

5 Reibung in der Dichtzone von RWDR

Ausgehend von den bisherigen Untersuchungen wird jetzt auf die Zusammensetzung der Reibung in der Dichtzone von RWDR eingegangen. Als Ausgangspunkt dienen die aus Versuchsergebnissen abgeschätzten Fluidfilmdicken (Abschnitte 4.2 und 4.3), welche sich aus der Annahme einer reinen Scherung des schmierenden Fluids ergeben.

5.1 Fluidfilmdicke — Molekülgröße

Da die Fluidfilmdicken so gering abgeschätzt sind, soll zunächst die Größenordnung der molekularen Bestandteile in schmierenden Fluiden z. B. in typischen Motor- und Getriebeölen bestimmt werden. Wenn die Größenordnungen im gleichen Bereich liegen, hat dies Auswirkungen auf die entstehenden Schmierzustände in der Dichtzone von RWDR, da nur wenige molekulare Schichten, die aufeinander abgleitenden Oberflächen voneinander trennen.

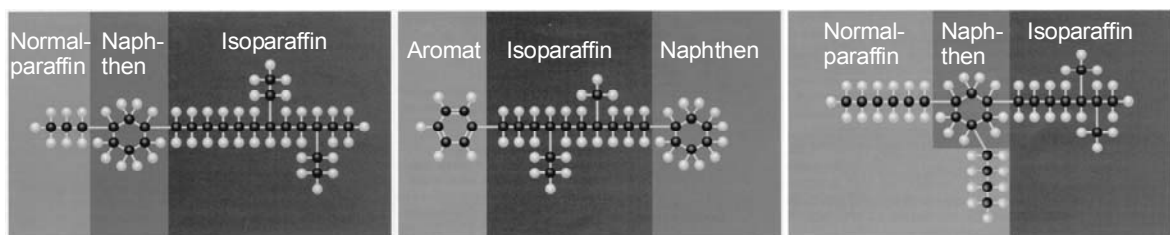


Bild 32: Unterschiedliche Strukturen von C₂₅-Schmierstoffmolekülen nach [ARL97]

Die Zusammensetzung von Schmierstoffen ist vielfältig: die Kohlenwasserstoffketten der Grundöle in flüssigen Schmierstoffen besitzen zwischen 20 und 30 C-Atome und ihr Molekulargewicht M_w liegt dementsprechend im Bereich von 280-455 g/mol [ARL97]. In Bild 32 ist dargestellt, in welcher Form typische Grundölmoleküle vorliegen. Sie enthalten Normalparaffine, Isoparaffine, Naphthene und einige Aromate. Schon für ein einziges C₂₅-Molekül ergeben sich rein rechnerisch über 36 Millionen verschiedene Kombinationsmöglichkeiten in der molekularen Anordnung. Bezeichnend für mineralölbasierte Produkte ist daher auch der Umstand, dass sie sich stets aus Molekülen mit unterschiedlichen Strukturen zusammensetzen.

Um die Eigenschaften von Grundölen zu verbessern, werden Additive eingesetzt, deren molekulare Größenordnung deutlich von denen der Grundöle abweichen können. In Tabelle 6 sind typische Additive und ihre Einsatzgebiete aufgelistet. Es geht klar hervor, dass alle handelsüblichen Öle und Fette additiviert werden, wobei durchaus einem einzigen Basisöl bis zu 30 verschiedene Stoffe zugesetzt werden, um es für den Anwendungsfall zu optimieren. Die Anzahl der zugegebenen Stoffe ist insgesamt so hoch, da sich die Additive selbst aus mehreren Stoffen zusammensetzen [LUB00]. Um die Größenordnung von Additivmolekülen zu zeigen, werden als Beispiel Viskositätsindex-Verbesserer (VI-Verbesserer) und Pourpoint-Depressants (PPD, Stockpunkt-Erniedriger) ausgewählt. Diese Additive bestehen aus Makromolekülen mit Molekulargewichten von 5.000-1.000.000 g/mol [KDA90, LUB94].

Tabelle 6: *Typische Schmierstoff-Additive und ihre Einsatzgebiete [LUB94]*

Additive/ Application	Oxidation Inhibitor	Corrosion Inhibitor	Antiwear/ EP Agent	Dispersant	Detergent	Friction Modifier	Pour Point Depressant	Foam Inhibitor	Viscosity Modifier	Other ⁴
Gasoline Engine Oils	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
Diesel Engine Oils	•	•	•	•	•		•	•	•	
Stationary Gas Engine Oils	•	•	•	•	•		•			
Aviation Engine Oils	•	•	•	•			•			
Two-cycle Engine Oils	•	•	•	•	•					•
Automatic Transmission Fluids	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
Automotive Gear Oils	•	•	•			•	•	•	•	
Industrial Turbine Oils	•	•	•				•	•		•
Industrial Gear Oils	•	•	•			•	•	•	•	
Tractor Hydraulic Fluids	•	•	•		•	•	•	•	•	•
Industrial Hydraulic Fluids	•	•	•				•	•	•	•
Metalworking Fluids		•	•		•	•		•		•
Greases	•	•	•							•

Im Folgenden soll die Größenordnung der Moleküle bestimmt werden, um ein Größenverhältnis zwischen der Fluidfilmdicke und den Fluidbestandteilen zu erhalten. Dazu werden die gestreckten Moleküllängen ermittelt und danach der Trägheitsradius von gelösten Makromolekülen abgeschätzt. Auf weitere Eigenschaften von Additiven z. B. in welcher Art sie wirken und wo sie wirken, wird in Abschnitt 5.4 näher eingegangen.

In Bild 33 ist ein typischer VI-Verbesserer in seiner chemischen Grundform dargestellt. Es sind zwei Monomerbausteine eines Polyalkylmethacrylat (PAMA) Makromoleküls. Die komplexere Struktur dieses Polymers im Gegensatz zum mineralölbasierten Schmierstoff ist deutlich zu erkennen (Vergleich Bild 32). Die einzelnen Monomerbausteine des PAMAs unterscheiden sich in den angebundenen Alkyl-Resten R_i , d. h. CH_3 für einen Methyl-Rest beziehungsweise mit einer Summenformel ausgedrückt: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Die

Löslichkeit von PAMA im Schmierfluid nimmt mit der Größe des Alkyl-Restes zu, da dann die Ähnlichkeit mit den Schmierstoffmolekülen steigt. Die mittlere Anzahl von C-Atomen der Alkyl-Reste für handelsübliche PAMAs, die als VI-Verbesserer eingesetzt werden, liegt bei 7 C-Atomen [RMX01]. Aus dieser Information kann die durchschnittliche relative Atommasse⁴ der PAMA-Monomere bestimmt werden, die sich zu 184 ergibt.

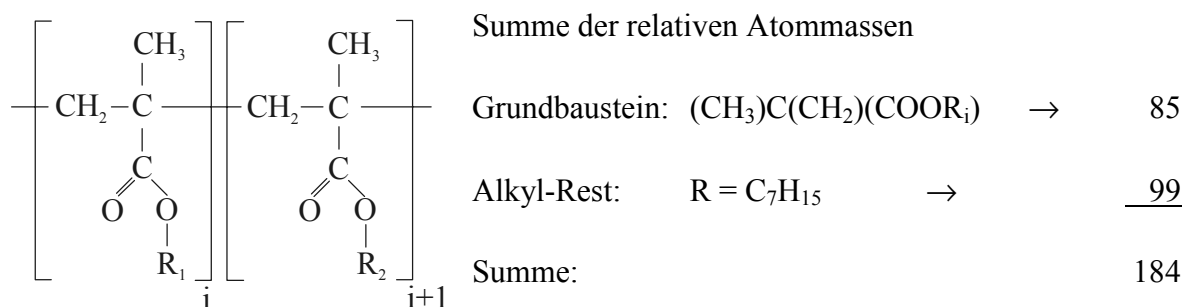


Bild 33: Monomerbausteine des Polyalkylmethacrylats (PAMA) und Summe der relativen Atommassen

Tabelle 7: Gestreckte Moleküllängen für Öl und VI-Verbesserer (PAMA)

Öl/Polymer	Molekulargewicht [g/mol]	Relative Atommasse des Monomers	Anzahl der Monomere	Gestreckte Moleküllänge [μm]
Öl (C ₃₀)	422	-	-	≤ 0,0038
PAMA ₃₅	0,035 · 10 ⁶	46	190	0,048
PAMA ₇₀	0,07 · 10 ⁶	92	380	0,095
PAMA ₁₄₀	0,14 · 10 ⁶	184	760	0,190

Bei einem mittleren Molekulargewicht von 140.000 g/mol ergibt sich daraus eine Monomernanzahl von $140.000 / 184 = 760$ pro Molekül. Die Bindungslänge zwischen zwei Monomeren entspricht der Länge von zwei C-C-Bindungen, wobei die Bindungslänge einer einzelnen C-C-Bindung 0,153 nm beträgt. Wenn die gestreckte Länge eines Moleküls bestimmt werden soll, muss noch der Bindungswinkel von 120° der C-C-Bindungen berücksichtigt werden [HNS95]. Daraus ergeben sich gestreckte Längen von maximal 0,0038 μm für ein Ölmolekül als Normalparaffin und entsprechend kürzer als Isoparaffin z. B. mit 20 C-Atomen im Hauptkettensegment zu 0,0026 μm (Bild 32). Die PAMA-Moleküle hingegen besitzen eine maximale Gesamtausdehnung von 0,190 μm (Tabelle 7).

⁴ bezogen auf den 12ten Teil der Masse eines Kohlenstoffatoms

Wird PAMA mit geringerem Molekulargewicht eingesetzt, so reduziert sich die gestreckte Länge proportional.

Um von der gestreckten Länge der Moleküle auf eine räumliche Ausdehnung der im Basisöl gelösten PAMA-Moleküle zu kommen, werden rheo-optische Messergebnisse von *Zisenis* herangezogen [ZIS95]. Dieser Autor hat die Trägheitsradien von Polystyrol (PS) Makromolekülen in einem Lösungsmittel (Dioctylphthalate, DOP) bestimmt. Wird ein ähnliches Lösungsverhalten des PSs im DOP, wie des PAMAs im Basisöl angenommen, so lassen sich unter Berücksichtigung von molekularen Größenunterschieden die Trägheitsradien für gelöste PAMA-Moleküle abschätzen. *Zisenis* ermittelt für ein gelöstes PS-Makromolekül in nicht geschertem Zustand einen mittleren Trägheitsradius $r_g = 74$ nm (Tabelle 8). Die Abhängigkeit des Trägheitsradius vom Molekulargewicht ist nicht kubisch, wie man erwarten könnte, da neben der reinen Größe des Moleküls (Molekulargewicht) auch die Löslichkeit im Lösungsmittel beachtet werden muss. Die Ausdehnung eines gelösten Makromoleküls kann mit dem hydrodynamischen Volumen beschrieben werden, welches proportional zum Produkt der *intrinsischen Viskosität* (bzw. *Staudinger-Index*) mit dem Molekulargewicht ist. Die intrinsische Viskosität $[\eta]$ mit ihrer Einheit ml/g beschreibt einen räumlichen Grenzwert, der die Ausdehnung von einem Gramm Polymer in einer unendlich verdünnten Lösung angibt. Die intrinsische Viskosität kann näherungsweise proportional zur Wurzel des Molekulargewichts angenommen werden [BUP75].

$$V_h \sim [\eta] M \text{ mit } [\eta] \sim M^{1/2} \text{ und } r_g \sim V_h^{1/3} \text{ folgt } r_g \sim M^{1/2}$$

Für die Abschätzung des Trägheitsradius von gelösten PAMA-Molekülen bei Zuhilfenahme der gemessenen Werte von *Zisenis* ergibt sich folgendes Größenverhältnis:

$$r_{g \text{ PAMA}} = r_{g \text{ PS}} \left(\frac{M_{w \text{ PAMA}}}{M_{w \text{ PS}}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad F 8$$

Und der Trägheitsradius für ein PAMA mit einem Molekulargewicht von 140.000 g/mol bestimmt sich zu $r_{g \text{ PAMA}} = 8,5$ nm. Wenn weiterhin davon ausgegangen wird, dass die Kettensegmente des Makromoleküls gleichmäßig in seinem inneren Volumen verteilt sind, kann über die Volumenträgheit die Größe eines idealisierten Aufenthaltsvolumens einer Kugel bestimmt werden.

Für den Trägheitsradius gilt:

$$r_g = \sqrt{\frac{J}{m}}$$

Volumenträgheit einer Kugel:

$$J_{Kugel} = \frac{2}{5} m r^2$$

Der Radius der Kugel ergibt sich zu:

$$r_{Kugel} = \sqrt{\frac{5}{2} r_g^2} = 13,4 \text{ nm}$$

Tabelle 8: Abgeschätzte Moleküllänge und Molekülknäuelradius von gelöstem PAMA unterschiedlichen Molekulargewichts im Basisöl⁵

Polymer	Molekulargewicht [10 ⁶ g/mol]	Relative Atommasse des Monomers	Anzahl der Monomere	Gestreckte Moleküllänge [μm]	Trägheits- radius [nm]	Kugel- radius [nm]
PAMA₃₅	0,035	46	190	0,048	4,3	6,7
PAMA₇₀	0,07	92	380	0,095	6	9,5
PAMA₁₄₀	0,14	184	760	0,190	8,5	13,4
PS	10,3	104	100.000	25	74	117

In Tabelle 8 sind die abgeschätzten Radien von PAMA-Molekülen mit verschiedenen Molekulargewichten aufgelistet, um einen Eindruck über den Einfluss des Molekulargewichts auf die Größe zu bekommen.

Um diese Größenabschätzung der gelösten PAMA-Moleküle zu bestätigen, werden rheometrische Untersuchungen an den in Kapitel 4 vorgestellten Versuchsfluiden vorgenommen. Die *intrinsische Viskosität* lässt sich durch eine Lösungsreihe approximieren, wie aus ihrer Definition hervorgeht:

$$[\eta] = \lim_{\substack{c \rightarrow 0 \\ \dot{\gamma} \rightarrow 0}} \frac{\eta_{\text{spez}}}{c} \quad \text{mit} \quad \eta_{\text{spez}} = \frac{\eta_{\text{Lösung}} - \eta_{\text{Lösungsmittel}}}{\eta_{\text{Lösungsmittel}}}, \quad F 9$$

worin c die Massenkonzentration in g/ml und η_{spez} die spezifische Viskosität darstellt. Wird nun der Quotient der spezifischen Viskosität und der Konzentration gegen die

⁵ Annahme eines ähnlichen Lösungsverhaltens von Polyalkylmethacrylate (PAMA) im naphthenbasierten Basisöl wie Polystyrol (PS) in Dioctylphthalate (DOP).

Konzentration aufgetragen, so ergibt sich bei einer Extrapolation für hinreichend kleine Konzentrationen ein Schnittpunkt mit der Ordinate, der die *intrinsische Viskosität* darstellt (Bild A 4). In Tabelle 9 sind die gemessenen Viskositäten aufgeführt.

