

Grundlagen der Feststoffschmierung¹⁾

G. SALOMON

CENTRAAL LABORATORIUM TNO, DELFT

Samenvatting

Het is thans mogelijk de nuttige, geringe wrijving van vaste smeermiddelen te verklaren uit het samenvallen van een reeks fysische, chemische en technologische factoren. Het ontstaan van een goed georiënteerde, dunne smeerlaag blijkt essentieel te zijn. De levensduur van deze smeerfilm wordt echter beperkt door oxydatie, gepaard gaande met bros worden en met het ontstaan van blaartjes.

Tussen de gelaagde kristalstructuur, zowel van bepaalde metalen als van chalcogeniden en hun gunstige wrijvingseigenschappen, bestaat een zekere correlatie. Verbindingen die naar kristalstructuur en plaats in het periodiek systeem met MoS₂ verwant zijn, hebben inderdaad soortgelijke wrijvingseigenschappen.

Zusammenfassung

Die günstige, niedrige Reibung von Festschmierstoffen kann heute auf das Zusammentreffen einer Reihe physikalischer, chemischer und technologischer Faktoren zurückgeführt werden. Bildung einer gut orientierten, dünnen Schmierschicht ist wesentlich. Die Lebensdauer des Schmierfilms wird jedoch durch Oxydation, Versprödung und Blasenbildung begrenzt.

Zwischen bestimmten Schichtgitterstrukturen, sowohl von Metallen als auch von Chalcogeniden und deren günstigen Reibungseigenschaften besteht ein gewisser Zusammenhang. Stoffe die nach ihrer Kristallstruktur und Stellung im periodischen System mit MoS₂ verwandt sind, besitzen tatsächlich ähnliche Reibungseigenschaften.

Die Problemstellung

Die Wiederentdeckung des Molybdändisulfides als Schmiermittel wurde gefolgt durch die Untersuchung zahlreicher Feststoffe und Mischungen auf Schmierwirkung. Betrachtet man die Masse der Zahlenwerte und Beobachtungen [1-5], so drängen sich die Fragen auf: Welche Beziehungen bestehen zwischen Struktur und Reibungseigenschaften? Lassen sich genauere Erklärungen geben als der übliche Hinweis auf Schichtgitterstrukturen? Der Weg zum besseren Begriff führt über Zerlegung in physikalische und chemische Faktoren und deren quantitative Bestimmung. Im folgenden werden diese Faktoren zunächst nur für den „einfachsten“ Fall des Trockenpulvers besprochen.

Der Ingenieur jedoch, schon mit der Lösung des nächsten technischen Problems beschäftigt, ist zunächst kaum an diesen Antworten interessiert. Er sucht:

Niedrige und vor allem konstante Reibung, bei längerer Lebensdauer des Schmierfilms, wenn extreme Bedingungen des Milieus vorliegen.

Der Weg zum praktischen Erfolg bleibt noch dem empirischen Suchen vorbehalten. Die genauere, (semi-) quantitative Analyse trägt jedoch zur Verkürzung dieses Weges bei. Daneben möge diese Übersicht auch zur Verständigung zwischen Chemiker und Ingenieur, zwischen der Welt des Laboratoriums und der des Betriebs dienen.

Phänomenologie

Die Beobachtungen an bewegenden Festkörperpaaren können in einer, auch historisch bedingten Reihe zunehmender Präzision geordnet werden. Von Reibungswärme zur Reibungskraft, dann der Ingenieursbegriff der Reibungszahl, der zur Zerlegung der Schmierschicht in weitere Faktoren führt, und schliesslich die Kopplung mechanischer und chemischer Prozesse.

Die Reibungswärme [6]

Vor beinahe 200 Jahren beobachtete ein Amerikaner, Sir Benjamin Thompson als Kriegsminister des Königs von Bayern, die Entstehung von Wärme beim Drehen von Kanonenrohren. Er legte damit die Grundlage zur Thermodynamik und steht in den Annalen der Geschichte als Engländer, Lord Rumford, zu Buch. Die Quelle dieser Reibungswärme ist nun keineswegs in der Schmierschicht zu suchen, sondern in den wiederholten elastischen und plastischen Deformationen der Festkörper. Es ist also nicht möglich, die von dem Ingenieur gefürchtete Ursache vieler Störungen geometrisch festzulegen, wir müssen uns darauf beschränken die Reibungskraft so niedrig wie möglich zu machen.

Zwischen Reibungswärme und Reibungskraft besteht eine Wechselwirkung wenn Schmelzen in der Oberfläche erreicht werden kann. Das klassische Beispiel der niedrigen Reibung von Festkörpern auf Eis ist hauptsächlich eine Funktion der zugeführten Schmelzwärme, die Volumenkontraktion liefert nur einen kleinen Beitrag zum Entstehen des Schmierfilms — Wasser. Bowden und Tabor konnten kürzlich zeigen, dass auch bei anderen Feststoffen diese Schmelzschmierung zu beobachten ist, wenn in korrespondierenden Temperaturbereichen untersucht wird. Als zweites Beispiel wählen

¹⁾ Vortrag gehalten auf dem ersten Symposium Festschmierstoffe (18-19 Juni 1965, in München). Der vollständige Tagungsbericht ist vom Informationszentrum Feststoffschmierung, München 54, Pelkovenstrasse 152, erhältlich.

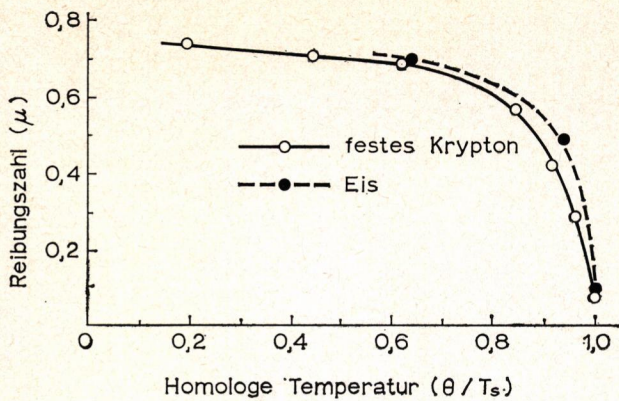


Abb. 1 Beziehung zwischen Grenzschnierung und Schmelzpunkt.

Bei guter Wärmeleitung nimmt die Reibung von Eis auf Metall unterhalb des Schmelzpunktes schnell zu. Das Gleiche gilt für Krypton bei entsprechenden Temperaturen (nach Bowden und Tabor) [1].

sie Krypton (Abb. 1). Vielleicht hängen auch die guten Grenzschnierungseigenschaften von Gallium [7] hiermit zusammen. Jedoch tasten wir über die Schichtdicke dieser Schmelzfilme noch ganz im Dunkelen.

Die Reibungskraft

Die einzige direkt messbare Grösse, die Reibungskraft, ist bei Trockenreibung und Grenzschnierung durchspickt mit Unsicherheiten. Löst man sie mit empfindlichen Instrumenten nach Zeit und Ort auf [z.B.10], dann ist sie keineswegs konstant. Bekannt sind die Übergänge beim Anlaufen und Bremsen, weniger bewusst ist man sich jedoch von den Schwankungen, die während des anscheinend gleichmässigen Laufens auftreten [1]. Wo dies möglich ist, sind solche Belastungswechsel mit elektrischen Messungen bequem zu folgen. Neben den dem Ingenieur geläufigen Relaxationsschwingungen, die verschiedene Ursachen haben können, werden durch örtliche Verschweissungen in der Grenzfläche Schwankungen der Reibungskraft im Millisekundenbereich erzeugt. Die erste und wichtigste Forderung, die an Grenzschniermittel gestellt wird, ist, diese Maxima zu unterdrücken.

