

ISBN 3-88314-889-X

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

# **Forschungsbericht 158**

## **Physikalisch-chemische Grundlagen der Feststoffschmierung — Literaturübersicht —**

von Dr.-Ing. Rolf Wäsche  
Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig

April 1989

112 Seiten, 56 Abbildungen, 17 Tabellen

Herausgegeben von der  
Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45  
Telefon (030) 8104-1      Telex 183 261 bamb d  
Telefax (030) 8 112 029      Tefetex 2 627-308 372=bamb

Copyright © 1989 by Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Verlag und Vertrieb:  
Wirtschaftsverlag NW  
Verlag für neue Wissenschaft GmbH  
Postfach 10 11 10, 2850 Bremerhaven 1  
Telefon (0471) 46093-95

Der vorliegende Forschungsbericht faßt den derzeitigen Kenntnisstand über die Schmierung mit festen Stoffen unter besonderer Berücksichtigung des Einsatzes bei hohen Temperaturen zusammen. Er gibt eine Übersicht über die als Festschmierstoffe in Betracht zu ziehenden Verbindungen und Werkstoffkombinationen. Die Auswertung der bisher veröffentlichten Ergebnisse zeigt, daß für die Schmierung mit festen Stoffen eine Vielzahl von Materialien zur Verfügung steht. Die für einen erfolgreichen Einsatz von Festschmierstoffen zur Minderung von Reibung und Verschleiß systembestimmenden Parameter wie Last, Geschwindigkeit, Temperatur, umgebende Atmosphäre, Filmbildung und -haftung sowie die Anwendungstechnologien werden dargestellt. Ferner werden Modellvorstellungen zum Verschleißverhalten von Festschmierstoffen im Hinblick auf konkrete Anwendungsfälle diskutiert.

In this report the state of the art of the lubrication with solids in view to the application at high temperatures is presented. The review of the literature shows a variety of materials and material combinations which are used in solid lubrication technology. The tribological system defining parameters like load, velocity, temperature, surrounding atmosphere, film-forming ability, adhesion to the substrate and application technologies are presented. Wear mechanisms of solid lubricant films are discussed with respect to different wear models discussed in the literature.

Festschmierstoff - Transferschmierung - Hohe Temperaturen - Molybdänsulfid - Graphit - Graphitfluorid - Hexagonales Bor-nitrid - Oxydationsverhalten - Verschleißmodelle - Verschleiß-mechanismen - Reibung - Verschleiß - gebundene Filme - Bindermaterialien - Synergieeffekte - Oberflächenrauigkeit - Chalcogenide - Intercalationsverbindungen - Metalle - Keramik - Oxidische Schmierstoffe - Fluoridische Schmierstoffe.



# Inhalt

	Seite
1 <b>Einleitung</b>	7
2. <b>Festschmierstoffsysteme</b>	8
2.1 Chalcogenide	9
2.1.1 Struktureller Hintergrund	9
2.1.2 Thermodynamische Beständigkeit	12
2.1.3 Einlagerung von Metallen in $MX_2$ -Verbindungen (Intercalation Compounds)	16
2.1.4 Filmbildung	19
2.1.5 Aupolierte Filme	22
2.1.6 Gesputterte Filme	24
2.1.7 Gebundene Filme und Stoffkombinationen	30
2.1.8 Schmierung mit anderen organischen Verbindungen mit Schichtengitter	35
2.2 Graphit	36
2.2.1 Aufbau des Schichtengitters	36
2.2.2 Graphit als Schmierstoff	37
2.2.3 Funktionsadditive im Graphit	42
2.2.4 Graphit als Festschmierstoff keramischer Materialien	44
2.3 Graphitfluorid $(CF_x)_n$	46
2.3.1 Aufbau des Schichtengitters	46
2.3.2 Oxidationsverhalten	47
2.3.3 Schmierungsmechanismen	50
2.3.4 Gebundene Graphitfluoridfilme	52
2.3.5 Verschleiß gebundener $(CF_x)_n$ -Filme	53
2.4 Hexagonales Bornitrid	54
2.4.1 Aufbau des Schichtengitters	54
2.4.2 Oxidationsverhalten	55
2.4.3 Reibungsverhalten des hexagonalen Bornitrids im Vergleich mit Graphit	56
2.5 Oxide	57
2.5.1 Struktureller Hintergrund	57
2.5.2 Mechanismus der Schmierung mit Oxiden	58
2.5.3 Schmierungsverhalten oxidischer Verbindungen	60
2.6 Fluoride	63
2.6.1 Struktureller Hintergrund	63
2.6.2 Thermodynamische Beständigkeit	65
2.6.3 Aufgeschmolzene Fluoridbeschichtungen	66
2.6.4 Fluoride der Seltenerdmetalle	68
2.6.5 Fluorid-Metallkomposite	69
2.7 Weiche Metalle	71
3. <b>Mechanismen der Feststoffschmierung</b>	74
3.1 Beobachtung des Filmverhaltens während der Bildung	74
3.2 Modelle zum Filmverhalten unter Reibbeanspruchung	77
3.3 Filmbildung, Verschleiß und Versagen	79
3.4 Verschleißmodelle	81
3.4.1 Verschleiß durch Fließen des Filmes	81
3.4.2 Verschleiß des Filmes durch Adhäsion	83
3.5 Filmbildung bei aufgeschmolzenen Filmen	85
4. <b>Schlußfolgerungen</b>	86
5. <b>Literatur</b>	87



## 1. Einleitung

Die Entwicklung moderner Konstruktionswerkstoffe für reibungs- und verschleißbeanspruchte Bauteile zielt auf einen Einsatz bei immer höheren Temperaturen ab. Von diesen Werkstoffen wird gleichzeitig eine höhere Effektivität bei erweiterten Wartungsintervallen in zukünftigen technologischen Entwicklungen gefordert. Zur Erreichung dieser Ziele werden einerseits Materialien mit hohem Verschleißwiderstand und andererseits Hochleistungsschmierstoffe zur Erniedrigung der Reibung benötigt. Für die erste Gruppe besitzen Hochleistungskeramiken, Verbundwerkstoffe und Beschichtungen, die durch neuartige Verfahren aufgebracht werden, ein großes Anwendungspotential, wenn auch noch viel Basiswissen zum tribologischen Verhalten dieser neuen Werkstoffe erarbeitet werden muß.

Für den Hochtemperatureinsatz bis in den Bereich von 1000°C eignen sich vor allem Festschmierstoffe zur Erzielung einer akzeptablen Reibung. Sie werden entweder als reine Schmierstoffe oder als Additive in Hochtemperaturmaterialien eingesetzt. In der Vergangenheit ist bereits eine Vielzahl von Stoffen und Stoffsystemen auf ihre Eignung als Festschmierstoffe untersucht worden. Der größte Teil dieser Forschung war empirischer Natur; ein umfassendes Verständnis der Mechanismen der Feststoffschmierung fehlt.

Der nachfolgende Forschungsbericht gibt einen Überblick über die bisher erarbeiteten und in der Literatur veröffentlichten Kenntnisse über Festschmierstoffe im Hinblick auf eine Anwendung bei hohen Temperaturen. Er gliedert sich in einen stofflichen Teil und in einen Teil, in dem die im Festschmierstoffilm ablaufenden physikalischen Vorgänge modellmäßig betrachtet werden.

## 2. Festschmierstoffsysteme

Die anorganischen Festschmierstoffe können in folgende Systeme eingeteilt werden:

a) Verbindungen mit Schichtengitter.

Dazu gehören die Dichalcogenide der Übergangsmetalle, Graphit, Graphitfluorid, das hexagonale Bornitrid und eine Reihe von Metallhalogeniden.

b) Oxidische und fluoridische Verbindungen der Übergangs- und Erdalkalimetalle.

Diese Verbindungen haben in der Regel kein Schichtengitter.

c) Weiche Metalle

Unter der Berücksichtigung des Einsatzes im Bereich hoher Temperaturen finden organische Festschmierstoffe Anwendung bis in den Bereich von 350°-400°C. Hierbei handelt es sich um Polyimid und um Phtalocyanin, welches in der festen Modifikation ein Schichtengitter ausbildet. Andere organische Verbindungen wie Fette, Wachse und Polymere scheiden wegen der fehlenden Stabilität bei höheren Temperaturen aus.

Wichtige Kriterien für die Eignung als feste Schmierstoffe sind:

- allgemeine chemische Beständigkeit
- Oxidationsbeständigkeit bei der maximalen Einsatztemperatur
- Stabilität im Vakuum
- Reibungsverhalten

Die Festschmierstoffe sind nicht allein auf solche Verbindungen begrenzt, die typische Schichtengitter, wie die des Graphit oder des MoS<sub>2</sub> besitzen. Auch andere Verbindungen wie Fluoride und Oxide können gute Druckaufnahmefähigkeit und Plastizität haben und sind damit als Festschmierstoffe einsetzbar. Diese Stoffe erlangen zunehmende Aktualität im Bereich der Schmierung bei hohen Temperaturen, da sie aufgrund ihrer chemischen Stabilität hier eine wichtige Voraussetzung erfüllen.





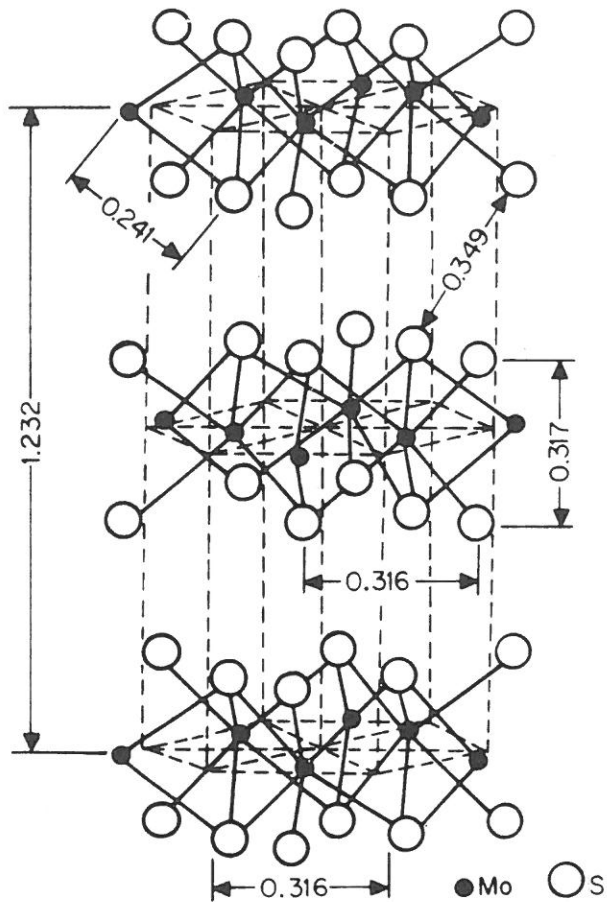


Bild 2:  
Schichtengitter des hexagonalen Molybdändisulfids. Abstände in nm

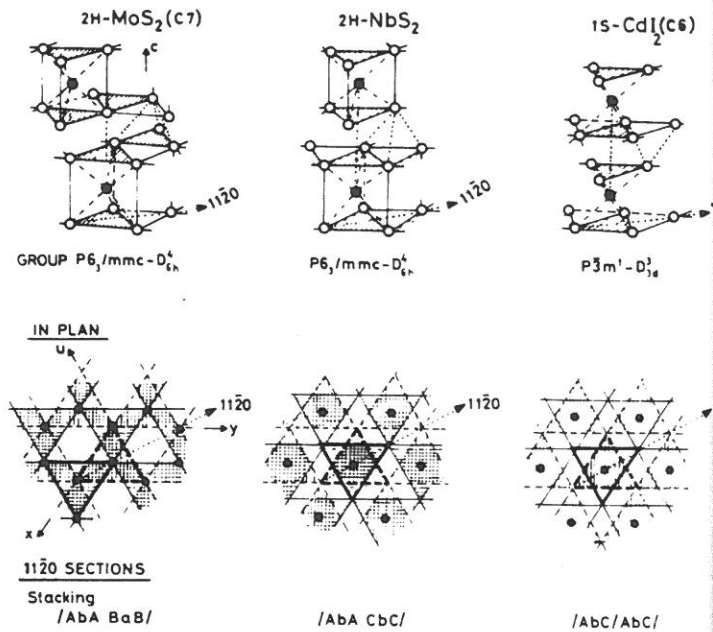


Bild 3:  
Stapelfolge und Strukturen der 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-NbS<sub>2</sub> und CdI<sub>2</sub> Schichtstrukturen.

Die größte Anzahl von polymorphen Modifikationen werden bei den Übergangsmetallchalcogeniden beobachtet /4/. Bei den TaSe<sub>2</sub>-Strukturen tritt ein Wechsel zwischen der oktaedrischen und der trigonal prismatischen Koordinierung der Ta-Atome von Schicht zu Schicht auf, so daß bis zu 6 Schichten (in Richtung der c-Achse) in der Elementarzelle vorhanden sind /5/.

Bjerkelund und Kjekshus haben daher ein System zur Charakterisierung dieser Polytypen vorgeschlagen. Dieses System besteht aus einer Zahl, die die Anzahl der X-M-X-Schichten pro Elementarzelle angibt, gefolgt von einem Buchstaben, der das Kristallsystem bezeichnet. 1T bezeichnet somit die Cd(OH)<sub>2</sub> Struktur, mit einer Schicht und trigonaler Symmetrie. 2H kennzeichnet entweder die MoS<sub>2</sub>- oder NbS<sub>2</sub>-Struktur mit 2 Schichten und hexagonaler Symmetrie.

Die Schmierungseigenschaften dieser Schichtstrukturen hängen in erster Näherung von der Höhe des van der Waals Gap (Abstand zwischen zwei X-X Atomlagen) ab, wobei je nach Stapelfolge

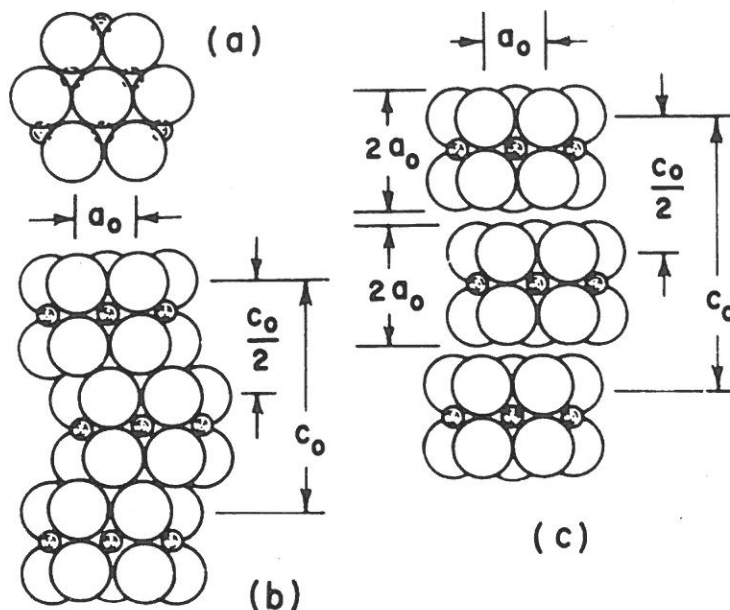


Bild 4:

Effekt der Gitteraufweitung bei den trigonal prismatischen Schichtstrukturen; (a) Basisfläche, (b) Seitenansicht, kleines Achsenverhältnis, (c) Seitenansicht, Achsenverhältnis größer als 2.0 /4/.

dieser X-X Abstand leicht variieren kann (Bild 4). Kennzeichnend für gute Schmierungseigenschaften der Dichalcogenide ist das axiale Verhältnis der Gitterparameter /4/. In einer vergleichenden Untersuchung wurden die besten Schmierungsergebnisse mit den Dichalcogeniden der 5. und 6. Nebengruppe erzielt, die im 2H-MoS<sub>2</sub> Strukturtyp kristallisieren. Keine der 1T-Strukturen hatte ausreichende schmierfilmbildende Eigenschaften. Die 2H-NbS<sub>2</sub>-, 2H-MoS<sub>2</sub>-, 3R- und 4H-Strukturen sind nahe verwandt und unterscheiden sich nur in der Stapelfolge der Schichten. Jedoch findet man bei der 2H-MoS<sub>2</sub>-Struktur um 10 bis 15% größere Achsenverhältnisse c/a als bei den 2H-NbS<sub>2</sub>-, 3R- und 4H-Strukturen. Parallel zu den größeren Achsenverhältnissen sind auch die Filmbildungs- und Schmierungseigenschaften bei 2H-MoS<sub>2</sub> entscheidend besser, was nahelegt, daß die Wechselwirkungen der schwachen Bindungen im van der Waals Gap die Schmierungsfähigkeiten der Schichtverbindungen bestimmen. Die relative Neigung zur Ausbildung von Schmierfilmen verhält sich analog zum Achsenverhältnis. Jamison und Cosgrove /4/ folgern daraus, daß die Kräfte, die für das große Achsenverhältnis verantwortlich sind, auch die Haftung der X-M-X Schichten zum Substrat bestimmen. Diese Autoren fanden, daß nur Schichtstrukturen der 6. Gruppe

mit einem Achsenverhältnis  $c/a$  größer als 1,93 und der 7. Gruppe mit  $c/a$  größer als 1,96 niedrigere Reibungszahlen als 0,1 und gute Filmbildung zeigten.

### 2.1.2 Thermodynamische Beständigkeit

Die thermodynamische Beständigkeit der Übergangsmetallchalcogenide ist vom Umgebungsmedium und von der Temperatur abhängig. Im Vakuum und unter Schutzgas sind  $WS_2$  und  $MoS_2$  bis ca.  $1300^\circ C$  stabil, bei höheren Temperaturen beginnt eine merkliche Zersetzung der Substanzen unter Bildung von metallischem Mo bzw. W /6/. Die Reibungszahl von  $MoS_2$  ist in reduzierender Atmosphäre bis ca.  $650^\circ C$  unverändert niedrig und nicht von der Temperatur abhängig /7/. Mit weiter zunehmender Temperatur werden die Chalcogenide von  $H_2$ -Gas unter Bildung von z.B.  $H_2S$  reduziert. Eckert hat eine kritische Temperatur  $T_k$  definiert, bei der 1%  $MoS_2$  nach 30 Minuten im Gasstrom unter der Bildung von Mo und  $H_2S$  zersetzt ist. In reinem Wasserstoff ist  $T_k = 715^\circ C$ , in einem  $N_2$ - $H_2$  Gemisch im Verhältnis 80:20 steigt die kritische Temperatur auf  $870^\circ C$  und in  $N_2$ - $H_2$  (88:12 Vol%) auf  $985^\circ C$ . Bei Anwesenheit von  $O_2$  oder anderen Oxidationsmitteln setzt die Oxidation von  $MoS_2$  schon bei Temperaturen von  $100^\circ C$  ein, wenn auch die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion sehr niedrig ist und es zu keinem nennenswerten Stoffumsatz kommt /9/. Die Reaktionskonstante der Oxidations-Reaktion ist exponentiell von der Temperatur abhängig und kann nach dem Boltzmann-Ansatz dargestellt werden.

$$K = A_0 \cdot \exp (-E_A/kT) \quad (2.1)$$

mit  $K$ =Oxidationsrate,  $A_0$ =Frequenzfaktor,  $E_A$ = Aktivierungsenergie der Oxidationsreaktion,  $k$ =Boltzmannkonstante und  $T$ =absolute Temperatur.

Die Steigung der Arrheniusgeraden ist die Aktivierungsenergie der Reaktion. Die Oxidationsrate ist noch von anderen Faktoren abhängig, die als Konstanten in die obige Gleichung (2.1) eingehen.

Bild 5 gibt dem Verlauf der Oxidationsrate von  $MoS_2$ -Preßlingen mit der Temperatur und ihre Abhängigkeit von Gasfluß und Korngröße der Pulverteilchen wieder /11/. Kleinere Teilchen haben in hoher Gaskonzentration die größte Oxidationsrate (Oberflächen-

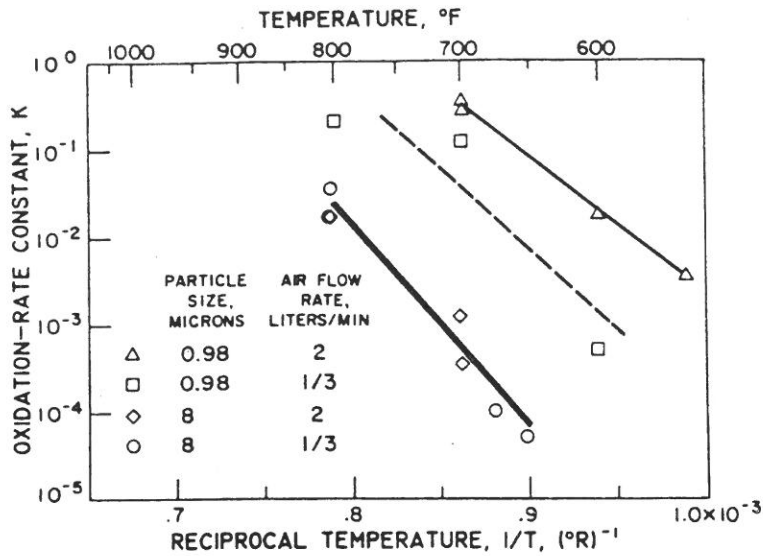


Bild 5:

Einfluß der Partikelgröße und der Luftdurchflußrate auf die Oxidationsrate von kompaktiertem MoS<sub>2</sub>. Darstellung der Oxidationsrate als Funktion der reziproken Absoluten Temperatur /11/.

effekt). Eine Zunahme der Partikelgröße um den Faktor 8 erniedrigt die Oxidationsrate um den Faktor 10<sup>3</sup>.

Bild 6 stellt den Verlauf der Oxidationsrate von MoS<sub>2</sub>- und WS<sub>2</sub>-Kompaktkörpern in Luft dar. Sowohl MoS<sub>2</sub> als auch WS<sub>2</sub> oxidieren bis ca. 320°C (600F) sehr langsam. Die Reaktionskonstante ist kleiner als 10<sup>-5</sup>. Bei Temperaturen unter 390°C oxidiert MoS<sub>2</sub> langsamer als WS<sub>2</sub>, während bei Temperaturen oberhalb 390°C WS<sub>2</sub> langsamer oxidiert. Die Oberflächenschichten oxidieren in beiden

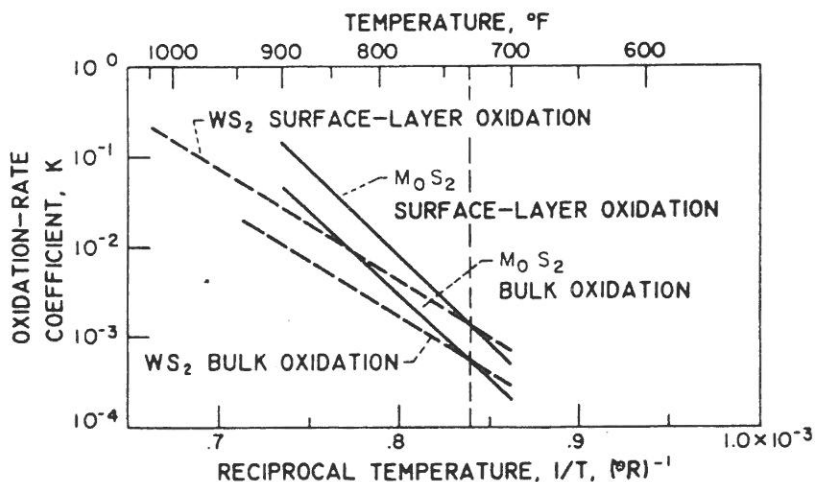


Bild 6:

Oberflächen- und Volumenoxidationsrate für WS<sub>2</sub> und MoS<sub>2</sub> /11/

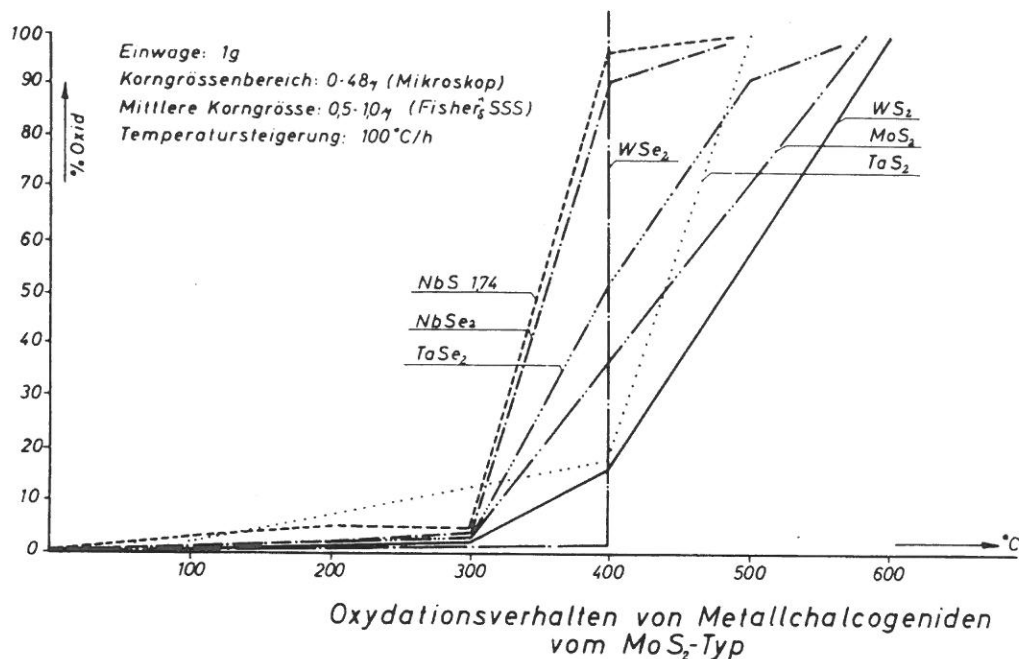


Bild 7:  
 Oxidationsverhalten verschiedener Chalcogenide /59/.

Fällen um einen Faktor  $10^5$  schneller als das Innere des Preßkörpers. Dieser Zusammenhang wird auch von Haag /59/ bestätigt. Bild 7 gibt einen qualitativen Überblick über das Oxidationsverhalten einiger Chalcogenide. Die Temperaturbeständigkeit der Mo- und W-Dichalcogenide wird durch die Dotierung mit Tantal oder Niob verschlechtert. Die Dotierung bis zu 5 at% führt zur Bildung von Mischkristallen ohne allzu drastischen Einfluß auf die Struktur und das Reibungsverhalten /12/.

Tabelle 1 enthält die Verschleißraten und die Reibungszahlen nach Oxidation von Pulvern der Dichalcogenide während 4h an Luft. Die Oxidation wurde als Zunahme des elektrischen Widerstandes registriert, der im direkten Zusammenhang mit der Bildung des Oxides steht (Tabelle 2). Die Diselenide sind ab etwa 400°C vollständig oxidiert und insgesamt oxidationsanfälliger als die Sulfide.

Im Vakuum oder in inerten Gasatmosphären ist die Schmierfähigkeit der Chalcogenide eine Funktion der thermischen Dissoziation. Thermische Dissoziationsraten und Reibungszahlen von Mo- und W-Chalcogeniden im Vacuum sind von Brainard /60/ systematisch untersucht worden.

Verbindung	Verschleißrate in $10^{-6}$ m/km					Reibungszahl				
	RT	200°C	400°C	450°C	500°C	RT	300°C	400°C	450°C	500°C
MoS <sub>2</sub> nat.	0,2	0,2	0,26	3,2	100	0,17	0,15	0,16	0,17	-
MoS <sub>2</sub> syn.	0,2	0,21	0,28	10,0	180	0,19	0,15	0,19	0,2	0,29
Mo <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> S <sub>2</sub>	0,25	0,37	0,52	9,0	-	0,19	0,19	0,18	0,2	-
Mo <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	0,23	0,26	0,75	21,0	-	0,19	0,19	0,22	0,23	0,23
Mo <sub>0,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	0,55	0,40	0,40	100,0	100,0	0,11	0,17	0,17	0,33	0,47
WS <sub>2</sub>	4,4	5,0	5,2	5,0	8,0	0,23	0,25	0,29	0,22	0,31
W <sub>0,05</sub> Nb <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	3,2	3,5	4,5	7,5	10,0	0,27	0,27	0,32	0,29	0,53
W <sub>0,9</sub> Nb <sub>0,1</sub> S <sub>2</sub>	1,6	2,1	5,7	16,0	17,0	0,30	0,31	0,42	0,5	0,72
W <sub>0,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	4,1	2,4	5,1	5,0	5,0	0,17	0,25	0,32	0,32	0,5
W <sub>0,9</sub> Ta <sub>0,1</sub> S <sub>2</sub>	4,1	2,3	4,7	8,5	12,0	0,17	0,27	0,32	0,35	0,65
NbSe <sub>2</sub>	3,7	5,0	-	-	-	0,41	0,65	-	-	-
W <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> Se <sub>2</sub>	4,9	9,4	-	-	-	0,36	0,25	-	-	-
Mo <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	4,5	3,1	-	-	-	0,15	0,17	-	-	-

Tabelle 1:

Verschleißrate und Reibungszahlen von Nb- und Ta dotierten Chalcogeniden bei Temperaturen bis 500°C in oxidierender Atmosphäre /12/

Verbindung	Elektrischer Widerstand in $\Omega \cdot \text{cm}$ bei			
	Raumtemperatur	300°C	400°C	450°C
MoS <sub>2</sub> nat.	$1.7 \cdot 10^2$	$5.0 \cdot 10^1$	-	-
MoS <sub>2</sub> syn.	$5.0 \cdot 10^1$	$5.3 \cdot 10^1$	$1.0 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^3$
Mo <sub>0,99</sub> Nb <sub>0,01</sub> S <sub>2</sub>	$5.6 \cdot 10^{-2}$	$9.0 \cdot 10^{-2}$	1.1	$8.8 \cdot 10^2$
Mo <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-1}$	$7.3 \cdot 10^3$
Mo <sub>0,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$5.7 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	$1.4 \cdot 10^3$
WS <sub>2</sub> *	$3.0 \cdot 10^{-1}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	1.7	$6.6 \cdot 10^1$
W <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$2.2 \cdot 10^{-2}$	3.2
W <sub>0,9</sub> Nb <sub>0,1</sub> S <sub>2</sub>	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$5.9 \cdot 10^{-2}$	$1.8 \cdot 10^1$
W <sub>0,95</sub> Ta <sub>0,05</sub> S <sub>2</sub>	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$3.2 \cdot 10^{-1}$
W <sub>0,9</sub> Ta <sub>0,1</sub> S <sub>2</sub>	$9.0 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-2}$	1.0
NbSe <sub>2</sub>	$3.6 \cdot 10^{-4}$	$8.1 \cdot 10^1$	-	-
W <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> Se <sub>2</sub>	$9.8 \cdot 10^{-4}$	$6.4 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^4$	-
Mo <sub>0,95</sub> Nb <sub>0,05</sub> Se <sub>2</sub>	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	-	-

\*  $1.7 \cdot 10^3$ ,  $2.4 \cdot 10^3$ , and  $2.3 \cdot 10^4$  at 500, 550, and 600°C, respectively

Tabelle 2:

Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) durch die Oxidation der Chalcogenide mit zunehmender Temperatur /12/

Tabelle 3 zeigt, daß die Sulfide von W und Mo die stabilsten Verbindungen sind. Es folgen die Diselenide mit Dissoziations-temperaturen zwischen 900°C und 1000°C. Die am wenigsten sta-

Verbindung	Beginn der therm. Dissoziation TGA / °C	Auftauchen der ersten Dissoziationsprodukte / °C	Maximaltemperatur effektiver Schmierung / °C
------------	---	--	--

MoS <sub>2</sub>	930	1090	650
WS <sub>2</sub>	870	1040	730
MoSe <sub>2</sub>	760	980	760
WSe <sub>2</sub>	700	930	760
MoTe <sub>2</sub>	700	700	540
WTe <sub>2</sub>	700	700	a

a: Reibungszahl größer als 0.2 bei allen Temperaturen

Tabelle 3:

Thermische Stabilität von Chalcogeniden im Vacuum ( $10^{-7}$  bis  $10^{-4}$  Pa) nach Brainard /60/

bilen Chalcogenide sind die Telluride mit Dissoziationstemperaturen von etwa 700°C. Der bestimmende Faktor für eine Benutzung dieser Verbindungen als Schmierstoffe ist allerdings die Verdampfungsrate, dargestellt an der maximalen Einsatztemperatur für eine effektive Schmierung. Die Selenide mit einer höheren Dichte haben eine niedrigere Verdampfungsrate als die Sulfide und daher im Vakuum die höchste Einsatztemperatur.