Die Extrapolation auf eine Konzentration von 0% ergibt einen Wert von 33 ml/g für die intrinsische Viskosität. Dieser Wert bedeutet, dass ein Gramm des eingesetzten Polymers im gelösten Zustand ein Volumen von 33 ml einnimmt. Mit diesem Wert kann jetzt das Volumen eines Polymermoleküls in der Lösung bestimmt werden, um dann auf den Kugelradius eines idealisierten Makromoleküls zu schließen und um dann diesen Wert mit der vorhergehenden Abschätzung zu vergleichen.

$$V_h = \frac{[\eta] M_w}{2,5 N_L} \quad \text{mit der Avogadro Konstanten } N_L = 6,022 \cdot 10^{23} / \text{mol} \quad F 10$$

Es ergibt sich ein Knäuelvolumen von $3,1 \cdot 10^{-18}$ ml, was einen Kugelradius von 9 nm ergibt. Dieser versuchstechnisch ermittelte Wert stimmt gut mit der vorherigen Abschätzung von 13,4 nm überein.

Tabelle 9: Messdaten zur Abschätzung der intrinsischen Viskosität des gelösten PAMA₁₄₀ im Basisöl

PAMA ₁₄₀ - Anteil im Basisöl		Viskositäten (70°C)			Quotient
[Gew.%]	c [g/ml]	$\eta_{\text{Lösung}}$ [Pa s]	$\eta_{\text{Lösungsmittel}}$ [Pa s]	η_{spez}	η_{spez}/c [ml/g]
1,25	0,012	0,0084	0,006	0,38	33,4
2,5	0,023	0,0108		0,77	34,2
5	0,045	0,015		1,46	32,4

Werden diese Ergebnisse, d. h. Moleküllängen von 0,048 bis zu 0,190 µm und Knäueldurchmesser von 18 bis 26,8 nm mit den abgeschätzten Fluidfilmdicken aus Bild 23 verglichen (10-140 nm), ergibt sich, dass die polymeren Zusätze in Ölen durchaus die Größenordnung der Fluidfilmdicke erreichen können, beziehungsweise selbst bei niedermolekularen Polymeren, die Fluidfilmdicke nur wenige Moleküldurchmesser beträgt. **Hieraus wird ersichtlich, dass mit kontinuum-mechanischen Mitteln die Vorgänge in der Dichtzone von RWDR nicht adäquat beschrieben werden können.**

Die Abschätzung der Molekülausmaße werden durch die in Abschnitt 4.2 und 4.3 präsentierten Messungen und die daraus abgeleiteten Schlussfolgerungen unterstützt: Im RWDR-Normalbetrieb können nur ca. 15% der gesamten Reibung über die Fluidviskosität erklärt werden, d. h. der Rest von ca. 85% der Reibung ist nicht direkt von der Fluidviskosität

abhängig, sondern anderen stärkeren Einflüssen unterlegen. Während des Förderbetriebs ergibt sich ein größerer Einfluss der Viskosität von ca. 44%, der auf die besseren Schmierbedingungen in der Dichtzone zurückzuführen ist.

Es ist bei diesem Vergleich der molekularen Größenordnungen mit der Fluidfilmdicke zu berücksichtigen, dass beide Ergebnisse abgeschätzt sind. Z. B. wird bei der Bestimmung der Fluidfilmdicke absichtlich von reiner Fluidreibung ausgegangen, um zu zeigen, wie gering die Filmdicke sein muss, um die gemessenen Reibungswerte zu erhalten. Diese Annahmen sind fehlerbehaftet, allerdings wird gezeigt werden, dass die Größenordnungen vergleichbar sind.

5.2 Dünnschichtreibung — Effektive Viskosität

Wird ein Fluidfilm so dünn, so dass er nur wenige Moleküldurchmesser (ca. < 8) misst, so spricht man von Dünnschichtreibung. Diese Begriffsdefinition wird gewählt, da sich die Eigenschaften des Fluids bei Fluidfilmdicken dieser Größenordnung ändern. In Bild 34 ist eine Grafik von *Cho et al.* dargestellt [CHO97]. Es wird qualitativ gezeigt, wie sich Elastizität, Relaxationszeit und Viskosität mit abnehmender Fluidfilmdicke verhalten. Die Änderungen sind nicht abrupt, sondern sind fließend. Im Allgemeinen kann davon ausgegangen werden, dass sich bei Fluiden im μm -Bereich ein rein viskoses Verhalten ausprägt, wohingegen im nm -Bereich der Fluidfilm neben der Viskosität eine zunehmende Elastizität aufweisen kann; auch als Viscoelastizität bezeichnet. Wird der Abstand zweier relativ zueinander bewegter Oberflächen noch kleiner, so kann das eingeschlossene Fluid sich verfestigen und nimmt die Eigenschaften eines elastischen Festkörpers an.

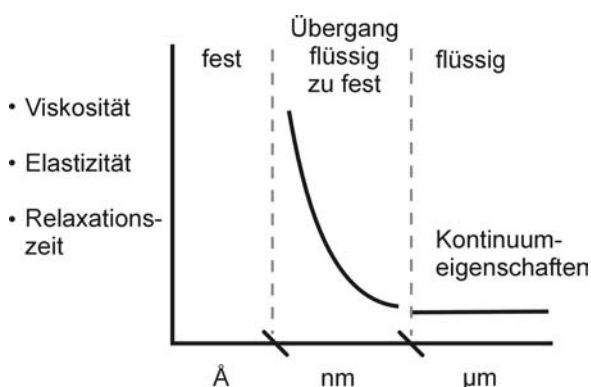


Bild 34: Veränderungen der Fluideigenschaften in Abhängigkeit der Fluidfilmdicke nach [CHO97]

Bei großen Fluidfilmdicken spricht man von der sogenannten *Bulk-Viscosity* im Folgenden *Volumenviskosität* genannt und das Fluid kann als Kontinuum betrachtet werden. Bei der Dünnschichtreibung ist der Fluidfilm durch nah beieinander liegende Oberflächen begrenzt, zwischen denen sich nur Platz für wenige Moleküllagen befindet. In dieser Situation wird der Widerstand gegen Scherung durch den Begriff der *effektiven Viskosität* beschrieben. Die effektive Viskosität kann mehrere

Zehnerpotenzen über der Volumenviskosität liegen, wenn die Fluidfilmdicke in molekulare Größenordnungen absinkt [LGO96]. Bezogen auf die molekulare Struktur von Fluiden und ihr Verhalten in dünnen Schichten lässt sich anmerken, dass Fluide, die aus verzweigten, somit geometrisch unregelmäßigen Molekülen bestehen, welche eine hohe Volumenviskosität aufweisen, in dünnen Schichten sich nicht sehr gut ordnen lassen und daher nicht zur Verfestigung neigen und eher flüssig bleiben. Im Gegensatz dazu steht das Verhalten von kleinen einfach aufgebauten Molekülen, die eine niedrige Volumenviskosität besitzen und unter den Bedingungen der Dünnschichtreibung zum Verfestigen neigen und dadurch höhere Reibungswerte hervorrufen.

Diese Ausführungen sollen nicht andeuten, dass das Fluid in der Dichtzone von RWDR bei hohem Schergefälle und hohen Temperaturen wie ein Festkörper betrachtet wird, sondern es wird gezeigt, dass sich die Fluideigenschaften deutlich ändern können, wenn die Fluidfilmdicke molekulare Größenordnungen erreicht. Als betroffene Zonen im Dichtzonenbereich sind hier Rauheitsspitzen auf der Elastomeroberfläche und der geschliffenen, rilligen Wellenstruktur zu nennen. In diesen Gebieten würde ein höherer Reibungsanteil durch das Vorherrschen einer effektiven Viskosität erzeugt. Dies könnte die geringen Reibungswerte von durchgeführten numerischen Analysen erklären, die mit der Volumenviskosität rechnen [BVL96].

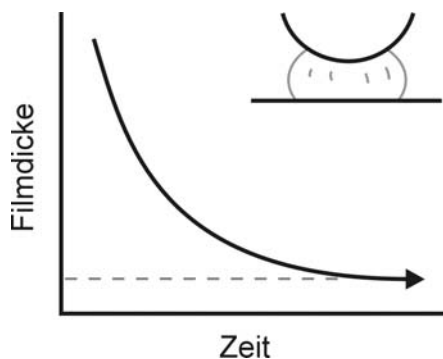


Bild 35: Belasteter und deformierter Fluidtropfen nach [CHO97]

Neben dem Anwachsen der Viskosität in dünnen Schichten besitzen diese die Eigenschaft, Normalspannungen aufzunehmen. Ein hypothetisches Experiment soll dieses darstellen (Bild 35). Ein auf einer Platte befindlicher Fluidtropfen wird durch eine aufgelegte Kugel belastet und die Fluidfilmdicke nimmt über der Zeit ab. Allerdings geht die Fluidfilmdicke nicht gegen Null, sondern es stellt sich ein endlicher dauerhafter Abstand zwischen Kugel und Platte ein, der einigen Moleküldurchmessern der Fluidbestandteile entspricht. Die Existenz dieser minimalen

Fluidfilmdicke kann durch *Adsorption* und *Entropie-Elastizität* erklärt werden. Fluidmoleküle, die sich an die Kugel- und Plattenoberfläche angelagert haben, dort adsorbiert sind, werden durch das Eigengewicht der Kugel bei geringer werdendem Abstand deformiert, d. h. ihre Ordnung wird erhöht bzw. der Bewegungsspielraum eingeschränkt (Entropieverringern) und der Fluidtropfen nimmt eine äußere Last auf, die durch innere Normalspannungen kompensiert wird. In Bild 36 ist schematisch dargestellt, wie sich ein Polymerknäuel unter Zug- und Druckbelastung verhält. Es möchte jeweils in den Zustand

größtmöglicher Entropie zurückkehren und erzeugt daher Kräfte, diese Art der Kräfte hält die Kugel in Bild 35 auf einem bestimmten Abstand zur Platte.



Bild 36: Entropie-Elastizität eines Polymerknäuels nach [SRT98a]

Es kann aus diesen Betrachtungen gefolgert werden: Wenn Dünnschichtreibung vorliegt und die Fluidfilmdicke in manchen Bereichen nur einige Moleküldurchmesser beträgt, dann sind vorhandene Grenzschichten auf den Oberflächen der Reibpartner, die aus wenigstens einer monomolekularen Schicht bestehen müssen, in vergleichbaren Größenordnungen und sollen bei der Reibungs- und Tragfähigkeitsbetrachtung mit berücksichtigt werden (Abschnitt 5.4).

5.3 Strukturviskoses Fluidverhalten

Im vorhergehenden Abschnitt wird der Einfluss der Fluidfilmdicke auf die Viskosität diskutiert, nun rückt der Aspekt der Scherrate in den Vordergrund. Neben den Gebieten, in denen Dünnschichtreibung vorherrscht, existieren in der Dichtzone ebenso Bereiche mit größeren Fluidfilmdicken; hierzu zählen die Rauheitstäler auf Wellen- und Elastomeroberfläche. Ausgehend von einem maximalen Abstand von $10\ \mu\text{m}$ zwischen den Oberflächen, hervorgerufen durch große elastomerseitige Rauheiten, ergeben sich in diesen Bereichen die geringsten Scherraten der Dichtzone in der Größenordnung von $10^6\ 1/\text{s}$ (z. B. einer Gleitgeschwindigkeit von $10\ \text{m/s}$). $10^6\ 1/\text{s}$ ist allerdings noch als hohe Scherrate zu bezeichnen, welche selbst mit modernen Messapparaturen kaum erreicht wird. Es ist bekannt, dass Mehrbereichs-Motorenöle eine Abhängigkeit der Viskosität von der Scherrate aufweisen [LDE87a, BAR92]. Auf eine genauere Beschreibung der Spannungen und Vorgänge im Fluid auch auf molekularer Ebene wird in Kapitel 7 eingegangen.

Das *strukturviskose* Verhalten wird den polymeren Bestandteilen der Fluide zugeschrieben, die bei steigender Scherbelastung ihre isotropen Eigenschaften verlieren. Verdünnte Polymerlösungen, wie ein additiviertes Mehrbereichsöl auch bezeichnet werden kann, zeigen überwiegend ein strukturviskoses Verhalten, d. h. mit zunehmender Scherrate erreicht die Flüssigkeit einen Punkt, über dem die Schubspannungen nur noch unterpropor-

tional zunehmen, um danach mit einer geringeren Viskosität weiter zu steigen. Dieser Bereich wird auch als scherentzähend bezeichnet, da im Fluid durch die Scherbelastung ein Strukturierungsprozess angeschoben wird, der die Scherung des Fluids vereinfacht. In Bild 37 ist beispielhaft für die Schubspannung dargestellt, wie eine Abweichung vom Newtonschen Fluidverhalten für den Bereich der Scherentzähung aussieht.

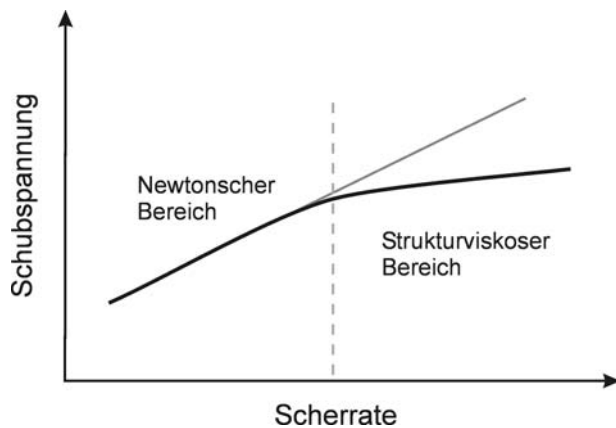


Bild 37: Newtonsches und strukturviskoses Fluidverhalten

Der aufsummierte resultierende Reibungsanteil aus den Gebieten mit strukturviskosem Fluidverhalten in der RWDR-Dichtzone wird geringer ausfallen, als bei reiner Newtonscher Reibung. Die erzielbare Reduktion der gesamten RWDR-Reibung durch die Bereiche mit strukturviskosem Fluidverhalten ist jedoch nicht signifikant. Solange Regionen mit Dünnschichtreibung existieren, in denen die effektiven Viskositäten um mehrere Größenordnungen über der Volumenviskosität

liegen können, werden diese Bereiche an den Rauheitsspitzen den wesentlichen Beitrag zur Gesamtreibung tragen.

5.4 Oberflächenschichten (Grenzschichten)

Allgemein formuliert lässt sich sagen, dass auf allen realen Oberflächen Schichten existieren, d. h., das Grundmaterial aus dem der Körper besteht, ist nicht direkt mit der Umgebung in Kontakt. Als bekanntes Beispiel können Metalle angeführt werden, die eine Oxidschicht ausbilden (Al, Fe); darüber hinaus befindet sich in normaler Atmosphäre stets eine dünne Wasserschicht auf den Oberflächen.

Werden Reibpaarungen betrachtet, so kommt diesen Schichten eine große Bedeutung zu, da exakt auf den Oberflächen der Körper die Normal- und Schubkräfte übertragen werden, dadurch auch die thermische Belastung sehr hoch sein kann und hier der Entstehungspunkt des Verschleißes liegt. Als nächstes wird darauf eingegangen, welche Arten von Oberflächenschichten es gibt und wie diese sich anordnen, dabei wird auch auf die Schmierstoffadditivierung eingegangen, welche die Bildung von tribologischen Schichten hervorruft. Um der Besonderheit der RWDR-Anwendung gerecht zu werden, werden Metall- und Elastomeroberfläche getrennt behandelt, da hier die schichtbildenden Mechanismen

unterschiedlich sind. Abschließend werden in diesem Abschnitt Versuchsergebnisse präsentiert, welche Hinweise für die Existenz von Schichten in der Dichtzone von RWDR untersuchen. In Abschnitt 5.7.2, der die Reibungszusammensetzung in der Dichtzone von RWDR behandelt, wird die Stabilität der Oberflächenschichten betrachtet.