Die Reibungszahl μ

Diese vom Ingenieur gerne gebrauchte Grösse, das Verhältnis von Reibungskraft zur Belastung, hat natürlich die gleiche physikalische Bedeutung als die ursprüngliche Messgrösse, die Reibungskraft. Jedoch wird eine neue Unsicherheit eingeführt, weil — im Gegensatz zur hydrodynamischen Schnierung — die Reibungszahl mit zunehmender Belastung häufig abnimmt. Erfahrungsgemäss lässt sich mit MoS_2 etwa $\mu = 0.05$ erreichen und zwar bei punktförmiger (Kugel auf Fläche) hoher Belastung. Ein Wert der den günstigsten Bedingungen für Grenzschnierung mit Flüssigkeiten bei hoher Belastung entspricht. Das neue Ziel der Feststoff-schnierung ist nun diese niedrige Reibung bereits

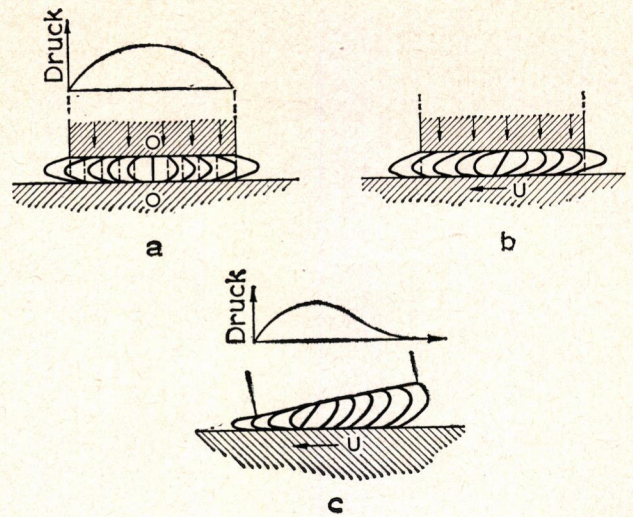


Abb. 2 Die Druckverteilung bei hydrodynamischer Schnierung

a) und b) parallele Fläche; a) Normalkraft (Stefan); b) Normal- und Schubkraft; c) Schmierkeil (Reynolds).

bei statischer und niedriger Belastung zu erreichen. Wir werden sehen, dass dieses Ziel in greifbare Nähe gerückt ist.

Die Schmierschicht

Um Anschluss bei der Hydrodynamik zu finden, gehen wir von dem klassischen Bild (Reynolds), der Strömung zwischen parallelen Flächen aus (Abb. 2). Unter dem Einfluss einer Normalkraft (Fall a) hängt die Trennkraft von der Viskosität der Flüssigkeit ab (Stefan 1874). Die Eigenschaften dieses Quetschfilms werden auch heute noch sowohl im Maschinenbau als auch in der Verkehrstechnik ausführlich untersucht [9].

Die Zufügung einer Schubkraft (Fall b) hat nun eine Orientierung der Flüssigkeit in der Strömungsrichtung zur Folge. Diese Orientierung findet man bei Feststoff-schnierung zurück. Zahlreiche Röntgenuntersuchungen machen wahrscheinlich, dass gute Orientierung eine wesentliche Bedingung für niedrige Grenzreibung bei einpaariger Bewegung ist.

Fall (a) und (b) beschreiben die Trennkraft während erst mit Fall (c), mit dem Schmierkeil, die Tragkraft des flüssigen Films gegeben ist. Schon sehr kleine Schwellen in den Ebenen genügen, um diese Tragkraft bei Grenzschnierung zu erzeugen. Hier nun liegt der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Feststoff. Dieser kann die Beschleunigung im Schmierpalt nicht aufnehmen und ist daher gegen Exzentrizität im Lager sehr empfindlich. Bei Lebensdauer-messungen können hierdurch grosse Fehler einschleichen. Wenn jedoch an Stelle des Trockenpulvers eine Pasta oder ein Fett verwendet wird, dann kann wahrscheinlich die quasi-flüssige Komponente die hydrodynamische Aufgabe übernehmen.

Schichtdicke und Lebensdauer

Da die meisten Maschinenteile notwendigerweise exzentrische Bewegungen ausführen, wird man stre-

ben den festen Schmierfilm so dünn wie möglich zu halten, um schmiegsame Anpassung an die Unterlage zu erleichtern. Je dünner der Film umso grösser die Gefahr der Beschädigung und damit einer kurzen Lebensdauer. Wo liegen die Grenzen? Zisman [10] hat monomolekulare Schichten polarer Kettenmoleküle auf poliertem Glas angebracht und mit einer Stahlkugel gerieben. Der Film überlebt erstaunlich hohe Belastungen (10 Kg), aber die Lebensdauer der Schmierschicht ist kurz, sie entspricht einem Reibweg von Dezimetern bis etwa einem Meter.

Zahlreiche Versuche, die wir nicht im Einzelnen besprechen wollen, wurden mit dickeren Schmier-schichten von etwa 20 bis 50 Moleküldurchmes-sern ausgeführt. Als Schmiermittel dienten MoS₂, P.T.F.E.²⁾ und andere Metallsulfide auf polierter (z.B. Stahl) Oberfläche. Im günstigsten Fall wer-den Reibwege von Metern bis etwa einen Kilome-ter angelegt, bis der Film zerstört wird.

Die technische Lösung des Problems wurde in der Anwendung rauher Oberflächen oder poröser La-ger gefunden, also Oberflächen, die Nachlieferung des Feststoffes während der Reibung ermöglichen. Mit MoS₂, Graphit und P.T.F.E. lassen sich nun, unter bestimmten Bedingungen, Reibwege von 10 Km, 100 Km und sogar 1000 Km erzielen.

Selbst unter diesen günstigen Umständen ist das technische Problem nicht allgemein gelöst. Denn ersetzt man die einpaarige Bewegung durch Wech-selbewegungen, dann wird der Schmierfilm un-wirksam, weil eben die Orientierung nicht erhalten bleibt.

Mechanochemie

Die chemische Aktivierung fester Oberflächen durch reiben und kratzen ist eine altbekannte Er-scheinung. Um die Jahrhundertwende durch Rus-sel ausführlich beschrieben, neuerdings in der Li-teratur als Exoelektronen und in mancherlei ande-ren Formen zurückzufinden, spielt sie auch in un-ser Thema hinein.

Reaktionsfähige Dämpfe von Halogenkohlenwas-erstoffen erwiesen sich in der Gasschmierung als wirksam [3]. Vinogradov und Mitarbeiter [11] haben in ausführlichen Untersuchungen die nütz-liche Wirkung von Sauerstoff und Luft bei Grenz-schmierung mit reinen und legierten Mineralölen nachgewiesen; in neutraler Atmosphäre ist die Trag-fähigkeit dieser Öle viel kleiner. Dagegen konnten de Gee und Zaat [12] zeigen, dass der Übergang von mildem zu schwerem Verschleiss bei bestimm-ten Metallpaaren in Argon viel günstiger liegt. Kürzlich fand de Gee [13] diesen Effekt sehr aus-geprägt für das Paar Silber-Stahl. Auch bei der Feststoffschmierung spielen Sauerstoff und Wasser-dampf eine grosse Rolle.

Grobe Klassifikation der Festschmierstoffe [3, 4]

Aus der grossen Menge der nicht unter Fette und Öle fallenden Hilfsmittel der Technik sollen zu-nächst die Festschmierstoffe herausgeschält wer-den.