Matvevsky und Mitarbeiter /61/ untersuchten die thermische Stabilität und Schmierungsfähigkeit von gebundenem MoS<sub>2</sub> im Vakuum und erhielten in Übereinstimmung mit Brainard /60/ maximale Einsatztemperaturen zwischen 600 und 700°C.

### 2.1.3 Einlagerung von Metallen in MX<sub>2</sub>-Verbindungen (Intercalation Compounds)

Die Schichtstrukturen der Dichalcogenide bieten die Voraussetzungen zur Einlagerung von Fremdatomen in das van der Waals Gap /14,15/. Die Anordnung der Fremdatome zwischen den beiden Chalcogenidschichten kann auf tetraedrischen oder oktaedrischen Plätzen erfolgen. Die Aufweitung des van der Waals Gap kann zu einer Verringerung der ohnehin schwachen Bindungskräfte und damit zu einer besseren Schmierungsfähigkeit führen. Die Ein-



lagerung der Fremdatome führt zu völlig neuen Phasen mit entsprechend anderen physikochemischen Eigenschaften. Diese Phasen können vollständig geordnet sein /16/. Ein primärer Zusammenhang zwischen der Größe der tetraedrischen bzw. oktaedrischen Plätze im van der Waals Gap und den Ionenradien der eingelagerten Fremdatome ist nur sehr schwer zu erkennen /13/. So ist für manche kleineren Fremdatome wie Ti, V, Cr und Mn die Leerstelle viel zu klein, während bei der Einlagerung mancher großer Atome wie In und Bi das Gitter in der c-Richtung viel stärker expandiert als es dem eingelagerten Ionenradius entspricht. Daher wird vermutet, daß die treibende Kraft für den Einbau der Fremdatome die Wechselwirkung der äußeren Elektronen des Fremdatoms mit der Elektronenstruktur der Chalcogenide ist und durch Elektronentransfer vom Fremdatom zum Chalcogenid die elektronische Struktur der X-M-X Schichten verändert wird.

Daher werden die Einlagerungsatome auch nicht unbedingt in die tetraedrischen oder oktaedrischen Lücken eingebaut /19/, sondern so, daß ein Chalcogenatom direkt über oder unter dem Einlagerungsatom zu liegen kommt. Dabei kommt es zu einer Neuordnung der Schichtstruktur. In der 2H-NbS<sub>2</sub>-Struktur können alle oktaedrischen Plätze im van der Waals Gap mit Einlagerungsatomen aufgefüllt werden, so daß vertikale Säulen von Einlagerungsatomen mit Wirtsmetallatomen entstehen /21,22/. Die meisten Einlagerungen in die NbS<sub>2</sub>-Struktur stabilisieren die 2H-MoS<sub>2</sub>-Struktur, deren Zwischenschicht-Elektronenkonfiguration für die guten Schmierungseigenschaften verantwortlich ist /13/.

Die Einlagerung der Fremdatome geschieht durch Elektronentransfer vom Einlagerungsatom zum Metallatom des Chalcogenids /18/, so daß sich dabei dessen Elektronenkonfiguration ändert. Bei der Einlagerung von Kupfer, Silber oder Gold in NbSe<sub>2</sub> oder TaS<sub>2</sub> geht durch Transfer eines Elektrons die d<sub>z</sub><sup>1</sup>-Konfiguration von Nb oder Ta in die d<sub>z</sub><sup>2</sup>-Konfiguration über. Allerdings bewirkt die größere Elektronegativität der Chalcogenidatome, daß etwa 0,5 bis 1 Elektron pro Wirtsmetallatom an das Chalcogenatom fließen. Daher wird ein Übergangsmetallatom der 5. Gruppe nie die volle d<sup>2</sup> Konfiguration bei A<sub>x</sub>TX<sub>2</sub> erreichen können.

Im Falle von Ag<sub>x</sub>NbS<sub>2</sub> oder Ag<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> genügt x=1/3, um die Nb-Nb-Wechselwirkung zu destabilisieren und die NbSe<sub>2</sub>-Struktur in die 2H-MoS<sub>2</sub>-Struktur zu überführen.

Tabelle 4 enthält die Reibungszahlen von verschiedenen Einlagerungsverbindungen. In Bild 8 sind diese Werte graphisch dargestellt. Insbesondere  $\text{Ag}_{0,33}\text{NbS}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$  hat mit zunehmender Temperatur eine abnehmende Reibungszahl.

Verschiedene Untersuchungen befassen sich mit der Hochtemperaturstabilität der Intercalation Compounds, die im allgemeinen besser als die der entsprechenden Wirtsphase ohne Fremdatome ist /24, 25/. Jamison /13/ führt dies auf eine bevorzugte Oxidation

Festschmierstoff	Reibungszahl				
	RT	100°C	225°C	270°C	320°C
$\text{MoS}_2$	0.114	0.111	0.084	0.094	0.104
$\text{NbSe}_2$	0.238	0.416	-	-	-
$\text{NbS}_2$	0.336	-	-	-	-
$\text{WSe}_2$	0.128	0.097	0.097	0.141	0.201
$\text{Ag}_{0,33}\text{NbS}_2$	0.094	0.138	0.064	-	-
$\text{Ag}_{0,1}\text{NbSe}_2$	0.070	-	-	-	-
$\text{Ag}_{0,2}\text{NbSe}_2$	0.097	-	-	-	-
$\text{Ag}_{0,33}\text{NbSe}_2$	0.101	0.104	0.114	0.181	0.299
$\text{Ag}_{0,5}\text{NbSe}_2$	0.144	-	-	-	-
$\text{Ag}_{1,0}\text{NbSe}_2$	0.104	-	-	-	-
$\text{Ag}_{0,33}\text{NbS}_{0,5}\text{Se}_{1,5}$	0.101	0.144	0.141	0.128	0.181
$\text{Ag}_{0,33}\text{NbSSe}$	0.094	0.091	0.091	0.111	0.138
$\text{Ag}_{0,33}\text{NbS}_{1,5}\text{Se}_{0,5}$	0.138	0.134	0.104	0.114	0.084
$\text{Ag}_{0,33}\text{WSe}_2$	0.121	0.148	0.144	0.104	0.107
$\text{Ag}_{0,33}\text{TaSe}_2$	0.188	0.138	0.342	-	-
$\text{Cu}_{0,33}\text{WSe}_2$	0.134	-	-	-	-
$\text{Cu}_{0,33}\text{NbSe}_2$	0.070	0.067	0.131	0.185	0.282
$\text{Cu}_{0,33}\text{NbSSe}$	0.117	0.128	0.272	0.295	0.309

Tabelle 4:

Reibungszahlen von Chalcogeniden und ihren Silber- bzw. Kupfer-Intercalationsverbindungen bei Temperaturen bis 320°C. Faville-Lavalley-Tester. Nach Jamison /13/

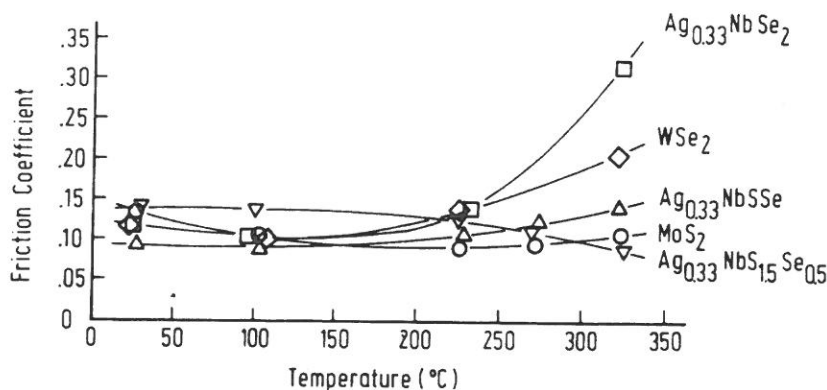


Bild 8:

Reibungszahl als Funktion der Temperatur von Chalcogenid-Einlagerungsverbindungen im Vergleich mit  $\text{MoS}_2$  und  $\text{WSe}_2$  nach Jamison /13/.

der Fremdatome zurück, die dadurch die Schichtsubstanz schützen. Andererseits ist aber auch eine oxidationshemmende Wirkung durch die Ausbildung von Zwischenschichtbindungen wahrscheinlich, die außerdem eine Erhöhung der Scherfestigkeit zwischen den Schichten bedingen können. Bild 9 zeigt die Abhängigkeit der Reibungszahl vom Silbergehalt in der NbSe<sub>2</sub>-Struktur. Die Einlagerung von 0,1% Ag in die NbSe<sub>2</sub>-Struktur reicht aus, um die Reibungszahl von 0,24 auf 0,08 zu senken. Jamison /13/ sieht als Ursache mehr den Wechsel der NbS<sub>2</sub>-Struktur in die 2H-MoS<sub>2</sub>-Struktur an, als eine Vergrößerung des van der Waals Gap.

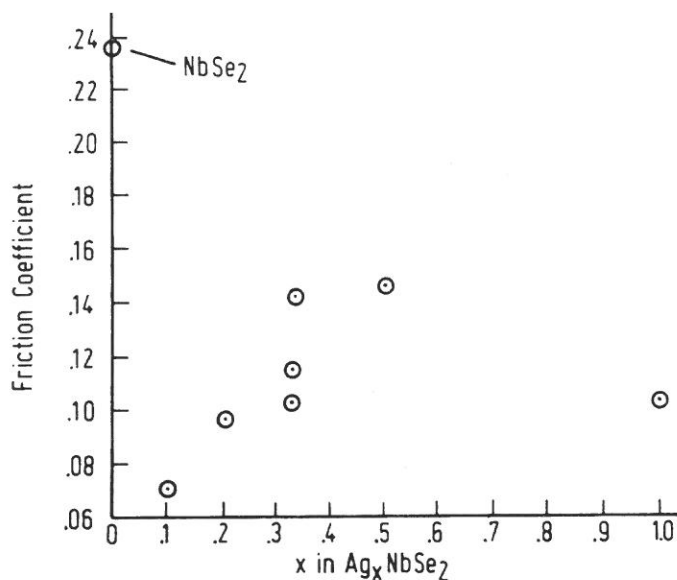
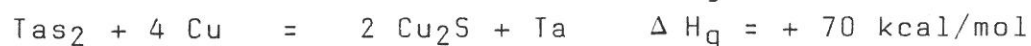
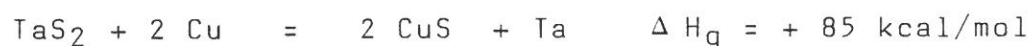
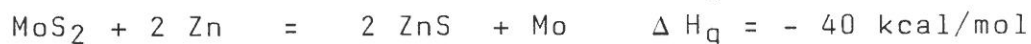
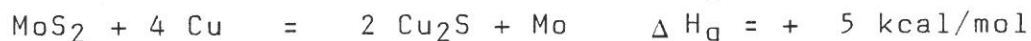
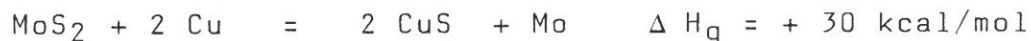


Bild 9:  
Reibungszahl als Funktion  
des Silbergehaltes x  
in Ag<sub>x</sub>NbSe<sub>2</sub> /13/.

#### 2.1.4 Filmbildung

Der Einfluß des Substrates auf die Filmbildung ist komplex und noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Die Lebensdauer des Schmierfilms ist aber eindeutig substratabhängig /26/.

Betrachtet man die Reaktionen



so ist die Reaktionsenthalpie  $\Delta H_g$  für die Reaktionen von TaS<sub>2</sub> mit Cu und Zn größer als für die Reaktion von MoS<sub>2</sub> mit Cu und Zn.

TaS<sub>2</sub> bildet daher auf Messing keinen Schmierfilm, während MoS<sub>2</sub> einen Schmierfilm bildet und Messing effektiv schmiert /13/.

In den meisten Fällen ist also ein Filmbildungsmechanismus nach dem obigen Schema eher unwahrscheinlich, da eine chemische Reaktion des Chalcogenids mit dem Substrat im Bereich der Grenzfläche zur Entstehung eines Reaktionsproduktes ohne Schichtstruktur führen würde, womit auch die intrakristallinen Gleiteigenschaften verloren gingen /27/. Damit müßte man auch einen Zusammenbruch des Schmierfilms erwarten. Holinski und Gänsheimer /34/ führen die Filmbildung der Chalcogenide in der Hauptsache auf die starke Polarisierung der Chalcogenidatome zurück.

Die Reaktionsenthalpie der Reaktion MoS<sub>2</sub> mit Cu ist kleiner als die Reaktionsenthalpie von MoS<sub>2</sub> mit Al, Cr und Ti. Trotzdem hat MoS<sub>2</sub> auf Cu hervorragende Filmbildungseigenschaften und auf Ti sehr schlechte /26/. Es ist daher wahrscheinlich, daß sich zwischen Schmierstoff und Substrat ein Zwischenschichtkomplex ausbildet. Da in der Regel die Metalle oxidiert sind, muß angenommen werden, daß der Zwischenschichtkomplex zwischen Chalcogenid und Oberflächenoxidschicht zustande kommt. Nach den Untersuchungen von Spengler und Weber könnte der sich ausbildende Zwischenschichtkomplex Molybdänoxysulfid MoOS sein /35/.

Diese Vorstellungen werden durch Untersuchungen von Spalvins bestätigt, der eine gute Haftung von MoS<sub>2</sub>-Filmen auf oxidierten Cu-, Ag- und Bronze-Substraten fand. Wurden die Substrate vor dem Beschichtungsprozeß einer Reinigung durch Ionenstrahlätzen im Vakuum unterzogen, so konnte kein zusammenhängender Film aus MoS<sub>2</sub> hergestellt werden /32/.

Die Bilder 10 und 11 zeigen einen gesputterten MoS<sub>2</sub>-Film auf polykristallinem Kupfer. Der Film zeigt eine inhomogene Dickenverteilung und zu Beginn Inselbildung. Im späteren Stadium tritt Blasenbildung auf, die auf Abstoßung und Segregation der MoS<sub>2</sub>-Schicht beruht und schließlich zum Abheben der gesamten Schicht führen kann. Ähnliche Reaktionen hat man bei Silber- und Bronze-Substraten beobachtet. Auch die Ergebnisse von Niederhäuser et al. /42/ weisen darauf hin, daß die Substrathaftung die entscheidende Rolle in der Lebensdauer von Chalcogenidschmierfilmen spielt. Diese Autoren unternahmen vor dem Sputtern von MoS<sub>2</sub> eine

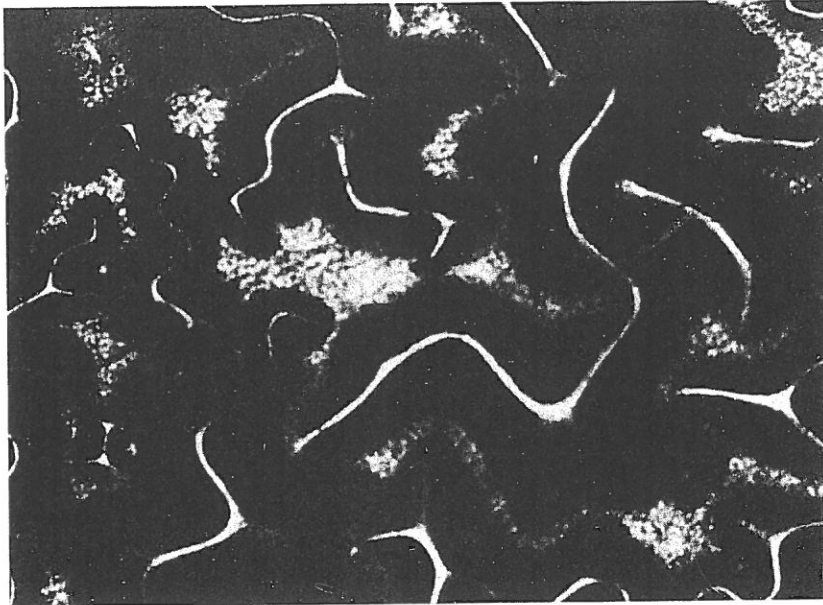


Bild 10:  
 $\text{MoS}_2$ , gesputtert auf  
 polykristallinem  
 Kupfer bei Beginn  
 der Filmbildung  
 (Vergrößerung 40x)  
 /32/.

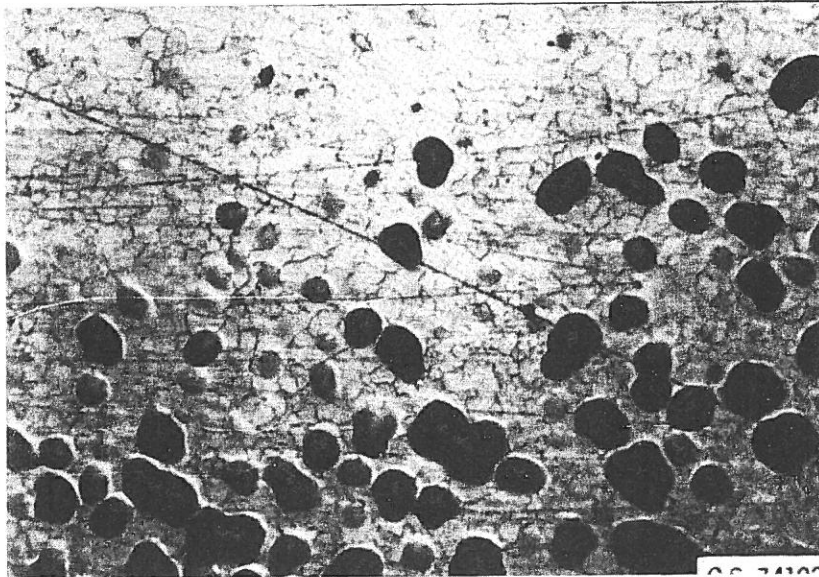


Bild 11:  
 $\text{MoS}_2$ , gesputtert auf  
 polykristallinem  
 Kupfer im Endstadium  
 der Filmbildung  
 (Vergrößerung 80x)  
 /32/.

Plasma-Sulphurisierung der Oberfläche des Co-Substrates. Die Lebensdauer wurde dadurch um den Faktor 10-20 gesteigert bei gleichzeitiger Abnahme der Luftfeuchteabhängigkeit (Bild 19).

Die Bildung eines Zwischenschichtkomplexes, der oxidische Anteile enthält und für die Filmbildung von  $\text{MoS}_2$ -Filmen auf Stahl-Substraten entscheidende Bedeutung hat, wird auch von Fleischauer und Bauer bestätigt /148/. Gesputterte Filme, in denen die Grenzfläche  $\text{MoS}_2$ -Stahl gezielt mit  $\text{MoO}_3$  und Überschuß-Schwefel angereichert war, hatten im Gegensatz zu unmodifizierten Grenzflächen deutlich bessere Haftungseigenschaften und höhere Lebensdauern. Die Lebensdauer dieser  $\text{MoS}_2$ -Schmierfilme hängt von der Struktur der Grenzfläche derart ab, daß eine chemische Verbindung zwischen Substrat und Filmmaterial entsteht. Die Schichtdicke dieser modifizierten Zwischenschicht beträgt nur wenige Nanometer.

## 2.1.5 Aufpolierte Chalcogenid-Filme

Eine relativ einfache Möglichkeit ist das Auftragen eines Feststofffilmes durch Aufbürsten bzw. Aufpolieren der Substanz auf das Substrat. Allerdings können sich Nachteile in der Haftfähigkeit aus der nicht optimierten innigen Verbindung von Festschmierstoff und Substrat ergeben. Die Effektivität der Schmierfähigkeit ist abhängig von Substrat, Temperatur, Filmdicke, Last und Gleitgeschwindigkeit. Bild 12 zeigt die Abhängigkeit der Lebensdauer von MoS<sub>2</sub>-Schmierfilmen auf Substraten von Cu, Mo und W bei Punktkontakt des Gegenkörpers und einer Last von 100 N.

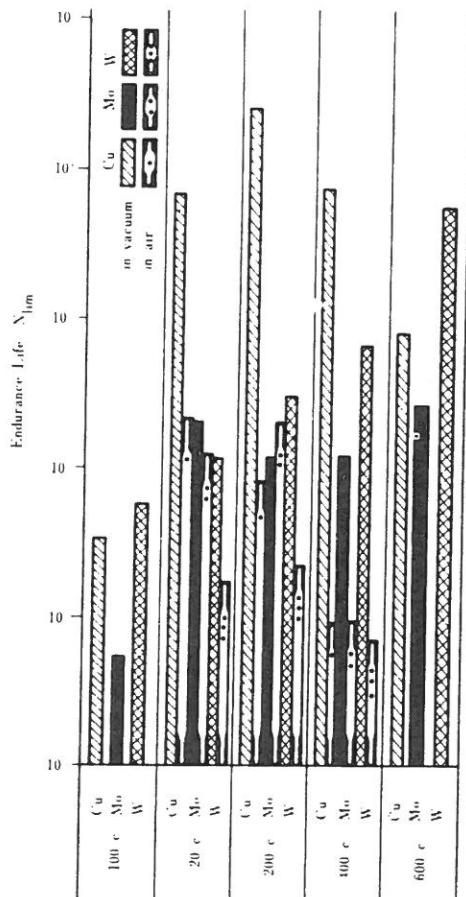


Bild 12:  
Lebensdauer in durchlaufenen Zyklen von MoS<sub>2</sub>-Filmen auf Cu-, Mo- und W-Substraten im Vakuum ( $10^{-8}$  Torr) und an Luft bei Temperaturen bis 600°C.  
(Punkt-Kontakt, 24 N Last) /26/.

Bild 13 gibt die Breite der Verschleißspur als Funktion der Last bei MoS<sub>2</sub>-Filmen mit unterschiedlicher Korngröße im 4-Kugel-Tester wieder. Es wird deutlich, daß der Übergang von der Tief- lage zur Hochlage einheitlich bei einer bestimmten Last erfolgt (50-60 kp), in der Hochlage aber feinere Korngrößen ein besseres Schmierungsverhalten zeigen /28,30/. Nach den Vorstellungen von Holinski und Gänsheimer hängt im Gegensatz dazu die Reibungszahl nur während des Einlaufvorganges von der Korngröße ab, da die Korngröße durch fortwährende Scherung auf eine Gleichgewichts-

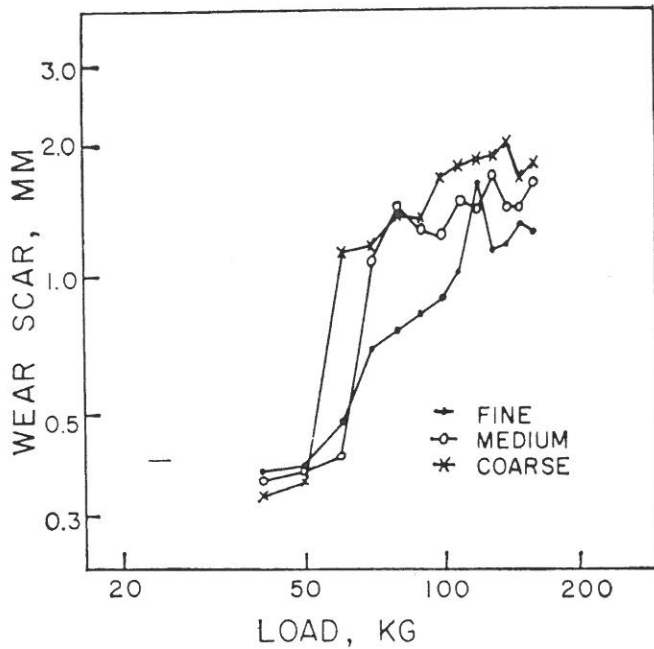


Bild 13:  
Einfluß der Partikelgröße auf die Breite der Verschleißspur in Abhängigkeit von der Last im 4-Kugelapparat /28/.

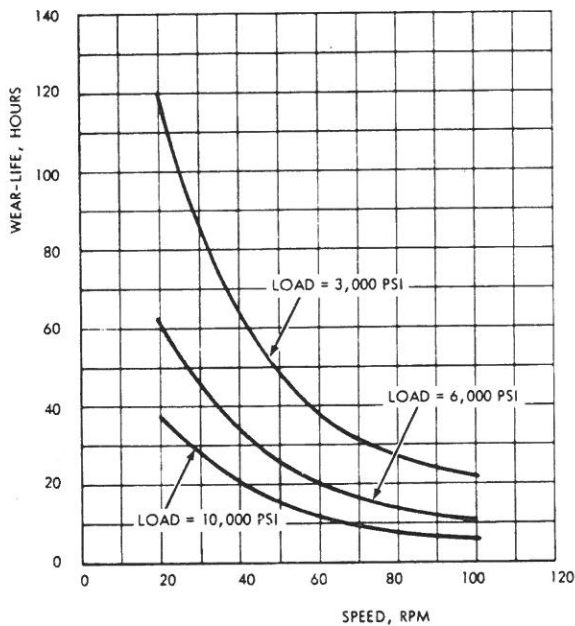


Bild 14:  
Lebensdauer als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei verschiedenen Lasten für phenolgebundene MoS<sub>2</sub>-Filme /29/.

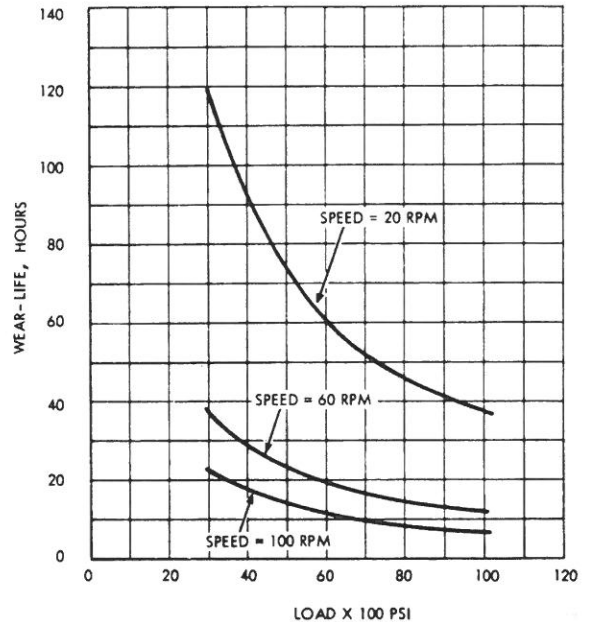


Bild 15:  
Lebensdauer von phenolgebundenen MoS<sub>2</sub>-Filmen in Abhängigkeit von der Last für verschiedene Gleitgeschwindigkeiten /29/.

korngöße abnimmt. Als Folge dieser Vorgänge ist die Reibungszahl konstant /34/. Allgemein kann gesagt werden, daß die Lebensdauer der Schmierfilme abnimmt, wenn Last und Gleitgeschwindigkeit zunehmen, während die Reibungszahl mit zunehmender Last auch abnehmen kann. Vergleiche hierzu die Bilder 14 bis 16. Die Lebensdauer des Schmierfilmes ist außerdem eine Funktion der Filmdicke. Bild 17 zeigt, daß ab einer bestimmten spezifischen

Schichtdicke die Lebensdauer abnimmt. Offenbar wirkt der Film durch Entstehung von lockeren Schichtpaketen des Festschmierstoffes selbst wieder abrasiv /29/.

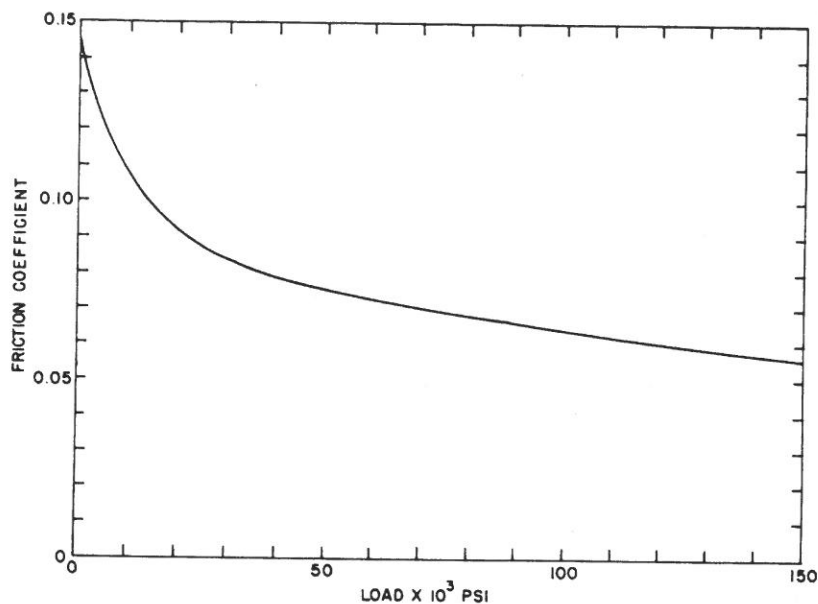


Bild 16:  
Charakteristischer Verlauf der Reibungszahl von MoS<sub>2</sub> als Funktion der Last. Raumtemperatur, aufpolierter Film /29/.

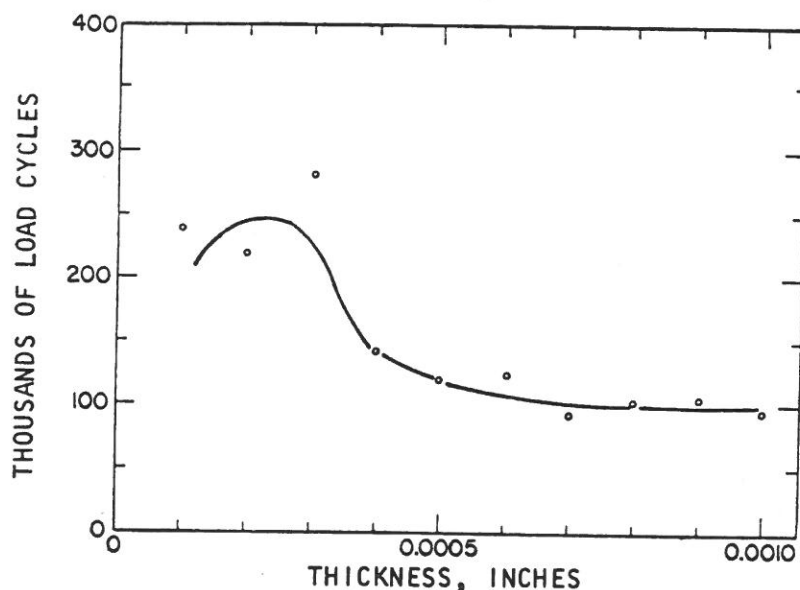


Bild 17:  
Einfluß der Filmdicke bei aufpolierten MoS<sub>2</sub>-Filmen auf die Lebensdauer im Hohmann A3 dual rub shoe-Tester. Last 1500 N, 222 U/min, RT, Stahl 440 C /29/.

#### 2.1.6 Gesputterte Filme

Gesputterte Dichalcogenidfilme zeigen außerordentlich gute Lebensdauereigenschaften. Die Vorteile der Sputtertechnik und verwandter Verfahren liegen in der Herstellung definierter Schichten mit gleichmäßiger Dicke und ausgezeichneter Substrathaftung auch bei komplexen Geometrien (Rollen, Kugeln, Lagerschalen etc.). Bindermaterialien sind nicht notwendig und die Stöchiometrie komplexer Verbindungen kann definiert eingestellt werden.