5.4.1 Oberflächenschichten in tribologischen Systemen

Um die Arten von Oberflächenschichten zu charakterisieren werden generelle Unterscheidungsmerkmale eingeführt:

- *Innere Schicht:* Diese Schicht besteht zum größten Teil aus dem Grundwerkstoff, wobei es Unterschiede zum Grundgefüge gibt. Zu nennen sind hier: Diffusions-, Lösungsvorgänge oder Phasenumwandlungen.
- *Äußere Schicht:* Diese Schicht ist aus artfremden Elementen aufgebaut, die dementsprechend weiter außen liegen. Die Bestandteile dieser Schichten können z. B. Reaktionsprodukte des Grundwerkstoffs mit Schmierstoffbestandteilen sein, eine sogenannte Reaktionsschicht oder auch angelagerte Additivkomponenten.

Aus der Art der Anbindung der Schichten erfolgt eine weitere wesentliche Einteilung von Oberflächenschichten:

- *Physikalisch adsorbierte Schicht:* Bei der *Physisorption* kommt es zu keiner echten chemischen Bindung der Schicht an die Grundwerkstoffoberfläche, sondern lediglich zu Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen, die aufeinander eine Attraktion ausüben. Diese Anziehung kann durch Polarität der Werkstoffoberfläche und Schmierstoffmoleküle hervorgerufen werden. Diese Dipole können durch unterschiedliche Elektronegativität in Molekülen hervorgerufen werden; als bekanntester Vertreter sind die Wasserstoffbrückenbindungen zu nennen. Andererseits gibt es ebenso eine Attraktion zwischen unpolaren Molekülen aufgrund von Dispersionskräften. Diese Kräfte resultieren aus kurzzeitigen induzierten Dipolen in den Molekülen, die in ihrer Summe eine Attraktion bewirken.
- *Chemisch adsorbierte Schicht:* Im Gegensatz zur eben beschriebenen werden bei der *Chemisorption* echte kovalente oder Ionenbindungen zwischen der Schicht und dem Grundwerkstoff bzw. einer anderen Schicht bei mehrschichtigen Systemen eingegangen. Als Beispiel sind hier die Oxidschichten auf Metallen zu nennen, bei denen atmosphärische Bestandteile wie Sauerstoff mit dem Grundwerkstoff eine chemische Verbindung eingehen (z. B. auf Fe-Oberflächen: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeO).

In den nächsten beiden Abschnitten wird dargestellt, wie sich die Oberflächenschichten einerseits auf der Welle, dem Metall, und andererseits auf der RWDR-Dichtlippe, dem Elastomer, unterscheiden.

5.4.2 Metall

In hochbelasteten technischen Systemen, in denen eine Schmierung der Reibkontakte notwendig ist, um die Verlustleistung sprich Reibung und den Verschleiß niedrig zu halten, damit die Lebensdauer des Systems erhöht wird, liegen überwiegend Metall/Metall-Kontakte vor. Es werden heutzutage zwar Reibpaarungen entwickelt, die ohne Schmierung auskommen, hier sind komplette Bauteile aus Keramik oder Keramikbeschichtungen zu nennen, aber bisher gibt es für die breite Anwendung in geführten kraft- und momentübertragenden Systemen, in denen es zwangsweise Werkstoffkontakte gibt, keine Alternative zum Grundwerkstoff Metall mit der damit verbundenen Forderung nach Schmierung. Die Optimierung der Schmierstoffe im Hinblick auf diese Metall/Metall-Kontakte hat dazu geführt, dass die Mehrzahl der eingesetzten Additive speziell für diesen Einsatzfall entwickelt werden.

In der Tabelle 10 sind wesentliche Merkmale von zwei sehr häufig auftretenden metallischen Reibkontakten aufgeführt:

Tabelle 10: Eigenschaften von Metall/Metall-Kontakten

	Zahnradpaar, Wälzlager	Gleitlager
Kinematik im Kontakt	Rollbewegung mit geringer Gleitkomponente	Gleitbewegung bis zu 30 m/s (spez. Anwendungen > 30 m/s)
Flächenpressung	sehr hoch: kleinste Kontaktflächen mit hohen Normalkräften	mittel: sich verengender Fluidspalt durch äußere Radiallast
zeitlicher Verlauf der Belastung	kurzzeitige lokale Belastung, periodisch	periodische Belastung der rotierenden Bauteile und gleichbleibende Belastung der stationären Bauteile
Schmierstoffaustausch im Kontaktbereich	gegeben durch periodische Belastung bzw. aktive Schmierstoffzuführung	
Temperatur	Temperaturen bis zu 350°C	gleichmäßiges Temperaturniveau bis zu 150°C
Art des Fluidfilms	elastohydrodynamischer (EHD) Fluidfilmaufbau	hydrodynamischer (HD) Fluidfilm

Resultierend aus der langjährigen Erforschung und Optimierung des Metall/Metall-Kontaktes sind drei wesentliche Schmierstoffadditivgruppen hervorgegangen [STE92, ARL97]:

- *Antiwear / Extreme Pressure Additive*: Diese Additivgruppe ist speziell für den Einsatz in EHD-Kontakten konzipiert. Sie erzeugen eine Reaktionsschicht auf dem Metall, die eine geringere Scherfestigkeit als der Grundwerkstoff besitzt, damit dieser nicht in verstärktem Maße abgetragen wird. Allerdings wird diese gebildete Schicht auch als ein *Sacrificial Layer* bezeichnet, da durch die Reaktion des Grundwerkstoffes mit dem Additiv Material „geopfert“ wird. In den hochbelasteten EHD-Kontakten soll ein direkter Kontakt der Metalle, welcher Adhäsionsverschleiß zur Folge hätte („Fressen“), unbedingt vermieden werden.
- *Friction Modifier Additive*: Diese Art von Additiven adsorbiert an der Metalloberfläche mit dem polaren Ende des Moleküls. Es soll eine scherstabile Schicht ausgebildet werden, wobei die andere Seite des Moleküls, welche unpolar ausgeprägt ist, mit dem Schmierstoff in Kontakt ist. Hier haben sich längliche Kohlenwasserstoff-Strukturen als reibungsmindernd empfohlen.
- *Corrosion Inhibitor Additive*: Diese Additive sollen verhindern, dass die Metalloberfläche durch Korrosion beschädigt wird, welches durch Sauerstoff, Wasser (Luftfeuchtigkeit) und sich daraus ergebenden Säuren verursacht wird. Die Additivmoleküle lagern sich mit dem polaren Teil an die Metalloberfläche an und mit dem unpolaren und hydrophoben Teil erstrecken sie sich in den Schmierstoff.

In Bild 38 ist ein Querschnitt durch eine Metalloberfläche dargestellt, die mit additiviertem Schmierstoff in Kontakt ist. Es sind die einzelnen Oberflächenschichten herausgestellt. Generell gilt, dass eine Metalloberfläche aufgrund der Eigenschaften der Metallbindung in einer Gitterstruktur mit relativ frei beweglichen „Elektronenwolken“ selbst elektropositiv geladen ist. Sie bietet daher für polare Additivkomponenten gute Voraussetzungen zur Adsorption. Die Größenordnung der Dicke von Oberflächenschichten ist in der Grafik (Bild 38) von 100-1000 nm angegeben und ist von den Komponenten in den Schichten abhängig, als auch von der Belastung der Oberfläche. Die Oberflächenschichten liegen im Bereich der abgeschätzten Fluidfilmdicken und müssen somit Beachtung bei der Behandlung von Fragen zu Reibungs- und Tragfähigkeitsvorgängen in der Dichtzone von RWDR finden.

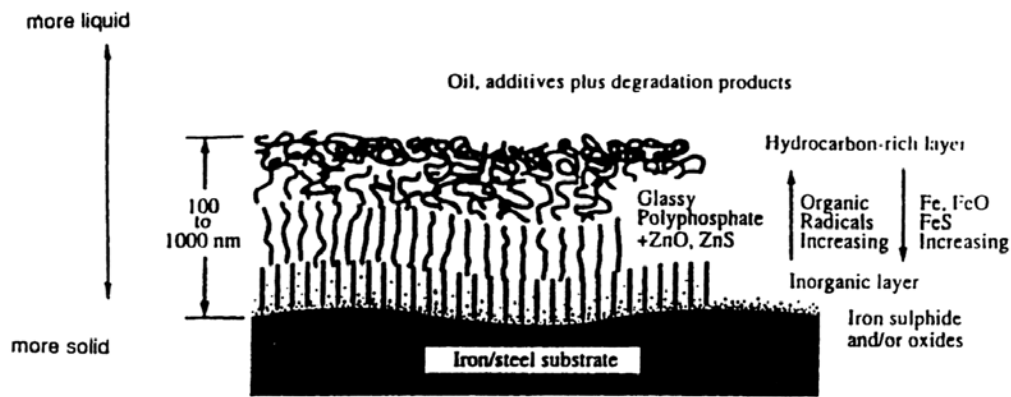


Bild 38: Metall/Schmierstoff-Grenzschichtstruktur [BLE97a]

Wie sich anhand der Darstellung in Bild 38 vermuten lässt, sind die Vorgänge auf belasteten Oberflächen komplexer Natur. Die Sichtweise, dass sich Mischreibung aus Fluid- und Festkörperreibung zusammensetzt, muss mit dieser Erkenntnis revidiert werden. Wenn Mischreibung vorliegt, sollte von Fluid- und Grenzreibung ausgegangen werden. Auch sind die Übergänge zwischen den einzelnen Schichten nicht abrupt, sondern fließend, wie in der Grafik durch die Pfeile dargestellt ist und darüber hinaus ist die Existenz der Schichten von der Art der lokalen Belastung abhängig. Dieser Aspekt der Stabilität von Oberflächenschichten wird in Abschnitt 5.7.2 behandelt.

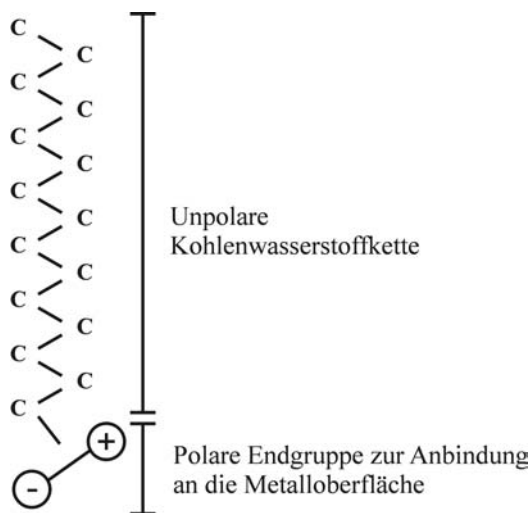


Bild 39: Molekulare Additivstruktur für Metalloberflächen

Die allgemeine molekulare Struktur von Additiven, die auf Metalloberflächen wirken ist schematisch in Bild 39 dargestellt. Um auf der elektropositiv geladenen Metalloberfläche eine gute Anbindung zu erzielen, müssen die Moleküle mindestens eine polare Gruppe besitzen, die sich günstigerweise am Ende des Moleküls befindet. Der unpolare Teil des Moleküls weist von der Metalloberfläche weg und besteht häufig aus einer einfachen Kohlenwasserstoffkette (Normalparaffin) oder besitzt Verzweigungen (Isoparaffin). Studt hat Untersuchungen durchgeführt aus denen hervorgeht, dass lange Paraffinsegmente gekoppelt mit einer

polaren Endgruppe für die Schmierung von Stahl sehr geeignet erscheinen, da sie eine reibungsmindernde Wirkung ausüben [STU87].

Dieser Abschnitt zeigt, welche Arten von Grenz- bzw. Oberflächenschichten es auf Metallen gibt und wie schichtbildende Additive aufgebaut sind, die speziell für die

Optimierung von tribologischen Vorgängen an Metalloberflächen entwickelt sind. Im Weiteren wird jetzt auf die zweite Reibfläche in der RWDR-Dichtzone eingegangen, um herauszuarbeiten, welche Oberflächenschichten auf einer dem Schmierstoff ausgesetzten Elastomeroberfläche vorhanden sind.

5.4.3 Elastomer

Stoffgemisch, Porosität

Elastomere sind im Gegensatz zu Metallen ein Stoffgemisch, welches aus vielen unterschiedlichen Komponenten bestehen kann. So enthalten Elastomere neben dem Grundwerkstoff Füllstoffe wie Ruß, Quarz, Talg, Holz, Muscheln, Aluminium, etc., die in beträchtlichem Maße in einer Mischung vorkommen können. Das Füllstoffgewicht kann durchaus das Gewicht der reinen Kautschukmasse übersteigen. Weiterhin sind in geringeren Mengen Vulkanisationsmittel (z. B. Schwefel ca. 2,5% bei Weichgummi), Vulkanisationsbeschleuniger für einen effektiveren Vernetzungsvorgang, Weichmacher für eine bessere Verarbeitbarkeit, Alterungs- und Lichtschutzmittel gegen das Eintreten von frühzeitigem Kettenabbau im Elastomer vorhanden [FCK90].

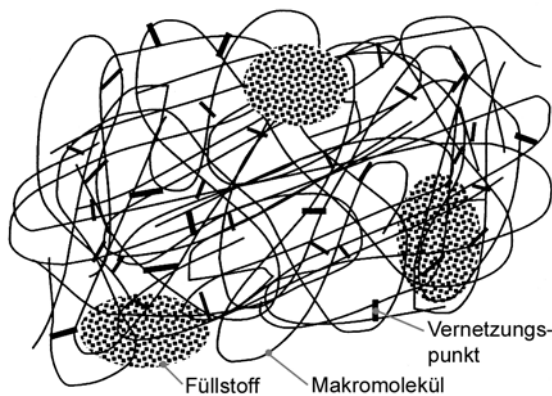


Bild 40: Schematischer Elastomeraufbau nach [MLL98]

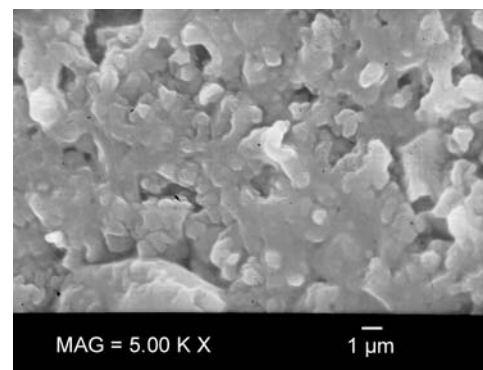


Bild 41: Elastomeroberfläche mit Poren

In Bild 40 ist grob schematisch dargestellt, wie es in einem vulkanisierten Elastomer aussehen könnte. Die Polymerketten sind weitmaschig vernetzt und zwischen ihnen befinden sich Füllstoffansammlungen. In Bild 41 ist eine bereits gelaufene Elastomeroberfläche dargestellt und es ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche Poren aufweist. Hertz hat Untersuchungen an Dichtringen durchgeführt und eine durchschnittliche Porosität des Elastomers von 3% festgestellt [HTZ81]. Im Gegensatz zu der andersartigen Metallbindung mit einer Gitterstruktur und der quasi geschlossenen Oberfläche deren Grenzschichten im vorhergehenden Abschnitt besprochen sind, ist der elementare Aufbau

von Elastomeren und Schmierstoffen sehr ähnlich. Beide bestehen zum großen Teil aus Kohlenwasserstoffen, und aufgrund der Ähnlichkeit muss bei der Betrachtung der Oberflächenschichten des Elastomers auch das Eindringen des Schmierstoffs in den Grundwerkstoff berücksichtigt werden.