Silikatgläser, Phosphatgläser, Borax- und organische Gläser (Polymethylmethakrylate) werden als Fest-

stoffe bei bestimmten Metallbearbeitungsprozessen zugefügt, verhalten sich jedoch im Schmierfilm als viskoelastische Flüssigkeiten.

Zahlreiche weiche Metalle finden in Spezialfällen, innerhalb eines bestimmten Temperaturgebiets, Anwendung als plastische Trennmittel, Beispiele: Au, Ag, Pt, Pb, In, Ga, Ba.

Weiche Nicht-metalle, die *keine* Schichtgitter Struktur besitzen, sind häufig bei höheren Tempe-raturen genügend plastisch, um als Schmiermittel zu dienen, z.B.: PbS, FeS, PbO AgI. Zu dieser Ka-tegorie gehören auch MoO₃ und WO₃. Es wird häufig behauptet, dass diese Oxydationsprodukte von MoS₂ und WS₂ hart sind und daher eine schädliche, kratzende Wirkung besitzen. Nach un-serer Erfahrung, die bisher nicht widersprochen ist, sind diese Oxyde weich. Der Reibungswert zwis-chen Stahlflächen ist wesentlich höher ($\mu = 0.6$), aber die Oberflächen werden nicht beschädigt. Ein hartes, schädliches Oxyd (MoO₂?) kann vielleicht unter reduzierenden Bedingungen in der Reibungs-fläche entstehen.

Schliesslich bleiben die Feststoffe mit Schichtgit-terstruktur übrig, die ungefähr in die folgenden vier Qualitätsklassen einzuteilen sind, Tabelle 1. Wir wollen nun diese Einteilung mit Hilfe einer Reihe von Kennzahlen näher begründen.

Tabelle 1

Klassifikation der Festschmierstoffe	
Feststoffe *)	Qualität der Schmierwirkung
BN, Phthalocyanine	Schwach
Graphit, CdI, PbI ₂ , Ag ₂ SO ₄ , CaF ₂	Mässig
CdCl ₂ , P.T.F.E. Metalle: Ga, Nd, Sm	Gut
MoS ₂ - gruppe (Abb. 12)	Sehr gut

*) Die für jede Klasse genannten Stoffe sind bekannte Bei-spiele; die Liste der schwachen oder mässig wirksamen Mittel ist sehr lang.

Semi-quantitative Beurteilung der Festschmierstoffe

Zur Prüfung ist an erster Stelle die Belastung der Prüfkörper aufzuführen bis Verschweissung auf-tritt, dann kann bei konstanter Belastung die Ge-schwindigkeit (und damit auch die Temperatur) verändert werden und schliesslich ist der Einfluss der Atmosphäre zu beachten.

Von den vielen möglichen Arten der Prüfung sind die Timken-ring-type Maschinen am geeignetsten. Ein Stahlstift wird auf den eingeschmierten Stahl-

2) Wir schlagen vor die internationale und englische Abkür-zung für Polytetrafluoräthylen, bekannt unter dem Han-delsnamen „Teflon“ auch im deutschen Schriftgebrauch zu benutzen.

ring gedrückt und die Reibungskraft gemessen. Unsere sehr empfindliche Maschine trägt eine maximale Belastung von 120 Kg. Die robustere LFW-1 der Molykote Laboratorien und eine ähnliche von Lancaster [14] benützte Maschine kann 400 Kg aufnehmen. Sehen wir von allen Einzelheiten der Prüfung ab, dann können aus den Untersuchungen von Lancaster und aus eigenen Beobachtungen [15-17] die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte abgeleitet werden.

Tabelle 2

Semi-quantitative Beurteilung Belastungsgrenze einiger Festschmierstoffe			
Reibung von Stahl auf Stahl + Schmierstoff in Luft Lineare Geschwindigkeit 0,6 — 1 m/sec.			
Schmierstoff	μ	Grenzbelastung (Kg)	Qualität
BN	0,3—1	< 16	Schwach
Phthalocyanine	0,3—0,4	22	
Schwefel	0,17	22	
Graphit	0,1—0,2	52	Mässig
E.P. Öl	0,06	166	Gut
P.T.F.E.	0,05	166	
MoS ₂	0,1—0,05	> 400	Sehr gut

Einige der Schichtgitterstoffe sind schlechter als der altbekannte Schwefel, Graphit zeigt einen günstigen und häufig ausreichenden Effekt. P.T.F.E. erreicht in dieser Zahlenreihe zufällig den gleichen Grenzwert wie ein gutes Öl, es sind also grosse Kräfte nötig, um den Schmierfilm zu zerstören. Schliesslich erreicht man, mit der Sonderklasse des MoS₂, Schmierfilme die zwischen Stahl durch Belastung nicht zu zerstören sind.

Verändern wir die lineare Geschwindigkeit (V), dann wird einerseits der Wärmefluss im System, andererseits die Orientierung der Schmierlamellen beeinflusst. Von Lancaster [14] wurden die folgenden Zahlenwerte für die Belastungsgrenze (P) gefunden.

Lineare Geschwindigkeit m/sec	Grenzlast in Kg	
	Graphit	MoS ₂
0.1	300	> 450
3.0	46	166
1 : 30	6 : 1	~ 3 : 1

MoS₂ ist also verhältnismässig unempfindlich für den absoluten Wert von PV, während Graphit deutlich besser wird bei kleinen Geschwindigkeiten. Extrem wird der Einfluss von V auf die Reibungseigenschaften von P.T.F.E. Bei kleinen linearen Geschwindigkeiten ist ein deutlicher Einfluss der

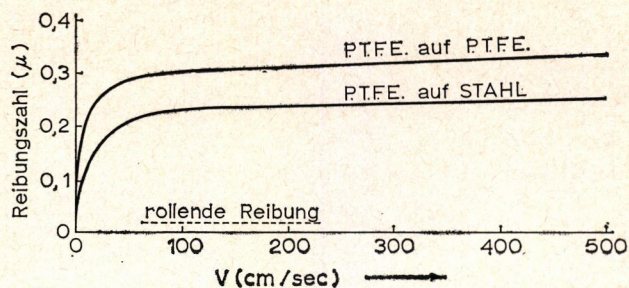


Abb. 3 Einfluss der Geschwindigkeit auf die Gleitreibung von P.T.F.E. (nach Tabor) [19].

Orientierung auf die Reibungskraft zu beobachten [18]; werden jedoch V-Werte untersucht, die häufig in der Technik vorkommen, dann nimmt die Reibung zu bis der für thermoplastische Werkstoffe typische, hohe Wert erreicht ist (Abb. 3).

Tabor sieht [19] diese Erscheinung als eine Folge der schlechten Wärmeleitung des P.T.F.E., so dass sich indirekt auch eine Beziehung zu den Dämpfungseigenschaften des Kunststoffs ergibt. Praktisch bedeutet Abb. 3 das Folgende. Bei niedrigen V-Werten gelten die extrem günstigen Reibungseigenschaften des P.T.F.E. auch bei hoher Belastung. Bei hohen V-Werten ist P.T.F.E. nur dann brauchbar wenn entweder die Belastung äusserst klein ist (und daher die Reibungswärme gering bleibt) oder die Schmierschicht durch einen guten Wärmeleiter getragen wird und auch so dünn ist, dass die Orientierung nicht zerstört wird (poröse Lager).