Im allgemeinen haben  $\text{MoS}_2$  und die anderen Chalcogenide eine gute Haftfestigkeit, so daß Schichtdicken von ca.  $0,2 \mu\text{m}$  für eine gute Schmierung ausreichend sind. Es werden Lebensdauern von einigen Millionen Zyklen unter Reibbeanspruchung bei einer Reibungszahl von  $0,04$  erreicht /31,36/.

Bild 18 gibt einen Überblick über die Wechselbeziehungen zwischen Substrattemperatur während des Sputterprozesses, Filmmorphologie und Kristallitgröße und stellt den Zusammenhang mit der resultierenden Reibungszahl bei Substrattemperaturen von  $195$  bis  $320^\circ\text{C}$  dar. Wird der Film bei tiefen Temperaturen abgeschieden, so ist die Filmstruktur amorph. Da wegen der fehlenden Kristallstruktur keine Gleitebenen vorhanden sind, sind die Filme spröde und die Reibungszahl solcher Filme ist relativ hoch. Bei höheren Temperaturen bilden sich im Film Kristallite aus, die die Reibungszahl auf ca.  $0,04$  senken. Mit zunehmender Substrattemperatur wächst auch die Kristallitgröße bis auf ca.  $11 \text{ nm}$ , ohne allerdings die Reibungszahl weiter zu verändern.

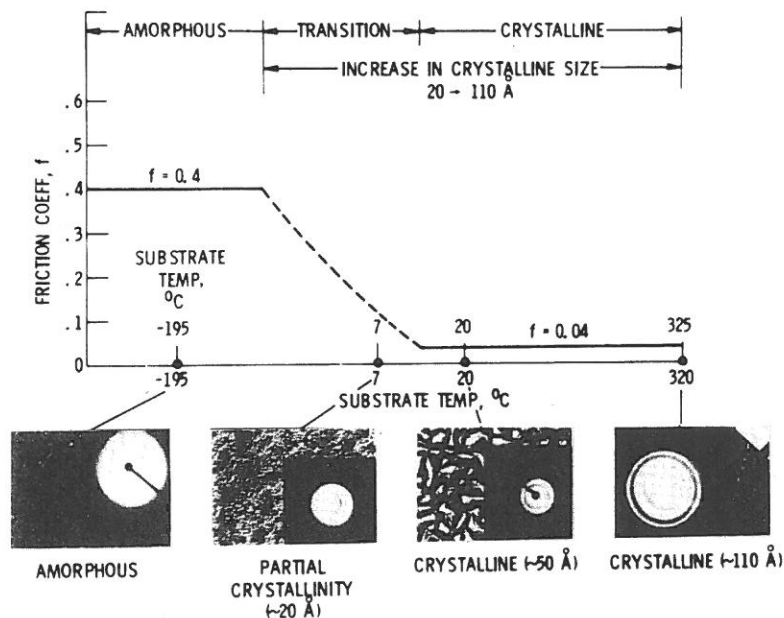


Bild 18:  
Zusammenhang zwischen Substrattemperatur, Filmmorphologie, Kristallitgröße und Reibungszahl von gesputterten  $\text{MoS}_2$ -Filmen /32/.

Bild 19 gibt schematisch die Struktur gesputterter Dichalcogenidfilme am Beispiel des  $\text{MoS}_2$  wieder. Für die Schmierung verantwortlich ist die effektive Filmdicke, die nur  $5-10\%$  der Gesamtdicke des Schmierfilms ausmacht /39/. Der obere Teil der Schicht wird wieder abgeschert und kann Sekundäragglomerate bilden, die selbst abrasiv wirken können, so daß mit zunehmender Schichtdicke die Lebensdauer wieder abnimmt.

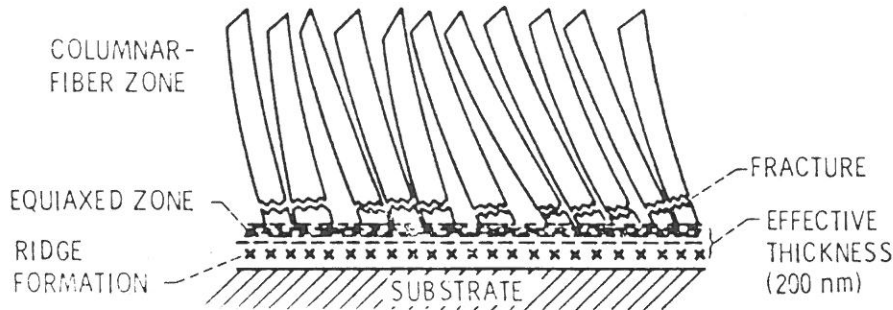


Bild 19:

Struktureller Aufbau von gesputterten MoS<sub>2</sub>-Filmen und Darstellung der effektiven Schichtdicke nach Spalvins /39/.

Die Oxidationsanfälligkeit von MoS<sub>2</sub> nimmt mit zunehmender Luftfeuchte zu, da Wasser als Oxidationsmittel wirkt /40,41/. Diese allgemeine Oxidationsneigung der Chalcogenide in Gegenwart von H<sub>2</sub>O kann durch gleichzeitiges Einbringen (co-Sputtern) von wasserabweisenden Substanzen wie PTFE erheblich vermindert werden. Niederhäuser et al. /42/ untersuchten den Einfluß verschiedener Zusätze und fanden eine Verminderung der Oxidationsanfälligkeit durch feste Fluorkohlenwasserstoffe (Bild 20). Allerdings bringt der Einbau von PTFE auch eine Erhöhung der Reibungszahl mit sich. Durch Co-Sputtern von MoS<sub>2</sub> und einem Metall kann die Qualität der MoS<sub>2</sub>-Schichten weiter verbessert werden /51,52/.

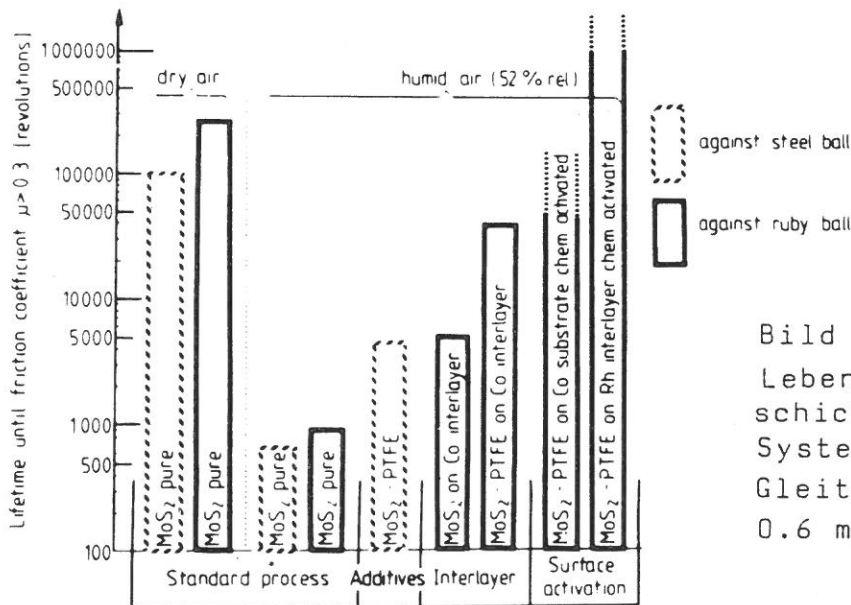


Bild 20:

Lebensdauer von MoS<sub>2</sub>-Sputterschichten. Stift-Scheibe-System, 5 N Last, Gleitgeschwindigkeit 0.6 m/min<sup>-1</sup> /42/.

Die Incorporation der Metallatome im Bereich von 5 Gew.% bewirkt die Bildung von dichteren Schichten mit einer besseren Kristallinität /51/. Die Reibungszahl wird dadurch stabilisiert (Bild 21) und die Lebensdauer solcher Filme erhöht. Stupp ver-

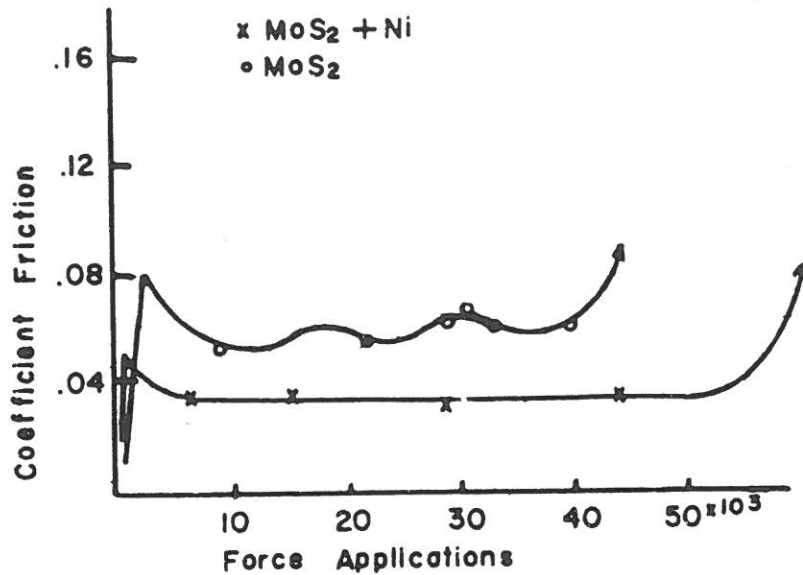


Bild 21:

Vergleich von konventionellen und Ni-cogesputterten MoS<sub>2</sub>-Filmen. Reibungszahl als Funktion der Lebensdauer. 0.73 ms<sup>-1</sup> Gleitgeschwindigkeit, 703 N Last und 5800 nm Schichtdicke /50/.

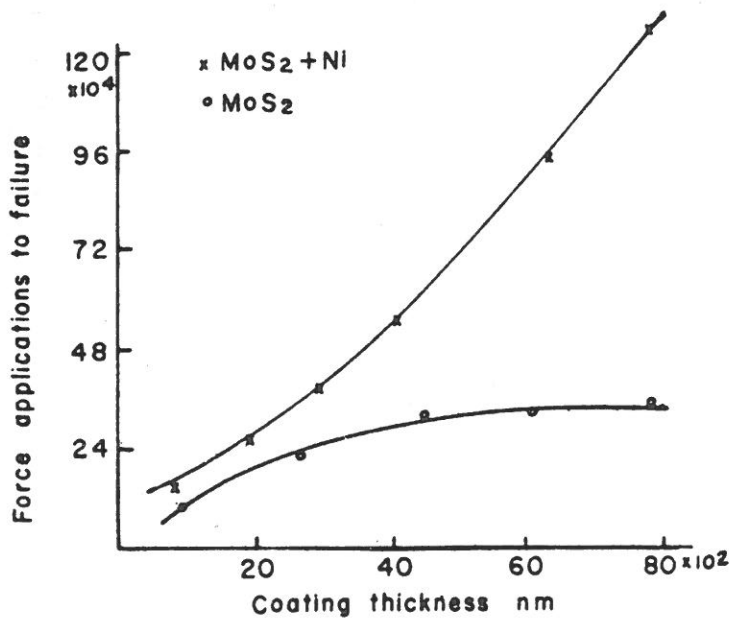


Bild 22:

Lebensdauer von Ni-cogesputterten und konventionell gesputterten MoS<sub>2</sub>-Schichten als Funktion der Schichtdicke. 0.73 ms<sup>-1</sup> Gleitgeschwindigkeit, Last 187 N, RT. /50/

glich MoS<sub>2</sub>-Ni-Schichten und konventionell gesputterte MoS<sub>2</sub>-Schichten im Hohmann-A6-Tester /50/. Im Gegensatz zu reinen MoS<sub>2</sub>-Schichten nimmt die Lebensdauer von co-gesputterten MoS<sub>2</sub>-Ni-Schichten mit der Schichtdicke zu (Bild 22). Spalvins /53/ führt diesen Effekt darauf zurück, daß reine MoS<sub>2</sub>-Schichten mehr strukturelle Defekte enthalten, die die effektive Schichtdicke begrenzen und die durch das co-sputtern reduziert werden.

Die Werte der Tabelle 5 zeigen, daß die co-gesputterten Filme nicht nur in normaler Atmosphäre und bei erhöhter Luftfeuchtig-

	MoS <sub>2</sub> normal gesputtert Dichte 1.560 g cm <sup>-3</sup>		MoS <sub>2</sub> gesputtert mit Ni Dichte 1.768 g cm <sup>-3</sup>	
	Reibungszahl	Lebensdauer in 1000 Zyklen	Reibungszahl	Lebensdauer in 1000 Zyklen
feuchte Luft	0.12	0.8	0.1	12
Umgebungsluft	0.06	12	0.045	60
trockene Luft	0.035	20	0.03	70
Argon	0.03	40	0.03	96

Tabelle 5:

Vergleich der Eigenschaften von konventionell gesputterten MoS<sub>2</sub>-Schichten mit solchen, die Ni-cogesputtert sind. Schichtdicke 7.6 µm, Gleitgeschwindigkeit 0.73 m sec<sup>-1</sup>, Last 703 N, Hohmann-A6-Tester. Nach Stupp /50/ .

keit bessere Reibungszahlen und höhere Lebensdauern zeigen, sondern auch unter Edelgasatmosphäre. Da die Oxidation von MoS<sub>2</sub> als Hauptursache für die Begrenzung der Lebensdauer angesehen wird, kann gefolgert werden, daß durch die Einlagerung von Metallatomen während des Sputterprozesses die Schichtstruktur durch Zunahme der Dichte und Abbau von Defekten verbessert wird.

Derzeit ist der Mechanismus der Strukturverbesserung auf atomarer Ebene nicht in allen Einzelheiten geklärt und es ist denkbar, daß durch den Co-Sputterprozeß auch "intercalated lattice layer compounds" entstehen. Diese Verbindungen zeigen verbesserte tribologische Eigenschaften, insbesondere bei höheren Temperaturen, da die Oxidationsempfindlichkeit gemindert ist /13/. Diese Annahme wird ferner durch die Tatsache unterstützt, daß der spezifische Flächenwiderstand von MoS<sub>2</sub> durch die Einlagerung von Ni während des Co-Sputterns bei gleicher Schichtdicke deutlich zurückgeht (Bild 23). Bei einer reinen Zunahme der Dichte der Struktur der MoS<sub>2</sub>-Schicht durch die Ni-Atome sollte eher der umgekehrte Effekt erwartet werden.

Eine Reduzierung der Reibungszahl bei gleichzeitiger Erhöhung der Lebensdauer der Chalcogenidschichten kann erreicht werden, wenn zwischen Substratmaterial und Festschmierstoff /43/ noch eine Hartstoffschicht eingelagert ist.

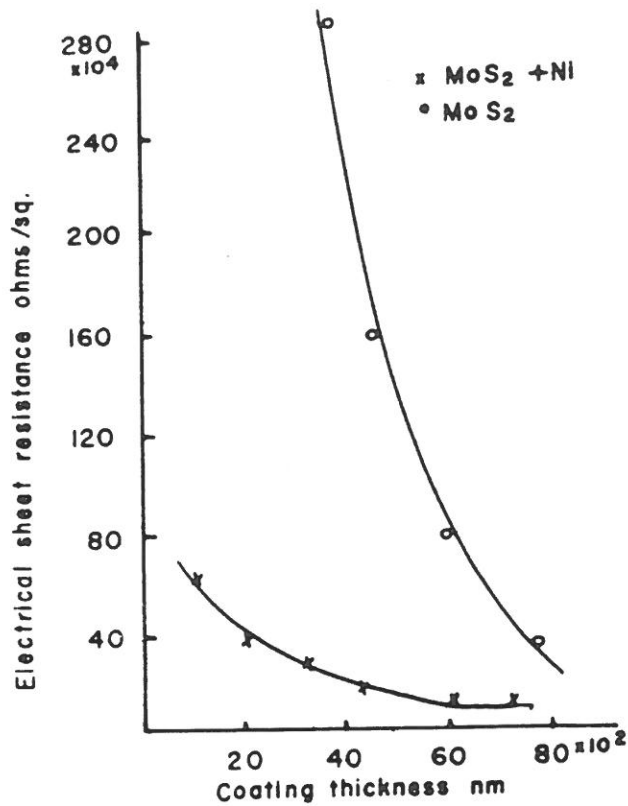


Bild 23:  
Elektrischer Widerstand des  
Filmes als Funktion der  
Schichtdicke für konventionelle  
und Ni-co-gesputterte  
MoS<sub>2</sub>-Filme /50/

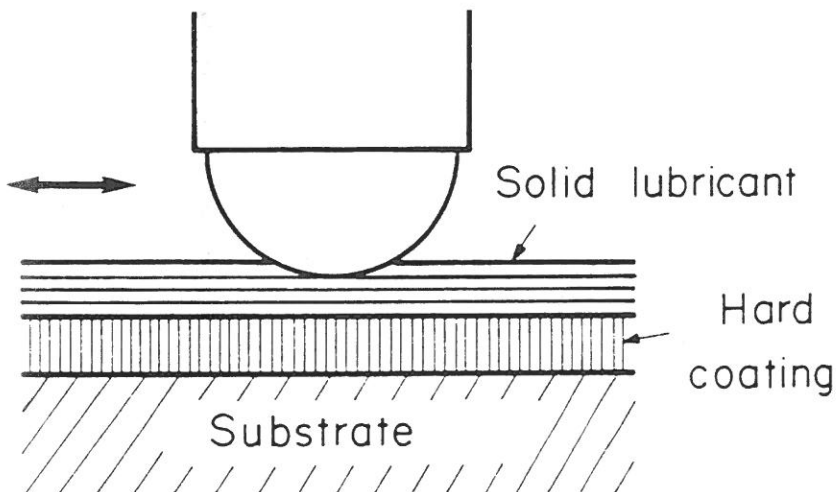


Bild 24:  
Schematische Darstellung  
des Schichtaufbaus aus  
Hartstoffschicht und  
Festschmierstoff /43/.

In Bild 24 ist schematisch der Aufbau solcher Schichten dargestellt, die mit der "dual-fast-atom-beam-Technik" hergestellt werden. Bei dieser Technik wird während des Sputterns gleichzeitig die Unterlage und der wachsende Film mit Argon-Ionen beschossen (Bild 25). Dadurch wird die Oberfläche gereinigt und die Haftung und Kristallinität des wachsenden Filmes verbessert. Kuwano und Nagai /43/ finden wiederum einen ausgeprägten Substrateffekt, der bei TiB<sub>2</sub>, BN und B als Hartschicht zu einer Reduzierung der Reibungszahl von 0,04 auf 0,01-0,02 über 10<sup>4</sup> bis 10<sup>5</sup> Belastungszyklen führte. B<sub>4</sub>C als Hartstoffunterlage führte dagegen zu einer schlechten Haftung der MoS<sub>2</sub>-Schicht, so daß es zu einem Anstieg der Reibungszahl kam (Bild 26).

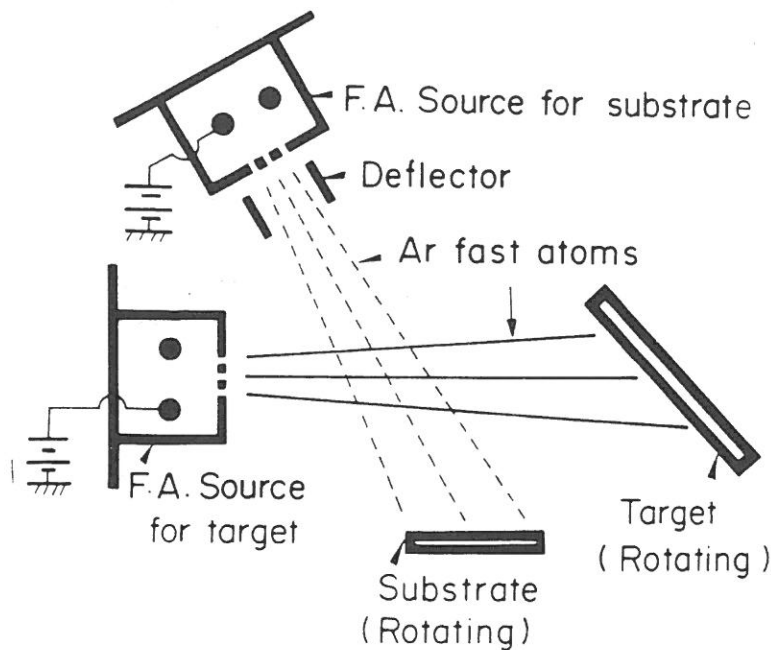


Bild 25:  
Schematische Darstellung  
der Dual fast atom beam  
Sputtertechnik /43/.

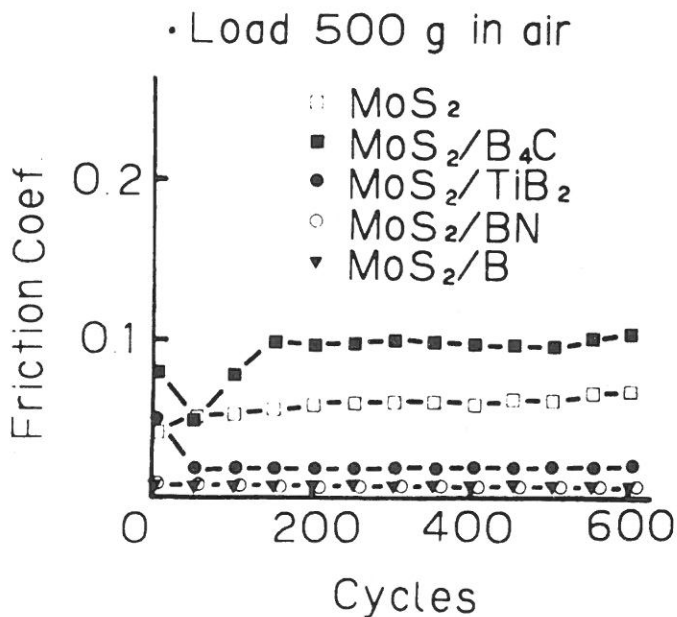


Bild 26:  
Reibungszahlen von MoS<sub>2</sub> in  
Kombination mit verschiedenen  
Hartstoffschichten als  
Unterlagen.  
Hartstoff auf Stahl SUS 440C  
/43/.

### 2.1.7 Gebundene Filme und Stoffkombinationen

Um größere Filmdicken bei gleichzeitiger Variation des Substrateinflusses zu erreichen, können die Chalcogenidverbindungen in andere organische und anorganische Substanzen eingelagert werden. Für Temperaturen unterhalb 300°C sind synthetische organische Verbindungen wie Acryle, Epoxyd-Harze, Polyimide und -amide als Binder in Gebrauch. Oberhalb dieser Temperatur müssen anorganische keramische Binder verwendet werden. Da die meisten Bindersysteme selbst keine reibungsmindernden Eigenschaften haben, muß das optimale Verhältnis von Binder zu Festschmier-

stoff eingestellt werden. Dieses Verhältnis variiert in der Regel zwischen 1:1 und 4:1. Höhere Schmierstoffanteile reduzieren die Reibung während höhere Binderanteile die Lebensdauer erhöhen /45/.

Im Gegensatz zu reinen Festschmierstoffschichten hängen die Eigenschaften gebundener Filme sehr stark vom Bindertyp ab. Bei niedrigen Flächenpressungen nimmt die Lebensdauer mit der Filmdicke zu, während bei hohen Flächenpressungen der umgekehrte Fall auftreten kann /46/. Gebundene Filme bieten weiterhin den Vorteil, bestimmte Additive als Funktionsverbesserer aufnehmen zu können wie beispielsweise  $Sb_2O_3$ , das als Anti-Oxidant für  $MoS_2$  dient /47/.

Bartz und Xu /48/ untersuchten das tribologische Verhalten von gebundenen Festschmierstofffilmen, die  $MoS_2$ ,  $Sb_2S_4$  und Graphit enthielten. Als Bindersystem wurde Polybutyltitanat benutzt /49/.

Bild 27 zeigt den Zusammenhang zwischen Last, Geschwindigkeit und Lebensdauer der Schmierfilme. Last und Geschwindigkeit beeinflussen die Lebensdauer in gleicher Richtung, allerdings ist

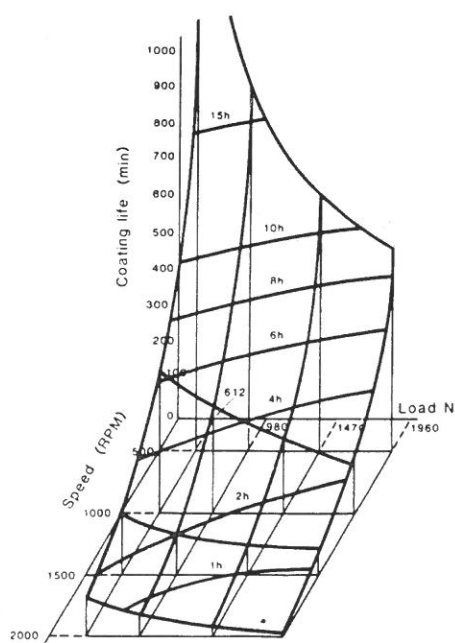


Bild 27:  
Lebensdauer eines Festschmierstofffilmes aus  $MoS_2$ , Graphit und  $Sb(SbS_4)$  in Abhängigkeit von Gleitgeschwindigkeit und Last /48/.

die Lebensdauer stärker von der Geschwindigkeit abhängig als von der Last. Zwischen dem Logarithmus der Lebensdauer und dem Logarithmus der Last bzw. der Geschwindigkeit besteht ein

linearer Zusammenhang sowohl bei 2- als auch bei 3-Komponentensystemen in der Form

$$\log L = C \cdot \log F + c_0 \quad (2.2)$$

L = Lebensdauer

F = Last oder Geschwindigkeit

C, c<sub>0</sub> = systemabhängige Konstanten

Die Bilder 28-31 geben diese Zusammenhänge in doppeltlogarithmischer Auftragung wieder /48/. Es wird deutlich, daß die Kurvenschar für unterschiedliche Geschwindigkeiten (Bild 28) sehr viel stärker aufgefächert ist und ein breiteres Feld überdeckt als die Kurvenschar für verschiedene Lasten (Bild 29). Auch darin kommt der größere Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf die Lebensdauer zum Ausdruck.

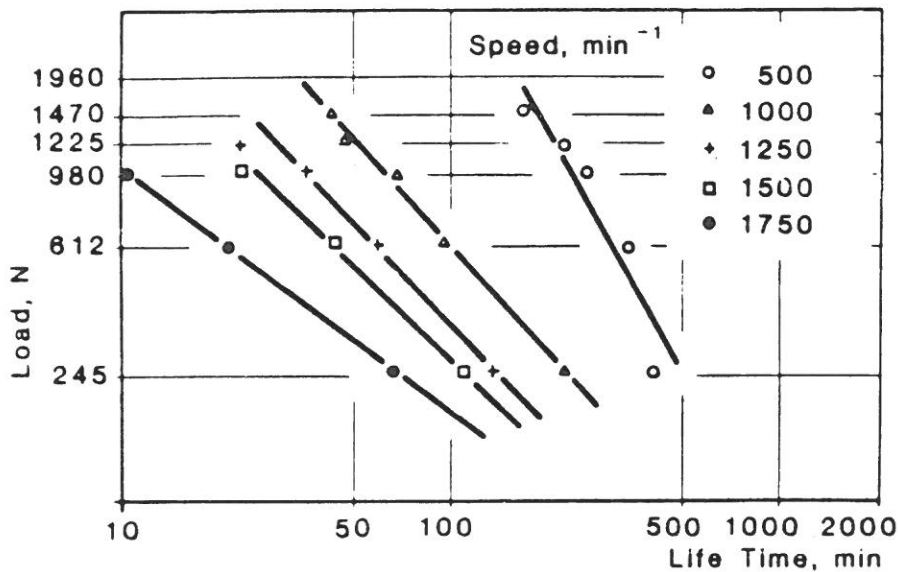


Bild 28:  
Lebensdauer von  
Festschmierstofffilmen  
aus MoS<sub>2</sub> und Sb(SbS<sub>4</sub>)  
als Funktion der Last  
bei verschiedenen  
Gleitgeschwindigkeiten.

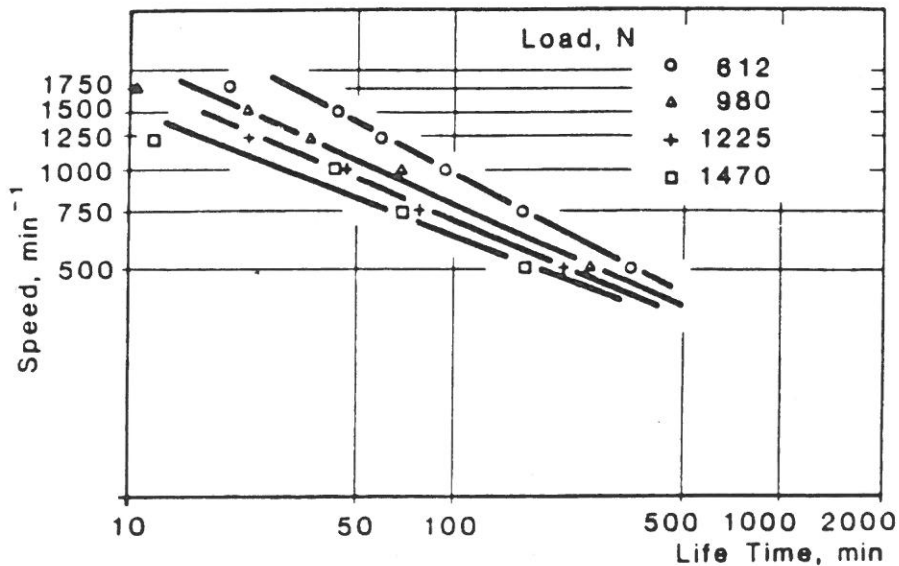


Bild 29:  
Lebensdauer von  
Festschmierstofffilmen  
aus MoS<sub>2</sub> und Sb(SbS<sub>4</sub>)  
als Funktion der  
Gleitgeschwindigkeit  
bei verschiedenen  
Lasten.



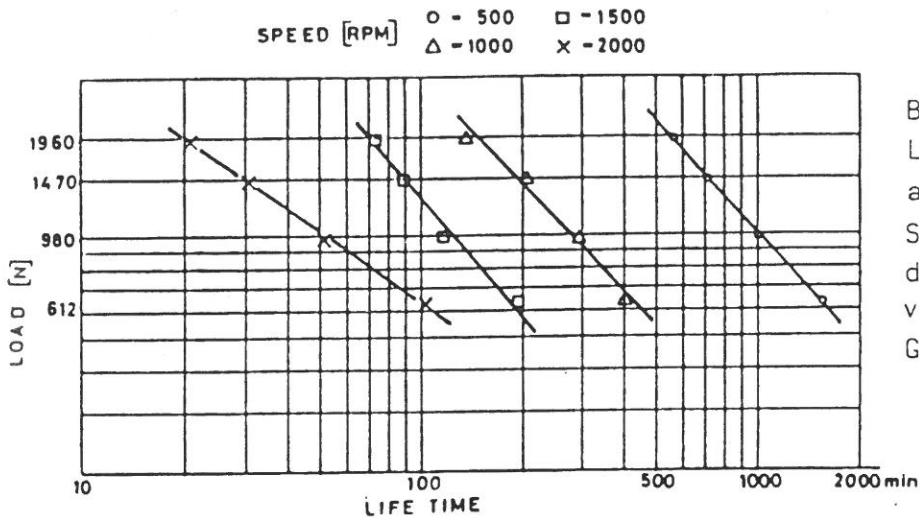


Bild 30:  
Lebensdauer von Filmen aus MoS<sub>2</sub>, Graphit und Sb(SbS<sub>4</sub>) als Funktion der Last bei verschiedenen Gleitgeschwindigkeiten.