Penetration von Schmierstoffen ins Elastomer

Die Wirkungen von additiviertem Schmierstoff im Elastomer können unterschiedlich sein. Beispielhaft werden Versuchsergebnisse vorgestellt, die Quellung und Schrumpfung des häufig verwendeten Acrylnitril/Butadien-Elastomers (NBR) zeigen. Diese Art wird in der Dichtungstechnik aufgrund relativ guter Mineralöl- und Benzinbeständigkeit eingesetzt.

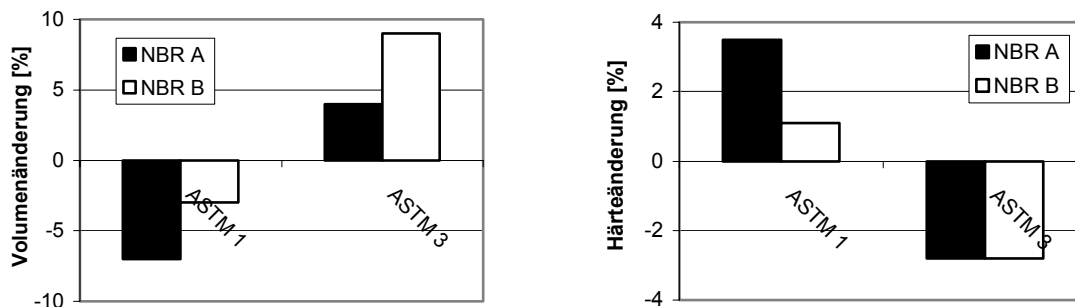


Bild 42: Volumen- und Härteänderung von NBR-Elastomeren in Modellölen [ECO00]

Da es sich beim NBR-Elastomer um ein Stoffgemisch handelt, gibt es die Möglichkeit zur Variation der Zusammensetzung was zu einer Vielzahl von Gebrauchsmischungen geführt hat, die für unterschiedliche Anwendungsfälle geeignet sind. Als Beispiel soll der Einfluss des Acrylnitril-Gehaltes (*ACN-Gehalt*) auf das Quell- bzw. Schrumpfungsverhalten von NBR-Elastomeren angeführt werden. In Bild 42 sind die Volumen- und Härteänderungen von zwei NBR-Qualitäten aufgeführt, die sich in ihrem ACN-Gehalt unterscheiden (*NBR A* mit höherem ACN-Gehalt als *NBR B*). Die Messungen an den Elastomeren werden vor und nach der Lagerung in den Modellölen ASTM 1 und ASTM 3 bei 100°C und 168 h durchgeführt [ASTM D471, ECO00]. Aus den Grafiken in Bild 42 ist zu erkennen, dass das ASTM 1 Öl eine Schrumpfung mit Härtezunahme hervorruft und das ASTM 3 Öl eine Quellung mit einhergehender Härteabnahme verursacht. Diese unterschiedlichen Wirkungen der beiden Öle auf das NBR-Elastomer ist auf die molekulare Zusammensetzung zurückzuführen. ASTM 1 ist ein gering quellendes Öl, das hauptsächlich aus paraffinen Bestandteilen besteht, die reaktionsträge und unpolar sind. Die Schrumpfung wird durch Auswaschen von Bestandteilen aus dem Elastomer hervorgerufen (z. B. Weichmacher), wobei die Verhärtung auf ein Nachvernetzen hindeutet, was durch hohe Temperaturen und eingedrungene Schwefelreste aus dem Öl hervorgerufen werden kann. ASTM 3 ist ein

hoch aromatisches Öl mit vielen zyklischen Doppelbindungen, die reaktionsfreudig sind und eine hohe Quellung hervorrufen.

Ein gutes Kriterium für die Volumen-/Härteänderung von Elastomer ist der *Anilin Punkt*⁶ von mineralölbasierten Grundölen, der das Quellverhalten bestimmt. Ein hoher Anilin Punkt bedeutet einen hohen Anteil an Paraffinen (ASTM 1) und analog ein niedriger Anilin Punkt einen hohen Anteil an Aromaten (ASTM 3). Obwohl die gemessenen Volumen- und Härteänderungen in Bild 42 im Bereich von mehreren Prozent liegen, werden NBR-Elastomere als geeignet für Mineralöle und Kraftstoffe eingestuft [HRV96]. Im Elastomerbereich ist es durchaus üblich mit Werkstoffänderungen von einigen Prozent umzugehen, was mit metallischen Werkstoffen nicht möglich wäre.

Warum beeinflusst der ACN-Gehalt das Quellverhalten? Ein hoher ACN-Gehalt verhindert die Quellung des NBR-Elastomers in unpolaren Medien und verringert sie in polaren Medien. Dies wird durch den starken Elektronegativitätsunterschied in der Kohlenstoff/Stickstoff-Dreifachbindung im Acrylnitril-Baustein (Acrylnitril-ME) verursacht. Somit wird das Eindringen behindert (siehe Bild 43). Andererseits zeigt sich, dass eine verminderte Quellung in einem aromatischen Öl zu einer vergrößerten Schrumpfung in einem paraffinbasierten Öl führen kann.

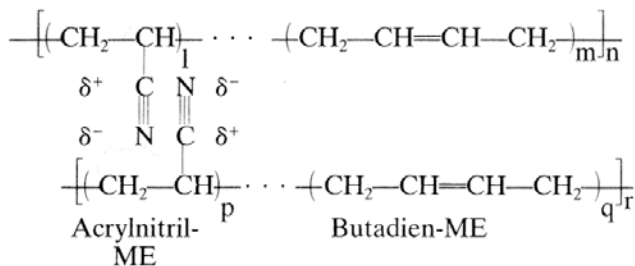


Bild 43: Molekularer Aufbau des Acrylnitril/Butadien-Elastomers [FCK90]

Mit diesem Beispiel wird gezeigt, wie empfindlich Elastomere, in diesem Fall sogar nur ein Elastomer mit unterschiedlichen Mischungsanteilen, auf Schmierstoffe reagieren. Daher liegt bis heute das Hauptkriterium bei der Auswahl geeigneter Elastomerwerkstoffe für eine Anwendung in der Verträglichkeitsprüfung der zu verwendenden Schmiermedien. Z. B. müssen die im vorherigen Abschnitt vorgestellten *Additive* (*Antiwear*, *Extreme Pressure*, *Friction Modifier*, *Corrosion Inhibitor*), welche direkt für die Optimierung des Metall/Metall-Kontaktes konzipiert sind, mit dem Elastomer ebenso verträglich sein. Dies

⁶ Temperatur bei der sich ein homogenes Gemisch aus Anilin und Mineralöl-Kohlenwasserstoffen beim Abkühlen in zwei Phasen trennt als Maß für den Paraffin-, Naphthen- und Aromatengehalt [RMP95].

bedeutet, dass geprüft werden muss, wie komplett additivierte Schmierstoffe auf der Elastomeroberfläche und im Elastomerinneren wirken⁷.

Durch die hohen Temperaturen in der Dichtzone sind die Elastomere in der RWDR-Anwendung besonders stark betroffen. Wie die Dichtzonentemperaturmessungen in Bild 15 zeigten, sind Temperaturen von 100-200°C durchaus üblich. Eine erhöhte thermische Belastung führt zu beschleunigten Alterungs- und Degenerationsprozessen, als „Daumenregel“ gilt, dass eine durchschnittliche Erhöhung von 20°C Betriebstemperatur die erwartete Lebensdauer um eine Größenordnung reduziert [SRT98b].

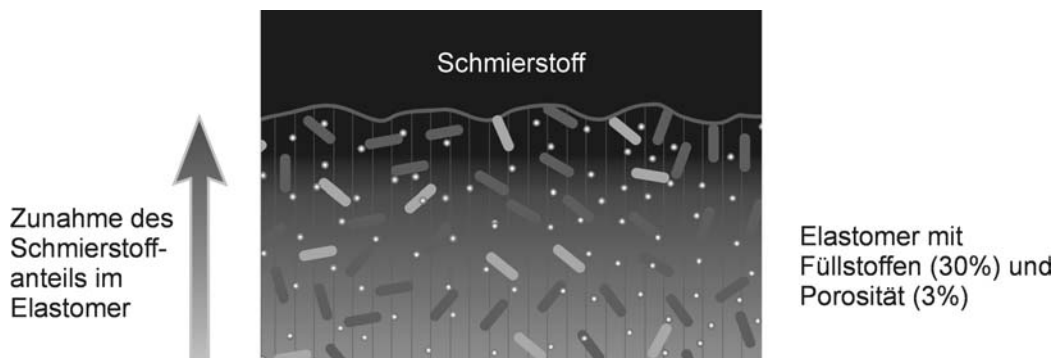


Bild 44: Schmierstoffverteilung im Elastomer nahe der Dichtzone

Aus dieser Kenntnis heraus lässt sich ableiten, dass eine Penetration von Schmierstoffen in die mechanisch und thermisch hochbelastete Dichtlippe von RWDR erfolgt. Zusätzlich zur hohen Temperatur kann die Anpressung, welche aus der Überdeckung von Welle und RWDR herrührt (Elastomer und Feder) und ein Druckaufbau in der Dichtzone das Eindringen des Schmierstoffes in den Elastomergrundwerkstoff unterstützen. In Bild 44 ist eine elastomere Randschicht unter den beschriebenen Bedingungen schematisch dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Schmierstoffanteil mit geringer werdendem Abstand zur Randschicht größer wird. Da die Randschicht in der RWDR-Dichtzone liegt, ist sie mit Fluid beaufschlagt und es ist davon auszugehen, dass der Schmierstoffanteil in den obersten Elastomerschichten hoch ist. Der Schmierstoffanteil kann das Volumen der Porosität übersteigen, da das Fluid nicht nur in die bestehenden Hohlräume eindringt, sondern auch in den Werkstoff an sich diffundiert. Ein Hinweis dafür liefern Beobachtungen, die an frisch demontierten RWDR durchgeführt werden. Wird die Dichtlippe mit einem Tuch nach der Demontage trockengewischt, so dass keine Reflexionen einer Öloberfläche unter dem Mikroskop sichtbar sind, tritt nach kurzer Zeit Öl aus dem Elastomerinneren an die Oberfläche. Dieser Vorgang ist nicht nur direkt nach der Demon-

⁷ Elastomerverträglichkeitsindex (EVI) nach CETOP RP 81 H und ISO DIS 6072 [SRT98b]

tage zu beobachten, sondern kann mehrmals wiederholt werden und dies auch noch lange Zeit nach der Demontage im abgekühlten Zustand bei Raumtemperatur.

In Bild 45 sind zwei Mikroskopaufnahmen eines Dichtzonenbereiches dargestellt. Bild 45 **A** zeigt die verschlissene Dichtzone direkt nach der Demontage und dem Entfernen des Schmierfluids. Nach ca. 15 min ist Bild 45 **B** an der selben Position aufgenommen und es ist deutlich der frisch aus dem Elastomer ausgetretene Schmierstoff zu erkennen, welcher zuerst die Rauheitstäler füllt. Je nach Elastomer/Öl-Kombination kann dieser Vorgang mehrmals und über längere Zeiträume wiederholt werden.

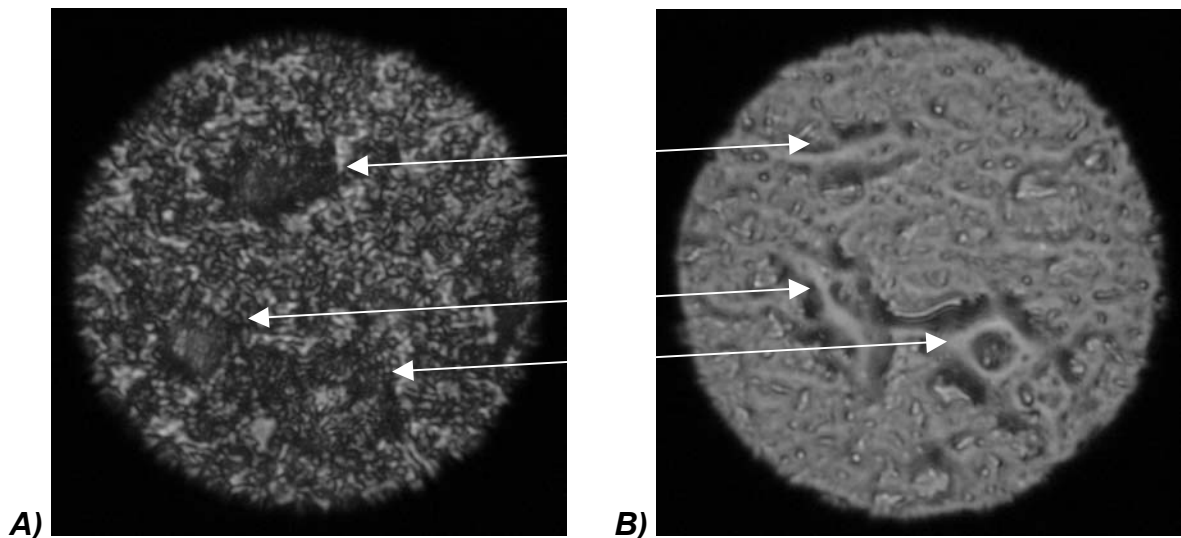


Bild 45: **A)** trockene Dichtzone, direkt nach Ausbau gründlich gereinigt **B)** in der RWDR-Dichtzone austretendes Öl aus dem Elastomergrundwerkstoff nach Ausbau und Reinigung (15 min), Bilddurchmesser = 50 μm

Zum Einfluss von beigemengten Schmierstoffen in Elastomeren gibt es Untersuchungen von *Bielinski et al.*; die Autoren haben NBR, FKM (Fluor-Elastomer) und CSM (Chlorsulfoniertes Polyethylen) Elastomeren vor dem Vulkanisieren Schmierstoffe zugegeben, um nach der Vulkanisation Reibungsuntersuchungen durchzuführen [BIE93]. Beispielhaft sollen Gleitreibungskoeffizienten in Abhängigkeit von Anpressung und Gleitgeschwindigkeit für NBR mit 2% Paraffinöl und 1,5% Silikonöl vorgestellt werden. Die Versuche wurden trocken an einem *Pin/Disk-Prüfstand* ausgeführt und es ist eine deutliche Reibmomentminderung durch die beigemengten Öle beobachtet worden. Das Paraffinöl senkt die Reibung um durchschnittlich 40%, wohingegen das Silikonöl nicht ganz so effektiv ist und der Rückgang ca. 30% beträgt. Diese Versuche zeigen, dass selbst geringe Mengen von Öl im Elastomer einen signifikanten Einfluss auf das Reibmomentniveau besitzen.