Die dritte Variable ist die Atmosphäre. Wir wollen zunächst in trockener Luft vergleichen. In Abb. 4 werden Ergebnisse einer (noch nicht abgeschlossenen [20]) Untersuchung an Graphit einerseits, MoS₂ andererseits und dazwischen einer Reihe von Phthalocyaninfarbstoffen verglichen. Die einzelnen Linien sind ein Mass für die Reproduzierbarkeit des Belastungsversuches. Der Graphitschmierfilm bricht in trockener Luft schon bei einigen Kilogramm Belastung zusammen, während er wie in Tabelle 2 gezeigt wurde, in „normaler“ Feuchtigkeit also etwa bei 50-60%, wesentlich höhere Lasten tragen kann. Einige der Phthalocyanine sind wesentlich besser, das heisst sie halten höhere Lasten aus. Die Sonderklasse des natürlichen MoS₂ ist jedoch auch diesen überlegen. Der Reibungswert ist nur wenig empfindlich für die Belastung und der Film kann — wie gesagt — nicht durchgedrückt werden.

Eine Beurteilung der MoS₂-klasse ist daher nur mit Dauerversuchen möglich. Wir haben bei unseren Untersuchungen immer die Zeit oder besser den Reibweg verglichen der abgelegt wurde bis der Reibungskoeffizient unregelmässig wurde. Diese erste Periode ist besser reproduzierbar als die Lebensdauer bis zum plötzlichen Durchreißen des Schmierfilms. Lancaster hat jedoch hiermit auch übersichtliche Ergebnisse erzielt, (Abb. 5). Die Ringe wurden mit einem Presskörper des Schmiermittels eingelaufen und die Lebensdauer als Funktion der Belastung in (feuchter) Luft gemessen. Wiederum ist MoS₂ bei hohen Belastungen weit überlegen

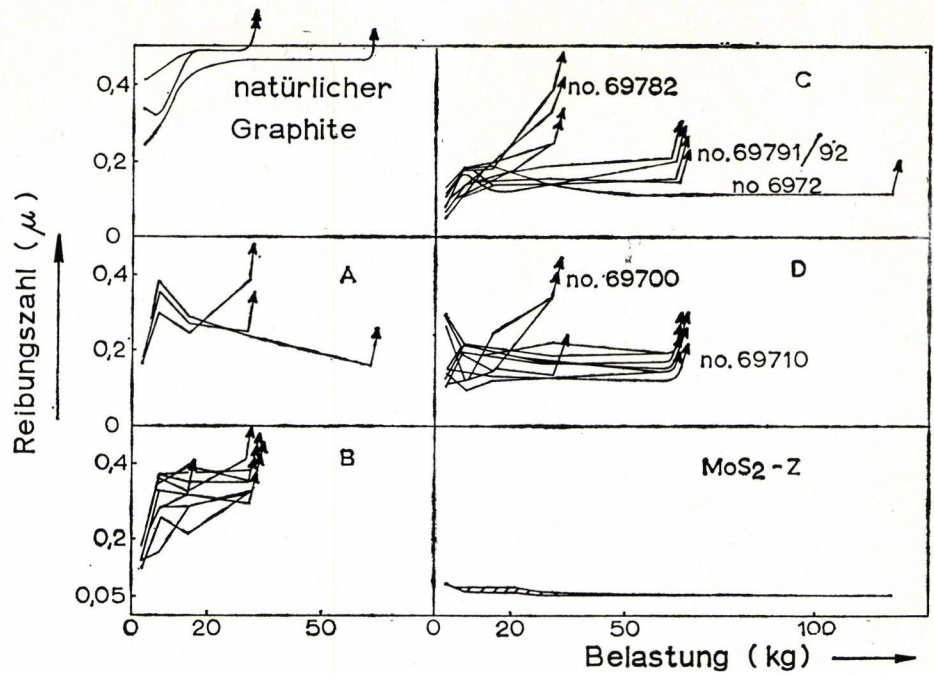


Abb. 4 Tragkraft von Feststoffschmiermitteln als Funktion der Belastung. Stahl auf Stahl; trockene Luft; lineare Geschwindigkeit 1 m/sec. Graphit, Phthalocyaninfarbstoffe (A-D) und MoS_2 . Beim Durchdrücken des Schmierfilms nimmt die Reibung plötzlich zu. (TNO Studien unveröffentlicht [20].

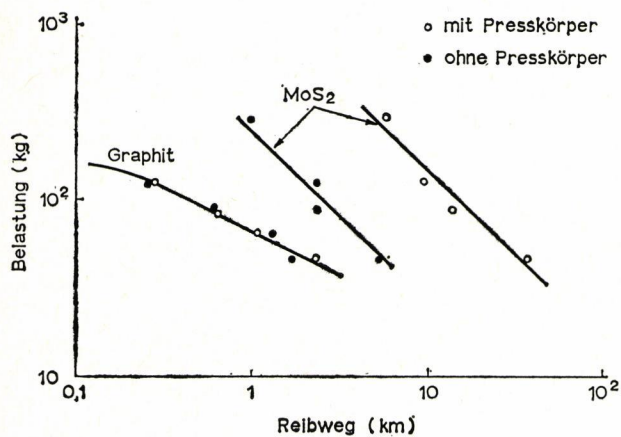


Abb. 5 Lebensdauer des Feststoff-Films als Funktion der Belastung. Der abgelegte Reibweg ist ein direktes Mass der Lebensdauer. „Mit Presskörper“ wurde der Film während des Versuches ergänzt (nach Lancaster [14]).

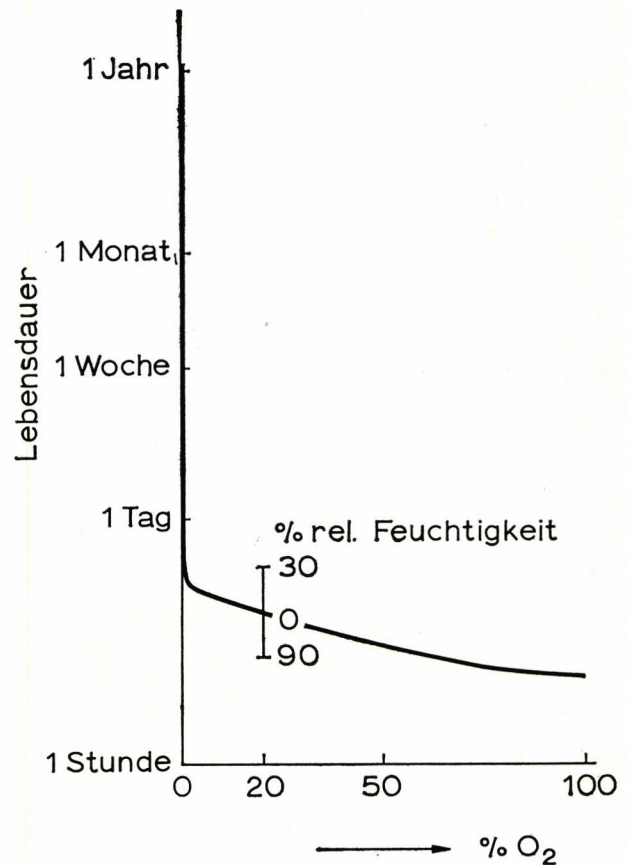


Abb. 6 Lebensdauer des MoS_2 -Films als Funktion des Sauerstoffgehaltes der Atmosphäre. Belastung 62.5 Kg; Geschwindigkeit 1 m/sec. (Metallforschungsinstitut TNO [15]).