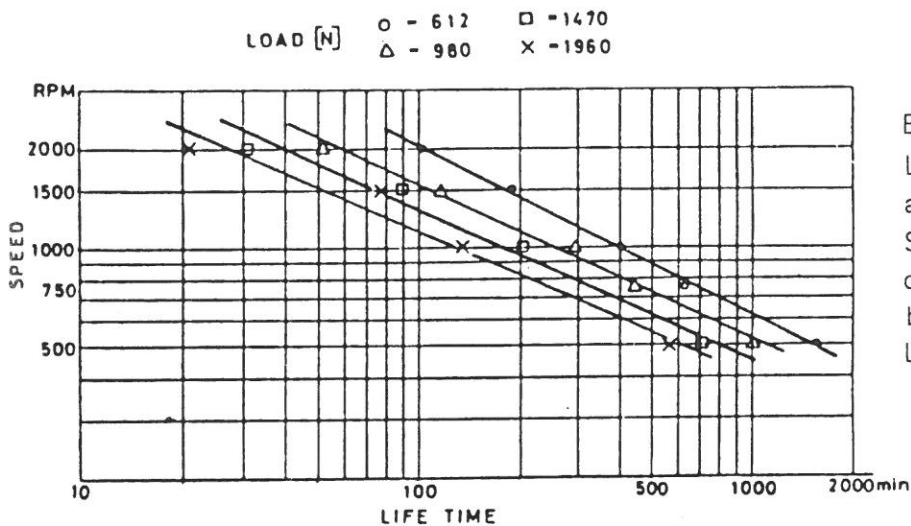


Bild 31:  
Lebensdauer von Filmen aus MoS<sub>2</sub>, Graphit und Sb(SbS<sub>4</sub>) als Funktion der Gleitgeschwindigkeit bei verschiedenen Lasten.

Als praktische Folgerung ergibt sich, daß solche Schmierfilme eher für den Einsatz bei hohen Flächenpressungen als bei hohen Geschwindigkeiten geeignet sind. Die Untersuchungen ergaben auch, daß unabhängig von der Filmdicke zu Beginn der Beanspruchung die maximale Lebensdauer bei einer Schmierfilmdicke von 2-4 µm liegt, womit sich ein gravierender Unterschied zu gesputterten Filmen ergibt. Die Bildung von Blasen im Schmierfilm ist dickenabhängig und kann als ein Versagensmechanismus angenommen werden. Die Kombination mehrerer Schmierstoffkomponenten kann zu synergistischen Effekten führen, deren Wirkungsweise Gegenstand weiterer Forschungsaktivitäten ist /48,49/. In den Untersuchungen von Bartz und Xu ergab sich im 3-Komponentensystem MoS<sub>2</sub>-Graphit-Sb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> noch eine Verbesserung des Verschleißkoeffizienten um den Faktor 2,6 gegenüber MoS<sub>2</sub>-Graphit und um den Faktor 3,9 gegenüber MoS<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> auf 0,23·10<sup>-10</sup> mm<sup>3</sup>/Nmm.

In Bild 32 ist das Oxidationsverhalten einer Verbindung dargestellt, die aus WSe<sub>2</sub> und einer Gallium-Indium-Legierung durch

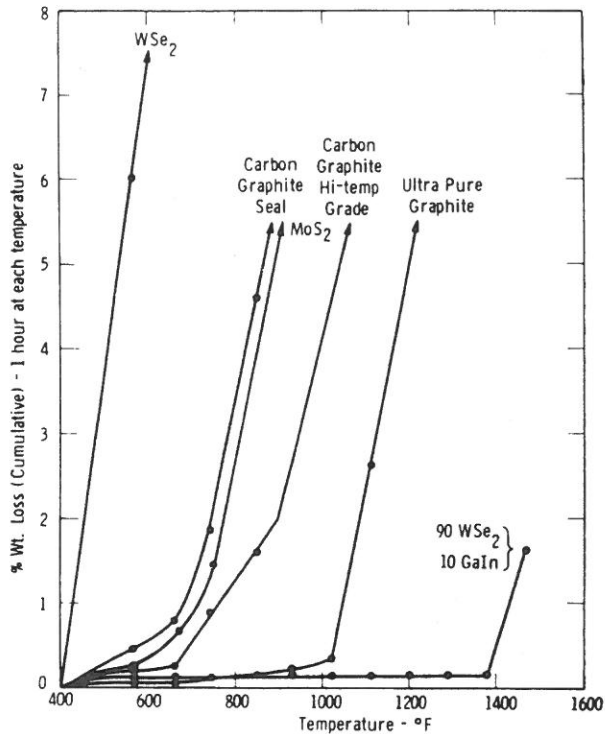


Bild 32:  
Oxidationsverhalten von  
90WSe<sub>2</sub>/10GaIn im Vergleich  
zu WSe<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub> und Graphit /54/.

eine Wärmebehandlung hergestellt wird. Im Vergleich zu Graphit und reinem WSe<sub>2</sub> ist die Oxidationsbeständigkeit bis in den Temperaturbereich von etwa 700°C deutlich erhöht. Die Mischung von WSe<sub>2</sub> mit Gallium oder mit einer Gallium-Indium Legierung ergibt ein Material, das zu Grünkörpern verpreßt werden kann und in einer Wärmebehandlung bis etwa 600°C eine brauchbare Festigkeit erhält /54,55/. Die Oxidationsbeständigkeit der kompaktierten und wärmebehandelten Körper wird durch die Bildung einer dünnen, oxidationshemmenden Schutzschicht aus Gallium- und Indiumoxiden erreicht. Diese Oxidfilme bilden sich aus Ga- und In-Seleniden an der Oberfläche des kompaktierten Materials und schützen das Innere vor weiterer Oxidation (Bild 33).



Bild 33:  
Mikrostruktur der Schicht  
aus WSe<sub>2</sub>-Ga (10 Gew.-%)  
mit oxidischer  
Oberflächenschutzschicht  
nach Auslagerung bei  
600°C an Luft  
(Vergrößerung 1000 x).

Die oxidationshemmende Schicht entsteht während der Wärmebehandlung des Gemisches durch Anreicherung von Ga und In an der Oberfläche und die Bildung von Ga- und In-Oxiden.  $\text{In}_2\text{O}_3$  ist nach Gardos /57/ ein Hauptbestandteil und Funktionsträger der oxidationshemmenden Wirkung. Die Sprödigkeit dieser Schicht ist unter tribologischen Bedingungen allerdings auch die Ursache für den Verschleiß der Substanz, da ein Abrieb die fortwährende Oxidation der darunterliegenden Ga- und In-Chalcogenide bewirkt. Die Hauptbestandteile des Schmierstoffkompositkörpers sind Ga-Selenide, In-Selenide, unreaktiertes  $\text{WSe}_2$ , unreaktierte Ga-In-Legierung und metallisches Wolfram.

Dieses 5-Komponentensystem befindet sich bei hohen Temperaturen im thermodynamischen Ungleichgewicht, was für eine tribotechnische Anwendung nachteilig ist. Allerdings läßt sich durch vorsichtige und richtige Wärmebehandlung ein Schmierstoffkomposit herstellen, in dem der maximale Anteil an Ga/In-Seleniden und eine oxidationsschützende Schicht vorhanden ist. Die Druckfestigkeit des Komposits erreicht etwa 190 MPa /55/ und resultiert aus der Ga/In-Matrix in Verbindung mit metallischem W, welches aus dem  $\text{WSe}_2$  entsteht /57/. Die relativ hohe Druckfestigkeit von 200 MPa ermöglicht die Herstellung von Kugellagerkäfigen. Solche Lager haben eine Lebensdauer von 450 Stunden bei  $10.000 \text{ min}^{-1}$  und  $315^\circ\text{C}$  erreicht /56/.

#### 2.1.8 Schmierung mit anderen anorganischen Substanzen mit Schichtengitter

Eine Reihe weiterer Substanzen, die ein Schichtengitter ähnlich den Gittern der Chalcogenide besitzen, sind ebenfalls auf ihre Eignung als Festschmierstoffe untersucht worden, in der Hoffnung, eine verbesserte Oxidationsbeständigkeit zu finden. Haltner bestimmte die Reibungszahlen der Substanzen sowohl an Luft wie auch im Vacuum (Tabelle 6). Bei den Substanzen handelt es sich um Halogenide von Bi, Ni, Cd sowie um Lithiumhydroxid. Die Reibungszahlen sind an Pulverpreßlingen gemessen worden und im Vergleich zu denen von Graphit- und Molybdänsulfid aufgeführt. Baldwin und Rowe präparierten Filme aus  $\text{TiI}_2$  auf Titan und  $\text{CrCl}_3$  auf Chrom. Die gemessenen Reibungszahlen dieser Filme lagen im Bereich von 0,23 bis 0,25 bei Temperaturen von  $450$  bis  $650^\circ\text{C}$ , d.h. bis zu den Zersetzungstemperaturen der Filme /109/.

Verbindung	Reibungszahl	
	Luft	Vacuum
Wismutjodid, BiJ <sub>3</sub>	0.34	0.39
Nickeljodid, NiJ <sub>2</sub>	0.48	0.44
Cadmiumchlorid, CdCl <sub>2</sub>	0.35	0.16
Cadmiumbromid, CdBr <sub>2</sub>	0.22	0.15
Cadmiumjodid, CdJ <sub>2</sub>	0.24	0.18
Lithiumhydroxid, LiOH	0.37	0.21
Graphit	0.19	0.44
Molybdändisulfid, MoS <sub>2</sub>	0.18	0.07

Tabelle  
6: Reibungszahlen einiger  
Halogenide mit Schichtengitter  
im Vergleich mit Graphit  
und Molybdändisulfid nach  
Haltner /107/

## 2.2 Graphit

### 2.2.1 Aufbau des Schichtengitters

Graphit als eine Modifikation des reinen Kohlenstoffes ist das klassische Beispiel eines festen Schmierstoffes. Seine Schmier-eigenschaften beruhen ebenfalls auf seiner Schichtgitterstruktur, die aus der  $sp^2$ -Hybridisierung des C-Atoms resultiert. Diese Hybridisierung hat zur Folge, daß die bindenden Hybridorbitale planar unter einem Winkel von  $120^\circ$  angeordnet sind, was zur Ausbildung eines C-Schichtgitters führt. Das restliche  $\pi$ -Orbital steht senkrecht zu dieser Schichtebene. Seine Elektronen sind delokalisiert und daher die Ursache für die relativ schwachen Bindungskräfte, die zwischen den Schichten herrschen.

Bild 34 gibt die Kristallstruktur des Graphits wieder. Der Schichtgitterabstand bei Raumtemperatur beträgt 3.35 nm. In natürlichen Graphiten beobachtet man 2 Modifikationen, die aus der unterschiedlichen Stapelfolge der Schicht in [001]-Richtung resultieren. Die hexagonale Modifikation ergibt sich aus der Stapelfolge ABABAB, während die rhomboedrische Form aus der Stapelfolge ABCABCABC resultiert. Druck begünstigt die rhomboedrische Form, während eine Wärmebehandlung über  $2000^\circ\text{C}$  die hexagonale Form begünstigt.

Fehlt die Fernordnung in Richtung der [001]-Achse, so spricht man von einer turbostratischen Struktur oder von amorphem Kohlenstoff. Der minimale Abstand zwischen den Schichten vergrößert sich dabei im Minimum auf 0,344 nm. Zwischen amorphem Kohlenstoff und perfekt kristallisiertem Graphit gibt es praktisch alle Übergänge. Vollständig ungeordneter Kohlenstoff

kann durch Temperaturbehandlung über 2000°C in gut kristallisierten Graphit überführt werden.

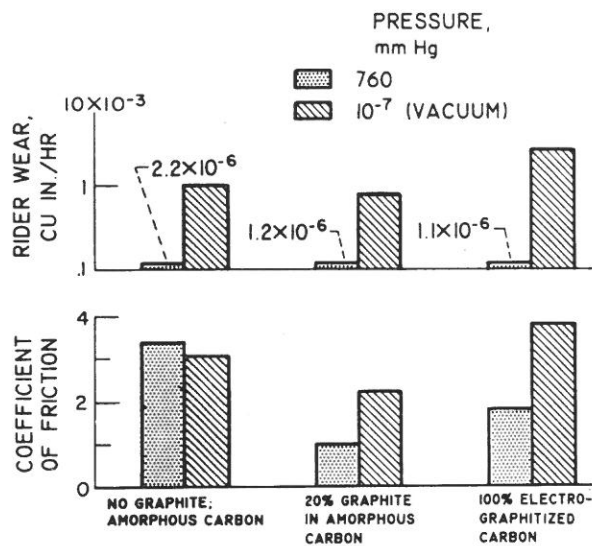


Bild 34:  
Einfluß des Graphitgehaltes auf Reibungszahl und Verschleiß für Karbonwerkstoffe in Luft und Vakuum- Gegenkörper Stahl 440C, Gleitgeschwindigkeit 1.98 m/s, Last 10 N, Versuchsdauer 1 h /68/

### 2.2.2 Graphit als Schmierstoff

Graphit als Schmierstoff ist seit langem Gegenstand der Forschung /62-67/. Im Gegensatz zu MoS<sub>2</sub> besitzt Graphit keine intrinsischen Schmiereigenschaften, da die Bindungskräfte zwischen den C-Schichten zu stark sind. Das Graphit-Gitter benötigt daher andere gasförmige, kondensierbare Substanzen wie z.B. Wasserdampf oder Kohlenwasserstoffe, die zwischen den Schichten eingelagert werden. Werden diese Substanzen entfernt, etwa durch Vakuum oder durch Ausgasen bei Erhöhung der Temperatur, so steigt die Reibungszahl von Graphit auf etwa 0,5 an, während der Verschleiß um den Faktor 100 zunimmt /68/.

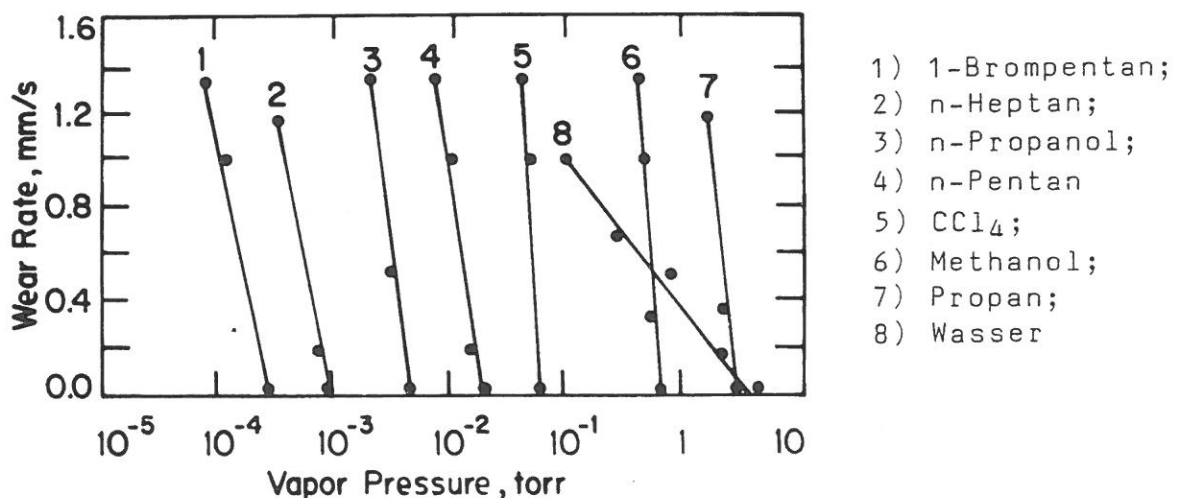


Bild 35:  
Einfluß von kondensierbaren Gasen auf die Verschleißrate von Graphit /65/.

Bild 35 macht deutlich, daß im Vakuum nur ganz geringe Mengen adsorbierbarer Gase notwendig sind, um Reibung und Verschleiß von Graphit drastisch zu reduzieren. Zunehmende Gleitgeschwindigkeiten verschieben die Kurven nach rechts. So ist z.B. bei einer Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit bei Graphit gegen Graphit von  $0,2 \text{ m/s}^{-1}$  auf  $0,8 \text{ m/s}^{-1}$  eine Zunahme des kritischen Wasserdampfpartialdruckes von 3 auf 6 Torr zu beobachten.

Mit zunehmender Temperatur verdampfen die im Graphitgitter kondensierten Gase und der Graphit verliert seine schmierenden Eigenschaften. Bei einer Erhöhung der Umgebungstemperatur gibt es einen Temperaturbereich, in dem die Reibungszahl kontinuierlich zunimmt. Der Bereich von erhöhter Reibung und Verschleißhochlage wird bei Tribokomponenten wie Kohlebürsten als "Dusting" bezeichnet /70/. Die Zusammenhänge zwischen Last, Gleitgeschwindigkeit und Temperatur und ihren Einfluß auf Reibung und Verschleißphänomene beim Graphit hat Lancaster ausführlich untersucht /69/.

Da die Schmierwirkung des Graphits von der Anwesenheit von adsorbierten Gasmolekülen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  etc.) abhängt, gibt es eine kritische Temperatur, oberhalb derer die Versorgung mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen aus der Umgebung zur Adsorption und Bildung eines Gleitfilms auf den Basalflächen der Kristallite ungenügend und somit der Verschleiß hoch ist. Das Überschreiten dieser kritischen Temperatur hängt aber nicht nur von Gleitgeschwindigkeit, Last und Umgebungstemperatur ab, sondern auch von der Oberflächenrauigkeit, der Filmbildung und der Kontaktfläche. Das Schema in Bild 36 verdeutlicht das Entstehen der Verschleißhochlage.

Das Erreichen der kritischen Temperatur hängt danach von 2 Parametergruppen ab. Die eine Gruppe beinhaltet die Parameter, die die Wärmeentstehung und ihre Dissipation beeinflussen. Das sind

- Last
- Geschwindigkeit
- Umgebungstemperatur
- Wärmekapazität und -leitfähigkeit
- Reibungszahl

Die andere Gruppe beinhaltet die Parameter, die Anzahl, Größe und Verteilung der Oberflächenkontakte der Reibpartner betreffen. Das sind

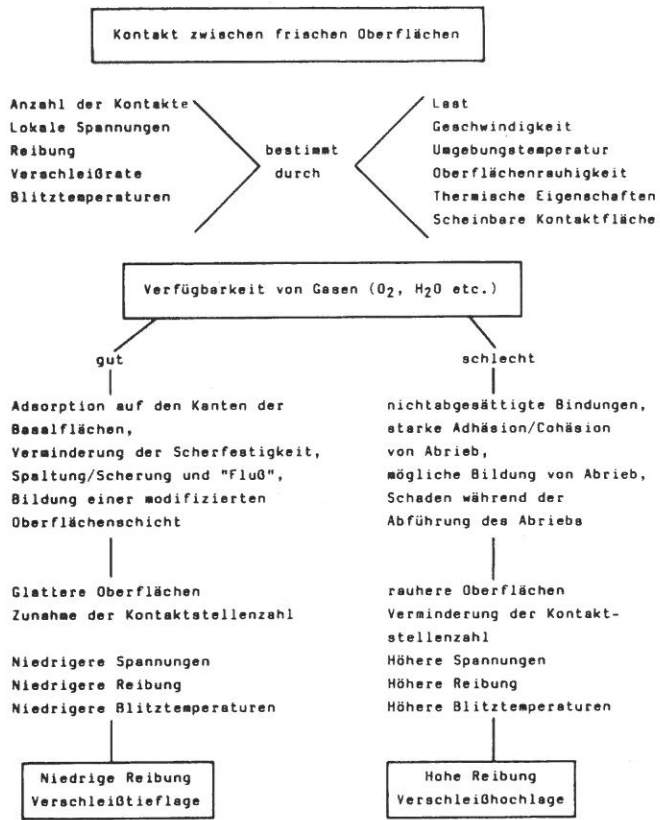


Bild 36:  
Ereignissequenz und Bedingungen, die bei graphitischen Carbonwerkstoffen zu Hoch- und Tieflage von Reibungszahl und Verschleiß führen.

Oberflächenrauigkeit  
Einlaufverhalten  
Filmbildung  
wahre Kontaktfläche

Lancaster findet in Experimenten mit der Zylinder/Ebene-Geometrie (Ring/Block), daß ein Übergangsbereich für die Temperatur der Reibkontakte bei 150-185°C existiert, in dem Reibung und Verschleiß drastisch zunehmen.

Bild 37 zeigt den Verlauf der Reibungszahl als Funktion der Gleitgeschwindigkeit. Die Hysterese ist durch den Temperaturfluß bzw. durch die reversible Aufnahme/Abgabe der Gase bedingt.

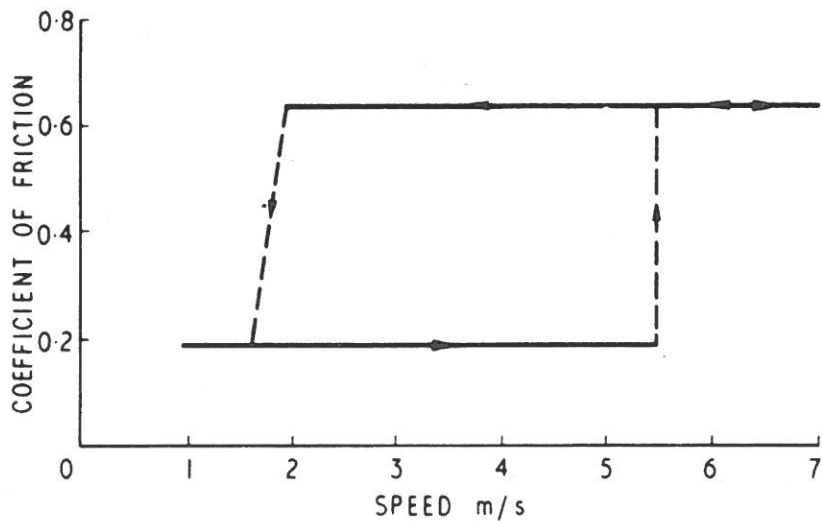


Bild 37:  
Reibungszahl in Abhängigkeit von der Gleitgeschwindigkeit bei Carbonwerkstoffen /69/.

Bild 38 gibt den Übergang von der Verschleißtieflage zur Verschleißhochlage als Funktion der Gleitgeschwindigkeit und den Einfluß der Oberflächenrauigkeit bei konstanter Last wieder. Die Oberflächen wurden durch Aufrauchen mit SiC-Papier verschiedener Körnung präpariert. Bild 38 zeigt auch, daß ab einer bestimmten Oberflächengüte ein Grenzwert der Geschwindigkeit existiert, dessen Überschreitung zur Verschleißhochlage führt.

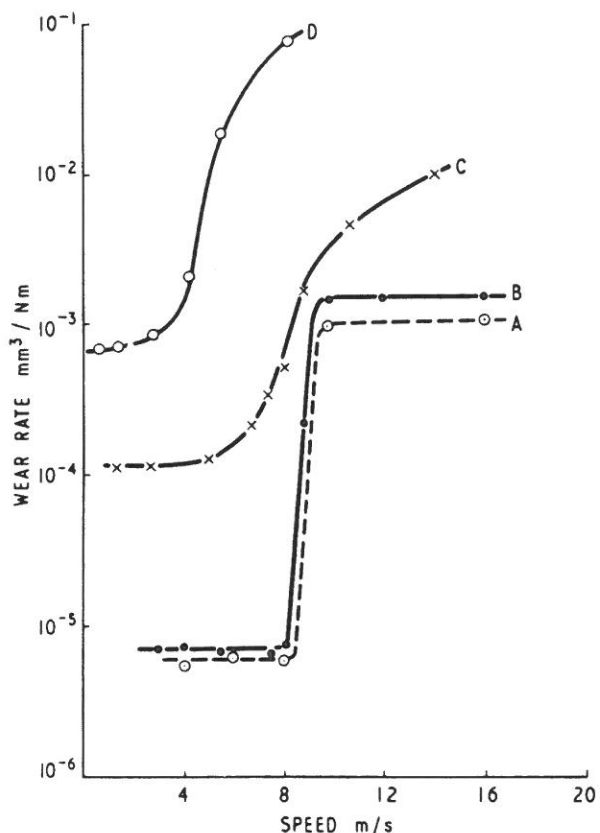


Bild 38:  
Verschleißrate von Carbonwerkstoffen als Funktion der Gleitgeschwindigkeit. Stift aus Elektrographit, Scheibe aus Carbon-Graphit. Last = 12 N. Die Oberflächenrauigkeiten der Scheibe sind mit SiC-Papier unterschiedlicher Körnung eingestellt. A: 1200er; B: 600er; C: 280er; D: 100er Körnung /69/.

Bild 39 enthält Temperaturmessungen in der Reibkontaktfläche (A) mit den entsprechenden Tieflage-Hochlage-Übergangsgeschwindigkeiten als Funktion der Last für die charakteristische Werkstoffkombination Elektrographit auf Karbongraphit. Die Übergangstemperatur ist unabhängig von der Last. Die Gleitgeschwindigkeit  $v$  am Hoch-Tieflage-Übergang hängt jedoch von der Last  $W$  ab und zwar über

$$W^{0,5} \cdot F_v = \text{konst.} \quad (2.3)$$

Bei veränderter Werkstoffpaarung erlangt allerdings die Wärmeleitfähigkeit der Reibpartner einen Einfluß auf das Produkt  $W^{0,5} \cdot F_v$ , da der Wärmefluß in den Körpern das Erreichen der Übergangstemperatur beeinflusst.



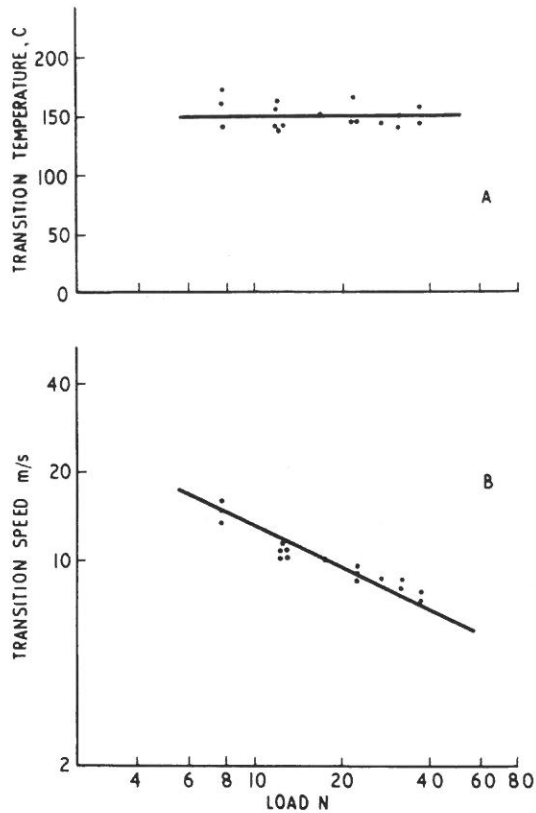


Bild 39:

A: Übergangstemperatur zur Verschleißhochlage als Funktion der Last für Carbonwerkstoffe. Stift aus Elektrographit, Scheibe aus Carbongraphit (50 % Hartcarbon, 50 % natürlicher Graphit).

B: Gleitgeschwindigkeit am Übergang zur Verschleißhochlage als Funktion der Last. Nach Lancaster /69/.

Bild 40 stellt die Übergangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit dar. Der Block besteht aus Elektrographit und das Ringmaterial aus unterschiedlichen Graphit-Carbon-Materialien bzw. Nimonic 80 A und Werkzeugstahl. Die Übergangsgeschwindigkeit nimmt mit der Wärmeleitfähigkeit linear zu.

Die oben aufgeführten Ergebnisse gelten nicht nur für Carbon-Carbon- sondern auch für Carbon-Metall-Gleitpaarungen.

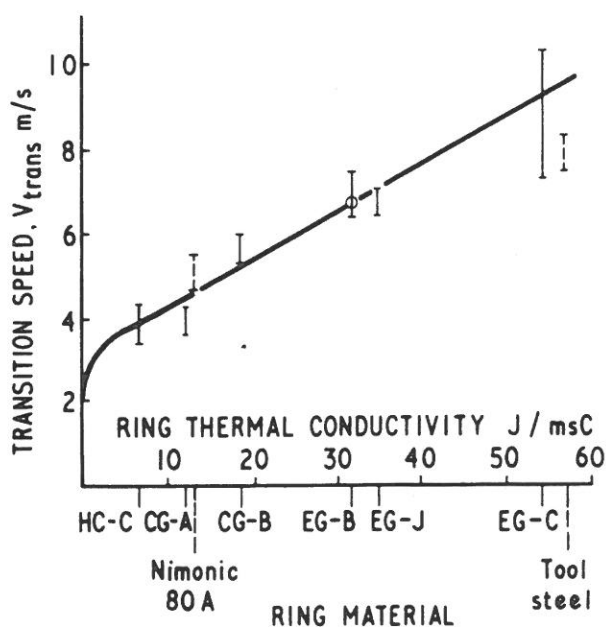


Bild 40:

Gleitgeschwindigkeit am Übergang zur Verschleißhochlage als Funktion der Wärmeleitfähigkeit des Scheibenmaterials. Stift aus Elektrographit 2600°C; Scheibe aus Hartcarbon (HC-C); Carbongraphit (CG-A, CG-B); Elektrographit (EG-B, EG-G, EG-C). Last 33 N. Nach Lancaster /69/.

### 2.2.3 Funktionsadditive in Graphit

Im Temperaturbereich zwischen 150 und 400°C liegt die Reibungszahl von reinem Graphit bei etwa 0,5, da die gasförmigen Verunreinigungen, die zum leichten Gleiten der Graphitlamellen notwendig sind, fehlen. Die Abnahme der Reibungszahl oberhalb 420°C in Bild 41 a kann auf die Aufnahme von metallischen Verunreinigungen zurückgeführt werden /74/. Auch feste Stoffe können in das Graphitgitter eingelagert werden. Dieser als Intercalation bezeichnete Vorgang bewirkt dann analog zu dem oben beschriebenen Mechanismus ebenfalls eine Reduktion der Reibungszahl /73,74,80,82/.

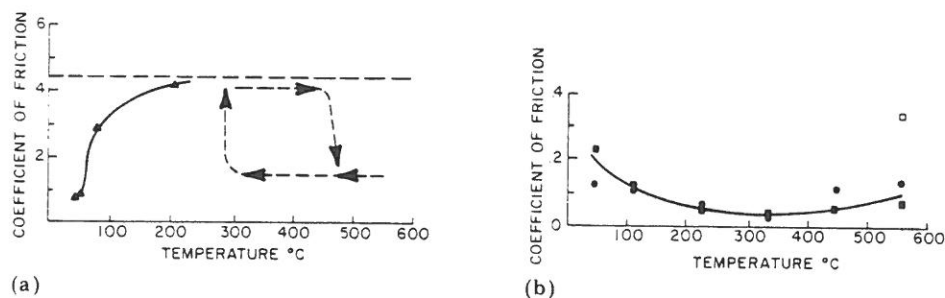


Bild 41:

- (a) Schmierung nur mit Graphit. Gleitgeschwindigkeit  $0.029 \text{ ms}^{-1}$ , Last 180 N
- (b) Schmierung mit CdO allein ( $\square$ ) und mit einer Mischung aus CdO:Graphit im Verhältnis 2:1. ( $\bullet$ ) steigende und ( $\circ$ ) fallende Temperatur  
Gleitgeschwindigkeit  $0.029 \text{ ms}^{-1}$ , Last 180 N /75/.