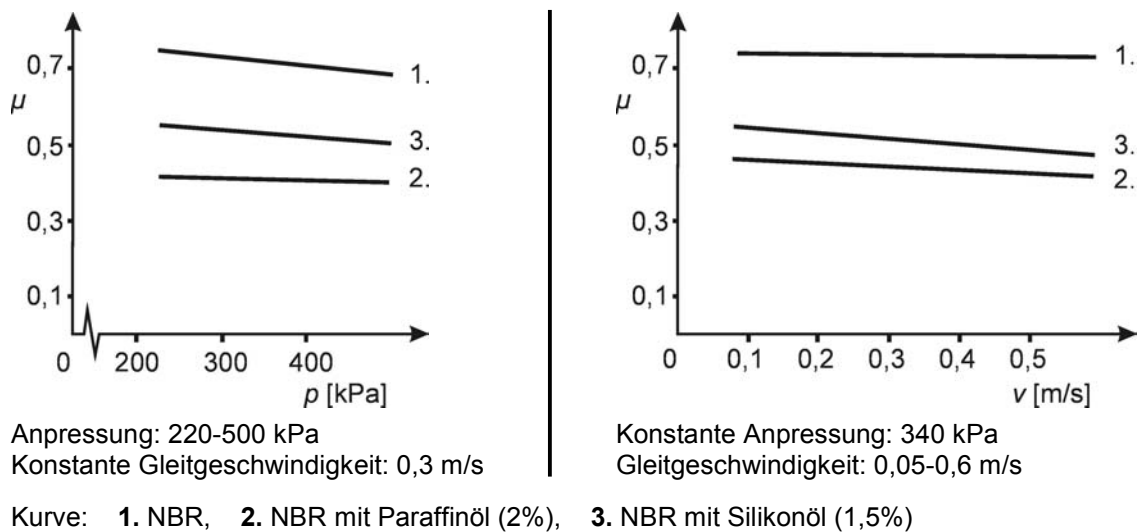


Bild 46: Gleitreibungskoeffizient von NBR mit beigemengtem Öl nach [BIE93]

In der RWDR-Anwendung ist davon auszugehen, dass die Schmierstoffanteile im Elastomer deutlich über denen der Versuche von *Bielinski et al.* liegen, da Quellungen durchaus Größenordnungen von 10% erreichen können. Dies trifft insbesondere auf die lokal hochbelastete RWDR-Dichtlippe zu.

Selbst bei Schrumpfung von Elastomeren aufgrund von Schmierstoffeinwirkung muss davon ausgegangen werden, dass sich Schmierstoff im Elastomergrundwerkstoff angesammelt hat. Denn dieser hat das Herauslösen von Elastomerbestandteilen verursacht und dadurch die Schrumpfung erst hervorgerufen.

Es kann also davon ausgegangen werden, dass eine Art *innere Schmierung* vorliegt. Diese Art der Schmierung unterstützt die Schmierung bei geringsten Fluidfilmdicken wie sie besonders im Normalbetrieb vorherrschen.

Elastomeroberfläche

Es stellen sich die folgenden Fragen zur Schmierungssituation direkt auf der Elastomeroberfläche in der Dichtzone von RWDR:

- Welche Arten von Oberflächenschichten bilden sich auf einem Elastomer aus, wenn bekannt ist, dass starke Elastomer/Schmierstoff-Wechselwirkungen existieren?
- Gibt es Auswirkungen durch die Inhomogenität des Elastomerstoffgemisches auf das Reibverhalten?

Elastomeroberfläche — Benetzung

Die Benetzung einer Elastomeroberfläche wird anhand eines Versuchs von *Richards et al.* vorgeführt [RHS92]. Betrachtet wird ein belasteter und absolut trockener Elastomer/Glas-Kontakt, dem an seinem Rand eine wässrige Lösung mit einem grenzflächenaktiven Stoff (SDS, Waschmittelrohstoff [RMP95]) zugegeben wird. Der Stoff dringt vom Rand her in die Kontaktzone ein und es bildet sich ein Fluidfilm endlicher Dicke trotz der Anpressung des Elastomers auf das Glas aus (45 kPa). In Bild 47 ist die Fluidfilmdickenzunahme für Randbereiche und das Zentrum des Kontakts dargestellt.

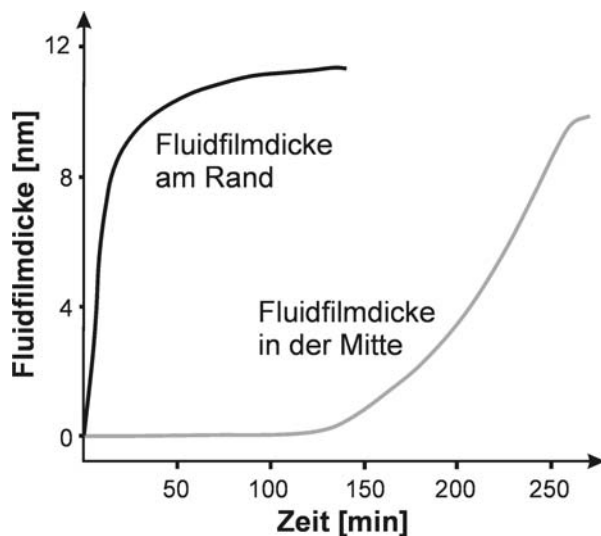


Bild 47: Fluidfilmdickenzunahme im Stillstand nach [RHS92]

Dieser Versuch von *Richards et al.* enthält wesentliche Elemente, die in einer bestimmten Betriebsphase bei dichtenden RWDR typischerweise auftreten. Wird eine ölgeschmierte Maschine gestoppt, deren austretende Wellen mit RWDR abgedichtet sind, so kann man an funktionsfähigen Dichtstellen beobachten, wie sich schon kurze Zeit nach dem Anhalten der Welle eine sichtbare Fluid/Luft-Grenze auf der Bodenseite der RWDR ausbildet. Die Größe dieser Fläche bzw. das Volumen des ausgetretenen Fluids ist von der Benetzungsfähig-

keit der RWDR-Bodenseite, der Metalloberfläche in Verbindung mit dem Kapillardruck abhängig. Wird die Maschine wieder zum Laufen gebracht, so erfolgt eine Rückförderung des Fluids durch die Dichtzone in Richtung Stirnseite in den Ölraum. Das Reibmoment verhält sich genau wie im Fall der Förderung, d. h. direkt nach dem Start der Maschine ist das Reibmoment auf Förderniveau und steigt abrupt auf das Normalniveau an in dem Moment, wo die sichtbare Fluid/Luft-Grenze auf der Bodenseite verschwindet.

In der Aufnahme in Bild 48 ist eine neue mit Öl benetzte Dichtkante aus FKM-Werkstoff dargestellt. Rechts von der Dichtkante, welche senkrecht und mittig im Bild verläuft, liegt der bodenseitige Bereich. Das Öl wirkt in diesem Bereich nicht benetzend, da sich auf dem Elastomergrundwerkstoff fertigungsbedingt eine porenfreie Elastomerhaut ausbildet. Die Ausbildung einer Elastomerhaut ist typisch für in einer Form gepresste und vulkanisierte RWDR und stellt die gängigste Herstellungsart von RWDR dar. Die Oberfläche der Elastomerhaut ist erheblich schwieriger zu benetzen als Elastomerbereiche, in denen die Haut abgetragen wurde. Im linken Teil des Bildes ist die Dichtkante durch einen Abstechvorgang getrimmt und es ist die gute Benetzung des Elastomergrundwerkstoffes zu

beobachten. Diese unterschiedliche Art der Benetzung erklärt, warum sich bei Wellenstillstand nicht das Schmierfluid durch die Dichtzone hindurch auf der Bodenseite des RWDR stärker ausbreitet. Die Elastomerhaut und Kapillardruck der Fluid/Luft-Grenzfläche verhindern dies.

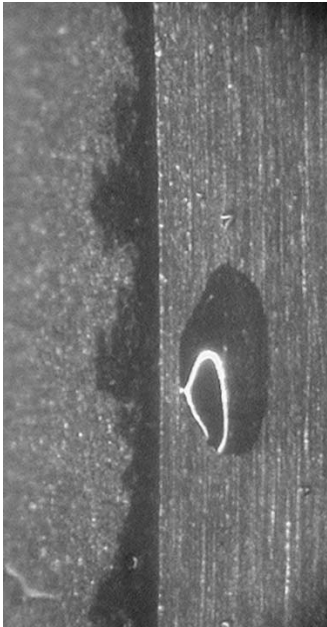


Bild 48: Benetzung einer RWDR-Dichtkante aus FKM

Bei der Benetzung mit komplett additivierten Schmierfluiden ist zu berücksichtigen, dass neben den relativ kleinen Ölmolekülen ebenso große Makromoleküle in dem benetzenden Fluid enthalten sind. Dazu zählen die schon vorgestellten VI-Verbesserer und PPDs, welche in fast allen handelsüblichen Ölen enthalten sind. Diese Ölbestandteile besitzen wie das Öl selbst die Fähigkeit, bedingt durch die Ähnlichkeit ihrer Zusammensetzung und Dispersionskräfte, eine Anlagerung an die Elastomeroberfläche auszubilden.

Wie in dem Experiment von *Richards et al.* zeigen auch diese Beobachtungen, dass Fluid durch einen belasteten Kontakt hindurchdringt.

Die Benetzungs- bzw. Kapillarkräfte werden bei diesem Vorgang durch das hohe Temperaturniveau in der Dichtzone unterstützt, was bei einer geringen Viskosität des Schmierfluids zu einer schnellen Benetzung bis hin in den bodenseitigen Bereich führt. Auf die besondere Wichtigkeit der Geschwindigkeit von Benetzungsvorgängen wird in Abschnitt 5.7.2 eingegangen; dort wird die Stabilität von Oberflächenschichten in der Dichtzone diskutiert.

Elastomeroberfläche — Stoffgemisch

Die Inhomogenität des Elastomerstoffes tritt auch an seiner Oberfläche zu Tage. Dies ist bei neuen in einer Form vulkanisierten RWDR nicht zu erkennen, da sie mit einer Elastomerhaut überzogen sind. Ist das Elastomermaterial jedoch Verschleiß ausgesetzt, so wird diese dünne Haut abgetragen und der Grundwerkstoff mit den eingebundenen Füllstoffen tritt hervor. In Bild 49 sind Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) von RWDR-Dichtzonen dargestellt, die verschlissene Füllstoffpartikel in der Elastomeroberfläche zeigen. Die Größen der Partikel liegen zwischen 10-50 µm. Es handelt sich um Aufnahmen aus dem Dichtzonenbereich von RWDR aus FKM. Die Füllstoffe sind klar zu erkennen und die Bilder zeigen, dass die Füllstoffe nicht als Ganzes aus dem Elastomer herausgebrochen werden, sondern im Elastomer eingebunden verschleifen.

Die Laufspurrichtung ist durch die Riefen in der Füllstoffoberfläche abzulesen. In der rechten Aufnahme von Bild 49 ist ein Füllstoffpartikel auf der Stirnseite der Dichtzone gezeigt. Der untere dunklere Bereich kennzeichnet den Übergang zur Stirnseite. Das beispielhaft dargestellte Partikel mit einer Länge von ca. 50 μm liegt in einer Größenordnung, die bei durchschnittlichen Dichtzonenbreiten von 0,1-0,3 mm durchaus einen Einfluss besitzen kann. Hinzu kommt, dass der Füllstoffanteil je nach Kautschukmischung bis zu 50% einnehmen kann.

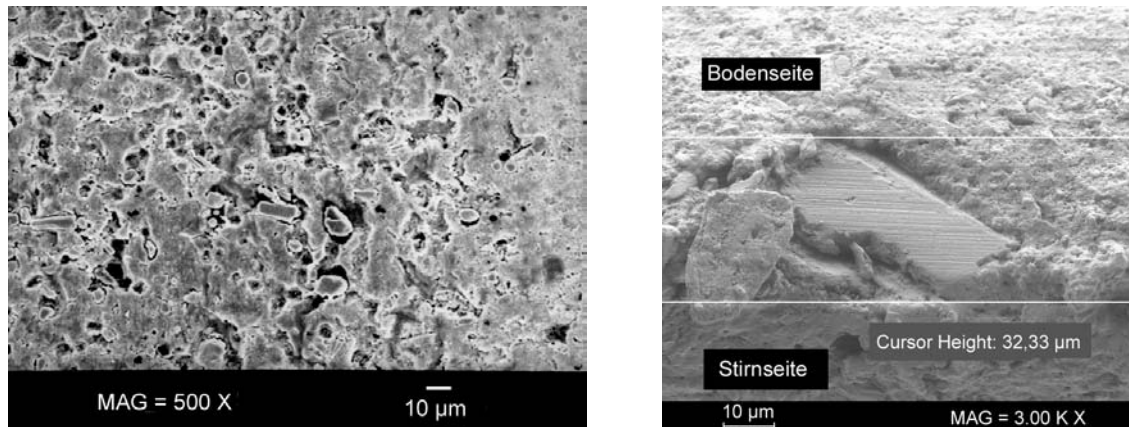


Bild 49: Eingebundene verschlissene Füllstoffpartikel

Im folgenden Versuch soll untersucht werden, wie Füllstoffpartikel an der Reibungszusammensetzung beteiligt sind, dazu werden Kugeln aus Siliziumdioxid (SiO_2) als Füllstoff in das Elastomer eingebracht. Um eine gute Anbindung an die Elastomermatrix zu erhalten, werden die Partikel mit Aminosilanen beschichtet. Die in Bild 50 dargestellten REM-Aufnahmen zeigen deutlich die SiO_2 -Kugeln in einem verschlissenen Dichtzonenbereich. In diesem Fall sind keine Verschleißspuren an den Partikeln sichtbar. Dies deutet darauf hin, dass sie bei Verschleiß im ganzen aus der Elastomermatrix herausgelöst werden. Einerseits kann das durch eine schlechtere Anbindung an die Matrix begründet werden oder andererseits an der Größe der Partikel liegen, die einen durchschnittlichen Durchmesser von nur 0,3 μm aufweisen und somit ca. 30-170mal kleiner sind als die Füllstoffpartikel in Bild 49. Kleine Partikel nehmen einen kleinen Anteil der Anpressung auf die Wellenoberfläche auf und werden leichter in das Elastomer eingedrückt als große Partikel, die zufällig in ihrer gesamten Länge in der Dichtzone durch Verschleißvorgänge freigelegt werden und daher einen beträchtlichen Teil der Pressung tragen (Bild 49 rechts).

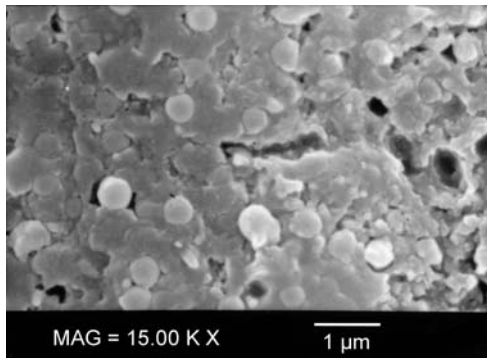


Bild 50: *SiO₂-Füllstoffpartikel in einer verschlissenen Elastomeroberfläche*

Diese beiden Beispiele für unterschiedliche Füllstoffe zeigen, dass tribologische Vorgänge auf der Elastomeroberfläche in der Dichtzone verschieden sind. Zu diesem Aspekt haben *Huang et al.* Reibungsuntersuchungen mit Wasser benetzten Elastomerprobenoberflächen an einem *Scanning Probe Microscope* (SPM) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen für ungefüllte Elastomere geringe Schwankungen des Gleitreibungskoeffizienten auf. Die Reibungswerte liegen in einem engen Bereich von 0,59-0,6. Im Gegensatz dazu weisen die Reibwerte gefüllter Elastomere eine deutlich

höhere Schwankung von 0,5-0,9 auf, wobei die hohen Reibwerte den Füllstoffpartikeln zugeordnet werden [HUN98].