Tabelle 3

Einfluss des Lagermaterials MoS ₂ — Schmierung in Luft Belastung ~ 20 kg Geschwindigkeit 0,6—1 m/sec.	
Materialpaar	Lebensdauer
Stahl — Glas	Tage
Titan — Glas	Tage
Stahl — Stahl	10—20 Stunden *)
Stahl — Aluminium	Minuten bis Stunden **)
Stahl — Titan	Minuten ***)
Titan — Titan	Sekunden ***)

*) Funktion der Luftfeuchtigkeit

**) Funktion der Belastung

***) Auch bei sehr niedriger Belastung

an Graphit. Lässt man während des Versuches den Presskörper auf dem Ring schleifen, dann wird ein weiterer Unterschied zwischen beiden Schmiermitteln deutlich. Des MoS₂-film wird durch den Presskörper ergänzt, die Lebensdauer wird auf etwa das Zehnfache gesteigert, während beim Graphit kein Einfluss des mitlaufenden Presskörpers zu beobachten ist.

Auch bei niedrigen Belastungen haben die MoS₂-Schmierschichten eine beschränkte Lebensdauer in Luft. Ersetzt man jedoch die Luft durch reines Argon oder durch Stickstoff so steigert sich die Lebensdauer bei unseren Versuchen von Stunden auf Tage und wenigstens eine Woche. Andere Untersucher [21] haben gefunden, dass die Reibung von MoS₂ in einem „harten“ Vakuum noch niedriger ist. Die Lebensdauer erreicht dann Langzeitwerte die den bisherigen Bedingungen der Raumfahrt entsprechen (Abb. 6).

Der Zusammenbruch des Schmierfilms ist also eine Folge der Oxydation des MoS₂, Wasserdampf spielt hierbei eine merkwürdige Rolle. Verhältnismässig niedrige Feuchtigkeit erhöht die oben definierte primäre Periode von etwa 7 Stunden auf etwa 13 Stunden. Wahrscheinlich weil die Orientierung der MoS₂-Lamellen erleichtert wird [22], während bei hoher Feuchtigkeit der Schmierfilm von der Oberfläche beim Reiben abschiebt. Einzelheiten sind noch in Studie, jedoch ist deutlich, dass dieser Einfluss von Wasserdampf „klein“ ist wenn er gegen den Hintergrund der Sauerstoffempfindlichkeit gesehen wird.

Graphit hat, wie gesagt, Wasserdampf oder andere Dämpfe oder Gase nötig, um gut zu schmieren. P.T.F.E. dagegen verhält sich wie MoS₂ und schmiert gut im Hochvakuum.

Der Schmierfilm

Zeigen elektrische Messungen (z.B. Lancaster [14]) bereits, dass der Schmierfilm keineswegs unter allen Umständen zur vollständigen Trennung der Stahlflächen ausreicht, Schmierung bestimmter anderer Metalle mit MoS₂ ist selbst unmöglich. Ta-

belle 3 gibt einige einfachen Versuche wieder. Titan mit Stahl oder mit Titan kombiniert frisst schon nach kurzer Zeit fest, während es gegen eine inerte Oberfläche, z.B. Glas, gerieben ohne weiteres zu schmieren ist. Auch Aluminium und viele andere nicht-Eisen Metalle sind schwierig mit MoS₂ zu schmieren.

Hier liegen wohl die Grenzen der MoS₂ Anwendung. Konversionsschichten z.B. mit Jod-Komplexen [23] oder mit bestimmten ungesättigten fettsauren Estern [24] bieten wahrscheinlich geeignete Möglichkeiten solche Schmierprobleme zu lösen.

Steht es chemisch fest, dass Oxydation zur Zerstörung des MoS₂-films auf Stahl oder Glas beiträgt, so sagt dies noch nichts aus über den Mechanismus dieser „Oberflächenermüdung“. Durch stroboskopisch zu belichten sind die Oberflächen während des Versuches zu fotografieren (Abb. 7). In Argonatmosphäre verändert die unregelmässige Oberfläche des eingeriebenen Ringes (Punkte a und a'), am Rande in eine flachere, etwas glänzende Schicht (b und b') und in der Mitte in eine dunkle Schicht (c). Bei stärkerer Vergrösserung sind hier noch die MoS₂-teilchen zu erkennen. Dies ist keineswegs ein mechanisch homogener Schmierfilm, aber die Lebensdauer ist sehr gut. Derselbe Versuch in Sauerstoffatmosphäre führt zu einem ganz anderen Bild (Abb. 7, unten). Die Lauffläche wird hochglänzend und macht den Eindruck einer Metallschicht, jede Spur des ursprünglichen Puders (a und a') ist verschwunden (c). Nach kurzer Zeit bilden sich in dieser Schmierschicht die etwa 1-2 Micron dick ist, Blasen. Je intensiver die Reibung, umso früher entstehen die Blasen (Abb. 7, links und rechts unten). In Argon ist diese Filmbildung und die anschliessende Blasenbildung auch nach Tagen noch nicht zu beobachten.

Die Blasen haben einen dynamischen Charakter. Sie entstehen wenn der Schmierfilm die Druckzone passiert und verschwinden auf dieser Stelle bei der nächsten Kompression, jedoch nur, um in der Nähe wieder aufzutauchen. Diese Erscheinungen sind mit Hilfe von Zeitraffung bequem zu filmen. Die Morphologie der mit dem blossen Auge oder mit schwacher Vergrösserung (Abb. 7) sichtbaren Blasen verändert nun mit der Zeit: Grösse und Häufigkeit nehmen zunächst zu. Wenn das Ende der ruhigen Reibungsperiode nähert, werden die Bläschen kleiner und deutlich spröde. Der Schmierfilm fängt an abzubrockeln durch Zerfall dieser Bläschen.

Auch der erste Anfang der Blasenbildung ist im Elektronenmikroskop zu folgen (Abb. 8). Die umständliche Replikatechnik ist jedoch für Serieuntersuchungen zu unbequem.

Der Unterschied zwischen MoS₂ und Graphit lässt sich am einfachsten durch den Vergleich von Mischungen erfassen. In Abb. 9 steht unten ein MoS₂-Schmierfilm. Drei aufeinander folgende Umdrehungen des Rings wurden fotografiert und zwar bei der Halbwertszeit für die Lebenserwartung dieser Schicht. Zufügung von 17.5 Gew. % Graphit genügt um mehr und kleinere (sprödere) Blasen entstehen zu lassen, mit einer entsprechenden Verkürzung der Lebensdauer. Bei 20 Gew. % Graphit schlägt das Oberflächenbild um zum Graphit-typus; also weni-

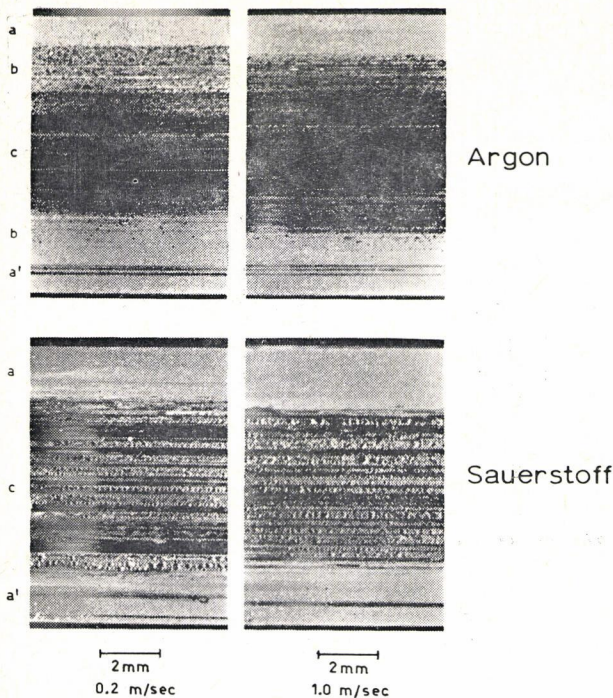


Abb. 7 Einfluss der Atmosphäre auf die Morphologie des MoS₂-Schmierfilms
Cine-film Aufnahmen mit stroboskopischer Belichtung. Bildmomente nach 3,5 Km Reibweg. Belastung 62,5 Kg. Geschwindigkeit rechts 1 m/sec. und links 0,2 m/sec. Blasenbildung tritt nur in Gegenwart von Sauerstoff auf. (Metallforschungsinstitut TNO [16]).