Bild 41 b zeigt den Verlauf der Reibungszahl von Graphit mit CdO-Zusatz als Funktion der Temperatur. Im Gegensatz zu Bild 41a fällt die Reibungszahl mit zunehmender Temperatur oberhalb 100°C bis in den Bereich von 600°C auf einen Wert unterhalb von 0,1 ab. Ähnliche Effekte der Reibungserniedrigung wurden auch mit  $\text{PbO}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und  $\text{CdSO}_4$  erzielt, jedoch hatte der CdO-Zusatz die beste Wirkung /74/. Da Cadmium-Oxid allein schon ein guter Festschmierstoff ist, liegt es nahe, eine synergistische Wirkungsweise zwischen CdO und Graphit anzunehmen. Halling /78/ fand jedenfalls, daß Mischungen von Graphit mit CdO bessere Schmier-eigenschaften hatten als jeweils Graphit oder CdO allein. In diesem Zusammenhang sei auch an das 3-Komponenten-System  $\text{MoS}_2$ -Graphit- $\text{Sb}(\text{SbS}_4)$  erinnert, wo sich analoge Zusammenhänge ergaben

/49/. Eine zusätzliche Erhöhung der Lebensdauer der CdO-Graphit-Schmierfime oberhalb 400°C kann durch Beimischung von feindispersen Silber erzielt werden /75/.

Nichtgraphitische Kohlenstoffwerkstoffe werden normalerweise nicht als Festschmierstoffe betrachtet, da ihre Reibungszahlen relativ hoch sind, jedoch können sie mit einem härteren Reibpartner durch Verschleiß Abriebstäube bilden, die durch die Reibbeanspruchung zu graphitischen Schmierstoffen werden /79/. Dieser Graphitisierungsprozeß wird erleichtert, wenn zusätzlich bestimmte Additive wie  $AlPO_4$ , NaCl oder  $CdI_2$  vorhanden sind, die ähnlich wie in dem oben beschriebenen Prozeß Reibung und Verschleiß der Reibpaarung herabsetzen /81/. Additive können ferner das Oxidationsverhalten des Graphites positiv und negativ beeinflussen. Rakszawski und Parker /83/ fanden B und  $B_2O_3$  sowie P und  $P_2O_5$  als Oxidations-Inhibitoren. Dagegen waren die anderen untersuchten Verbindungen mehr oder weniger gute Oxidationskatalysatoren. Als Mechanismus der Inhibition wird angenommen, daß Bor und Phosphor die aktiven Plätze an der Graphitbasisfläche besetzen und die freien Elektronen ( $\pi$ -Elektronenpaar) binden. Damit ist zum einen der Platz, an dem Reaktion mit  $O_2$  stattfinden, geometrisch besetzt, zum anderen ist die Aktivierungsenergie für die Oxidation erhöht.

Tabelle 7 gibt einen Überblick über die Oxidationsrate von Graphit in Luft bei  $T = 700^\circ C$  unter dem Einfluß von Additiven und die entsprechenden Aktivierungsenergien  $E_a$  /83/. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Klemgard und Lipp /73/, die Additive in einer Falex-Maschine zur Reibungsminderung von Graphit im Vakuum bei  $T = 1000^\circ C$  untersuchen. Da die Temperaturstabilität von Graphit im Vakuum nicht problematisch ist, wohl aber die Reibungszahl mit Werten bis zu 0,5 (s. a. Bild 41) Graphit als Festschmierstoff ausscheiden läßt, sind die Additive im Vakuum als Funktionsträger der Reibungsminderung notwendig.

Als erfolgreichste Mischung erwies sich Polyphosphornitril-Chlorid ( $PNCl_2$ )-Graphit mit einem Graphitanteil von nur 16,4%. Die gemessenen Reibungszahlen bis ca.  $900^\circ C$  lagen im Bereich von 0,05-0,15. Voraussetzung einer effektiven Graphitschmierung im Vakuum ist ferner die Filmbildung, die erfolgreich mit anorganischen Bindern wie  $B_2O_3$  und  $Na_2O-SiO_2$  herbeigeführt werden

kann, denen dann noch  $\text{CrCl}_3$  und  $\text{AgCl}$  als Intercalationsstoffe zugesetzt werden können.

Element	Av. I.P. (kcal/g atom)	Reaction rate (g/hr/g)			$E_a$ (kcal/mole)
		Metal	Oxide		
Tl	433		1.07		
In	405	0.0843	0.135		47
Pb	556	0.995	1.07	0.949 0.897	1
Ga	440		0.195		
Sn	538	0.0926	0.136	0.157	42
Bi	701	1.24	0.982		0
Al	409	0.118	0.181		45
Ge	599	0.123	0.124		47
Sb	700	0.879	0.859		4
B	548	0.0316	0.0332		52
Si	595	0.158	0.128		42
As	787	0.283	0.396	0.482	29
Te	889	0.200	0.264		31
C	852	0.0719	0.0719		54
P	817	0.0170	0.0163		52
Se	990	0.774	0.859		8
S	1061	0.0916			52

Tabelle 7:

Zusammenhang zwischen der Reaktionsrate und der mittleren Ionisierungsenergie (Av.I.P.) pro Elektron zum Erreichen des maximalen positiven Oxidationszustandes /83/

#### 2.2.4 Graphit als Festschmierstoff keramischer Materialien

In der praktischen Anwendung unter hohen Betriebstemperaturen kommt den festen Schmierstoffen als Käfigmaterialien von Kugellagern große Bedeutung zu. Diese Schmierstoffe sind in der Vergangenheit intensiv untersucht worden /87,91/.

In Kugellagern aus Siliziumnitrid bei Dauertemperaturen von  $540^\circ\text{C}$  wurden verschiedene Graphitmaterialien getestet. Die Tests wurden bei Drehzahlen von  $1000 \text{ min}^{-1}$  mit einer Hertz'schen Kontaktspannung von 2,76 GPa an den Kontaktpunkten der Kugeln durchgeführt /85/. Bild 42 zeigt die Testapparatur. Es zeigte sich, daß die Graphite, die mit  $\text{Li}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$  und  $\text{Zn}_3\text{P}_2\text{O}_8$  additiviert waren, Transferschmierfilme ausbildeten und Reibung und

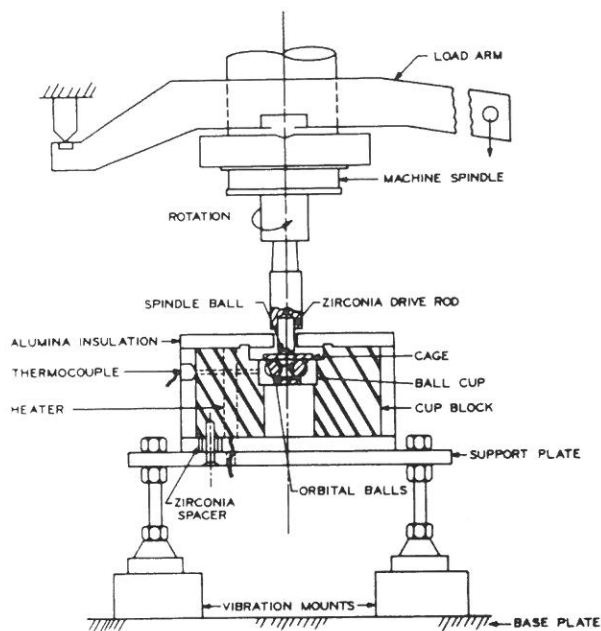


Bild 42:  
Schematische Darstellung eines  
Hochtemperatur-4-Kugeltestgerätes.  
Bushan und Sibley /85/.

Verschleiß bei 540°C am wirkungsvollsten minimierten. Der Verschleiß der Keramiklager mit diesen Festschmierstoffen lag bei 540°C um eine Zehnerpotenz niedriger als der von AISI 52100 Stahllagern bei vergleichbaren Testbedingungen mit partieller elastohydrodynamischer Schmierung.

Die Ursache für das gute Verhalten dieser beiden Graphitkomposite liegt in der Abgabe von  $P_2O_5$  durch die Additive. Damit kann sich ein dünner glasartiger Oberflächenfilm aus  $P_2O_5$ , Graphit und Additivrestbestandteilen ausbilden, der zu Reibungszahlen von ca. 0,1-0,15 führt. Diese Ergebnisse wurden von Wedeven et al. /84/ bestätigt.

In Bild 43 ist die Oberfläche der Verschleißspur einer Lager-

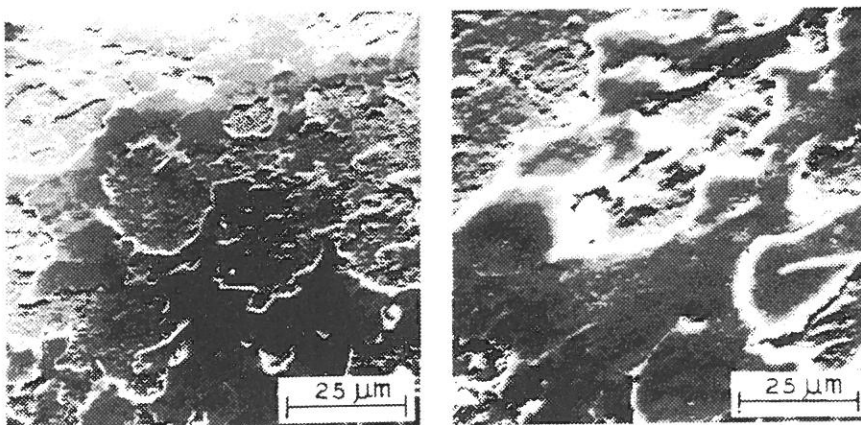


Bild 43:  
REM-Aufnahme einer Kugeloberfläche aus  $Si_3N_4$  nach 139 h  
( $187 \times 10^6$  Belastungszyklen) bei 540°C. Schmierstoff  
Graphit mit Mg-Phosphat /85/.

kugel mit  $\text{Li}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$ /Graphit-Schmierung nach  $187 \cdot 10^6$  Laufzyklen unter Belastung bei  $T=540^\circ\text{C}$  wiedergegeben.

Bild 44 zeigt die Lagerkäfige nach 258 h bei  $540^\circ\text{C}$  an Luft.

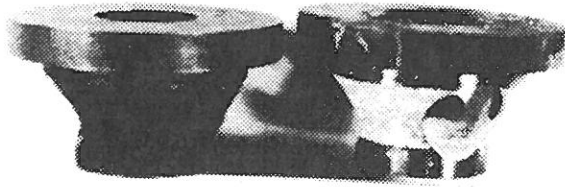


Bild 44:  
Lagerkäfige aus Graphit/LiMg-  
Phosphat nach 258 Stunden  
bei  $540^\circ\text{C}$  /85/.

NEW                      AFTER  
                            258 HOURS,  $540^\circ\text{C}$

### 2.3 Graphitfluorid $(\text{CF}_x)_n$

#### 2.3.1 Aufbau des Schichtengitters

Graphitfluorid ist eine Verbindung aus Kohlenstoff und Fluor mit Schichtengitterstruktur mit der Formel  $(\text{CF}_x)_n$ . Im Gegensatz zum Graphit sind die C-Atome des Graphitfluorids  $\text{sp}^3$ -hybridisiert. Die C-Atome bilden daher ein gewelltes Sechsecknetz, dessen Ausdehnung durch den Polymerisationsgrad  $n$  bestimmt wird. Die genaue Größenordnung von  $n$  ist nicht bekannt. Die tetraedrische Elektronenkonfiguration des Kohlenstoffes und die Bindung des Fluoratoms an der Spitze der Tetraeder hat zur Folge, daß die gewellten Schichten der C-Atome jeweils oben und unten mit Fluoratomen abgesättigt sind. Bei einer Stapelung solcher Schichten sind die Fluoratome benachbart. Der streng kovalente Bindungscharakter der Fluor-Kohlenstoffbindung und die Einwertigkeit des Fluoratoms bedingen, daß zwischen den  $\text{CF}_x$ -Schichten nur schwache Dipol-Dipol-Wechselwirkungen existieren. Da die Scherfestigkeit der Schichten aufgrund dieser schwachen van der Waals-Kräfte sehr gering ist, besitzt die Substanz ähnlich wie  $\text{MoS}_2$  gute intrinsische Schmierungseigenschaften.

Bild 45 stellt die Struktur des  $(\text{CF}_x)_n$  dar. Der Schichtabstand ist gegenüber dem in der Graphitstruktur von  $0,335 \text{ nm}$  praktisch verdoppelt /92/. Die Eigenschaften der Substanz (Farbe, elektrischer Widerstand, therm. Beständigkeit, spez. Oberfläche)

sind vom Fluor-Kohlenstoff-Verhältnis abhängig. Für  $x$  kleiner als 1 sind Bereiche in der Substanz noch graphitisiert.  $(CF_{0,15})_n$  ist beispielsweise schwarz und elektrisch leitend.

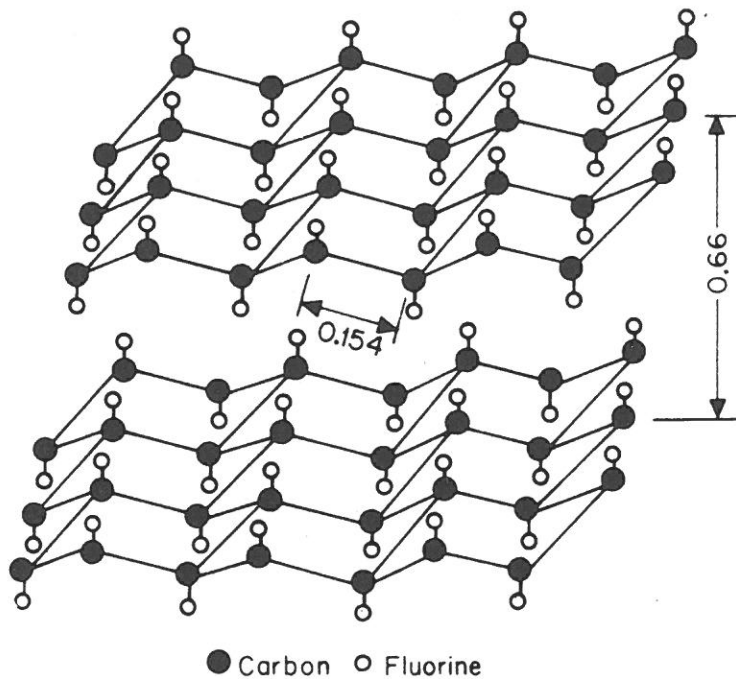


Bild 45:  
Schichtengitter von  
Graphitfluorid.  
Abstände in Nanometer.

### 2.3.2 Oxidationsverhalten

Die Oxidationsbeständigkeit von Graphitfluorid ist besser als die von  $MoS_2$ . Seine thermische Zersetzung beginnt bei etwa  $420^\circ C$ . Rüdorff und Rüdorff berichten über Zersetzungstemperaturen im Bereich von  $470-500^\circ C$  /92/.

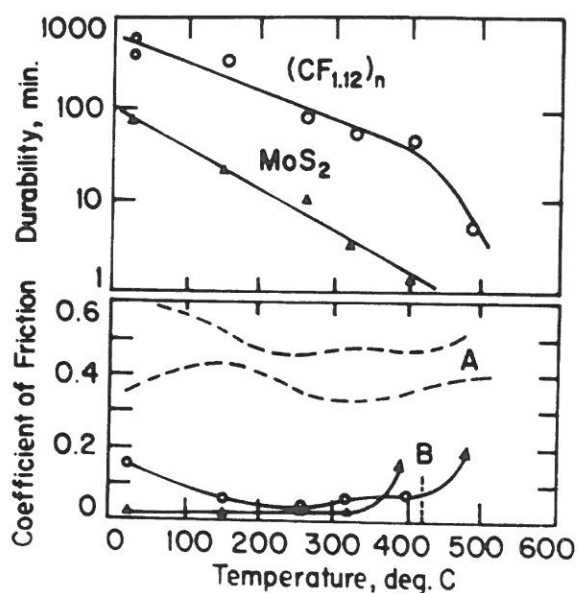
Offensichtlich hängt die Oxidationsbeständigkeit auch vom Fluor-Kohlenstoff-Verhältnis sowie von der Qualität des Ausgangsgraphits ab. Bei Produkten mit hohem Fluorgehalten ( $x$  größer als 1) tritt die thermische Zersetzung im Bereich von  $380^\circ C$  bis  $640^\circ C$  ein. Im Vakuum liegen die Zersetzungstemperaturen noch wesentlich höher bei Temperaturen bis zu  $1100^\circ C$ . Beim Zerfall wird  $CF_4$  bzw.  $C_2F_6$  und amorpher Kohlenstoff gebildet /121/.

Graphitfluoridfilme übertreffen die Eigenschaften von Graphitfilmen in Bezug auf Lasttragfähigkeit, Lebensdauer und Funktionsfähigkeit in wasserfreien Atmosphären /93 - 95/.

Aufgrund ihrer höheren Oxidationsbeständigkeit ist das Reibungsverhalten von  $(CF_x)_n$ -Filmen verglichen mit  $MoS_2$ -Filmen insbesondere in Atmosphären mit hohem Wasserdampfgehalt besser.

Während MoS<sub>2</sub> in feuchter Luft schon bei Raumtemperatur aufoxidiert und über mehrere Oxidationsprozesse schließlich MoO<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bildet, bleiben die Schmierstoffeigenschaften des Graphitfluorids durch Wasserdampf unbeeinflusst.

In Bild 46 wird das Oxidationsverhalten von (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> mit dem von MoS<sub>2</sub> verglichen. Die Reibungszahlen von (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> und MoS<sub>2</sub> sind bis in den Bereich von 300°C vergleichbar niedrig. Während in Luft die Oxidation von MoS<sub>2</sub> zwischen 300° und 400°C merklich ansteigt, beginnt sie beim (CF<sub>x</sub>) erst oberhalb von 420-450°C in Luft. Daher ist auch die Lebensdauer entsprechender Filme aus (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> praktisch um einen Faktor 10 höher. Versagenskriterium in dieser Untersuchung war das abrupte Ansteigen der Reibungszahl auf die Werte der ungeschmierten Metallpaarung.



A: Reibungszahl ohne Festschmierstoff.  
B: Reibungszahl mit Festschmierstoff.

Bild 46:

Vergleich der Lebensdauer und der Reibungszahl von aufpolierten Filmen aus Graphitfluorid und MoS<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur nach Fusaro und Sliney /94/.

Stift-Scheibe-System; Stahl 440C; Last 6.6 N.

Gleitgeschwindigkeit 1.6 ms<sup>-1</sup> in trockener Luft.

Bild 46 macht deutlich, daß die Lebensdauer L der untersuchten Schmierfilme exponentiell von der Temperatur T abhängt und der Beziehung

$$\log L = \log L_0 - k \cdot T \quad (2.3)$$

gehört. Tabelle 8 enthält die aus den experimentellen Daten /94/ bestimmten Konstanten. L<sub>0</sub> ist die Lebensdauer der Schmier-



filme bei 0°C T, die Temperatur und k die Proportionalitätskonstante.

Scheibe	Festschmierstoff	Atmosphäre	$L_0/\text{min}$	k	Reibungszahl (a)	$L_{25}/\text{min}$ (b)
440-C	(CF <sub>1.12</sub> ) <sub>n</sub>	trockene Luft	506	0.002913(c)	0.03 - 0.15	450
440-C	MoS <sub>2</sub>	" "	99	.004473(d)	.02 - 04	70
440-C	(CF <sub>1.12</sub> ) <sub>n</sub>	feuchte Luft (e)	-	-	.06	1200
440-C	MoS <sub>2</sub>	" "	-	-	.15	30
301	(CF <sub>1.12</sub> ) <sub>n</sub>	trockene Luft	200	.004222(f)	.02 - 07	250
301	Graphit	" "	-	-	-	Versagen (g)
301	MoS <sub>2</sub>	" "	-	-	-	Versagen (g)
301	(CF <sub>1.12</sub> ) <sub>n</sub>	feuchte Luft(e)	-	-	0.05	700
301	Graphit	" "	-	-	0.09	350
301	(CF <sub>1.12</sub> ) <sub>n</sub>	Argon, trocken	53	0.00271 (h)	.02 - 04	50
301	Graphit	" "	-	-	-	2
301	MoS <sub>2</sub>	" "	-	-	-	2

Tabelle 8:

Vergleich der Reibungszahlen und der Lebensdauer von Graphitfluorid mit MoS<sub>2</sub> und Graphit nach Fusaro und Sliney /94/.

Stift-Scheibe-System. Scheiben aus Stahl 440C oder 310. Stift aus Stahl 440C. Last 4.9 N; Gleitgeschwindigkeit 1.16 m s<sup>-1</sup>.

a: Mittlerer Bereich der Reibungszahl nach Einlauf;

b: experimentelles Ergebnis

c: Temperaturbereich 0-440°C;

d: Temperaturbereich 0-446°C;

e: 10.000 ppm H<sub>2</sub>O

f: Temperaturbereich 0-590°C;

g: Reibungszahl sofort größer 0.3;

h: Temperaturbereich 0-636°C

Das Kohlenstoff-Fluor-Verhältnis im (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> ist variabel und die Werte x reichen von 0,25 bis 1,1, je nachdem, bei welcher Temperatur die Substanz synthetisiert wird. Fusaro hat den Einfluß des Fluorgehaltes auf die Schmierfilmeigenschaften genauer untersucht. Während die Reibungszahlen weitgehend unabhängig vom Parameter x sind, nimmt die Lebensdauer der Filme mit steigendem Fluorgehalt bis x = 1 monoton zu /96/.

Die Schmierfähigkeit von (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> ist am ehesten mit der von MoS<sub>2</sub> vergleichbar. Beide Substanzen bilden Transfer-Filme aus und zeigen unter gleichen Bedingungen vergleichbare Verschleißmechanismen:

1. chemische Zersetzung des Films
2. Abnahme der Schichtdicke durch plastisches Fließen aus der Reibspur unter der Reibbeanspruchung.

Für  $\text{MoS}_2$  steht die chemische Zersetzung und der Einfluß der Atmosphäre (Oxidation in feuchter Luft) mehr im Vordergrund, während für Graphitfluorid der Zusammenbruch des Schmierfilmes mehr durch plastisches Fließen aus der Reibfläche beeinflusst ist /97/. Eine genauere Untersuchung der tribochemischen Degradation des  $(\text{CF}_x)_n$ -Filmes mittels der Röntgenphotoelektronenspektroskopie ergab eine Abspaltung der kovalent gebundenen Fluoratome, die mit der Bildung von flüchtigen Fluor-Kohlenstoff-Komponenten und dem sukzessiven Strukturverlust des Filmes einhergeht /101/. Die Ergebnisse der Tabelle 8 zeigen außerdem, daß das Substrat auch noch einen bedeutenden Einfluß auf die Lebensdauer des Schmierfilms haben kann.

### 2.3.3 Schmierungsmechanismen

Im Vergleich zu Graphit ist die Schmierungsfähigkeit von Graphitfluorid unabhängig von der Anwesenheit bestimmter Gase oder Feststoffadditive, die bei Graphit die Schmierwirkung erst ermöglichen. Ohne Additive verliert Graphit bei Temperaturerhöhung seine Schmierfähigkeit, während die Reibungszahl bei Schmierung mit Graphitfluorid im Bereich um 0,1 bis zu Temperaturen von  $400^\circ\text{C}$  konstant bleibt.

Die ursprünglich aufgetragene Filmdicke ist nicht von ausschlaggebender Bedeutung für die Lebensdauer aufpolierter Filme. Einige Untersuchungen zeigen, daß sich nach einer relativ kurzen Einlaufphase mit erhöhtem Verschleiß ein stationärer Zustand mit stabiler niedriger Reibungszahl einstellt, dessen Dauer von der Oberflächengüte des Substrates abhängt /98, 99/. Eine detaillierte Studie des Einflusses der Oberflächenrauigkeit auf Lebensdauer und Verschleißverhalten mit Graphitfluorid und Stahl 440C-Reibpartnern (Stift-Scheibe) wurde von Fusaro /99/ durchgeführt. Drei unterschiedliche Rauigkeiten werden durch Sandstrahlen und Polieren auf den Scheiben eingestellt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 9. Dargestellt ist die Verschleißrate des Stiftes als Funktion der auf der Scheibe durchlaufenen Zyklen. Es wird deutlich, daß der Verschleiß während der Einlaufphase (0-1000 Zyklen) bei großer Oberflächenrauigkeit am größten ist. Die polierte Oberfläche zeigt praktisch kein Einlaufverhalten. Allerdings ist die Lebensdauer des Schmierfilms auf der rauhen Ober-

Traversals, kilocycles	Rider wear rate, $10^{-15} \text{m}^3/\text{m}$		
	Sandblasted $1.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$	Sanded $0.30 \pm 0.5 \mu\text{m}$	Polished $0.09 \pm 0.2 \mu\text{m}$
0-1	3.3	1.6	0.59
1-5	2.0	0.43	0.45
5-15	1.2	0.03	0.53
15-42	—	—	1.4
15-60	0.13	0.04	Failure
60-100	0.12	0.11	
100-200	0.06	0.12	
200-308	—	0.45	
308-381	—	2.2	
200-400	0.20	Failure	
400-800	0.52		
800-1200	0.95		
1200-1250	2.9		

Tabelle 9:

Einfluß der Oberflächenrauigkeit auf die Lebensdauer aufpolierter Graphitfluorid-Filme

Stift-Scheibe-Geometrie. Gleitgeschwindigkeit 2.6 m/s.

Relative Feuchte 50% bei 25°C. Stahl 440C.

Flächenpressung zu Beginn ca. 1.38-1.77 GPa.

Nach Fusaro /99/

fläche signifikant höher als auf den Oberflächen mit niedrigerer Rauigkeit. Da es sich hier um Transferschmierung handelt, bietet die höhere Oberflächenrauigkeit ein größeres Reservoir an Festschmierstoff, so daß der Film in der wahren Kontaktfläche ständig mit unverbrauchtem Schmierstoff gespeist wird. Eine mikroskopische Prüfung der Verschleißflächen zeigte, daß während des Einlaufens zum einen die Rauigkeitsspitzen abgebaut wurden und zum anderen der ursprünglich aufgetragene Schmierfilm aus der Kontaktfläche gepreßt wurde und nur ein etwa 0,4-0,7  $\mu\text{m}$  dicker "effektiver" Schmierfilm in den tatsächlichen Reibkontaktflächen verblieb.

Der hohe Einlaufverschleiß wird durch die anfängliche Durchdringung des ursprünglichen, aufpolierten Schmierfilmes durch die Rauigkeitsspitzen verursacht. Die sich gleichzeitig einstellenden wahren Kontaktflächen werden mit einem dünnen effektiven Film überzogen. Die verbleibenden Rauigkeitstäler dienen als Reservoir für den Schmierstoff, aber auch als Ablagerungsstellen für die entstehenden Verschleißpartikel, die dadurch dem Tribosystem entzogen sind. Eine Untersuchung von Sliney /100/ zeigte, daß keine nennenswerte Verschleißerhöhung durch Abriebpartikel auftrat, solange genügend Graphitfluorid als Schmierstoff zur Verfügung stand.

### 2.3.4 Gebundene Graphitfluoridfilme

Für Graphitfluorid sind die aromatischen Polyimide (PI) ausgezeichnete Bindersysteme. Ihre thermische Stabilität verläuft analog zu der des Graphitfluorids bis etwa 400°C. Reine Polyimide können als organische Festschmierstoffe angesehen werden mit Reibungszahlen im Bereich von 0,1 bei Temperaturen oberhalb 100°C. Das Lebensdauermaximum solcher Filme liegt im Bereich von 100-200°C.

Lubricant film	Durability, kilocycles of rubbing						
	298 K	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K	
PI-bonded $(CF_{1,1})_n$ (a)	2950	2750	1800	450	320	20	a.) 3 Teile $(CF_x)_n$ / 2 Teile Polyimid
PI-bonded $MoS_2$ (b)	1400	550	100	30	4	(c)	b.) 3 Teile $MoS_2$ / 2 Teile Polyimid
Polyimide	8	480	925	250	67	5	
Sodium silicate-bonded $MoS_2$ /graphite	500	—	—	—	—	—	c.) sofortiges Versagen, f größer als 0.3
Burnished $(CF_{1,1})_n$	230	180	100	80	40	16	
Burnished ( $MoS_2$ )	60	31	16	8	5	(c)	

Tabelle 10:

Temperaturabhängigkeit der Lebensdauer von PI-gebundenen Filmen nach Fusaro /102/ Stift-Scheibe-Geometrie. Schmierfilm auf Stahl 440C; Stift unbeschichtet (Stahl); Filmdicke 10-20  $\mu m$ ; trockene Luft; Last 9.8 N; Gleitgeschwindigkeit 2.6 m/s

Tabelle 10 enthält die Lebensdauer von PI-gebundenen Filmen aus  $(CF_{1,1})_n$  und  $MoS_2$  im Vergleich mit den entsprechenden aufpolierten Filmen und ungefülltem Polyimid bei verschiedenen Temperaturen /102/. Es wird deutlich, daß bei ca. 500°C die PI-gebundenen  $(CF_{1,1})_n$ -Filme den aufpolierten  $(CF_{1,1})_n$ -Filmen in der Lebensdauer überlegen sind. Die Daten legen nahe, daß in der Kombination von  $(CF_x)_n$  und PI weniger ein einfaches Festschmierstoff-Binder-System, sondern mehr ein synergistischer Effekt zweier Festschmierstoffe vorliegt, da die Kombination von  $(CF_{1,1})_n$  und PI als System eine deutliche Lebensdauersteigerung aufweist, die jeweils von den Einzelkomponenten nicht erreicht wird. Die Lebensdauer von  $(CF_{1,1})_n$  wird durch PI bis 400°C um einen Faktor 5-18 gesteigert, bei 500°C ist die Lebensdauer von aufpolierten und PI-gebundenen Filmen etwa gleich, was wahr-

scheinlich auf die thermische Zersetzung der beiden Komponenten oberhalb 400°C zurückzuführen ist. Die Lebensdauer der ungefüllten PI-Filme wird durch  $(CF_x)_n$  bei Raumtemperatur sehr stark erhöht (Faktor 300), vermutlich durch die intrinsischen Schmier-eigenschaften des  $(CF_x)_n$ . Bei Temperaturen von 100-500°C wird die Lebensdauer um den Faktor 2-5 erhöht.

Im Vergleich dazu zeigt die Kombination von PI mit MoS<sub>2</sub> nur bis etwa 100°C einen ähnlichen Effekt, bei höheren Temperaturen ist die Lebensdauer der Kombination kürzer als die der Filme aus Einzelkomponenten. Die Untersuchungen wurden mit einer Stift-Scheibe-Apparatur ausgeführt. Stift und Scheibe waren aus Stahl 440C, wobei berücksichtigt werden muß, daß sowohl das Substrat als auch die Gleitgeschwindigkeit noch Einfluß haben können.

### 2.3.5 Verschleiß gebundener $(CF_x)_n$ -Filme

Der Verschleiß und damit die Lebensdauer gebundener Filme ist ein komplexer Prozeß und längst nicht in allen Einzelheiten verstanden. Bei PI-gebundenen Filmen aus  $(CF_x)_n$  sind Flächenpressung und Umgebungstemperatur die Hauptparameter. Die Lebensdauer, ausgedrückt durch den Gleitweg, ist aber auch von der Gleitgeschwindigkeit abhängig, da diese die Temperaturerhöhung innerhalb des Filmes durch die entstehende Reibungswärme beeinflusst. Fusaro /103/ hat den folgenden Zusammenhang zwischen Filmverschleiß und Flächenpressung gefunden:

$$W = 1,2 \times 10^{-15} p \cdot s + 3,1 \times 10^{-7} \cdot A^{5,2} \cdot 1,3^P \cdot s \quad (2.4)$$

mit  $W$ =Verschleißvolumen des Filmes in m<sup>3</sup>,  $p$ =Flächenpressung in MPa,  $A$ =Kontaktfläche in cm<sup>2</sup> und  $s$ =Gleitweg in m. Diese Ergebnisse sind in Bild 47 dargestellt. Um die Flächenpressung genau einstellen zu können, wurde die Kuppe des Stiftes auf bestimmte Flächen abgeschliffen.