Zusammenfassend lässt sich für die geschmierte Elastomeroberfläche folgendes Bild erstellen:

- Durch die Dichtzone dringt Schmierfluid in das Elastomer ein, und es ergibt sich eine *Schmierfluidverteilung in der Dichtlippe* von RWDR, die von Diffusions- und Löslichkeitsvorgängen bestimmt wird.
- Versuche zeigen, dass eine *gute Benetzung* des Elastomers gegeben ist. Maßgebend hierfür sind Ähnlichkeit von Schmierstoff und Elastomer im elementaren Aufbau, hohe Temperaturen und dynamische Belastung der Oberfläche, welche eine Einarbeitung des Schmierstoffes in die Elastomeroberfläche unterstützt.
- Die *Füllstoffe* aus der Elastormischung treten in verschleißenden Reibkontakten hervor und *können das Reibverhalten beeinflussen*.

In Anlehnung an die Grafik in Bild 44, welche die Schmierstoffverteilung im Grundwerkstoff darstellt, wird jetzt in Bild 51 die Elastomeroberfläche in der Dichtzone betrachtet. Es bildet sich unabhängig von Quellung oder Schrumpfung des Elastomermaterials eine sehr gut schmierende Oberflächenschicht auf dem Elastomer aus. Dies wird aus der sehr guten Benetzung und wesentlich dem Eindringverhalten der Schmierstoffe zugeschrieben. Ähnlich wie in Bild 38 kann für die Elastomeroberfläche ein Verlauf von *more solid* zu *more liquid* angegeben werden (normal und von der Oberfläche weggerichtet). Mit dem Unterschied zur Metalloberfläche, dass bei Elastomeren der Grundwerkstoff stärker mit einbezogen wird, da das Fluid tiefer ins Material eindringt.

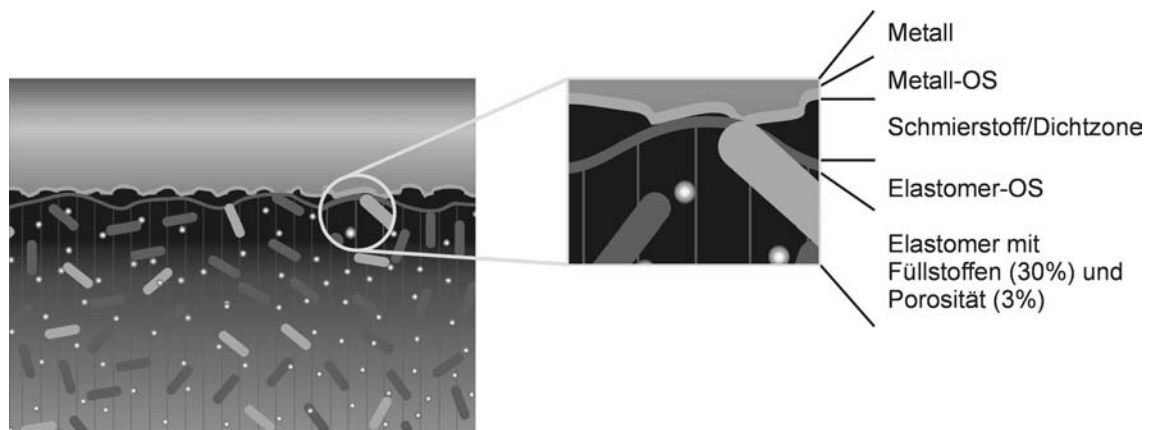


Bild 51: Oberflächenschicht auf dem Elastomer

Die Füllstoffoberflächen in Bild 49 rechts zeigen Spuren von Furchungverschleiß. Dies kann durch eine schlechtere Benetzung der Füllstoffe durch das eingesetzte Schmierfluid begründet sein. Um hier Größenordnungen zu nennen, bieten sich sogenannte *Löslichkeitsparameter* an, welche die Löslichkeit von einem Stoff in einem anderen beschreiben. Je ähnlicher diese Parameter sind, desto besser lösen sich die Stoffe ineinander. Löslichkeitsparameter werden aus der *Kohäsionsenergiedichte* abgeleitet, diese bestimmt den Zusammenhalt eines Stoffes aufgrund seiner inneren *van-der-Waalsschen-Kräfte* [BKE84]. Die Löslichkeit an der Oberfläche typischer Füllstoffpartikel wie Ruß liegt zwischen $25\text{--}35 \text{ MPa}^{1/2}$, wohingegen sich die Löslichkeitswerte von Schmierstoffen im Bereich von $17\text{--}19 \text{ MPa}^{1/2}$ befinden [GRO89]. Für externe Schmierung wird ein Unterschied in den Löslichkeitsparametern von $3,5\text{--}4 \text{ MPa}^{1/2}$ vorgeschlagen. Eine größere Differenz ist aufgrund der zunehmend schlechteren Kompatibilität der Stoffe bei größer werdendem Abstand der Löslichkeitsparameter unvorteilhaft für eine gute Schmierung. Durch eine Beschichtung von Füllstoffpartikeln, wie sie an den Partikeln in Bild 50 durchgeführt wurde, werden die Löslichkeitsparameter der Oberfläche verändert und es erfolgt eine bessere Einbindung in die Elastomermatrix, was auch gleichzeitig eine bessere Benetzung der Füllstoffoberfläche nach sich zieht.

Insgesamt ergibt sich auf der Elastomeroberfläche eine ausgesprochen günstige Schmierungssituation. Einerseits durch die gute Benetzungsfähigkeit des Elastomers mit dem Vermögen des Schmierfluids in belastete Kontakte einzudringen und andererseits durch die *innere Schmierung*, hervorgerufen durch eingedrungenen Schmierstoff, der nachweislich einen positiven Einfluss auf die Reibungsentwicklung besitzt.

5.5 Existieren Oberflächenschichten auf den Reibpartnern in der hochbelasteten Dichtzone?

Ein direkter Nachweis der Existenz von Oberflächenschichten in der hochbelasteten Dichtzone erscheint ohne Beeinflussung der Vorgänge zwischen Dichtlippe und Welle nicht realisierbar. Daher wird versucht, durch Veränderungen der Betriebsbedingungen eine Aussage über die Existenz dieser Schichten zu erhalten. Es wird der Vorgang des Fluidaustausches in der Dichtzone während der Fördervorgänge anhand der gemessenen Reibmomentkurven analysiert. Ausgangszustand ist ein RWDR im Normalbetrieb der mit Fluid **A** (Basisöl mit 5% PAMA₁₄₀) betrieben wird. Es werden mehrere Fördervorgänge mit Zugabe von Fluid **A** auf der Bodenseite durchgeführt, um aus diesen Messungen stationäre Werte für die Reibmomente im Normalbetrieb M_{NA} und Förderbetrieb M_{FA} für Fluid **A** zu erhalten.

In Bild 52 ist der zeitliche Reibmomentverlauf mit zwei Fluidzugaben im linken Bereich dargestellt. Erfolgt jetzt eine Zugabe von Fluid **B** (Basisöl) auf der Bodenseite, welches in diesem Falle niederviskoser ist, so resultiert schon während des ersten Fördervorganges mit diesem neuen Fluid ein Förderreibmoment M_{FB} , welches sich auch bei späteren Fluidzugaben nicht mehr ändert. Dies bedeutet, dass das ehemalige Fluid **A** schon durch die erste Zugabe von Fluid **B** aus der Dichtzone „gespült“ wird. Der Verlauf des Reibmomentes im Normalbetrieb nach dem Fluidwechsel ergibt ein anderes Bild als der des Förderbetriebs. Es sind mehrere aufeinander folgende Fördervorgänge mit Fluid **B** nötig, um einen stationären Reibmomentwert für das Fluid **B** im Normalbetrieb M_{NB} zu erhalten. Fluid **A** besitzt also im Normalbetrieb auch nach einem Fluidwechsel auf das Reibmoment einen Einfluss, der erst langsam schwindet.

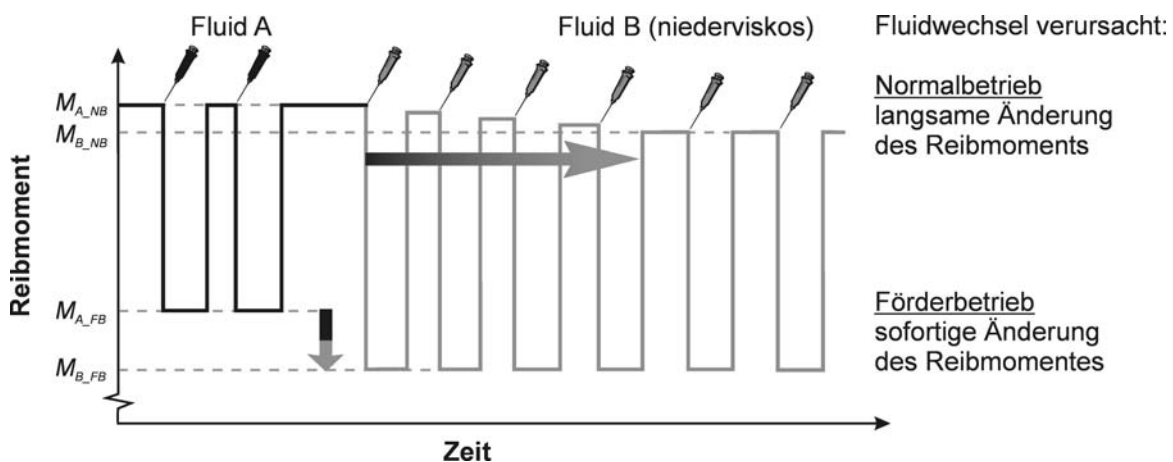


Bild 52: Reibmomentverhalten bei Fluidwechsel

Ein wesentlicher Unterschied im Reibverhalten zwischen den beiden Betriebszuständen liegt in dem viskosen Reibungsanteil. Dieser Anteil ist während der Förderung ca. 3mal größer als während des Normalbetriebs (Abschnitt 4.4). Diese Abschätzung zeigt, dass weitere Reibungsvorgänge über die viskose Reibung hinaus in der Dichtzone von Bedeutung sind. Ein größerer viskoser Reibungsanteil deutet gleichzeitig auf die Existenz eines Fluidfilms hin. Dieser Fluidfilm, bestehend aus Fluid **A**, wird bei einem Fördervorgang komplett aus der Dichtzone auf die Stirnseite gefördert und es verbleibt Fluid **B** in der Dichtzone. Ein Vergleich der Volumina des Fluids in der Dichtzone und der Menge des zugegebenen Fluids soll zeigen, wie intensiv dieser „*Spülvorgang*“ aussieht. Ein typisches Fluidvolumen in der Dichtzone eines RWDR ergibt sich zu $V_{DZ} = 0,0375 \mu\text{l}$ bei einer 80 mm Welle mit einer Dichtzonenbreite von 0,15 mm und einer durchschnittlichen Fluidfilmdicke von 1 μm . Im Gegensatz dazu besitzt ein Tropfen Öl ca. ein Volumen von 40 μl , welches über 1000fach größer ist. Bei den durchgeführten Förderversuchen wurden stets Fluidvolumeneinheiten von 50 μl zugegeben. Daraus folgt, dass während eines Fördervorganges mehr als die 1300fache Menge von Fluid durch die Dichtzone gefördert wird, als in ihr im Normalbetrieb vorhanden ist. Diese einfache Abschätzung zeigt, dass schon bei der ersten Zugabe von 50 μl von einer hervorragenden „*Spülung*“ der Dichtzone auszugehen ist, wie auch die gemessenen Reibmomente während des Förderbetriebs belegen.

Die Anpassung an das neue Reibmomentniveau im Normalbetrieb erfolgt erst nach mehrmaligem Fördern. Diese Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass es auf einer oder beiden Oberflächen noch gut angebundene Restbestandteile von Fluid **A** gibt, die nicht frei in der Dichtzone fließen und nicht einfach ausgetauscht werden können.

In den durchgeführten Versuchen werden die Fluide aus Abschnitt 4.4.1 eingesetzt. Diese Fluide bestehen aus einem unadditivierten Basisöl mit einem Polymeranteil dessen Größe variiert. Wenn nun Fluid **A** aus Bild 52 Polymer enthält und Fluid **B** nur aus dem reinen Basisöl besteht, kann aus dem Kurvenverlauf des Reibmomentes im Normalbetrieb geschlossen werden, dass sich makromolekulare Polymerbestandteile an eine oder beide Oberflächen anlagern. Diese makromolekularen Bestandteile verbleiben trotz Förderung eines Fluids ohne Polymeranteil an den Oberflächen haften.

Es soll nun beantwortet werden, wo eine Anlagerung von Polymerbestandteilen möglich erscheint. Da es sich bei dem gelösten Polymer um PAMA handelt, welches aus unpolaren Molekülen besteht, ist von einer bevorzugten Anlagerung an die ebenfalls unpolare Elastomeroberfläche auszugehen. Neben dem Polymer ist gleichermaßen von einer Anlagerung des Öls an die Elastomeroberfläche auszugehen. Die Zusammensetzung der an der Oberfläche haftenden Bestandteile muss nicht automatisch der Zusammensetzung im

Fluid entsprechen, da die Anlagerungsfähigkeit und Stabilität der Anbindung verschieden sein kann. Im Abschnitt 5.7.2 wird auf diesen Aspekt näher eingegangen.

Für eine Anlagerung von unpolaren Molekülen an die Metalloberfläche, wie sie in Bild 38 dargestellt ist, sind Additive mit polaren Endgruppen nötig. Diese sind in dem Versuchsfeld nicht enthalten.

Durch diesen Mischförderversuch mit einem Basisöl, welches außer einer polymeren Additivkomponente in verschiedenen Konzentrationen keine anderen Bestandteile enthält, ist ein Indiz für die Existenz von Anlagerungen des Additivs an die Elastomeroberfläche gefunden worden. Im folgenden Abschnitt wird ein Modell vorgestellt, welches die bisherigen Ergebnisse zum geschmierten Elastomer/Metall-Kontakt zusammenführt.

5.6 Geschmierter Elastomer/Metall-Kontakt — 3-Schichtmodell

Die Reibungsvorgänge in der Dichtzone von RWDR sind komplexer Natur, die sich allein mit der Existenz eines Fluidfilmes und dessen Scherung nicht erklären lassen. Es erscheint nicht möglich, mit dem traditionellen Ansatz der Mischreibung, in dem einerseits von Flüssigkeitsreibung und andererseits von Festkörperreibung ausgegangen wird, die Funktionsweise zu erklären. Es sollte die Existenz von Oberflächenschichten beachtet und deren Funktionen berücksichtigt werden.

