auch Bor, wenigstens theoretisch in ihre Überlegungen einbezogen. Man wird aber grundsätzlich vom Atlas der Phasendiagramme ausgehen müssen und zu überlegen haben, welche Laufmetalle in Sinne dieser Vorstellungen poliert werden müssen. In Frage kommen demnach heute: Kohlenstoffstähle, Siliciumstähle, Bleilagermetalle, gehärtet mit Alkali-Metallen und Aluminium, ferner zinnarme Bronzen. In der Regel wird man also nicht die binären, sondern ternären oder quaternären Beziehungen der Legierungsbildung durch Poliermittel ansehen müssen. Auf dem Gebiet dieser metallurgischen Arbeitsgebiete, die den Schlüssel für die Herstellung von chemischen Poliermitteln bilden, ist übrigens unser Dipl.-Ing. F r a n k , Werk- und Baustoffstelle, erster Fachmann und steht den Abteilungen beratend zur Verfügung.

gez. Dr. Kießkalt

Verteiler:

Herrn Dr. Petat/Prof. Petrikaln
Herrn Dipl.-Ing. Frank, WB-Stelle
Herrn Dr. Graune
Herrn Prof. Dr. Orthner
Erfahrungsaustausch