Man erkennt aus Gleichung (2.4), daß sich die Verschleißrate  $R=W/s$  in m<sup>3</sup>/m aus 2 Termen zusammensetzt, die zwei unterschiedlichen Verschleißmechanismen entsprechen. Der lineare Term entspricht dem Verschleiß einer aktiven dünnen Schicht an der Oberfläche des Films, deren Schichtdicke mit kleiner als 1 µm angenommen werden kann. Nach dem Verschleiß dieser dünnen Oberflächenschicht nimmt die Verschleißrate exponentiell mit der

Flächenpressung und der Kontaktfläche zu. Die Gründe für diese Zunahme liegen in der partiellen Delamination des Filmes und in der Entstehung von großen Abriebpartikeln (bis zu  $6 \mu\text{m}$ ) im Film.

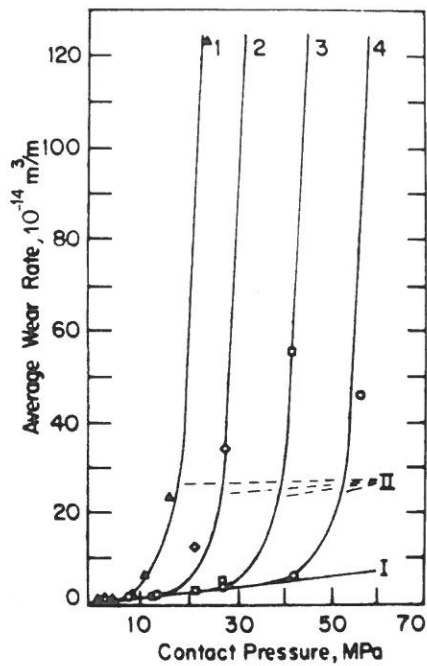


Bild 47:  
Mittlere Verschleißrate PI-gebundener  $(\text{CF}_x)_n$ -Filme als Funktion der Flächenpressung. Fusaro /103/.  
Stift-Scheibe-System; Last 9.8 N.  
Kontaktfläche des Stiftes:  
1:  $0.0035 \text{ cm}^2$ ; 2:  $0.0071 \text{ cm}^2$ ;  
3:  $0.0145 \text{ cm}^2$ ; 4:  $0.0240 \text{ cm}^2$ .

## 2.4 Hexagonales Bornitrid

### 2.4.1 Aufbau des Schichtengitters

Hexagonales Bornitrid  $\text{BN}_{\text{hex}}$  bildet ein Schichtengitter, das mit dem des Graphits isotyp ist und auch die gleiche Elektronenkonfiguration aufweist. Bild 48 stellt die beiden Schichtengitter im Vergleich dar. Wie im Graphit ist die ebene Verteilung der drei Bindungen um jedes B- und N-Atom eine Folge der  $\text{sp}^2$ -Hybridisierung. Die Bindung innerhalb der Hexagone ist wie beim Graphit kovalent. Während jedoch beim Graphit die C-Atome nach

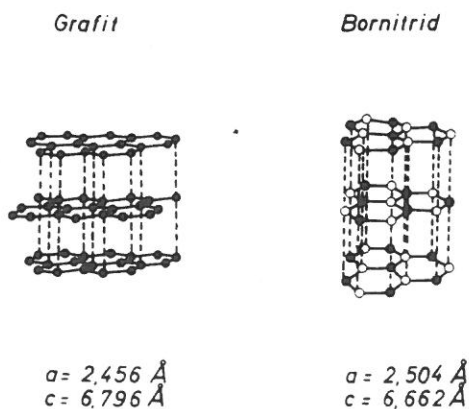


Bild 48:  
Schichtengitter des Graphits und des hexagonalen Bornitrids.

der  $sp^2$ -Hybridisierung  $p_z$ -Orbitale mit je einem Elektron senkrecht zur Schichtebene besitzen, wobei durch Überlappung delokalisierte  $\pi$ -Bindungen entstehen, ist eine entsprechende  $\pi$ -Bindung im  $BN_{hex}$  nicht gegeben, da das  $P_z$ -Orbital im B vakant ist und von  $\pi$  Elektronen des N-Atoms besetzt wird. Dadurch entstehen zwischen den Ebenen lokale Bindungen. Die Folge davon ist, daß manche Eigenschaften wie beispielsweise Farbe und elektrische Leitfähigkeit von denen des Graphits stark abweichen. Andererseits ähnelt die  $BN_{hex}$ -Struktur weitgehend der Graphitstruktur, wobei die Bindungslängen C-C und B-N und die Gitterkonstanten sehr ähnlich sind und die zwischenatomaren Bindungskräfte in der gleichen Größenordnung liegen.

#### 2.4.2 Oxidationsverhalten

$BN_{hex}$  verfügt über eine Reihe von einzigartigen Eigenschaften wie niedrige Dichte, gute Wärmeleitfähigkeit und sehr gute Temperaturbeständigkeit. Wie in Bild 49 dargestellt, ist in oxidierender Atmosphäre erst oberhalb  $900^\circ C$  mit merklicher Oxidation zu rechnen, in inerter Gasatmosphäre kann es bis  $3000^\circ C$  eingesetzt werden /104/. Auch die chemische Beständigkeit ist gut.

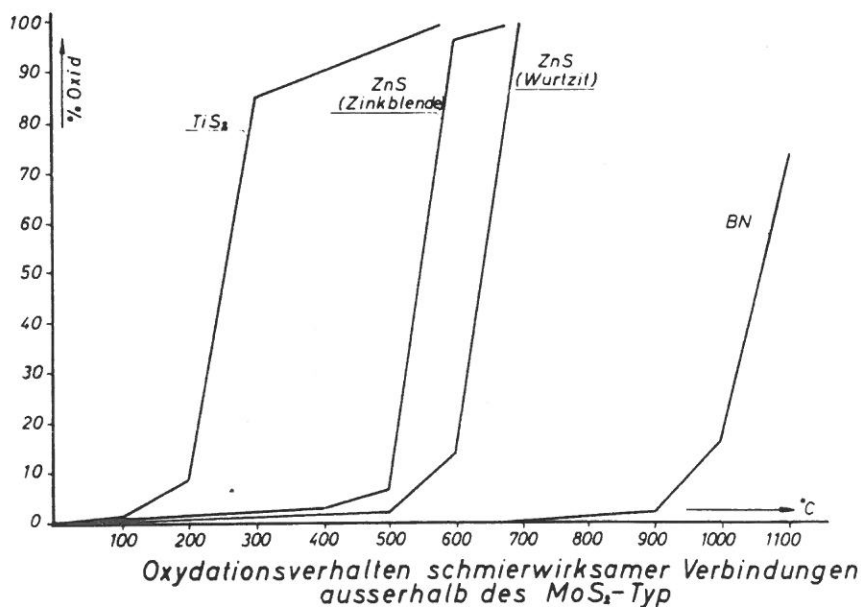


Bild 49:  
Oxidationsverhalten von hexagonalem Bornitrid /59/.

### 2.4.3 Reibungsverhalten des hexagonalen Bornitrids im Vergleich mit Graphit

Berücksichtigt man die Ähnlichkeit der Schichtengitter des Graphits und des Bornitrids, so könnte man erwarten, daß Bornitrid ebenso gute Eigenschaften als Festschmierstoff hat wie Graphit. Das ist aber aufgrund der lokalisierten  $\pi$ -Bindung und der daraus resultierenden höheren Zwischenschicht-Bindungskräfte nicht der Fall. Unter vergleichbaren Bedingungen ist die Reibungszahl von  $\text{BN}_{\text{hex}}$  höher als die von Graphit. Es gibt aber auch Hinweise, daß absorbierte Gase wie Wasserdampf die Reibungszahl beim  $\text{BN}_{\text{hex}}$  deutlich erniedrigen. Ebenso erniedrigt sich die Reibungszahl von BN bei hohen Temperaturen. Im Vakuum und bei Raumtemperatur werden Reibungszahlen zwischen 0,5 und 1 beobachtet, während bei  $T=800^{\circ}\text{C}$  die Reibungszahl auf 0,37 sinkt /105 - 107/. In Luft werden noch niedrigere Werte gemessen.

Insgesamt ist das tribologische Verhalten des  $\text{BN}_{\text{hex}}$  viel schlechter als das des Graphits. Als Ursache sind nicht nur die höheren Zwischenschichtbindungskräfte zu nennen, sondern auch noch eine relativ hohe Grenzflächenenergie des  $\text{BN}_{\text{hex}}$ , die sehr viel schlechtere Haftungs- und Filmbildungseigenschaften nach sich zieht. Die hohe Grenzflächenenergie verhindert die wirksame Bildung von Zwischenschicht- oder Basisflächenkomplexen, die eine gute Filmbildung ermöglichen würden. Die Untersuchungen von Buckley haben gezeigt, daß ein Transfer von  $\text{BN}_{\text{hex}}$  auf die Oberflächen von verschiedenen Metallen zwar stattfindet, ein zusammenhängender Film aus Festschmierstoff aber nicht gebildet wird /106/. Damit erklären sich auch widersprüchliche Ergebnisse, daß nämlich  $\text{BN}_{\text{hex}}$  in der Almen-Wieland-Maschine versagt aber als kompakter Prüfkörper Reibungszahlen wie die des Graphits aufweist. Um das vorhandene Potential des  $\text{BN}_{\text{hex}}$  als oxidationsbeständiger Festschmierstoff insbesondere bei hohen Temperaturen nutzen zu können, muß vermutlich noch viel Entwicklungsarbeit aufgewendet werden mit dem Ziel, die Zwischenschichtbindungskräfte zu erniedrigen und die Filmbildungseigenschaften zu verbessern. Für die Erniedrigung der Bindungskräfte zwischen den Schichten gibt es bereits Verfahren.

Nach Patenten der amerikanischen Du Pont-Gesellschaft kann man die Bindung des Bornitrids zwischen den Schichten lockern und es



damit schmierwirksamer machen, wenn das  $\text{BN}_{\text{hex}}$  z.B. unter Anwesenheit von  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaCl}$  und  $\text{KCl}$  umkristallisiert wird /108/.

## 2.5 Oxide

### 2.5.1 Struktureller Hintergrund

Insbesondere die Entwicklungen im Bereich der "advanced heat-engines" verlangen thermodynamisch beständige Hochtemperaturschmierstoffe bis in den Bereich von  $1000^\circ\text{C}$ . In oxidierender Atmosphäre besitzen oxidische Verbindungen von vornherein den Vorteil, in bestimmten Temperaturbereichen beständig zu sein, jedoch können auch sie Phasenumwandlungen durchlaufen.

Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich mit dem Verhalten von anorganischen Verbindungen als Festschmierstoffe bei hohen Temperaturen. Die oxidischen Substanzen bilden keine ausgeprägten Schichtengitter mit schwachen van der Waals-Bindungen, sondern fast ausschließlich ionische und untergeordnet kovalente Bindungen in ihren Kristallen aus. Daher zeigen die Oxide bei Raumtemperatur in der Regel Reibungszahlen im Bereich von 0,5 und darüber und sind bei Raumtemperatur keine effektiven Schmierstoffe. Darüberhinaus haben die intensiven Forschungsbemühungen der letzten 30 Jahre auf diesem Gebiet keine Verbindung gebracht, die über den gesamten Temperaturbereich von RT bis  $1000^\circ\text{C}$  ein effektiver Schmierstoff wäre.

In der Tabelle 11 sind einige oxidische Verbindungen aufgeführt, die in einer früheren Untersuchung auf ihre Schmierfähigkeit bei  $T=700^\circ\text{C}$  untersucht worden sind /113/. Das Oxid wurde dabei als Pulver auf eine Platte gestreut, auf der ein Stift mit einer

Verbindung	Reibungszahl bei $T = 700^\circ\text{C}$	Verbindung	Reibungszahl bei $T = 700^\circ\text{C}$
PbO	0.12	PbO · MoO <sub>3</sub>	0.29
MoO <sub>3</sub>	0.20*	NiO · MoO <sub>3</sub>	0.29
WO <sub>3</sub>	0.55	Ag <sub>2</sub> O · MoO <sub>3</sub>	0.28
ZuO	0.33	K <sub>2</sub> O · MoO <sub>3</sub>	0.20
CdO	0.48	FeO · MoO <sub>3</sub>	0.42
Cu <sub>2</sub> O	0.44	PbO · WO <sub>3</sub>	0.35
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.28	Na <sub>2</sub> O · WO <sub>3</sub>	0.17
TiO <sub>2</sub>	0.41	FeO · WO <sub>3</sub>	0.49
		NiO · WO <sub>3</sub>	0.51
		CuO · WO <sub>3</sub>	0.41

Tabelle 11:  
Reibungszahlen von  
oxidischen Verbindungen  
ohne Schichtengitter bei  
 $T=700^\circ\text{C}$  nach Einlauf  
(100 Reibungszyklen) nach  
Daten von  
Peterson et. al. /113/

mittleren Geschwindigkeit von 0,07 m/s unter der Last von 184 N eine reversierende Gleitbewegung durchführte. Die Untersuchung zeigte, daß es einige oxidische Verbindungen wie PbO oder MoO<sub>3</sub> gab, die relativ niedrige Reibungszahlen aufwiesen. Setzt man aber die Verschleißminderung als Erfolgskriterium an die erste Stelle, so sind nur solche Verbindungen interessant, die auch einen kontinuierlichen und stabilen Film ausbilden. Zu diesen Verbindungen gehören Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO und MoO<sub>3</sub>. Bei niedrigen Temperaturen konnten die meisten dieser Oxide allerdings keinen wirksamen Oberflächenschutz bieten, da sowohl die Reibungszahl zunahm als auch die Filmbildung schlechter wurde.

### 2.5.2 Mechanismus der Schmierung mit Oxiden

Über den Mechanismus der Schmierung mit oxidischen Feststoffen herrscht noch weitgehend Unklarheit. Abgesehen von glasbildenden Oxiden wie B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, deren Reibungszahlen immer stark mit dem Verlauf ihrer Viskositäts-Temperaturkurve verknüpft sind und die aufgrund ihres Benetzungsverhaltens ausgesprochen gute Filmbildungseigenschaften haben, kann man bei den oxidischen Verbindungen zwei unterschiedliche Vorgänge bei der Filmbildung annehmen:

- Die mechanische Verzahnung der Schmierstoffpartikel in den Rauigkeiten der Oberfläche
- Eine chemische Wechselwirkung zwischen Schmierstoffsubstanz und Substrat

Zur Klärung dieser Fragen ist noch viel Forschungsarbeit zu leisten, da der derzeitige Kenntnisstand bei weitem nicht ausreicht, um insbesondere die Wechselwirkung in keramischen Substrat-Festschmierstoffsystemen zu beurteilen. Tabelle 11 enthält auch eine Spalte, in der die Reibungszahlen von Doppeloxiden aufgeführt sind. In dieser Materialgruppe gibt es eine Reihe von interessanten Verbindungen, die niedrige Scherfestigkeiten aufweisen und damit potentielle Festschmierstoffe sind /112/.

Forschungsprogramme, in denen das Hochtemperaturgleitverhalten metallischer Komponenten in Sauerstoffatmosphäre untersucht wurde, zeigten, daß nur solche Legierungen niedrige Reibungs- und Verschleißwerte erzielten, die in der Kontaktfläche durch

Oxidation reibungsmindernde, weiche Doppeloxyde bildeten. Die Legierungen enthielten die entsprechenden Komponenten wie Molybdän oder Wolfram, aus denen dann durch Oxidation an der Oberfläche die entsprechenden Molybdate oder Wolframate gebildet wurden.

Das derzeitige Wissen über das Reibungsverhalten weicher Oxidverbindungen beschränkt sich auf das Verhalten von Molybdaten und Wolframat in metallischen Systemen in einem begrenzten Temperaturbereich. Es ist denkbar, daß andere Doppeloxyde gerade in keramischen Systemen gute Eigenschaften als Festschmierstoffe haben.

Tabelle 12 enthält eine Reihe von Doppeloxyden, die als Hochtemperaturschmierstoffe infrage kommen. Da Schmelzpunkt und Härte einer Verbindung auch mit dem Reibungsverhalten gekoppelt sind, liegt es nahe, nach solchen Verbindungen zu suchen, die ähnliche Werte aufweisen wie Verbindungen, deren gute Festschmierstoffeigenschaften bekannt sind wie beispielsweise  $PbO$ ,  $CdO$ ,  $PbMoO_4$  oder  $Sb_2O_3$ .

Verbindung	Schmelzpunkt/°C	Härte nach Mohs
$Cu_2(ReO_4)_2$	380	1.5
$CuMoO_4 \cdot MoO_3$	560	2
$MoO_3 \cdot V_2O_5$	618	2
$Nb_2O_5 \cdot V_2O_5$	648	2.5
$Cr_2O_3 \cdot V_2O_5$	650	2.5
$Al_2O_3 \cdot V_2O_5$	658	2.5
$V_2O_3 \cdot WO_3$	660	2.5
$FeMoO_4 \cdot MoO_3$	705	2.5
$CuV_2O_5 \cdot V_2O_5$	711	3
$Co(ReO_4)_2$	816	3
$CuO \cdot B_2O_3$	900	3
$Cr_2O_3 \cdot FeO$	900	3
$CuO \cdot WO_3$	930	3.5
$CuO \cdot Fe_2O_3$	1070	3.5
$NiO \cdot MoO_3$	1090	4.0
$CuO \cdot Al_2O_3$	1131	4.0
$2CoO \cdot B_2O_3$	1150	4.0
$Al_2O_3 \cdot WO_3$	1190	4.0

Tabelle 12:  
Zusammenhang zwischen  
Schmelzpunkt und Härte  
von verschiedenen oxidischen  
Verbindungen /112/

Besonders interessant sind daher Verbindungen, von denen ein Bestandteil einen niedrigen Schmelzpunkt und eine niedrige Härte hat wie  $Re_2O_7$ ,  $MoO_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $B_2O_3$  und  $CrO_3$ , d.h.

- Rhenate
- Molybdate
- Vanadate
- Borate
- Chromate.

$\text{OsO}_4$  ist ebenfalls ein niedrigschmelzendes Oxid ( $T_m=98^\circ\text{C}$ ) aber auch giftig, so daß seine Anwendung sehr limitiert sein dürfte.

### 2.5.3 Schmierungsverhalten oxidischer Verbindungen

Unter den oxidischen Verbindungen hat das  $\text{PbO}$  bis jetzt die besten Schmierstoffeigenschaften bei hohen Temperaturen. Neben dem  $\text{PbO}$  existiert noch als weiteres Bleioxid  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ .  $\text{PbO}$  ist die stabile Hochtemperaturform, die sich bei Temperaturen unterhalb von  $350^\circ\text{C}$  in  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  umwandelt, das schlechtere Schmierungseigenschaften als  $\text{PbO}$  hat. Allerdings kann  $\text{PbO}$  bei tieferen Temperaturen durch die Zugabe von geringen Mengen  $\text{SiO}_2$  stabilisiert werden, so daß gute Schmierungseigenschaften von Raumtemperatur bis  $650^\circ\text{C}$  erreicht werden /114,119,120/. Zugaben von nur 5%  $\text{SiO}_2$  verhinderten in einer Untersuchung von Johnson und Sliney /114/ die Bildung von  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ . Außerdem sollte bei einer Filmzusammensetzung von 95  $\text{PbO} \cdot 5 \text{SiO}_2$  noch die Phase 4  $\text{PbO-SiO}_2$  auftreten, die jedoch nicht gefunden werden konnte. Daher kann angenommen werden, daß das  $\text{SiO}_2$  mit einem geringen Teil des  $\text{PbO}$  eine amorphe Phase bildet, deren  $\text{PbO}$ -Gehalt nicht definiert ist. Diese amorphe Phase hat verschiedene positive Auswirkungen:

- Eine Erniedrigung des Dampfdruckes von  $\text{PbO}$
- Eine Stabilisierung des  $\text{PbO}$  bei Temperaturen unter  $400^\circ\text{C}$ , so daß keine Umwandlung in  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  erfolgt.
- Eine Verbesserung der Filmbildung und -haftung durch gutes Benetzungsverhalten.

Ähnliche Zusammenhänge beobachtet Saga /110/, der  $\text{PbO}$  mit jeweils 4 Gew.%  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{CrO}_3$  kombiniert und nur im Falle des  $\text{CrO}_3$  die Phase  $5\text{PbO-CrO}_3$  röntgenographisch nachweisen kann. Alternativ werden auch komplexe Oxide auf der Basis von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  vorgeschlagen.  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  zeigt bis  $300^\circ\text{C}$  niedrige Reibungszahlen von 0,25 und bei  $700^\circ\text{C}$  von 0,1, aber mit einem Schmelzpunkt  $T_m$  bei  $818^\circ\text{C}$ . Untersuchte Verbindungen sind  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sowie  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CrO}_3$ .

Aus Bild 50 läßt sich entnehmen, daß die Reibungszahl von  $\text{PbO}$ -Filmen von der Gleitgeschwindigkeit abhängt. Bei niedrigen Gleitgeschwindigkeiten von  $0,03 \text{ ms}^{-1}$  wird eine Reibungszahl von  $f$  kleiner als 0,2 erst ab Temperaturen oberhalb  $500^\circ\text{C}$  erreicht.

Mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit wird der Bereich niedriger Reibungszahlen breiter, so daß bei  $v$  größer als  $6 \text{ ms}^{-1}$  von RT. bis  $650^\circ\text{C}$   $f$  kleiner als 0,2 ist.

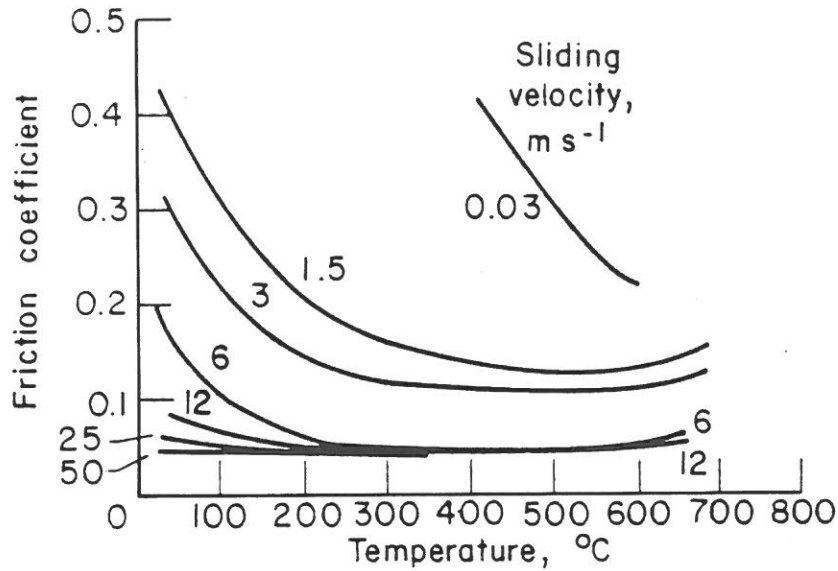


Bild 50:

Reibungszahl von PbO-Filmen mit 5 % SiO<sub>2</sub> als Funktion der Temperatur bei Gleitgeschwindigkeiten von 0.03 bis 50 ms<sup>-1</sup>. Stift-Scheibe-System, Stahl 440C, Schichtdicke 30 µm, Last 9.8 N /119/.

Tabelle 13 gibt die Reibungszahlen von verschiedenen Oxidverbindungen wieder, die in einer umfassenden Studie von Peterson, Calabrese und Stupp /112/ gewonnen wurden. Die Ergebnisse wurden in einer reversierenden Gleitbewegung mit einer mittleren Geschwindigkeit von  $0,025 \text{ ms}^{-1}$  und einem Gleitweg von 0,025 m unter einer Last von 142 N gewonnen. Der Stift bestand aus Werkzeugstahl und die Scheibe aus Stahl 304. Die oxidischen Verbindungen

Verbindung	Reibungszahl				Härte (Mohs)
	RT	200°C	320°C	620°C	
CuO	0.52	0.61	0.52	0.21	3.4
CoO	0.90	0.47	0.36	0.17	5.5
MoO <sub>3</sub>	-	0.50	0.69	0.34	1.5
WO <sub>3</sub>	-	0.41	0.6	0.56	5
PbO	-	0.19	0.10	0.10	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	0.46	-	0.42	6
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-	0.60	-	0.40	5.5
NiO	-	0.70	-	0.69	5
Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	0.30	0.24	-	1
CuO·ReO <sub>7</sub>	-	0.36	0.45	0.18	-
CuO·MoO <sub>3</sub>	-	0.41	-	0.20	-
CoO·Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	-	0.61	0.5	0.21	3
CoO·MoO <sub>3</sub>	-	0.56	0.46	0.25	3.5
unlubricated	-	0.46	0.57	0.6-0.8	-

Tabelle 13:

Reibungszahlen von oxidischen Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen. Last 142 N, reversierende Gleitbewegung, Gleitgeschwindigkeit  $0.025 \text{ ms}^{-1}$ , Gleitweg 0.025 m Nach Peterson et al./112/

dungen wurden als Pulver auf die Scheibe gestreut. Zum Vergleich wurde PbO ebenfalls gemessen.

In Bild 51 sind die Reibungszahlen der Tabelle 13 als Funktion der Temperatur dargestellt. Man erkennt die außerordentlich guten Schmiereigenschaften von PbO über den gesamten Temperaturbereich von RT bis ca. 700°C. Bei ca. 600°C sind die meisten der untersuchten Verbindungen effektive Schmierstoffe. Betrachtet man jedoch auch den Tieftemperaturbereich, so bleiben nur CuO, CoO und V<sub>2</sub>O<sub>4</sub> übrig. Diese Oxide haben zwar teilweise hohe Reibungszahlen im Bereich von 0,4-0,5, jedoch vor allem relativ gute Filmbildungseigenschaften schon bei Temperaturen um 200°C.

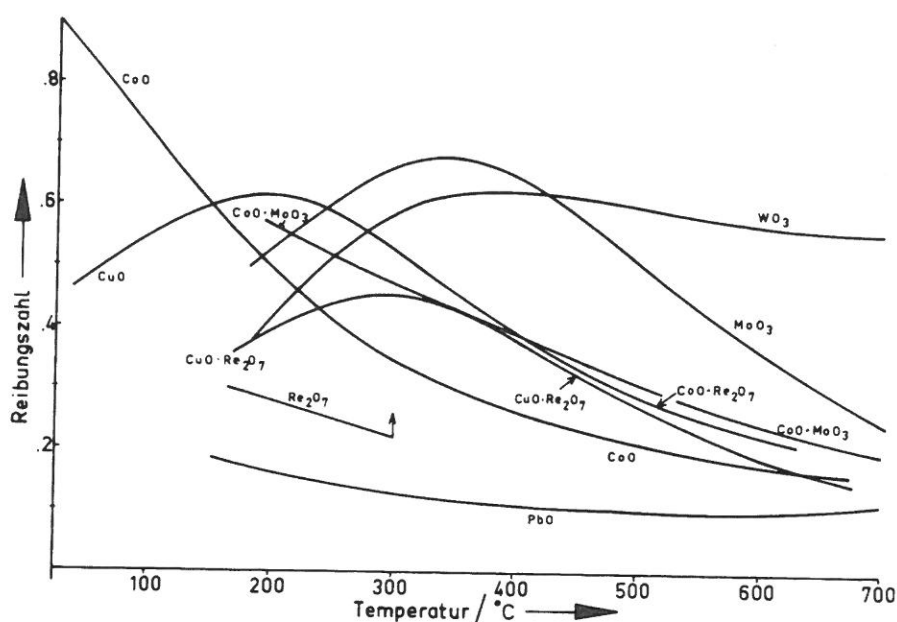


Bild 51:  
Reibungszahl als Funktion der Temperatur für verschiedene oxidische Verbindungen.

In den meisten Fällen wird eine einfache oxidische Verbindung an der Oberfläche eines Substrates nicht stabil sein, sondern mit der Oberfläche unter Bildung eines Doppeloxydes reagieren. Daher ist das Verhalten der komplexen Oxide interessanter, weil davon ausgegangen werden kann, daß sie thermodynamisch stabiler sind und sich u.U. natürlich bilden würden.

Bild 51 zeigt, daß die untersuchten Doppeloxyde CuRe<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, CuMoO<sub>4</sub>, CoRe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> bei hohen Temperaturen analog zu ihren Einzelkomponenten niedrige Reibungszahlen haben. Darüberhinaus besitzt CuRe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> bei Temperaturen um 200°C gute Filmbildungseigenschaften /112/. Bei Betrachtung der Verläufe der Reibungszahlen in Bild 51 muß be-

dacht werden, daß die Zusammenhänge komplizierter sind, als sie zunächst zu sein scheinen. Ähnlich wie beim PbO muß davon ausgegangen werden, daß die Reibungszahlen in starkem Maße von der Temperatur in den Kontaktstellen abhängig sind, d.h. daß die Last und besonders auch die Gleitgeschwindigkeit (Bild 50) Einfluß auf das Gleitverhalten haben. Auch ist derzeit noch völlig unklar, woher die Maxima im Temperaturverlauf einiger Verbindungen kommen und ob möglicherweise Phasenumwandlungen hier eine Rolle spielen.

Johnson und Sliney /114/ untersuchten ZnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, BaO, NiO und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als reibungsmindernde Schichten auf Inconel (60 N, 0,03 ms<sup>-1</sup>) und fanden ähnliche Ergebnisse für V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO und BaO.

Thoma untersucht bei Temperaturen bis zu 700°C das Reibungs- und Verschleißverhalten einer Beschichtung von elektrolytisch abgeschiedenem Co, in die etwa 25% Hartstoffphasen wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiC, SiC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> eingelagert sind. In oxidierender Atmosphäre bildet sich CoO sowie Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Insbesondere bei Temperaturen oberhalb von 300°C geht der Verschleiß (oszillierende Bewegung) aufgrund der Bildung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in der Kontaktfläche auf Werte nahe der Nachweisgrenze zurück. Die verschleißmindernde Wirkung oberhalb 300°C beruht hauptsächlich auf der Bildung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, das sich unter der Tribobbeanspruchung wie ein plastisches Material verhält und gute Filmbildung zeigt. Die eingelagerten Hartstoffe bilden den Traganteil der Schicht, der sich bei Temperaturen größer als 300°C stabilisierend auf die Schicht auswirkt. Unterhalb 300°C ist die Bildung von Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> gehemmt. Daher haben in diesem Temperaturbereich die Hartstoffe einen dominierenden Anteil am Verschleißverhalten. Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> zeigt in diesem Temperaturbereich den größten Verschleiß. Die besten Ergebnisse zeigt die Kombination von Kobaltoxiden mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, da auch bei niedrigen Temperaturen das Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als relativ weiches Oxid wenig abrasiv wirkt /115,118/.

## 2.6 Fluoride

### 2.6.1 Struktureller Hintergrund

Neben einigen oxidischen Verbindungen wie PbO und CoO haben sich im Bereich der Hochtemperaturschmierung fluoridische Verbindun-

gen gut bewährt. Die außerordentlich gute thermodynamische Stabilität der Alkali- und Erdalkalifluoride bei hohen Temperaturen und in aggressiven Medien wie Wasserstoff und flüssigem Natrium lenkte das Interesse auf diese Stoffgruppe. Es handelt sich um  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$  und die Fluoride der Seltenerdmetalle ( $\text{CeF}_3$ ,  $\text{LaF}_3$  etc.).

Die Schmelzpunkte der Erdalkalifluoride und der SE-Fluoride liegen oberhalb, die der Alkalifluoride leicht unterhalb  $1000^\circ\text{C}$  ( $\text{LiF}$   $848^\circ\text{C}$ ). Die Verbindungen bilden reine Ionenkristalle aus und sind daher bei Raumtemperatur spröde. Das Fluorid-Gitter wird aufgebaut durch eine einfach kubische Anordnung (kubisch primitiv) der Fluorid-Anionen, die dadurch entstehenden kubischen Hohlräume werden zur Hälfte alternierend mit Erdalkalitionen ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) besetzt. Aus dieser Anordnung resultiert eine perfekte Spaltbarkeit der Kristalle nach der (111)-Ebene. Die Alkalifluoride kristallisieren im NaCl-Typus.