Kapitel 5 hat bisher gezeigt, dass

- molekulare Schmierfluidbestandteile in der Größenordnung der Fluidfilmdicke liegen und anstatt mit der reinen Volumenviskosität mit einer effektiven Viskosität gerechnet werden muss.
- Oberflächenschichten auf den Reibpartnern existieren können und Versuche einen Hinweis für die Existenz von Schichten auf der Elastomeroberfläche erbringen.
- Schmierfluid in den Elastomergrundwerkstoff eindringt.

Weiterhin ist allgemein bekannt, dass

- die Temperaturen in der Dichtzone hoch sind.
- das Niveau der Reibung in der Dichtzone für eine reine hydrodynamische Schmierung zu hoch ist.

- der Verschleiß von RWDR und Welle unter diesen Betriebsbedingungen bemerkenswert gering ist.

Es ist wichtig, die wesentlichen Unterschiede zwischen dem Metall/Metall- und dem Elastomer/Metall-Kontakt bezogen auf die RWDR-Anwendung hervorzuheben, dazu sind die Betrachtungen der beispielhaften Reibpaarungen aus Tabelle 10 um die RWDR-typischen Gegebenheiten erweitert in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Vergleich von Metall/Metall- und Elastomer/Metall-Kontakten

	Zahnradpaar, Wälzlager	Gleitlager	RWDR-Anwendung
Werkstoffe	hohe Steifigkeit		hohe Elastizität des RWDR
Kinematik im Kontakt	Rollbewegung mit geringer Gleitkomponente	Gleitbewegung bis zu 30 m/s, (spez. Anwendungen > 30 m/s)	Gleitbewegung bis zu 30 m/s
Art des Fluidfilms	elastohydrodynamischer (EHD) Fluidfilmaufbau	hydrodynamischer (HD) Fluidfilmaufbau	durch hohe Elastizität im Kontakt stark belastungsabhängiger und sehr dünner Fluidfilm
Scherrate	gering	hoch	sehr hoch
Flächenpressung	sehr hoch: kleinste Kontaktflächen mit hohen Normalkräften	mittel: sich verengender Fluidspalt durch äußere Radiallast	niedrig: Aufweitung der Dichtlippe und Zugfeder (tangentielle Spannungen)
zeitlicher Verlauf der Belastung	kurzzeitige lokale Belastung, periodisch	periodische Belastung der rotierenden Bauteile und gleichförmige Belastung der stationären Bauteile	gleichförmige Belastung der rotierenden und stationären Bauteile
Schmierstoffaustausch im Kontaktbereich	gegeben durch periodische Belastung bzw. aktive Schmierstoffzuführung		sehr gering, Ölaustauschraten bisher nicht erfasst
Wärmebelastung	mittel	gering	extrem hoch durch kleine Reibfläche
Temperatur	hohe äußere Betriebstemperaturen bis zu 350°C zulässig, höhere Blitztemperaturen im Kontakt	gleichmäßiges Temperaturniveau bis zu 150°C	äußere Betriebstemperaturen bis ca. 150°C, aber hohe Dauertemperaturen in der Dichtzone von > 200°C

Es ist aus Tabelle 11 ersichtlich, dass ein direkter Vergleich von Vorgängen in den Kontaktzonen der verschiedenen Werkstoffpaarungen und Betriebsparameter nicht möglich erscheint. Die Tatsache, dass sich ein Elastomer an die Belastung kontinuierlich anpassen kann und andere Oberflächeneigenschaften besitzt, lassen auf verschiedene Reibbedingungen schließen.

Aus den Betrachtungen dieses Kapitels 5 heraus, lässt sich ein 3-Schichtmodell entwickeln, das in Bild 53 dargestellt ist. Die Schmierung unter der Berücksichtigung von Oberflächenschichten und Dünnschichtreibung ist der Schmierung bei großen Fluidfilmdicken gegenübergestellt.

Zwischen den Grundwerkstoffen der beiden Reibpartner Elastomer und Metall liegen drei Schichten, die auf die Reibungszusammensetzung einen Einfluss nehmen:

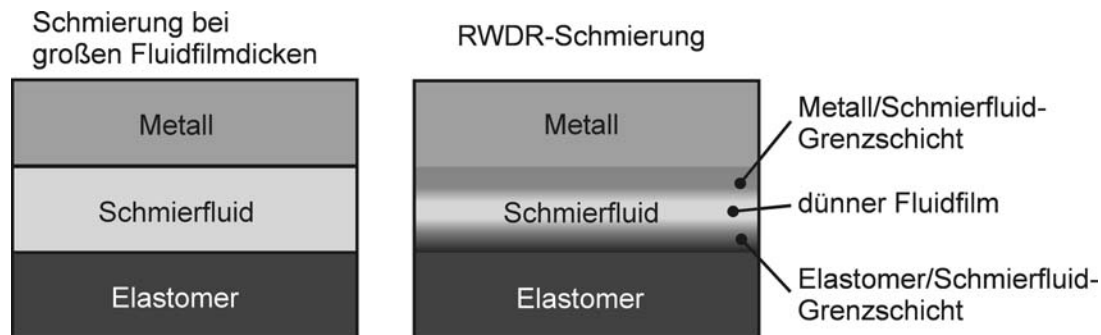


Bild 53: Darstellung des 3-Schichtmodells

Metall/Schmierfluid-Grenzschicht:

Diese Oberflächen- bzw. Grenzschicht wird in Abschnitt 5.4.2 behandelt. Als wesentliche Komponenten dieses Bereiches sind Reaktionsschichten aus Oxidation und reaktiven Additivkomponenten und Adsorptionsschichten aus angelagerten polaren Additiven zu nennen (Bild 38).

Fluidschicht:

Die abgeschätzten Fluidfilmdicken liegen in einem Bereich von 10-140 nm. Diese Werte gelten für das Gebiet der Rauheitsspitzen und nicht für existierende Rauheitstäler, die beiderseitig auf den Oberflächen vorhanden sind. An den Rauheitsspitzen liegen die Scherraten in einem Bereich von bis zu 10^9 1/s (10 nm Fluidfilmdicke und 10 m/s Gleitgeschwindigkeit), wohingegen in den Rauheitstälern die Scherraten bis auf 10^6 1/s absinken können (10 µm Fluidfilmdicke und 10 m/s Gleitgeschwindigkeit) was noch immer eine sehr hohe Scherrate ist.

Elastomer/Schmierfluid-Grenzschicht:

Wie in Abschnitt 5.4.3 behandelt, existieren auf der Elastomeroberfläche sehr günstige Reibungsbedingungen, die aus einer inneren und äußeren Schmierung resultieren. Sie werden durch das Eindringen von Schmierstoff in den Elastomergrundwerkstoff und die

Anlagerung von Schmierstoff- und unpolaren Additivmolekülen auf der Oberfläche hervorgerufen.

Aus dieser Betrachtung resultiert, dass der Abstand von Elastomer- und Metalloberfläche mit dem Begriff der Fluidfilmdicke nicht ausreichend beschrieben werden kann, da sich der Gesamtabstand aus den drei beschriebenen Schichten zusammensetzt, die in ihren Anteilen gleiche Größenordnungen besitzen können.

Durch diese Sichtweise ist es jetzt möglich, die Versuchsergebnisse aus Abschnitt 4.5 (Einfluss einer Axialverschiebung der Welle auf das Reibmoment) besser zu interpretieren. Es wird im Normalbetrieb bei einer Axialverschiebung eine deutliche Abhängigkeit des Reibmomentes von der Wellenposition festgestellt, was im Förderbetrieb nicht der Fall ist (Bild 31). Dieses Ergebnis allein kann durch die verbesserte Schmierung und einen größeren Abstand von Welle und Elastomer begründet werden. Gleichzeitig wird allerdings der Einfluss einer Viskositätsänderung im Förderbetrieb auf nur 44% abgeschätzt, was gegen eine reine Fluidreibung spricht. D. h. es gibt in diesem Versuch im Förderbetrieb keinen Einfluss der Rauheiten bei einer Axialverschiebung und gleichzeitig liegt keine reine Fluidreibung vor; daraus folgen zweierlei Dinge:

- Erstens, dass Oberflächenschichten und eine effektive Viskosität ebenfalls in diesem Betriebszustand wirken.
- Zweitens, dass der Abstand zwischen Elastomer und Welle so groß ist, dass die Rauheiten keinen Einfluss besitzen bzw. dass die Reibungsbedingungen in der gesamten Dichtzone durch ein gleichzeitiges Schmierstoffangebot von Boden- und Stirnseite unabhängig von der Rauheitsstruktur sind.

Der Abstand zwischen Elastomer- und Metalloberfläche setzt sich aus der Summe der einzelnen Schichtdicken zusammen. Dies bedeutet für die Bestimmung einer wirklichen Fluidfilmdicke, dass die Oberflächenschichten mit einbezogen werden. Eine untere grobe Abschätzung liefert die Annahme von jeweils einer monomolekularen Oberflächenschicht auf der Elastomer- und Metalloberfläche. Werden die molekularen Abmessungen aus Abschnitt 5.1 verwendet, ergibt sich daraus eine Fluidfilmdickenzunahme von 20-30 nm für jede Oberfläche. Diese Zunahme kann bis zu einem Mehrfachen der Fluidfilmdicke entsprechen, wenn die abgeschätzten Fluidfilmdicken aus dem Scherversuch (Bild 23) herangezogen werden.

Zu der Unabhängigkeit des Reibmomentes von der Wellenposition ist anzumerken, dass dies nicht für beliebig raue Wellenoberflächen gelten kann. Steigt die Oberflächerauheit derart an, dass die Belastung auf den höchsten Rauheitsspitzen zu lokalen, signifikanten Einflüssen führt, so wird sich auch im Förderbetrieb ein Einfluss der Axialposition auf das Reibmoment nachweisen lassen. Dies kann allerdings bei Wellenoberflächen, welche nach DIN 3760 gefertigt sind, bisher nicht festgestellt werden.

5.7 Reibungszusammensetzung in der Dichtzone

Die Reibungszusammensetzung in der Dichtzone ist nicht einheitlich und hängt von einem lokalen dynamischen Gleitreibungskoeffizienten ab, der sich aus den Scherbedingungen in den drei Schichten zusammensetzt. Wenn davon ausgegangen wird, dass keine trockene Reibung in der Dichtzone existiert, was auch für den Normalbetrieb nachgewiesen ist (siehe Abschnitt 4.1), dann ergibt sich ein lokaler Beitrag zur Reibung aus der Schicht, die sich am leichtesten scheren lässt. Welche Schicht dies im konkreten Fall ist, hängt von deren Scherwiderstand und Stabilität in der Dichtzone ab. In Abschnitt 5.7.1 wird eine allgemeine Reibungskurve präsentiert, welche die Reibungszustände in der RWDR-Dichtzone beschreibt, um danach in Abschnitt 5.7.2 auf die Stabilität von Oberflächenschichten einzugehen.

5.7.1 Allgemeine Reibungskurve für Vorgänge in der RWDR-Dichtzone

Bei größeren Fluidfilmdicken leistet die Fluidschicht mit ihrem viskosen bzw. strukturviskosen Verhalten einen sehr geringen Scherwiderstand. Diese Scherbedingung gilt für alle Bereiche in denen obere Grenzen von Scherrate und Normallast nicht überschritten werden bzw. eine bestimmte Fluidfilmdicke nicht unterschritten wird (Abschnitt 5.3). Diese Betrachtung trifft für den gesamten Bereich der Rauheitstäler auf der Elastomer- und Metalloberfläche zu, da hier keine extrem hohen Belastungen auftreten.

In Bild 54 ist der allgemeine Verlauf der zu erwartenden Schubspannungen über der Scherrate bzw. dem Abstand von Elastomer- und Metalloberfläche dargestellt. Wie oben formuliert liegt viskose bzw. strukturviskose Fluidscherung in den linken Bereichen **1** und **2** der Grafik vor. Im strukturviskosen Bereich beginnen elastische Spannungen im Fluid aufzutreten. Welche Auswirkungen ein viskoelastisches Verhalten in einem Fluid besitzt, wird ausführlich in Kapitel 7 behandelt. Die Scherraten im Bereich **2** liegen in einer Größenordnung von 10^6 1/s, welche heute übliche Messtechnik noch nicht erreicht.

Bei einem Anstieg der Scherbelastung wird von einer weiteren Verringerung der Fluidfilmdicke ausgegangen. Wenn die Fluidfilmdicke den Bereich der molekularen Dimension von Fluidbestandteilen erreicht, tritt eine Veränderung des viskoselastischen Verhaltens ein. Wie in Abschnitt 5.2 ausgeführt, ist von einem Anstieg der Viskosität mit gleichzeitigem Anstieg der Elastizität auszugehen. In Bild 54 ist der Anstieg ab einer Fluidfilmdicke kleiner 100 nm eingezeichnet, was ca. dem 8fachen durchschnittlichen Molekülknäuel-durchmesser von handelsüblichen eingesetzten Additiven entspricht (vergl. Abschnitt 5.1). Durch die Gleitgeschwindigkeit von 10 m/s bestimmt sich die Scherrate an dieser Position zu 10^8 1/s. Im Bereich **3** der Kurve ist der Anstieg der effektiven Viskosität dargestellt,

welche zu überproportionalem Ansteigen der Schubspannungen führt und mit einer Verfestigung des Fluidfilmes einhergeht.

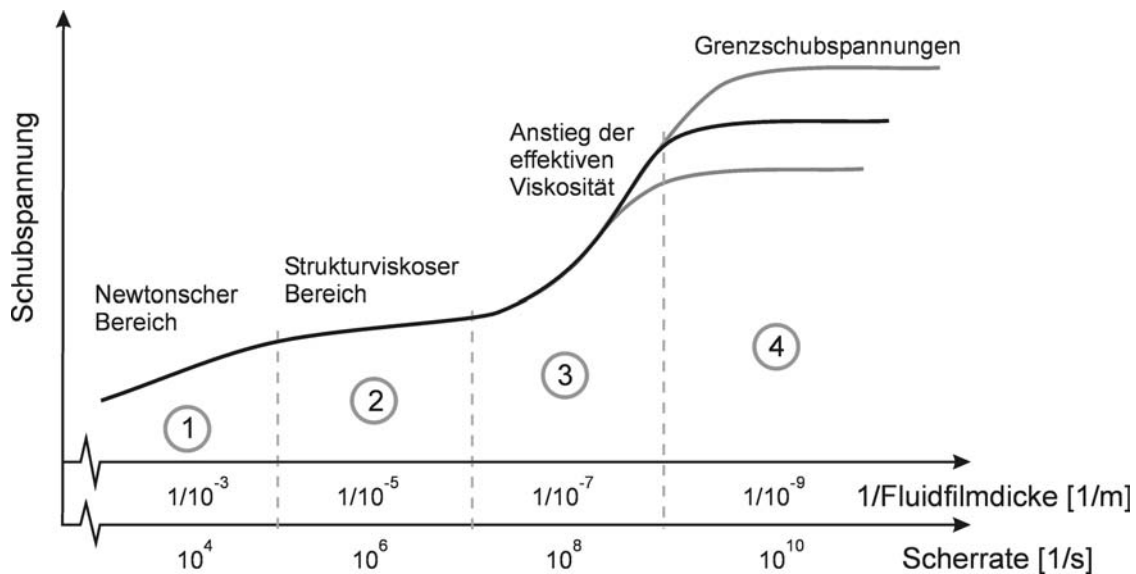


Bild 54: Schubspannungsverlauf in Abhängigkeit von Scherrate bzw. Fluidfilmdicke für eine Relativgeschwindigkeit von 10 m/s

Eine beliebige Erhöhung der Schubspannung bei ansteigender Scherrate wird durch Erreichen von Grenzscherbelastungen limitiert. Im Bereich 4 ist dies durch ein Abflachen der Kurve dargestellt. Da es sich um ein mehrschichtiges System handelt, können die Schichten voneinander unabhängige Grenzwerte besitzen. Übersteigt die Scherbelastung im Fluid die Scherfestigkeit einer Oberflächenschicht, so wandert die Scherung aus dem Fluid in die Oberflächenschicht bzw. sogar zwischen Oberflächenschicht und Grundwerkstoff, was einer Ablösung der Schicht gleichkäme. Hieraus folgt eine Scherentlastung des Fluids, welches durch die Verteilung der Scherung auf mehrere Ebenen eine geringere Scherrate erfährt.