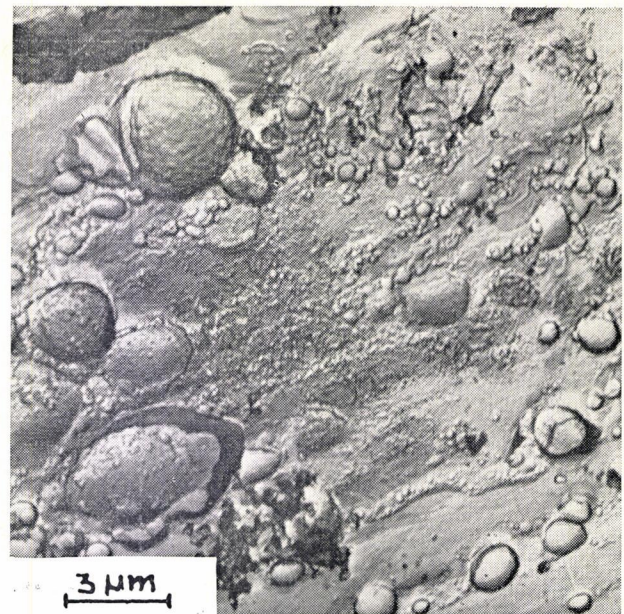


Abb. 8 Erste Blasenbildung im submikroskopischen Bereich. MoS₂-Oberfläche; Kohlenstoffreplica mit Wolframoxyd beschattet. Zustand nach dem Einlaufen in ziemlich trockener Luft. (Metallforschungsinstitut TNO).

ge kleine Blasen, streifige Oberfläche und nicht mehr der schöne Metallglanz des MoS₂.

Zusammenfassend: Die viel kürzere Lebensdauer von Schmierfilmen auf Graphitbasis hängt mit den mangelhaften Filmbildungseigenschaften und der Sprödigkeit des Graphitfilms zusammen. Jedoch die „lange“ Lebensdauer des schmiegsamen MoS₂-films in Luft ist auch „kurz“ verglichen mit der in Argon, wo überhaupt kein zusammenhängender Film gebildet wird. Diese Filmbildungseigenschaften werden von uns weiter untersucht.

Reibungszahl und Feststoffstruktur

Es soll deutlich sein, dass weder die Tragkraft des Schmierfilms noch seine Lebensdauer in einfacher Beziehung zur Schichtgitterstruktur des Feststoffes steht. Gehen wir also einen Schritt zurück und fragen nach möglichen Beziehungen zwischen Reibungskraft und Struktur. Die Zeit ist hierfür reif. Der erste Schritt ist ja eine Beziehung zwischen Struktur und Selbsthaftung (englisch: autohesion) unter dem Einfluss einer Normalkraft zu suchen. Hierüber wurde a.a.0. [8] ausführlich berichtet. Hier genügt es den Befund von Sikorski zu erwähnen [5]. Metalle aus der Gruppe der seltenen Erden mit hexagonaler Struktur haben eine niedrige Adhäsionszahl, die Selbsthaftung ist schlecht. Hier-von ausgehend wurde die Reibung dieser Metalle auf Stahl im Hochvakuum gemessen. Aus dieser

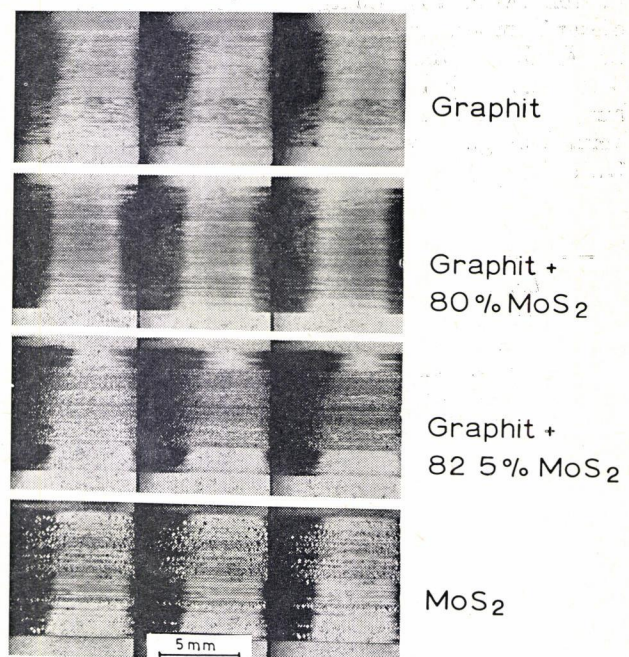


Abb. 9 Einfluss des Feststoffs auf die Morphologie des Schmierfilms.
Aufnahmen wie Abb. 7, jedoch ist dieselbe Oberfläche für jeweils drei Umdrehungen abgebildet. Vergleich bei der Halbwertzeit der Lebensdauer (von oben nach unten) nach 1,2; 1,5; 4 und 6 Stunden. (Metallforschungsinstitut TNO) [16].

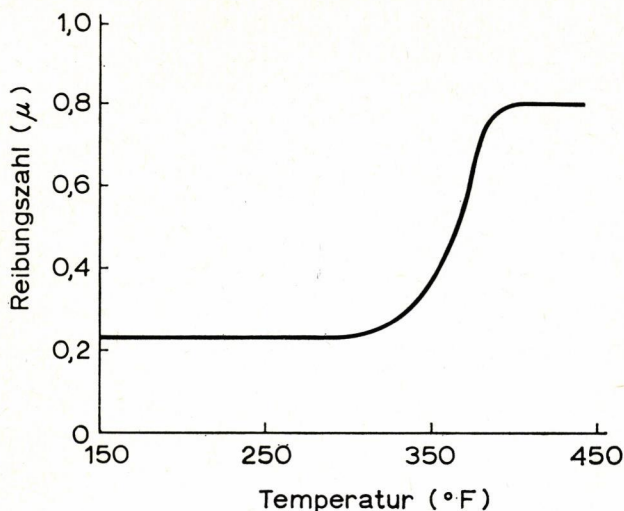


Abb. 10 Reibungswert des sehr reinen Neodym-Metall als Funktion der Temperatur.
Nd auf Stahl in einem Vakuum von 10^{-9} mm Hg. Belastung 1 Kg; Geschwindigkeit ~ 1 m/sec. (nach Buckley und Johnson, NASA) [25].

kostspieligen Untersuchung von Buckley und Johnson [25] (NASA) seien nur einige Beispiele erwähnt.

Das Metall Neodym hat eine hexagonale Gitterstruktur und tatsächlich einen niedrigen Reibungswert auf Stahl. Wird nun die Versuchstemperatur erhöht (oder die Reibungsgeschwindigkeit gesteigert), dann nimmt die Reibungskraft plötzlich zu, bei Abkühlung wird der niedrige Wert zurückgefunden (Abb. 10). Röntgenanalyse lehrt, dass bei dieser Temperatur die kubische Struktur entstanden ist. Ähnliche Übergänge wurden mit anderen Metallen, z.B. Thallium, gefunden. Die Feststoffreibung nimmt hier also um etwa das Vierfache zu, beim Übergang vom hexagonalen zum kubischen Gitter.