Die mit steigenden Temperaturen zunehmende Ionenbewegung im Kristall führt zu einer Aufweichung der Gitterkräfte und zu einer zunehmenden Anionenbeweglichkeit /123/. Infolgedessen nimmt die Sprödigkeit der Kristalle mit steigender Temperatur ab und die Plastizität zu. Dieser quasielastisch-plastische Übergang der Substanzen hat Auswirkungen auf das tribologische Verhalten und wirkt sich in einer deutlichen Abnahme der Reibungszahlen aus. Der Temperaturbereich, in dem das Verhalten der Fluoride überwiegend plastisch ist, ist abhängig vom Schmelzpunkt der Substanzen. Da bei Raumtemperatur der spröde-elastische Zustand dominiert und somit auch relativ hohe Reibungszahlen im Bereich von 0,4-0,5 für  $\text{CaF}_2$  gemessen werden, versucht man, durch Kombinationen solcher Fluoride, die ein eutektisches System mit entsprechender Schmelzpunktniedrigung bilden, den Bereich des plastischen Verhaltens zu tieferen Temperaturen zu verschieben.

Calciumfluorid und Bariumfluorid bilden ein eutektisches Zweistoffsystem. Das Eutektikum liegt bei einer Zusammensetzung von etwa 62%  $\text{BaF}_2$  und 38%  $\text{CaF}_2$  mit einer Schmelztemperatur von  $1038^\circ\text{C}$ , während der Schmelzpunkt von  $\text{CaF}_2$  bei  $1411^\circ\text{C}$  und der des  $\text{BaF}_2$  bei  $1280^\circ\text{C}$  liegt. Kommt  $\text{LiF}$  als dritte Komponente hinzu, so erniedrigt sich der Schmelzpunkt des ternären Eutektikums auf



758°C mit entsprechender Erniedrigung des plastischen Bereiches /128/.

### 2.6.2 Thermodynamische Beständigkeit

Sliney, Strom und Allen /125/ haben die thermodynamische Beständigkeit von  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiF}$  und  $\text{NaF}$  bei Temperaturen bis 1500°C genauer untersucht. In Sauerstoffatmosphäre lautet die Gleichgewichtsreaktion für  $\text{CaF}_2$ :



Die Gleichgewichtskonstante  $k$  der Reaktion hängt nur von den Partialdrücken  $P$  der gasförmigen Komponenten ab:

$$k = P_{\text{F}} \cdot (P_{\text{O}_2})^{-1/2} \quad (2.6)$$

Ausgehend von der Gibbs'schen Standardreaktionsenergie  $\Delta F^\circ$  können Gleichgewichtskonstanten berechnet werden. Tabelle 14 enthält die Standardreaktionsenergien und die nach

$$\Delta F^\circ = R \cdot T \cdot \ln k \quad (2.7)$$

berechneten Gleichgewichtskonstanten für die entsprechenden Temperaturen /129/. Die Gleichgewichtskonstanten aller Fluoride der Tabelle 14 sind in Sauerstoffatmosphäre bei allen Temperaturen sehr klein. Da eine kleine Gleichgewichtskonstante anzeigt, daß in der oben gegebenen Reaktion der Fluorpartialdruck

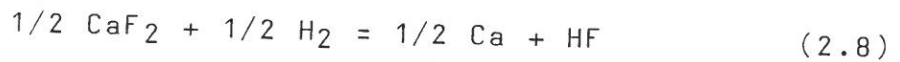
Verbindung	Schmelzpunkt (K)	Reaktions-temperatur (K)	Sauerstoff		Wasserstoff	
			$\Delta F^\circ$ kcal gm äqu. $\text{O}_2$	Gleichgewichts- konstante $k$	$\Delta F^\circ$ kcal gm äqu. $\text{H}_2$	Gleichgewichts- konstante $k$
$\text{CaF}_2$	1684	500	+ 131	$10^{-57}$	+ 70	$4.0 \times 10^{-31}$
		1000	+ 123	$2 \times 10^{-27}$	+ 60	$9.6 \times 10^{-14}$
		1500	+ 114	$3 \times 10^{-17}$	+ 49	$7.9 \times 10^{-8}$
$\text{BaF}_2$	1553	500	+ 144	$3 \times 10^{-63}$	+ 68	$3.2 \times 10^{-30}$
		1000	+ 135	$5 \times 10^{-30}$	+ 58	$3.2 \times 10^{-13}$
		1500	+ 128	$3 \times 10^{-19}$	+ 48	$1.1 \times 10^{-7}$
$\text{LiF}$	747	500	+ 140	$10^{-60}$	+ 69	$10^{-30}$
		1000	+ 134	$10^{-29}$	+ 56	$5.0 \times 10^{-15}$
		1500	geschmolzen	-	geschmolzen	-
$\text{NaF}$	980	500	+ 162	$2 \times 10^{-71}$	+ 59	$2.0 \times 10^{-26}$
		1000	+ 158	$5 \times 10^{-35}$	+ 46	$1 \times 10^{-10}$
		1500	geschmolzen	-	geschmolzen	-

Tabelle 14:

Thermodynamische Daten der Fluoride in Sauerstoff- und Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen von 500, 1000 und 1500 K /125/

sehr viel kleiner ist, als der Partialdruck des Sauerstoffes, liegt das Gleichgewicht der Reaktionsgleichung fast vollständig auf der linken Seite, so daß das Fluorid stabil ist. Eine endliche Gleichgewichtskonstante bedeutet aber auch, daß zumindest ein Teil der Verbindung reagiert und CaO und F<sub>2</sub> gebildet wird, auch wenn dieser Teil an der Nachweisgrenze liegt.

Die entsprechenden Daten in Wasserstoffatmosphäre deuten an, daß das Gleichgewicht gemäß der Gleichung



$$\text{mit } k = P_{\text{HF}} \cdot (P_{\text{H}_2})^{-1/2} \quad (2.9)$$

auch auf der linken Seite liegt und die Verbindungen somit auch in stark reduzierender Atmosphäre, wie sie beispielsweise im Stirling-Motor auftreten kann, stabil sind.

### 2.6.3 Aufgeschmolzene Fluoridbeschichtungen

In Tabelle 15 sind Reibungszahlen und Lebensdauern von Fluoridbeschichtungen, die auf eine NiCr-Legierung aufgeschmolzen

Fluorid Gew. %	Schichtdicke µm	Temp. K	Last N	Lebensdauer (a)	Reibungs- zahl	Verschleißrate 10 <sup>-1</sup> mm <sup>3</sup> s <sup>-1</sup>
80 CaF <sub>2</sub> /20 BaF <sub>2</sub>	51	811	4.90	229(b)	0.16	3.82
38 CaF <sub>2</sub> /62 BaF <sub>2</sub>	38	297	4.90	229(b)	0.20	.82
38 CaF <sub>2</sub> /62 BaF <sub>2</sub>	26	811	4.90	229(b)	0.16	.82
38 CaF <sub>2</sub> /62 BaF <sub>2</sub>	31	1089	4.90	180	0.15	.82
38 CaF <sub>2</sub> /62 BaF <sub>2</sub>	25	1089	4.90	80	0.20	-
38 CaF <sub>2</sub> /62 BaF <sub>2</sub>	31	1089	9.81	120	0.20	-
77 CaF <sub>2</sub> /23 LiF	31	297	4.90	229(b)	0.16	2.28
77 CaF <sub>2</sub> /23 LiF	38	811	4.90	229	0.15	.64
77 CaF <sub>2</sub> /23 LiF	31	811	9.81	80	0.18	-
77 CaF <sub>2</sub> /23 LiF	31	922	9.81	48	0.15	-
77 CaF <sub>2</sub> /23 LiF	31	533	9.81(c)	10	0.24	-
77 CaF <sub>2</sub> /23 LiF	31	811	9.81(c)	20	0.24	-
100 LiF	33	811	4.90	229(b)	0.15	2.87
100 LiF	38	1089	4.90	229	0.10	11.4
81.4 CaF <sub>2</sub> /18.6 NaF	38	811	4.90	229(b)	0.07	1.02
Uncoated	0	811	4.90	-	0.47	223
Uncoated	0	811	9.81	-	0.47	451

Tabelle 15:

Reibungs- und Verschleißverhalten von verschiedenen aufgeschmolzenen Fluoridbeschichtungen auf NiCr-Legierung in 10% H<sub>2</sub> 90% N<sub>2</sub> Atmosphäre  
(a) Lebensdauer in Zyklenzahl X 1000, Versagen durch scharfen Anstieg der Reibungszahl

(b) kein Versagen bei Versuchsende

(c) 5.08 m s<sup>-1</sup> Gleitgeschwindigkeit, sonst 10.16 m s<sup>-1</sup>

Nach Daten von Sliney, Strom und Allen /125/

wurden, dargestellt. Die Experimente wurden in reduzierender Atmosphäre durchgeführt (10% H<sub>2</sub>, 90% N<sub>2</sub>) und bestätigen die theoretischen Stabilitätsbetrachtungen des vorhergehenden Abschnittes. Bei Schichtdicken von ca. 30 µm wird bei 800°C eine Abnahme der Verschleißrate des Stiftes um einen Faktor 3,5·10<sup>2</sup> gegenüber dem ungeschmierten Versuch beobachtet. Die Reibungszahlen der eutektischen Mischungen BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> sowie CaF<sub>2</sub>/LiF liegen im Bereich von 0,1 bis 0,25. Auch bei Raumtemperatur wird mit CaF<sub>2</sub>/LiF und BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> eine Reibungszahl von etwa 0,2 erreicht. Allerdings ist die in den Versuchen angewandte Gleitgeschwindigkeit mit 5,08 bzw. 10,16 ms<sup>-1</sup> groß genug, um durch die entstehende Reibungswärme den plastischen Bereich der Fluoridbeschichtung zu erreichen.

Bild 52 zeigt die entsprechenden Verhältnisse für die Sauerstoffatmosphäre. Hier wird deutlich, daß die Reibungszahl der CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-Beschichtung bei einer Gleitgeschwindigkeit von 2 ms<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur noch bei 0,4 liegt, bei einer Erhöhung der Gleitgeschwindigkeiten kann sie auf Werte um 0,2 abnehmen. Reibungszahlen von 0,15-0,20 scheinen für aufgeschmolzene CaF<sub>2</sub>-Beschichtungen charakteristisch zu sein /130/.

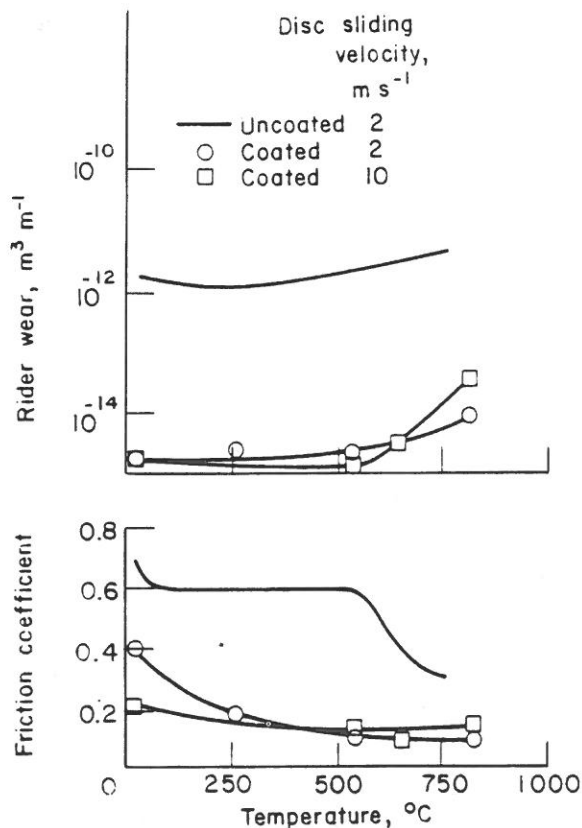


Bild 52:  
Tribologisches Verhalten einer 38/62 CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> Beschichtung auf einer NiCr-Legierung. Stift-Scheibe-System, Last 4.9 N. Nach Sliney /125/.

## 2.6.4 Fluoride der Seltenerdmetalle

Die Fluoride der Seltenerdmetalle sind eine andere Gruppe der Metall-Halogenide, die chemisch sehr stabil sind und ein Potential als Hochtemperaturfestschmierstoffe besitzen.  $\text{CeF}_3$  und  $\text{LaF}_3$  haben in dieser Gruppe die besten Schmiereigenschaften im Hochtemperaturbereich.

Die Kristallstrukturen dieser Verbindungen sind Schichtgitterstrukturen, die den Schichtgittern der Chalcogenide entsprechen. Bild 53 verdeutlicht die Kristallstruktur des  $\text{LaF}_3$ . Die Schichten des Gitters bestehen aus hexagonalen Netzen, die alternierend aus  $\text{F}^-$  und  $\text{La}^{3+}$ -Ionen aufgebaut sind. Jeweils oberhalb und unterhalb eines  $\text{La}^{3+}$ -Ions befindet sich ein weiteres  $\text{F}^-$ -Ion, so daß sich insgesamt eine 5er-Koordination des  $\text{La}^{3+}$  ergibt. Diese 5  $\text{F}^-$  Ionen haben alle den gleichen Abstand von 0,236 nm zum  $\text{La}^{3+}$ -Ion. Sie sind in Bild 53 mit A bezeichnet. Die mit B bezeichneten  $\text{F}^-$  Ionen bilden eine 6er-Koordination um die  $\text{La}^{3+}$ -Ionen mit einem etwas größeren Abstand von 0,27 nm. Diese erweiterte Koordinationssphäre wirkt über die Schichten hinweg, da die Kräfte im Gitter rein ionischer Natur sind. Da die ionischen

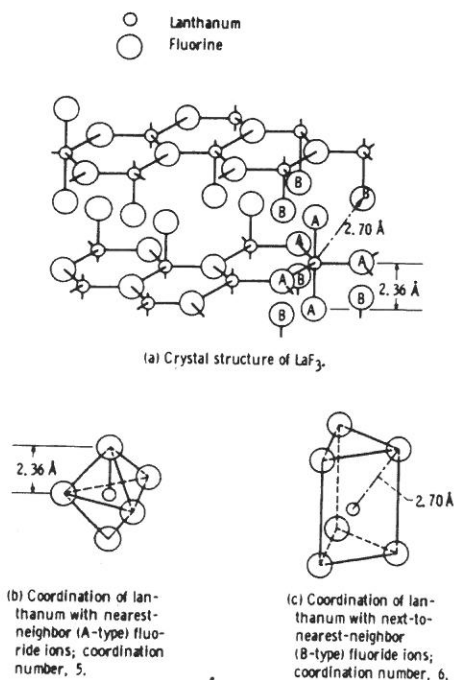


Bild 53:

Kristallgitter des  $\text{LaF}_3$ .

A: 5er Koordination des zentralen  $\text{La}^{3+}$ -Ions (nächste Nachbarn)

B: Übernächste Nachbarn des zentralen  $\text{La}^{3+}$ -Ions /131/.

Kräfte ungerichtet sind, ist ihre Wirkung zu einem beträchtlichen Anteil 3-dimensional. Die Struktur kann daher als Übergangsstruktur zwischen den kovalenten 2-dimensionalen Schichtstrukturen der Chalcogenide und den 3-dimensionalen Ionenstrukturen betrachtet werden. In metallischen Systemen sind  $\text{CeF}_3$  und

LaF<sub>3</sub> bis mindestens 1000°C in Luft schmierwirksam. Die Reibungszahlen liegen bei Raumtemperatur im Bereich 0,3 bis 0,4, bei höheren Temperaturen im Mittel bei etwa 0,2. Diese Substanzgruppe ist insgesamt sehr wenig untersucht und dürfte in Bezug auf ihr Hochtemperaturschmierverhalten mit Reibungszahlen von 0,2-0,4 und gutem Verschleißverhalten noch Anwendungspotential besitzen /120/.

#### 2.6.5 Fluorid-Metallkomposite

Die ausgezeichnete thermodynamische Stabilität der Fluoridverbindungen erstreckt sich auf Reaktionen mit metallischen Komponenten bei hohen Temperaturen. Sliney /127/ berichtet über das tribologische Verhalten von gesintertem porösen Nickel und Nickel-Chrom Körpern bei Temperaturen bis 650°C, deren Porenvolumen durch eine eingeschmolzene, eutektische CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub>-Mischung gefüllt ist. Im Vergleich mit dem Verhalten aufgeschmolzener Fluoridbeschichtungen haben die porösen Komposite eine höhere Lebensdauer und einen geringeren Abrieb, da der Schmierfilm aus dem Depot während der tribologischen Beanspruchung ständig erneuert wird. Mit aufgeschmolzenen Fluoridfilmen aus CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> lassen sich niedrigere Reibungszahlen erreichen, jedoch ist ihre Lebensdauer aufgrund der fehlenden Schmierstofferneuerung aus einem Depot-Porenvolumen deutlich geringer. Durch zusätzliches Aufschmelzen eines dünnen Fluoridfilmes auf die Metall-Fluoridkomposite läßt sich eine vorteilhafte Kombination der Eigenschaften erreichen /134,135/.

Die Reibungszahl, die mit dem Stift-Scheibe-System ermittelt wurde, ist abhängig von der Gleitgeschwindigkeit und der Temperatur. Eine Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit wirkt sich prinzipiell wie eine Erhöhung der Umgebungstemperatur aus, d.h. sie erniedrigt die Reibungszahl. Für die untersuchten Nickel- und Nickel-Chrom-Komposite ergab sich bei 500°C eine wiederansteigende Reibungszahl in oxidierender Atmosphäre. Diese Temperaturgrenze ergibt sich durch die Oxidation des Metallkörpers und die Bildung von NiO, welches die Eigenschaften des Fluoridsystems nachteilig verändert. In reduzierender Atmosphäre (H<sub>2</sub>) liegt die Einsatzgrenze derartiger Metall-Fluorid-Komposite daher bei deutlich höheren Temperaturen von etwa 800°C.

Durch die Kombination der Kompositzzusammensetzung mit metallischem Silber läßt sich die Reibungszahl im Bereich der Temperaturen unterhalb des plastischen Übergangs der Fluoride bei etwa 400-500°C deutlich reduzieren. Eine Reihe von Untersuchungen /137-140/ zeigt, daß die Zumischung von metallischem Silber eine wirksame Reibungs- und Verschleißminderung bei niedrigen Kontaktstellentemperaturen bewirkt. Dies ist insbesondere vorteilhaft in der Anwendung der Fluoride als HT-Schmierstoffe in monolithischen Lagerschalen oder Dichtungen, da beim Betrieb anfänglich immer ein Bereich niedriger Kontaktstellentemperaturen durchfahren werden muß. Tabelle 16 faßt die Reibungszahlen von HT-Folien-Gleitlagern, bei denen der Lagerzapfen mit unterschiedlichen verschleißbeständigen Materialien beschichtet ist, zusammen. Die HT-Verschleißbeständigkeit wird in beiden Fällen durch NiAl-gebundenes Chromcarbid gewährleistet. Die PS-200 Beschichtung enthält aber zusätzlich noch 10 Gew.% CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> und 10 Gew.% Silber. Durch die Zumischung von Fluorid und Silber wird bei allen Umgebungstemperaturen die Anfangsreibung deutlich reduziert. Sogar nach Einlauf, d.h. im stationären Zustand bei hohen Gleitgeschwindigkeiten ist tendenziell eine Abnahme der Systemreibungszahl zu beobachten. Die Lebensdauer des Systems ist zudem bei Zusatz der Fluoride und des Silbers (PS200) mehr als doppelt so hoch als bei der Verwendung des Chromcarbides allein, eine Folge der Verminderung des Verschleißes des harten Carbides auf der relativ weichen metallischen Gegenlauffläche.

Coating Combination	Temperature, °C	Friction Coefficients	
		μ <sub>1</sub> Starting	μ <sub>2</sub> Running at 28 m/s (13800 rpm)
1. Foil: Preoxidized I-X750 Journal: CrC-NiAl	25	0.64	0.05 to 0.08
	200	.55	.05 to .08
	425	.42	.05 to .08
	650	.36	.05 to .08
2. Foil: Preoxidized I-X750 Journal: PS-200 (NiCr-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -CaF <sub>2</sub> -BaF <sub>2</sub> -Ag)	25	.44	0 to .04
	200	.32	.02 to .05
	425	.31	.05 to .08
	650	.29	.05 to .08

Tabelle 16:  
Reibungszahlen in HT-Foliengleitlagern mit zwei unterschiedlichen Beschichtungen nach Wagner und Sliney /138/

## 2.7 Weiche Metalle

Eine Reihe von Metallen haben Eigenschaften, die sie als Festschmierstoffe für spezielle Anwendungen interessant machen. Neben einer geringen Scherfestigkeit und einer guten Duktilität besitzen sie eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit. Das tribologische Verhalten metallischer Filme hängt von der Härte des Substratwerkstoffes, der Härte des gleitenden Gegenkörpers und auch empfindlich von der Schichtdicke ab /141,143/. Bild 54 a macht den Einfluß der Last auf das Reibungsverhalten eines Stahl-Stiftes deutlich, der auf einem Indiumfilm mit einer Schichtdicke von  $40\ \mu\text{m}$  gleitet. Während die Reibungszahlen für Paarungen von Stahl auf Stahl oder Stahl geschmiert mit Mineralöl in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Reibungsgesetz unabhängig von der Last sind, nimmt die Reibungszahl auf dem Indiumfilm mit steigender Last ab.

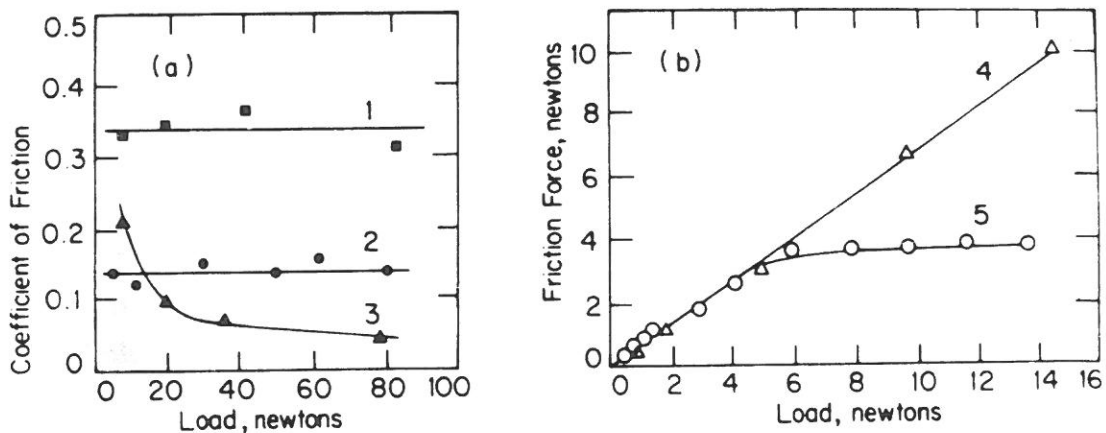


Bild 54:

Reibungsverhalten weicher Metallfilme.

a) Indium auf Werkzeugstahl nach Daten von Bowden und Tabor /141/

1: Stahl ungeschmiert, 2: Stahl geschmiert mit Mineralöl, 3:  $40\ \mu\text{m}$  dicker In-Film auf Stahl

b) Blei auf Stahl nach Daten von Barton und Russel /144/

4: Blei massiv; 5: Bleifilm auf Stahl

Die Reibungszahl auf dem Indiumfilm wird bestimmt von der Scherfestigkeit des Indiums und der Kontaktfläche zwischen Film und Stahlstift, wobei diese Kontaktfläche eine Funktion der elastischen Deformation des Stahlsubstrates ist, die weniger als linear mit der Last ansteigt. Bild 54 b verdeutlicht den Verlauf

der Reibungskraft als Funktion der Last bei einem Bleifilm auf einem Stahlsubstrat und auf massivem Blei. In massivem Blei und im Bleifilm liegt bei kleinen Lasten ausschließlich plastische Deformation vor und das Reibungsverhalten folgt dem allgemeinen Reibungsgesetz mit konstanter Reibungszahl. Im Gegensatz dazu tritt bei hohen Lasten und dünnem Bleifilm auch eine Deformation des härteren Stahlsubstrates auf, so daß die Zunahme der Kontaktfläche von der elastischen Deformation der Stahlunterlage durch den Stahl-Stift abhängt, während die Reibkraft von der Scherfestigkeit des dünnen Bleifilmes an der Grenzfläche abhängt und sich nicht mehr proportional zur zunehmenden Last verhält /144/.

Bild 55 beleuchtet diese Zusammenhänge von der Schichtdicke der Metallfilme aus und zeigt, daß es eine kritische Filmdicke  $h_c$  gibt, für welche die Reibungszahl minimal wird. Diese kritische Filmdicke wird experimentell im Bereich von 0,1 bis 1  $\mu\text{m}$  gefunden, wie die beiden obereren Kurven für einen Film aus (a) Blei und (b) Gold zeigen. Die Kurven entsprechen der Stribeck-Kurve in der Theorie der hydrodynamischen Schmierung. Unterhalb  $h_c$  steigt die Reibungszahl durch zunehmende Substratoberflächenkontakte an, oberhalb  $h_c$  nimmt die Reibungszahl mit dem Anteil der plastischen Verformung im Metallfilm wieder zu /145/. Die kritische Filmdicke ist außerdem eine Funktion der Oberflächenrauigkeit.

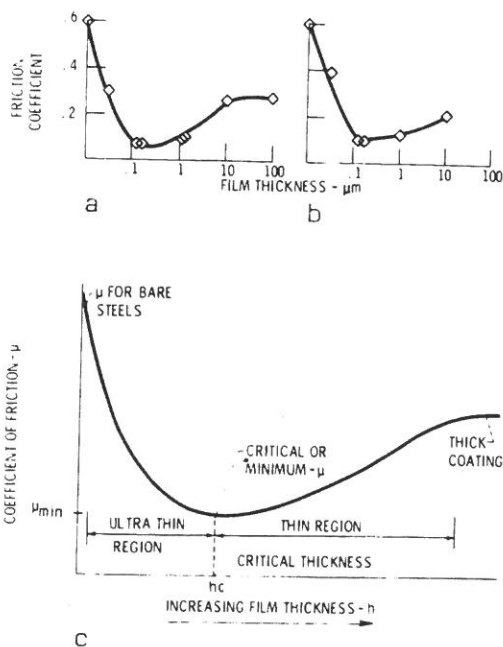


Bild 55:  
Reibungsverhalten dünner, weicher Metallfilme a und b: Experimentell ermittelte Abhängigkeit der Reibungszahl dünner Metallfilme von der Schichtdicke.

- a) Blei; b) Gold
- c) Schematischer Verlauf der Reibungszahl in dünnen Metallfilmen /143/.



Die oben genannten Zusammenhänge gelten für kontraforme, punktuelle Kontakte. Das Verhalten eines weichen Metalles in konformen Kontakten wurde von Tsuya und Takagi /146/ für einen Bleifilm zwischen zwei Kupferscheiben untersucht. Die in Flächenkontakt stehenden Scheiben rotierten mit einer extrem langsamen Geschwindigkeit von  $5 \cdot 10^{-4}$  m/s bei Flächenpressungen von 0,04 bis 9,8 MPa gegeneinander. Die Schichtdicke der Filme lag im Bereich von 0,1 bis 130  $\mu\text{m}$ . Unabhängig von der Schichtdicke wurde ein scharfer Abfall der Reibungszahl bei Anstieg der Flächenpressung von 0,04 auf 0,54 MPa und eine weitere Abnahme der Reibungszahl mit Zunahme der Flächenpressung auf 9,8 MPa beobachtet.

Bei der Anwendung metallischer Filme im Hochtemperaturbereich muß berücksichtigt werden, daß Oberflächenoxidation und Phasenumwandlungen das tribologische Verhalten beeinflussen können. Manche Metalle wie Blei oder Indium und auch die Metalle der seltenen Erden können sich unter Reibungseinfluß in andere Modifikationen umwandeln, wobei die Reibungszahl dann bis um den Faktor 4 ansteigen kann /147/.

### 3. Mechanismen der Feststoffschmierung

#### 3.1 Beobachtung des Filmverhaltens während der Bildung

In der Literatur ist über die direkte Beobachtung der Filmbildung und des Verschleißverhaltens nur wenig bekannt geworden. Sliney /100/ beobachtete den Filmbildungsprozess von MoS<sub>2</sub>, Graphitfluorid und Graphit im Kugel-Ebene-System mit einer Stahlkugel und einer Glasplatte. Das MoS<sub>2</sub> wurde während des Gleitvorganges vor der Kugel auf die Platte gestreut und der Film entstand, indem die Schmierstoffpartikel in der Eingangszone gesammelt, zusammengepreßt und dann zu dünnen flächen-deckenden Filmen ausgezogen wurden. Bild 56 zeigt diesen Vorgang für MoS<sub>2</sub>. Benachbarte Schmierstoffpartikel haften aneinander und fließen zusammen. Der Fluß wird als pastenartig beschrieben,

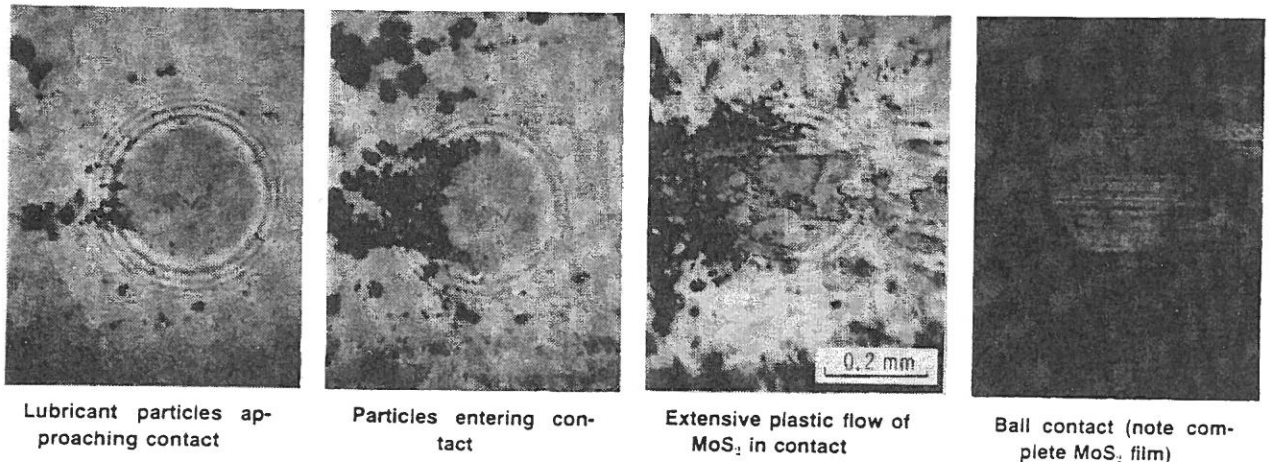


Bild 56:

Filmbildung von Graphitfluorid bei anfänglich ungeschmier-tem Kontakt. Last 13.2 N, Vergrößerung 150x.

a: Erste Graphitfluorid-Partikel kommen in die Kontakt-stelle; b und c: Ausbildung des Films; d: Abgeschlossene Filmbildung nach 10 mm Gleitweg. Sliney /100/.

wobei die Kontaktzone kontinuierlich aus dem Überschußmaterial der Eingangszone gespeist wird. Nach Beendigung des Experimentes war die Stahlkugel vollständig mit einem Schmierfilm bedeckt, während auf der Glasplatte ein unregelmäßiger Film zu beobachten war. Zwischen den drei untersuchten Schmierstoffen wurden qualitative Unterschiede hinsichtlich der Filmbildung beobachtet. MoS<sub>2</sub> und Graphitfluorid bildeten mehr kontinuierliche und die ganze Kontaktfläche bedeckende Filme aus, während Graphit ein

schlechteres Haftungsvermögen und nicht kontinuierliche Filmbildung zeigte. Das bessere Filmbildungsverhalten von  $\text{MoS}_2$  und  $(\text{CF}_x)_n$  ist korreliert mit einer niedrigen Verschleißrate des Stiftes. Fusaro /97/ studierte den Filmbildungsprozeß sowohl mit Graphitfluorid als auch mit  $\text{MoS}_2$  im Stift-Scheibe-System und Stahl als Werkstoff. Der Filmbildungsprozeß war in allen Stadien sowohl bei  $\text{MoS}_2$  als auch bei Graphitfluorid gleich dem von Sliney beobachteten. Dabei war ein Einfluß der Atmosphäre (trockene Luft, feuchte Luft, Argon trocken) nicht festzustellen. In der Anfangsphase wurde ein relativ dicker Film in der Kontaktfläche sowohl auf dem Stift als auch auf der Scheibe aufgebaut, der sich während der Reibbeanspruchung dann aber abbaute und zwar auf dem Stift schneller als auf der Scheibe. Der Verschleißmechanismus des Films ist abhängig von Material und Atmosphäre. Weiterhin ließ sich der Mechanismus sowohl auf den Verschleiß des Stiftes als auch auf den der rauhen Oberfläche der Scheibe anwenden /99/. Für polyimidgebundene Graphitfluoridfilme und für Graphitfilme /150,151/ auf Oberflächen mit unterschiedlichen Vorbehandlungen wurde dieses Verhalten beobachtet, wobei einige Vorbehandlungen den Prozeß des plastischen Fließens unterstützen. In detaillierten Untersuchungen des Schmierungsmechanismus von  $\text{MoS}_2$  wird beobachtet, daß der Schmierungsprozeß dynamisch ist und darauf beruht, daß durch das plastische Fließen einzelner  $\text{MoS}_2$ -Partikel und durch deren Zusammenballung ein kontinuierlicher Film gebildet wird. Nach der Auffassung von Fusaro /152/ ist die Neigung zur Zusammenballung von einzelnen Partikeln zu einem plastisch fließenden Film eine wichtige Voraussetzung für ein gutes Festschmierstoffverhalten.