Mit dem Kurvenverlauf in Bild 54 ist es möglich, die Gesamtheit der Reibungszustände in der Dichtzone von RWDR zu beschreiben. Es ist dabei nicht Voraussetzung, dass alle drei Schichten an jedem Punkt der Dichtzone existieren müssen. Es wird allerdings davon ausgegangen, dass es zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort in der Dichtzone bei normalen Betriebsbedingungen im eingelaufenen Zustand keinen Trockenlauf gibt. Hieraus folgt, dass zumindest eine dünne Fluidschicht vorhanden sein muss. Aufgrund der Ähnlichkeit im elementaren Aufbau von Elastomer und Schmierstoff und der dadurch guten Benetzung und Penetration von Schmierstoff in den Grundwerkstoff, bildet sich eine Elastomer/Fluid-Grenzschicht aus.

5.7.2 Stabilität von Oberflächenschichten

Die verschiedenen Arten von Oberflächenschichten werden in Abschnitt 5.4 vorgestellt. Im Folgenden wird auf die Stabilität von Adsorptions- und Reaktionsschicht, die Wirkung von Dispersionskräften und auf das dynamische Benetzen eingegangen.

Generell muss an dieser Stelle wiederholt werden, dass die Belastung, welche in der Dichtzone von RWDR auftritt, eine Besonderheit bezüglich der extrem hohen Scherraten bei gleichzeitig geringer Normalbelastung durch die Radialkraft darstellt, die in herkömmlichen Metall/Metall-Kontakten in dieser Größenordnung nicht üblich sind (siehe Tabelle 11). Eine Anwendung die vergleichbare Scherraten aufweist und deren Tribologie Gegenstand der Forschung ist, sind Kontakte von Schreib-/Lesekopf-Einheiten mit dem Speichermedium bei Festplatten. Ein sehr geringer Abstand von Platte zu Kopf ist wünschenswert, um die Datendichte zu erhöhen. Da ein trockener Kontakt des Datenträgers mit dem Schreib-/Lesekopf unbedingt vermieden werden muss, werden die Platten mit einem Schmierstoff beschichtet, welcher im Betrieb Scherraten von 10^9 - 10^{10} 1/s ausgesetzt ist [RUT99]. Die Anbindung dieser Schmierstoffe an die Oberfläche erfolgt durch *Adsorption* von polaren molekularen Bestandteilen auf der polaren Oberfläche.

Adsorptions- und Reaktionsschichten auf der Metalloberfläche:

Eine gute stabile Adsorptionsschicht zeichnet sich durch starke *Adhäsion* an die Oberfläche und durch starke *Kohäsion* zwischen den adsorbierten Molekülen aus. In der folgenden Grafik (Bild 55) sind diese beiden Aspekte und weitere die Stabilität einer Adsorptionsschicht beeinflussende Faktoren dargestellt.

Die laterale Kohäsion wird durch eine *Verschlaufung* von langkettigen adsorbierten Molekülen unterstützt und verbessert die Widerstandsfähigkeit gegen Belastungen. Wenn die Adsorption von Molekülen aus einer Lösung heraus erfolgt, werden sich in der Adsorptionsschicht neben den adsorbierten Molekülen auch noch Lösungsmittelbestandteile finden. Die Größe dieses Anteils ist ein Faktor, der die erzielbare *Packungsdichte* auf der Oberfläche beeinflusst. Je höher diese ist, desto mehr haftende Moleküle gibt es pro Flächeneinheit und somit wird die Adsorptionsschicht widerstandsfähiger gegen äußere Belastungen. D. h., wenn es eine gute *laterale Kohäsion* zwischen den adsorbierten Molekülen gibt, die wenig Platz für eindringende, nicht oder schwächer adsorbierende Substanzen lassen, dann ergibt dies eine hohe Packungsdichte. Die Packungsdichte wird weiterhin von dem *Verzweigungsgrad* der Moleküle beeinflusst. Generell lässt sich angeben, dass verzweigte Moleküle in dünnen Schichten eine geringere Neigung zur Verfestigung zeigen, da sie eine ungeordnetere Struktur besitzen als lineare Moleküle, die nur aus einer C-H-Kette bestehen. Die Reibungswerte von verzweigten Substanzen in

dünnen Filmen weisen einen fluideren Charakter mit geringerer effektiver Viskosität auf und daher liegt die Reibung unter der von linearen Molekülstrukturen [RUT99].

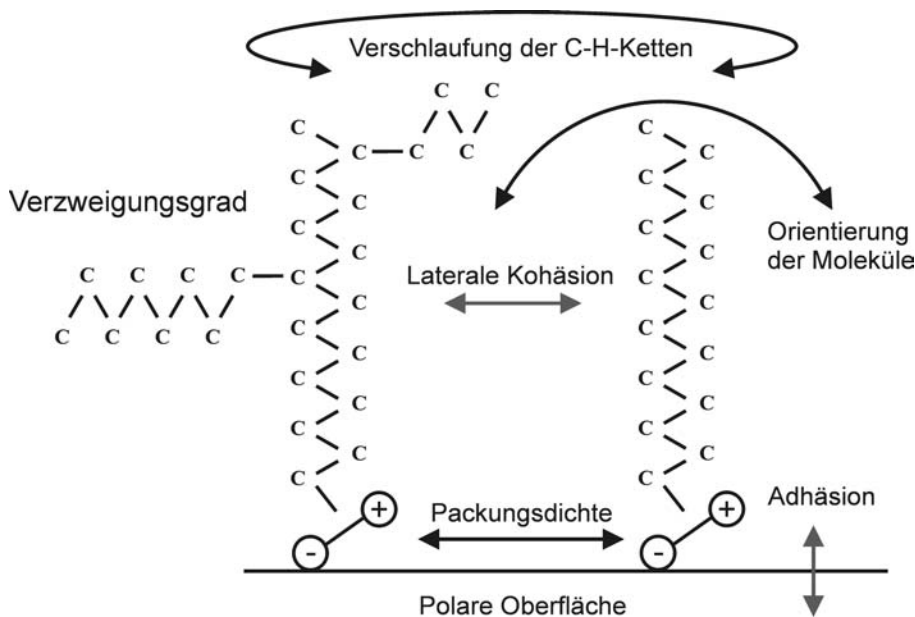


Bild 55: Einflussfaktoren auf die Adsorptionsschichtstabilität

Die Orientierung der Moleküle, ob sie senkrecht von der Oberfläche abstehen oder parallel zur Oberfläche liegen, wird durch die Lage der polaren Gruppe(n) und die Belastung bestimmt. Befindet sich eine polare Gruppe in der Mitte oder an einer Seitenkette eines Moleküls, so nimmt die Packungsdichte ab, da der Platzbedarf steigt.

Einen weiteren entscheidenden Einfluss auf die Ausbildung von Adsorptionsschichten hat die Temperatur. Generell gilt, dass es zu jeder Zeit Adsorptions- und Desorptionsvorgänge an den Oberflächen gibt. Eine mathematische Beschreibung von Adsorptionsvorgängen ist durch die *Langmuirsche Gleichung* gegeben, welche die Adsorptionsisothermen einer Lösung beschreibt [STU87]:

$$k = k_{\max} \frac{\omega c}{1 + \omega c} \quad F 11$$

c Gleichgewichtskonzentration der Lösung
 ω Adsorptionskoeffizient

k Konzentration an der Oberfläche [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]
 k_{\max} max. Konzentration an der Oberfläche [$\mu\text{mol}/\text{m}^2$]

Wie sich der Einfluss der Temperatur und die Konzentration auf die Anzahl der an der Oberfläche adsorbierten Moleküle auswirkt ist im folgenden Bild 56 gezeigt. Es sind drei Kurven für unterschiedliche Temperaturen dargestellt, und es ist deutlich eine abnehmende Adsorptionsfähigkeit mit steigender Temperatur und bei zunehmender Konzentration ein Sättigungseffekt zu erkennen.

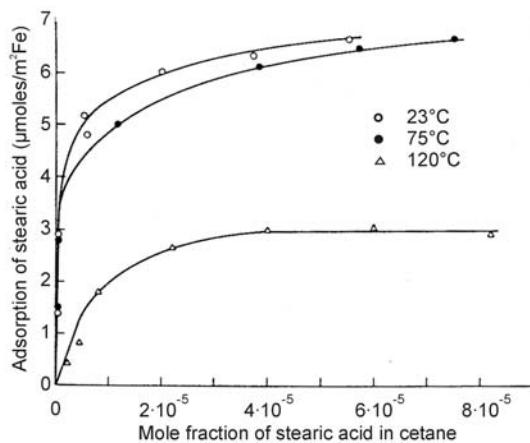


Bild 56: Einfluss von Temperatur und Additivkonzentration auf die Adsorptionsfähigkeit nach [STU87]

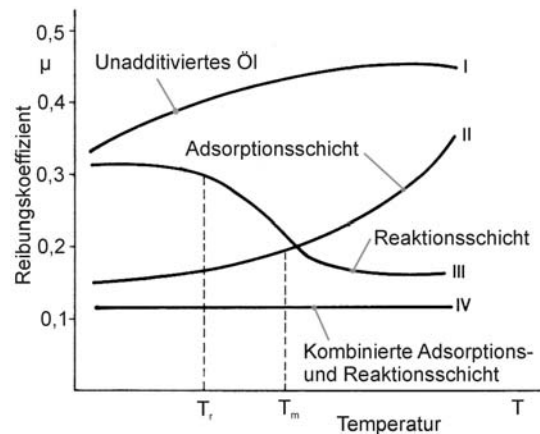


Bild 57: Allgemeiner Einfluss der Temperatur auf Adsorptions- und Reaktionsschichten nach [STE92]

In Bild 57 ist der Einfluss einer Adsorptionsschicht auf den Reibungskoeffizienten dargestellt. In Kurve II ist die abnehmende Wirkung mit steigender Temperatur erkennbar. Typische Adsorptionsschichten werden sich hauptsächlich auf der polaren Metalloberfläche ausbilden und dies bevorzugt bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten und Temperaturen. Mit zunehmender Geschwindigkeit und auch Temperatur in der Dichtzone wird die Desorptionsneigung größer und es kann angezweifelt werden, ob sich bei einer Dichtzontemperatur von 200°C oder darüber noch Adsorptionsschichten auf der Metalloberfläche ausbilden können. Wie in Bild 57 an Kurve III abzulesen ist, sind Reaktionsschichten auch bei höheren Temperaturen beständiger durch die thermisch stabilere chemische Anbindung.

Stabilität der Elastomer/Schmierfluid-Grenzschicht

Es gibt mehrere Indizien, die dafür sprechen, dass sich auf der Elastomeroberfläche eine sehr gut schmierende Grenzschicht ausbildet, wie in Abschnitt 5.4.3 beschrieben und in Abschnitt 5.5 durch einen Versuch bestätigt wird. Die Porosität des Elastomerwerkstoffes in Verbindung mit den zwischenmolekularen Kräften des Schmierstoffes und des Elastomers ergeben eine widerstandsfähige Oberflächenschicht auf dem Elastomer, wie in Bild 51 schematisch dargestellt ist.

Verbunden mit einer guten dynamischen Benetzbarkeit und der Viskoelastizität des Elastomers, welche das Auftreten von Spannungsspitzen vermeidet, ergibt eine Kombination aus äußerer und innerer Schmierung trotz der hohen thermischen und dynamischen Belastung diese sehr günstigen Schmierungsbedingungen.

5.8 Zusammenfassung Kapitel 5

Dieses Kapitel präsentiert Betrachtungen zur Reibung in der Dichtzone von RWDR. Eine Abschätzung der molekularen Größenordnungen von typischen polymeren Additiven, hauptsächlich als VI-Verbesserer und Stockpunkt-Erniedriger eingesetzt, ergibt, dass diese im Schmierfluid gelösten Bestandteile in vergleichbaren Größenordnungen liegen wie die Fluidfilmdicke (Abschnitt 5.1). Das Scherverhalten von diesen dünnen Filmen kann nicht mit der Volumenviskosität beschrieben werden, denn aufgrund der Scherung von nur einer geringen Anzahl von molekularen Fluidschichten in laminarer Strömung kommt es zu einem Anstieg der Viskosität (effektive Viskosität). Mit dieser Erkenntnis lässt sich das relativ hohe Reibungsniveau von RWDR erstmals erklären.

Ebenso ergibt sich aus dieser Betrachtung, dass die Eigenschaften von Oberflächenschichten berücksichtigt werden sollten, da deren Größenordnung einen signifikanten Beitrag zum Gesamtabstand von Elastomer- zu Wellenoberfläche leistet (Abschnitt 5.6). Die hauptsächlich für den Metall/Metall-Kontakt entwickelten oberflächenaktiven Schmierstoffadditive erzeugen auf der Metalloberfläche Adsorptions- und Reaktionsschichten. Eine andere Situation ergibt sich auf der Elastomeroberfläche. Durch Versuche werden Hinweise auf die Existenz von Oberflächenschichten aus polymeren Bestandteilen gefunden (Abschnitt 5.5), deren Eigenschaft speziell untersucht werden. Es wird davon ausgegangen, dass sich auf der Elastomeroberfläche eine sehr günstige Schmierungssituation mit einer stabilen Oberflächenschicht ausbildet.

Um den Elastomer/Metall-Kontakt in der Dichtzone von RWDR besser beschreiben zu können, wird ein 3-Schichtmodell entwickelt und vorgestellt, welches neben der Fluidschicht auch die Oberflächenschichten berücksichtigt (Abschnitt 5.6). Die Gesamtheit der Reibungszustände in der Dichtzone lässt sich mit einer Reibungskurve beschreiben, die sich in vier aneinander grenzende Reibzonen gliedert (Abschnitt 5.7.1). Die Unterteilung ist in Abhängigkeit der Fluidfilmdicke bzw. der Scherrate gewählt. Es werden mit steigender Scherrate ausgehend vom Newtonschen Fließen (Volumenviskosität η_N), ein strukturviskoser Bereich (Volumenviskosität $\eta_{SV} < \eta_N$), ein Bereich mit Dünnschichtreibung (effektive Viskosität $\eta_{eff} > \eta_N > \eta_{SV}$) und schließlich ein Bereich, in dem die Grenzschubspannungen der Oberflächenschichten bzw. Grundwerkstoffe erreicht werden, eingeführt (Bild 54).