Tabelle 4

Einfluss der Kristallstruktur auf die Reibung					
Metalle aus der Gruppe der seltenen Erden					
Reibung auf rostfreiem Stahl (440 -C)					
1 Kg Belastung; 1,3 m/sec.; 25 °C; 10^{-9} mm Hg					
(Buckley und Johnson [25])					
Hexagonale Kristallgitter siehe Abb. 11					
Typus	Element und Reibungszahl				
a	Er	Dy	Y	Gd	Ho
	0,80	0,78	0,76	0,68	0,60
b	Pr	La	Nd		
	0,42	0,38	0,20		
c	Sm				
	0,38				

Innerhalb der hexagonal kristallisierenden Metalle bestehen nun grosse Unterschiede (Abb. 11). Für

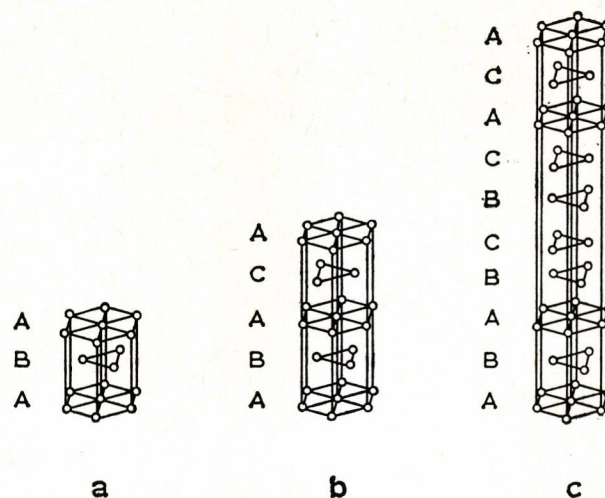


Abb. 11 Hexagonale Kristallgitter. Verschiedene Typen, die bei den Metallen der seltenen Erden vorkommen
a) Normale c-Achse; b) Doppelte c-Achse; c) Samarium-typus mit sehr langer c-Achse.

die dichte Packung (a) mit der Schichtfolge A-B-A ist die Länge der c-Achse etwa 6 Å. Für die Struktur (b) A-B-A-C-A jedoch das Doppelte. Schliesslich hat ein Metall (c), Samarium, selbst eine mehr als viermal so lange c-Achse. In der Tat hat die Länge der c-Achse einen gewissen Einfluss auf den Reibungswert, Tabelle 4. Hierbei ist zu bedenken, dass typisch „weiche“ Metalle (Pb, In) unter diesen Umständen einen Reibwert $\mu > 1$ besitzen. Die Metalle der Gruppe (a) von Abb. 11 haben also eine 2-4 mal höhere Reibung als die der Gruppe (b), der Wert für Samarium (c) fällt mit Gruppe (b) zusammen. Johnson und Mitarbeiter sind damit beschäftigt, Beziehungen zur Gleitebene als Funktion der Packungsdichte herauszuarbeiten.

Kehren wir jetzt zum MoS_2 zurück. Neuerdings wurden wenigstens fünf andere Stoffe bekannt mit ähnlichen Reibungseigenschaften: MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 , NbS_2 und NbSe_2 . Welche Beziehungen bestehen zwischen Niobium-Verbindungen einerseits und Molybdän und Wolfram-Verbindungen andererseits? Jellinek und Mitarbeiter in Groningen haben die Strukturchemie der Chalcogenide ausführlich untersucht [26]. Von den Sulfiden und Seleniden kommt eine bestimmte Gruppe in hexagonalen Strukturen mit kurzer ³⁾ (1s), doppelter (2s) oder langer (3s, 6s) c-Achse vor, (Abb. 12). Wir kennen bereits die Eigenschaften der Mo, W und Nb-Verbindungen, zu erwarten wäre ein ähnliches Verhalten von TaS_2 und TaSe_2 . Re und das radioaktive Tc sind schwer zugänglich.

Bestimmte Presskörper für die Raumfahrttechnik wurden mit diesen Feststoffen als aktive Komponenten entwickelt [27]. Es zeigte sich, dass NbSe_2 und WSe_2 schon bei niedrigen Lagerdrücken einen kleineren Reibungswert gaben als MoS_2 . Vergleich mit

³⁾ Die Symbole 1s, 2s ... 6s beschreiben die (zunehmende) Schichtdicke der Lamellenstrukturen im Kristallgitter.

IV a	V a	VI a	VII a
Ti	V	Cr	Mn
Zr	<u>Nb</u>	<u>Mo</u>	Tc*
Hf	Ta	<u>W</u>	Re
Th	Pa	U	Np*

1s → ← 2s, 3s

2s, 3s, 6s

Abb. 12 Chalcogenide bildende Elemente. Metalle, die mit MoS₂ (MoSe₂) verwandte Verbindungen bilden, sind umrahmt.

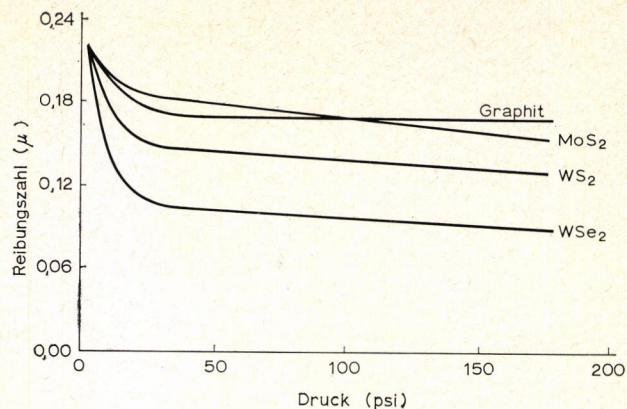


Abb. 13 Günstige Reibungseigenschaften einiger mit MoS₂ verwandter Verbindungen (nach Angaben eines Produzenten [28]).

unseren Versuchsbedingungen ist noch nicht möglich.

Abb. 13 ist dem technischen Bericht über ein Handelsprodukt entnommen [28], der Effekt für WSe₂ ist sehr deutlich. Vermutlich sind diese Schmierstoffe leichter zu orientieren als MoS₂. Beobachtungen von Jellinek [29] stützen diese Hypothese. Die entsprechenden Tellurverbindungen haben schlechtere Reibungseigenschaften [27]; sie besitzen eine etwas andere Schichtgitterstruktur und sind mehr metallisch [26].

Niedrige Reibung bedeutet jedoch *nicht* lange Lebensdauer. Unsere Erfahrung ist, dass synthetisches MoS₂ und WS₂ zwar auch eine niedrige Reibung geben, obwohl die Gitterstruktur stark gestört ist, jedoch sehr schnell oxydieren. Auch dies

stimmt mit dem Strukturbild von Jellinek gut überein.

Zusammenfassend: Das „Wundermittel“ MoS₂ gehört zu einer Gruppe Feststoffen mit ähnlichen, günstigen Reibungseigenschaften, deren Stellung im periodischen System jetzt bekannt ist. Vermutlich besteht eine Beziehung zwischen Länge der c-Achse im Kristall und Ausbildung von Gleitebenen bei Schubbelastung.

Da neben den schwerzugänglichen synthetischen Produkten der amerikanischen Industrie jetzt auch einige der neuen Grundstoffe in Deutschland hergestellt werden [30], hoffen wir in Groningen und Delft zu einer weiteren Klärung zahlreicher Einzelheiten zu kommen.

Literatur

- [1] F. P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids*, Oxford University Press, Part I 1950; Part II 1964; Abb. 1 ist entnommen an Part II, Fig. 67.
- [2] R. J. Benzinger, *Solid Lubricants*, Übersichtsartikel in der Serie: *Modern Materials*, Vol. 4, Academic Press, New York 1964.
- [3] E. E. Bisson and W. J. Anderson, *Advanced Bearing Technology*, NASA, Special Publication No. 38, 1964; for sale by the Superintendent of Documents, Washington D.C.
- [4] E. R. Braithwaite, *Solid Lubricants and Surfaces*, Pergamon, 1964.
- [5] P. J. Bryant, M. Lavik and G. Salomon (eds.), *Mechanisms of Solid Friction*, Elsevier 1964; siehe auch *Wear* 7 (1964) No. 1 und 2.
- [6] G. Salomon, Introduction to a Panel Discussion in l.c. 5.
- [7] D. H. Buckley and R. L. Johnson, Gallium-rich films as boundary lubricants in air and in vacuum to 10⁻⁹ mm Hg. *Trans ASLE*, 6 (1963) 1.
- [8] G. Salomon, *Adhesion* in: *Adhesion and Adhesives*, Vol. 1, R. Houwink and G. Salomon (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1965.
- [9] D. F. Moore, A review of squeeze films, *Wear* 8 (1965) 245.
- [10] W. A. Zisman, Friction durability and wettability properties of monomolecular films on solids in *Friction and Wear*, R. Davies (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1959.
- [11] G. V. Vinogradov et al., Anti-wear and anti-friction properties of hydrocarbons under heavy loads, *Wear* 4 (1961) 274; 6 (1963) 202; 8 (1965) 93.
- [12] A. W. J. de Gee and J. H. Zaat, Wear of copper alloys against steel in oxygen and argon, *Wear* 5 (1962) 257.
- [13] A. W. J. de Gee, The friction of gold-silver alloys against steel, *Wear* 8 (1965) 121.
- [14] J. K. Lancaster, Lubrication by transferred films of solid lubricants, *Trans. ASLE* 8 (1965) 146.
- [15] G. Salomon, A. W. J. de Gee and J. H. Zaat, Mechanochemical factors in MoS₂-film lubrication, *Wear* 7 (1964) 87 (siehe auch l.c. 5).
- [16] A. W. J. de Gee, G. Salomon and J. H. Zaat, On the mechanisms of MoS₂-film failure in sliding friction, *Trans ASLE* 8 (1965) 156.
- [17] A. W. J. de Gee and G. Salomon, Unveröffentlichte Untersuchungen.
- [18] D. Tabor and D. E. Wynne Williams, The effect of orientation on the friction of polytetrafluoroethylene, *Wear* 4 (1961) 391.

- [19] K. G. McLaren and D. Tabor, Friction of polymers at engineering speeds: Influence of speed, temperature and lubricant, *Wear* **8** (1965) 79; Addendum 83.
- [20] G. Salomon and A. W. J. de Gee, Structure and friction properties of phthalocyanines, to be published in *Wear*.
- [21] a. A. J. Haltner, An evaluation of the role of vapor lubrication mechanisms in MoS₂, *Wear* **7** (1964) 102 (siehe auch 1.c.5).
b. D. G. Flom, A. J. Haltner and C. A. Gaulin, Friction and cleavage of lamellar solids in ultrahigh vacuum, *Trans ASLE* **8** (1965) 133.
- [22] R. R. M. Johnston and A. J. W. Moore, The burnishing of molybdenum disulphide onto metal surfaces, *Wear* **7** (1964) 498.
- [23] R. W. Roberts and R. S. Owens, Boundary lubrication of titanium, *Wear* **6** (1963) 444;
— of Chrome steel **7** (1964) 513;
— with W. J. Barnes, Iodine as an extreme pressure lubricant additive **9** (1966) 79.
- [24] L. E. St. Pierre and R. S. Owens, Chemical effects in the boundary lubrication of aluminium, *Nature* **102** (1964) 1204.
- [25] D. H. Buckley and R. L. Johnson, Influence of crystal structure on friction characteristics of rare-earth and related metals in vacuum to 10⁻¹⁰ mm Hg, *Trans ASLE* **8** (1965) 123.
- [26] F. Jellinek, Sulfides of the transition metals of groups IV, V and VI, *Arkiv for Kemi* **20** (1963) 447.
- [27] D. J. Boes and P. H. Bowen, *Trans ASLE* **6** (1963) 192.
- [28] Bemol Inc., Boston, USA.
- [29] J. C. Wildervanck and F. Jellinek, *Z.anorg. und allg. Chemie* **328** (1964) 309.
- [30] H. C. Starck, Berlin, Werk Goslar.

SYNOPSIS

Fundamentals of Lubrication by Solids

(Talk to the OECD group of experts on Wear of Engineering Materials,

Paris, 11th January, 1966)

The Tables, Figures and References mentioned here are those of the
German text.

The Problem

While the scientist still endeavours to explain the known friction properties of solid lubricants in terms of structural concepts, engineers are looking for better lubricants that are able to function reliably over long periods of time and under extreme conditions. The talk presented here should serve to bridge the logical-scientific and the empirical-engineering approach.

Phenomenology

Frictional heating, leading to surface melting provides the oldest means of boundary lubrication; starting from simple physical concepts, frictional properties of ice and of solid krypton become comparable (Fig. 1). Accurate measurements show (e.g. ref. 10) that the friction force in boundary lubrication varies, even when apparently no relaxation vibrations occur. A load dependence of the friction coefficient is typical for lubrication by solids. Their load carrying capacity, however, differs from the classical case of hydrodynamic lubrication (Fig. 2). The life expectancy of a solid lubricant film largely depends on specific conditions of application, and a general solution of the problem has not yet been found. Mechano-chemical reactions make the picture even more complex (refs. 11, 12, 13).

Classification of Solid Lubricants

While lubrication with many solid powders has been reported (ref. 4), only a limited number (Table 1) can qualify as intrinsically lubricating solids. The load carrying capacity (Table 2) is a suitable means to establish a rank correlation. The rate dependence of the coefficient of friction yields additional information (Fig. 3). The load carrying capacity of certain phthalocyanines is intermediate between that of graphite and of MoS_2 (Fig. 4). The MoS_2 -film can be replenished between mating surfaces, in contrast to a graphite-film (Fig. 5). Oxidation terminates the life of an MoS_2 -film (Fig. 6). The rate of destruction also depends on the moisture content of the system.

The Lubricant Film

Although an MoS_2 -film is readily formed, it cannot prevent the seizure of certain pairs of metals (Table 3). Ageing and ultimate destruction of the MoS_2 -film on steel is due to blistering (Figs. 7 and 8). Addition of graphite reduces the film-forming properties of MoS_2 (Fig. 9.)

Friction Coefficient and the Structure of Solids

Closer inspection of possible correlations between crystal structure and friction properties proceeds along the following steps. Autohesion and adhesion of solids has been analyzed (ref. 8). The ease of autohesion of metals decreases with the formation of hexagonal structures of the metal (ref. 5). A corresponding decrease in the coefficient of friction of these metals is observed (Fig. 10) and related to the length of the c-axis in the crystal (Table 4, Fig. 11). The length of the c-axis of MoS_2 -type crystals, formed from chalcogenides, depends on the position of the constituting metal atom in the periodic system (Fig. 12). Some observations suggest (Fig. 13), that a correlation of certain friction properties of these metal sulphides and selenides with their crystal structure indeed exists.