Hollinski und Gänsheimer /34/ untersuchten ebenfalls das Verhalten von  $\text{MoS}_2$ -Filmen, kamen aber zu unterschiedlichen Ergebnissen. In der Einlaufphase der Filmbildung bewegen sich kleine  $\text{MoS}_2$ -Kristallite über die Oberfläche, bis ein zusammenhängender Film auf beiden Oberflächen gebildet ist. Die Größe dieser Kristallite ist ungefähr 15 nm oder 24 Atomlagen. Danach gleiten nur noch Schwefelschichten übereinander, ohne daß sich  $\text{MoS}_2$ -Schichtpakete bewegen. Dieser Vorgang wird als interkristallines Gleiten bezeichnet. Es ist der Vorgang, der nach den Untersuchungen von Uemura et al. /153/ die niedrigste Reibungszahl in einem Film aus  $\text{MoS}_2$  hat, gefolgt von dem intrakristallinen Gleiten, und den Beobachtungen des plastischen Fließens des

Filmes von Sliney und Fusaro widerspricht. Da es aber für ein unterschiedliches Verhalten des Filmes keinen Grund gibt, könnte die Ursache in der unterschiedlichen Geometrie zu finden sein. Die NASA-Untersuchungen wurden im Kugel-Ebene- oder im Stift-Scheibe-System durchgeführt und beeinhalten daher sehr hohe Flächenpressungen.

Conelly und Rabinowicz /154/ benutzten Exoelektronen, um die Bewegung von MoS<sub>2</sub>, Graphit und PTFE auf Aluminium zu analysieren. Sie fanden nur sehr begrenzte oder gar keine Bewegung der Partikel und bestätigen damit die Ergebnisse der NASA. Entsprechende Untersuchungen an anderen Festschmierstoffen fehlen weitestgehend. In einer frühen Studie über Hochtemperaturfestschmierstoffe untersucht Peterson das Gleitverhalten von Silber /155/. Auf Ni-Legierungen mit Silber als Festschmierstoff wurde eine Reibungszahl von 0,42 gefunden. Bei Austausch eines Nickelgleitkörpers gegen Aluminium verschweißte das Silber mit dem Aluminium und die Reibungszahl stieg auf etwa 1,0. Der auftretende Deformationsprozeß im Silber führte schließlich zum Abheben des ganzen Films. Bei der Benutzung von Aluminium als Festschmierstoff wurde das Aluminium fest an beide Oberflächen gebunden. Der Scherprozeß während der Reibbeanspruchung führte zum Festfressen bzw. Abrollen des Al-Filmes. Ähnliche Beobachtungen wurden auch an Pb-Filmen gemacht /156/. Bei Gleitreibung an Luft hafteten die Bleifilme am Gegenkörper, wurden vom Substrat abgelöst und auf den Gegenkörper übertragen. Im Vakuum wurde dagegen eine lange Lebensdauer und kein Übertrag beobachtet. Der Übertrag stand in engem Zusammenhang mit der Bildung von PbO während der Reibbeanspruchung.

Diese Ergebnisse mit metallischen Festschmierstoffen weisen darauf hin, daß die Gleitbewegung durch Grenzflächengleiten getragen wird (interkristallines Gleiten). Wenn die Versuchsbedingungen dagegen das plastische Fließen des Filmes unter Reibbeanspruchung bevorzugen (starke Adhäsion), so beobachtet man eine Deformation des ganzen Filmes statt einer Begrenzung der Gleitbewegung auf das Gleiten von Grenzflächen oder Oberflächenschichten.

### 3.2 Modelle zum Filmverhalten unter Reibbeanspruchung

In der Literatur sind mehrere Arbeiten erschienen, welche die Mechanismen der Feststoffschmierung diskutieren. Winer /10/ schlägt drei unterschiedliche Mechanismen vor, die zur Klärung des Reibungsverhaltens von MoS<sub>2</sub> herangezogen werden können: a) leichte Spaltbarkeit oder Scherung in der MoS<sub>2</sub>-Kristallstruktur, b) Schmierung durch gasförmige Moleküle, die zwischen MoS<sub>2</sub>-Kristalliten absorbiert sind und c) Spaltbarkeit entlang der Korngrenzen im Gegensatz zur Spaltbarkeit im Kristall. Aufgrund der bis dahin vorliegenden Daten bevorzugten Winer wie auch Johnson und Sliney /157,158/ den ersten Mechanismus. Diese Autoren identifizieren auch noch andere Eigenschaften, die für einen guten Festschmierstoff wichtig sind, wie Widerstand gegen Kaltfließen, Existenz von Anziehungskräften zwischen den Teilchen, günstige Schereigenschaften, Haftung auf dem Substratwerkstoff und ein günstiges Verhalten zur Umgebung. Ives und Peterson /159/ schlagen ihrerseits drei rheologische Modelle zum Gleitverhalten von Festschmierstofffilmen vor: a) Fließen des Filmes (Interfilm flow), b) Grenzflächengleiten (interface slip) und c) Filmgleiten (interfilm slip).

In Modell (a) verhält sich der Festschmierstoff wie eine viskose Flüssigkeit zwischen den Grenzflächen der gleitenden Gegenkörper. In Modell (b) gleitet der Gegenkörper über den Film. Der Film ist genügend plastisch, so daß sich die Oberflächenrauigkeiten durch ihn hindurchbewegen können. In Modell (c) haftet der Festschmierstoff an beiden Gegenkörpern gut und die Gleitbewegung schafft neue Grenzflächen im Film.

Kuhlman und Wilsdorf faßten Ergebnisse über Gleitmechanismen in Festkörpern zusammen und kamen zu dem Schluß, daß kristalline Festkörper durch plastische Verformung und amorphe Festkörper durch viskoses Fließen verformt werden. Viskoses Fließen und plastische Verformung stellen daher die beiden primären Mechanismen zur Kompensation großer Scherkräfte dar /150/, allerdings unter der Voraussetzung, daß die Temperaturen oberhalb der Rekristallisationstemperatur liegen, da sonst die Defektakkumulation unter der Scherbeanspruchung zum Bruch des Filmes führen würde. Sowohl viskoses als auch plastisches Fließen zeigen Effekte, die von der Verformungsgeschwindigkeit abhängen und deren Größenordnung von der resultierenden Wärmeverteilung und

-dissipation bestimmt ist. Fleischauer /161/ unterscheidet zwei Gleitmechanismen: (a) interkristallines Gleiten zwischen Kristallgrenzflächen und (b) intrakristallines Gleiten (Scheren) von kristallographischen Gleitflächen im Kristall. Diese Vorstellungen wurden von Nishimura et al. /156/ auch experimentell an MoS<sub>2</sub> bestätigt. In der realen Beanspruchung eines Schmierfilmes mit kristallinen Feststoffen wird man beide Mechanismen erwarten können, wobei jedoch das interkristalline Gleiten mehr durch Oberflächeneigenschaften und das intrakristalline Gleiten mehr durch Volumeneigenschaften bestimmt ist, womit auch experimentelle Möglichkeiten existieren, beide Vorgänge zu unterscheiden. Hollinski untersuchte Bildung, Verschleiß und Versagen von MoS<sub>2</sub>-Filmen mikroskopisch und kam zu dem Schluß, daß interkristallines Gleiten während der Filmbildung eine Rolle spielt, daß aber nach dem Einlaufen des Filmes keine Verschiebung mehr stattfindet /162/. Sliney dagegen kommt zu dem Schluß, daß Schmierung mit festen Stoffen grundsätzlich ein Prozeß des plastischen Fließens ist /163/. In Tabelle 17 sind die verschiedenen rheologischen Modelle aufgeführt und näher beschrieben.

Modell	Verhalten des Schmierfilmes	Beispiele
1. viskoses Fließen	Gute Bindung des Filmes an beide Oberflächen mit gleichmäßiger Spannungsverteilung über die Filmdicke. Bei Trennung sind beide Oberflächen benetzt. Starker Temperatur- und Geschwindigkeitseinfluß auf die Reibung; Reibung unabhängig von Substratmaterial und Oberflächenrauigkeit, direkt proportional zur Fläche und umgekehrt proportional zur Last.	gebundene Filme
2. plastisches Fließen	Reibung proportional zur Festigkeit des Schmierfilmes auf der Oberfläche mit der Möglichkeit der Abscherung ohne Austausch von Wärme (adiabatisch)	Fluoride, Oxide, Metalle
3. Substrat/Film Gleiten (substrate/film slip)	Die Oberfläche eines Gegenkörpers und die Oberfläche des Filmes gleiten gegeneinander. Starke Werkstoff- und Rauigkeitseffekte (Oberflächeneffekte). Die Reibung ist ähnlich wie ein Volumeneffekt und unabhängig von Kontaktfläche und Viskosität	Metalle
4. Interfilm Gleiten (interfilm slip)	Die Gleitbewegung findet an einer Grenzfläche im Film statt, so daß sich Teile des Filmes nach dem Einlaufen nur noch sehr begrenzt oder gar nicht mehr bewegen. Der Schmierstoff haftet gut an beiden Reibpartnern. Einfluß von gasförmigen Phasen und Adsorptionseffekte der Oberfläche. Werkstoff- und Rauigkeitseinflüsse sind gering. Das Reibungsverhalten des Filmes ist ähnlich dem Reibungsverhalten des Filmmaterials im Volumen.	MoS <sub>2</sub> , Graphit, (CF <sub>x</sub> ) <sub>n</sub>
5. Interkristallines Gleiten	Der Film setzt sich zusammen aus kleinen kristallinen Schmierstoffpartikeln, die gegeneinander gleiten. Modifikation des plastischen Fließens	MoS <sub>2</sub> , Chalcogenide

Tabelle 17:

Modelle zum Verhalten der Festschmierstofffilme unter Belastung

Aus der Tabelle 17 wird deutlich, daß es grundsätzlich nur 2 unterschiedliche Basismodelle gibt: Fließen (1,2 und 5) und Gleiten (3 und 4). Interessant ist weiterhin, daß beide Modelle auch auf Volumenreibungseffekte anwendbar sind. Die primären Unterschiede der beiden Modelle liegen im Adhäsionskoeffizienten und im Mechanismus der Deformation der Grenzfläche in der Nachbarschaft der Rauigkeitsspitzen. Gleit- und Fließprozesse unterschieden sich im Verhalten der Schmierfilme am deutlichsten in Bezug auf die Adhäsion bei der Trennung von gleitenden Oberflächen, bei dem Geschwindigkeitseffekt und in Bezug auf die umgebende Atmosphäre.

### 3.3 Filmbildung, Verschleiß und Versagen

Filme aus festen Schmierstoffen können durch eine Reihe von Verfahren hergestellt werden. Relativ einfache Auftragsverfahren sind das Aufbürsten oder Einpolieren von pulverförmigen Festschmierstoff auf die entsprechenden Substrate unter Last. Bei Transferschmierfilmen wird der Schmierstofffilm ständig aus einem Reservoir mit unverbrauchtem Material versorgt. Gebundene Filme werden präpariert, indem man den Festschmierstoff in einem Bindermaterial dispergiert und die Suspension auf die Oberfläche aufträgt. Bei keramischen Bindermaterialien wird ein Schlicker hergestellt und das besprühte Substrat dann einer Wärmebehandlung unterzogen (Cure-Prozeß).

Die Entwicklung moderner physikalischer Beschichtungsverfahren erlaubt es, Schichtdicke und -struktur definiert zu variieren. Auch die Zusammensetzung der Schichten kann definiert eingestellt werden. Für die Chalcogenide haben die Sputtertechniken Bedeutung erlangt, Oxide und Fluoride können gut mit thermischen Spritzverfahren aufgebracht werden (Flammspritzen, Plasmaspritzen, Detonation-Gun-Verfahren). Savage untersuchte die Orientierung der Partikel in einem Graphitfilm, der mit einer Graphitbürste auf einem Kupfer-Substrat aufgebracht war und fand, daß eine fast parallele Anordnung zur Oberfläche des Substrats vorlag /62/. Der Winkel, den die Graphit-Basisfläche mit der Substratoberfläche in der Gleitrichtung einschließt, wurde später mit  $5^\circ$  bis  $10^\circ$  gefunden /164/. Ähnliche Zusammenhänge wurden auch für  $\text{MoS}_2$  gefunden /165,166/.

Detaillierte Studien über die Orientierung in MoS<sub>2</sub>-Filmen auf Kupfer mit Hilfe der Röntgendiffraktion zeigten, daß ein Schmierfilm unter Gleitbeanspruchung und bei einer Dicke von etwa 2 bis 5 µm aus 2 Teilen mit unterschiedlichen Orientierungen besteht. Der weitaus größte Teil des Filmes besteht aus Kristalliten, deren Basisflächen parallel zur Gleitrichtung angeordnet sind.

Unmittelbar an der Grenzfläche zwischen Substrat und Film sind die Kristallite aber nicht parallel sondern senkrecht mit ihrer Basisfläche zur Substratoberfläche angeordnet. Dieser Zusammenhang wird auch durch Untersuchungen an definiert strukturierten, gesputterten MoS<sub>2</sub>-Filmen bestätigt.

Fleischauer und Bauer /148/ finden, daß die Lebensdauer von MoS<sub>2</sub>-Filmen entscheidend von der Film-Textur beeinflusst wird. Die ideale Struktur der Grenzfläche wäre eine strenge Bindung der Basalfläche an das Substrat. Diese bildet sich aber nicht aus, weil alle Valenzelektronen des MoS<sub>2</sub> strenge, kovalente Bindungen innerhalb der S-Mo-S Schichtpakete ausbilden. Die Kristallsymmetrie ist derart, daß keine weiteren Orbitale für Bindungen auf der Basalfläche des MoS<sub>2</sub> zur Verfügung stehen /167/.

Im Filmbildungsprozeß ist auch die sich aufbauende Filmdicke von Bedeutung. Sie hängt ab von der Flächenpressung und von der Oberflächenrauigkeit, da in rauheren Oberflächen ein größeres Reservoir zu füllen ist. In Bezug auf Verschleiß und Lebensdauer der Filme hat Fusaro sowohl an MoS<sub>2</sub>- als auch an Graphitfluoridfilmen gezeigt, daß eine zu geringe Oberflächenrauigkeit die Lebensdauer der Filme drastisch verkürzt, da mit geringeren Rauigkeitstiefen auch die Volumina der Schmierstoffdepots (Transferschmierung) abnehmen /99,152/. Tabelle 9 zeigt, daß zwar der Anfangsverschleiß der Gegenkörper bei der rauhesten Oberfläche am größten ist, dieser Effekt aber nach Einlauf nicht mehr nachteilig in Erscheinung tritt.

Verschleiß der Filme trat hauptsächlich durch einen graduellen Abbau der Filmdicke durch radiales oder transversales Fließen des Filmes aus dem Bereich der Kontaktfläche hinaus auf, und zwar aufgrund der im Film während der Reibbeanspruchung existierenden Spannungen. Ein anderer Verschleißmechanismus in



Festschmierstofffilmen ist Bruch und Abplatzen des Filmes oder Teilen davon. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß gleiche Zusammenhänge für weiche Materialien und Bedingungen des milden Verschleißes gefunden werden. Mit anderen Worten ist der Verschleißmodus solcher Filme der gleiche wie der für die Gegenkörper (Volumenmaterial). Es ist daher verständlich, daß auch ähnliche Verschleißraten gefunden worden sind /169/. Die isotropen Materialien wie Gläser und Metalle versagen durch Fließen, während Verbindungen mit Schichtengitter mehr zum Versagen durch Ermüdung oder Zusammenbruch des orientierten Filmbereiches neigen /170/. Verschleiß und Versagen von Feststoffschmierfilmen hängen von mehreren Parametern ab, hauptsächlich aber von der Umgebungstemperatur und der Flächenpressung. Die Lebensdauer, ausgedrückt im Gleitweg, ist auch von der Gleitgeschwindigkeit abhängig, da diese die Temperaturerhöhung innerhalb des Filmes beeinflusst (s. Kapitel 2.3.5).

### 3.4 Verschleißmodelle

Das Verhalten der Filme unter Reibbeanspruchung steht auch in engem Zusammenhang mit der Form des auftretenden Verschleißes.

Peterson et al. /112/ nennt analog zu den Modellen in der Tabelle 17 zwei Verschleißmechanismen, die in der Feststoffschmierung eine zentrale Rolle spielen: (a) Verschleiß durch Fließen des Filmes, (b) Filmverschleiß durch Adhäsion. Diese beiden Mechanismen sollen im folgenden für den Fall feststoffgeschmierter Kugellager näher untersucht werden.

#### 3.4.1 Verschleiß durch Fließen des Filmes

In einem feststoffgeschmierten Kugellager zwingen die Kräfte, die von der Kugel auf die Lauffläche wirken, den Festschmierstofffilm dazu, durch plastisches Fließen aus der Lauffläche seine Schichtdicke zu vermindern. Die Schichtdicke nimmt dabei aber nicht bis auf Null ab, sondern bis auf einen stabilen Minimalwert, der von den Festigkeitswerten des Filmes abhängt. Obwohl Härte und Scherfestigkeit des Filmes sehr viel kleiner sind als die von Kugel und Gegenfläche (Lauffläche des Lagers),

gibt es einen scheinbaren Verfestigungs- oder Versteifungseffekt bei Erreichen der Minimalschichtdicke.

Schroeder und Webster /171/ zeigten, daß die Festigkeitsgrenze  $Y$  eines Materials bei Kompression in Beziehung steht zu der Volumenfestigkeit  $Y_S$  und den Reibungskräften, die nach außen drängendes Material an den Grenzflächen zurückhalten. Für eine zylinderförmige Geometrie läßt sich folgende Beziehung herleiten:

$$\frac{Y}{Y_S} = 1 + 0,385 \frac{a}{h} \quad (3.1)$$

mit dem Zylinderradius  $a$  und der Höhe des Gegenzylinders  $h$ . Finkin /172/ zeigte, daß ähnliche Modellvorstellungen auch für den sphärischen Kontakt von Bleifilmen gelten, wobei  $a$  der Kontaktradius und  $h$  die Filmdicke sind.

Briscoe und Smith /173/ zeigten, daß mit zunehmendem Druck auch die Scherfestigkeit im Film zunimmt gemäß:

$$S = S_0 + k_0 \cdot p \quad (3.2)$$

wobei  $S$  die Scherfestigkeit,  $S_0$  die Volumenfestigkeit,  $p$  der Druck und  $k_0$  eine Konstante ist, die für Graphit und  $\text{MoS}_2$  im Bereich von 0,1 - 0,2 liegt. Die sich unter entsprechenden Bedingungen einstellende Minimalschichtdicke des Filmes ist die Schichtdicke, bei der ein Übergang vom plastischen zum elastischen Kontakt stattfindet. Der Kontaktradius  $r_k$  zwischen Kugel und Ebene (Lauffläche) ergibt sich aus der Theorie der Hertz'schen Kontaktspannung zu:

$$r_k = \left( \frac{3}{2} \frac{FR}{E} \frac{1-\nu^2}{E} \right)^{1/3} \quad (3.3)$$

Dabei ist  $F$  die Last, mit der die Kugel auf die Lauffläche wirkt  $R$  der Äquivalentradius der Kugel auf der Lauffläche in Beziehung zum Radius einer Kugel auf der Ebene,  $\nu$  die Poissonzahl und  $E$  der E-Modul.

Aus diesen Gleichungen wird ersichtlich, daß die Minimalschichtdicke maximiert werden kann. Eine hohe Maximalschichtdicke bedeutet wiederum eine höhere Lebensdauer des Filmes, da mehr

Material für andere oder nachgeordnete Verschleißmechanismen zur Verfügung steht. Die Minimalschichtdicke wird erhöht, wenn die Festigkeitsgrenze erhöht wird. Da E-Modul und Scherfestigkeit miteinander verknüpft sind, ist diese Bedingung gleichbedeutend mit einer Forderung nach einem Material mit einem (relativ) hohen E-Modul oder hoher Härte.

Weiterhin würde nach Gleichung 3.1 eine hohe Adhäsion oder Reibung zwischen Kugel und Lauffläche den Wert  $h$  ebenfalls vergrößern. Diese Folgerungen sind in gewisser Hinsicht konträr zu bestehenden Festschmierstoffkonzeptionen, die eine niedrige Adhäsion und eine niedrige Härte wünschenswert erscheinen lassen.

Der Einfluß der Konstruktionsparameter kann durch ihren Einfluß auf den Kontaktradius  $r_k$  abgeschätzt werden. Ein größerer Kontaktradius bedeutet auch eine größere Minimalschichtdicke für einen gegebenen Film. Um  $r_k$  zu maximieren sind große Kugeldurchmesser und geringes Lagerspiel notwendig. Ebenso ist eine kleinere Kugelanzahl wünschenswert, da dadurch die Flächenpressung pro Punktkontakt steigt und der Verstärkungseffekt aus Gleichung (3.2) zum Tragen kommt.

### 3.4.2. Verschleiß des Filmes durch Adhäsion

Nach den Vorstellungen von Peterson et al. /112/ sollte unabhängig von der sich einstellenden Minimalschichtdicke des Filmes die adhäsive Verschleißrate möglichst gering und ohne Übergang zu einem katastrophalen Verschleißmechanismus (Filmermüden, Abplatzen) sein.

Der adhäsive Verschleißmechanismus kann durch die lineare Gleichung

$$V = \frac{K \cdot F \cdot s}{H} \quad (3.4)$$

mit  $V$ =Verschleißvolumen,  $F$ =Last,  $H$ =Substrathärte,  $s$ =Gleitweg und  $K$ =dimensionsloser Verschleißkoeffizient beschrieben werden. Die Lebensdauer für filmgeschmierte Kugellagerkontakte ist eine Funktion der Schichtdicke  $h$  für die gilt:

$$h = \frac{V}{A} = \frac{K \cdot F \cdot s}{A \cdot H} = \frac{K \cdot F \cdot s}{\pi \beta H D d} \quad (3.5)$$

wobei  $A = \pi \cdot \beta \cdot D \cdot d$  die Fläche des Filmes darstellt mit  $d$ =Kugeldurchmesser,  $D$ =Laufflächendurchmesser und  $\beta$ =geometrischer Koeffizient.

Gleichung 3.5 enthält den Gleitweg  $s$ , der im Falle der betrachteten Rollreibung in Kugellagern dem Schlupf entspricht und in  $m$  pro Umdrehung ausgedrückt werden kann. Damit ergibt sich:

$$s = \frac{h \cdot \pi \beta H D \cdot d}{K \cdot F} \quad (3.6)$$

Eine Erhöhung der Lebensdauer des Filmes bedeutet daher eine Minimierung des Gleitweges (Schlupf). Die wichtigsten Materialparameter in dieser Gleichung sind die Härte  $H$  des Filmes und der dimensionslose Verschleißkoeffizient  $K$ , da eine hohe Härte und ein niedriges  $K$  eine niedrige Verschleißrate und damit eine höhere Lebensdauer für eine gegebene Filmschichtdicke bedeuten.

Eine Übersicht über die Faktoren, die  $K$  beeinflussen /174/ zeigt, daß ein niedriges  $K$  charakteristisch ist für Reibsysteme mit niedriger Löslichkeit und inerten Reibpartnern. Auch niedrige Duktilität und hexagonale Strukturen bei metallischen Systemen reduzieren  $K$ . Die konstruktiven Parameter, die sich positiv auf die Lebensdauer des Schmierfilmes auswirken, sind eine möglichst große Anzahl von Kugeln und möglichst große Kugeldurchmesser sowie Paßgenauigkeit bei Kugeln und Lagerlaufflächen. Insbesondere die Forderung nach einer höheren Härte des Filmes läßt erwarten, daß Werkstoffe, die bisher nicht in Betracht gezogen worden sind, als Festschmierstoffe insbesondere unter Rollreibungsbedingungen besser geeignet sind als beispielsweise  $MoS_2$ .

Die Forderung nach hoher Härte hat natürlich ihre Grenzen in der Bruchzähigkeit und den Ermüdungseigenschaften dieser Werkstoffe. Härtere Filme sind spröder und begünstigen das Auftreten von katastrophalem Verschleiß durch Bruch des Filmes. Konkrete und systembezogene Werte liegen derzeit allerdings noch nicht vor.

### 3.5 Filmbildung mit aufgeschmolzenen Filmen

Für Festschmierstoffe, die bei hohen Temperaturen über eine Flüssigphasenbildung auf das Substrat aufgeschmolzen oder in das

Substrat infiltriert werden, sowie für gebundene Festschmierstoffe mit glasigen Bindermaterialien sind das Benetzungsverhalten und die Grenzflächenspannung die physikalischen Schlüsselgrößen.

Aus thermodynamischer Sicht findet Benetzung zwischen Flüssigkeit (Fluorid, Glas) und Substrat dann statt, wenn während des Benetzungsvorgangs die freie Energie des gesamten Systems verringert wird. Es gilt

$$G_{SV} - G_{SL} > 0 \quad (3.7)$$

wobei  $G_{SV}$  die freie Energie (Oberflächenspannung) an der Gas-Festkörpergrenzfläche und  $G_{SL}$  die freie Energie an der Grenzfläche Flüssigkeit-Festkörper darstellt. Ein Maß für die Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper ist der Kontaktwinkel  $\theta$ . Er ist über die Gleichung

$$\cos \theta = (G_{SV} - G_{SL}) \cdot G_{LV}^{-1} \quad (3.8)$$

mit den Grenzflächenspannungen der beteiligten Phasen des Systems verknüpft und verdeutlicht ihre gegenseitigen Abhängigkeiten. Da die Grenzflächenspannung  $G_{LV}$  zwischen Gas und Flüssigkeit immer positiv ist, hängt die Erfüllung der durch Substitution erhaltenen Ungleichung

$$G_{LV} \cdot \cos \theta > 0 \quad (3.9)$$

nur vom Vorzeichen des  $\cos \theta$  ab. Die Ungleichung (3.9) wird nur für Benetzungswinkel zwischen  $0^\circ$  und  $90^\circ$  erfüllt. Ein Kontaktwinkel von  $0^\circ$  würde vollständige Benetzung bedeuten. Für infiltrierte Systeme wie beispielsweise Metall-Fluorid-Komposite ist die Infiltrationshöhe  $h$  gegeben durch

$$h = \frac{2}{\pi} \left( \frac{G_{LV} \cdot \cos \theta \cdot r \cdot t}{2\eta} \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

mit  $r$ =mittlerer Kapillardurchmesser (Porendurchmesser),  $\theta$ =Benetzungswinkel,  $t$ =Infiltrationszeit und  $\eta$ =Viskosität.

Gleichung (3.10) zeigt, daß die Infiltrationshöhe parabolisch mit dem Porendurchmesser und der Infiltrationszeit zunimmt. Zunehmende Temperatur bedeutet abnehmende Viskosität und damit auch zunehmende Infiltrationshöhe  $h$ .

#### 4. Schlußfolgerungen

Für die Schmierung mit festen Stoffen bei erhöhten Temperaturen stehen eine Reihe unterschiedlicher Stoffsysteme zur Verfügung. Graphit und Molybdändisulfid sind eingeführte und bewährte Festschmierstoffe, aber ihre Oxidationsanfälligkeit begrenzt ihren Einsatz auf Temperaturen bis ca. 350°C. Für Graphit läßt sich dieser Temperaturbereich um etwa 200°C nach oben erweitern, wenn man bestimmte Additive zur Oxidationshemmung hinzumischt.

Technisch interessante Lösungen sind die Entwicklung komplexer Chalcogenidverbindungen wie sie in Kompositwerkstoffen aus Ga/In/WSe<sub>2</sub>, die eine erhöhte Temperaturstabilität in oxidierender Atmosphäre besitzen, realisiert worden sind.

Das hexagonale Bornitrid hat sich aufgrund seines schlechten Reibungsverhaltens bei hohen Temperaturen bisher nicht als Hochtemperaturschmierstoff bewährt, obwohl es neben seinem Schichtgitteraufbau eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit bis 900°C besitzt.

Schmierstoffsysteme aus Ca-Ba-Fluorid, kombiniert mit metallischem Silber, haben eine relativ gute Schmierwirkung von Raumtemperatur bis ca. 900°C. Die noch lückenhaften Untersuchungsergebnisse deuten darauf hin, daß die Fluoride aufgrund ihrer sehr guten thermodynamischen Beständigkeit auch für keramische Systeme als Hochtemperaturschmierstoffe in Frage kommen.

Erhebliches Potential zur Entwicklung oxidationsbeständiger Hochtemperaturschmierstoffe lassen die "weichen" oxidischen Verbindungen erwarten. Hier liegen bis jetzt, wenn überhaupt, nur sehr lückenhafte experimentelle Ergebnisse vor, die aber zeigen, daß oberhalb 300°C Festkörperreibungszahlen von 0,2 und darunter durchaus erreichbar sind.

Für das theoretische Verständnis der Schmierung mit festen Stoffen sind verschiedene Modelle entwickelt worden. In Abhängigkeit von der Flächenpressung existieren in Festschmierstofffilmen 2 Bereiche unterschiedlichen Verhaltens. Bei niedrigen Druckbelastungen beobachtet man "Gleiten", während bei hohen

Drücken Scheren im Film stattfindet. Der Übergang zwischen Gleiten und Scheren findet statt, wenn die Flächenpressung ein zur Härte des Filmes äquivalenten Wert erreicht. Die Kontaktfläche zwischen Film und Gegenkörper im Bereich des Gleitens wird eher durch die Filmhärte bestimmt, während im Bereich des Scherens die Kontaktfläche eher durch die elastische Deformation des Substratmaterials kontrolliert wird.

### Literaturverzeichnis

- /1/ Jellinek, F. (1959) Österreich. Chem. Zeitung 60, S. 311
- /2/ Kjekshus, A.; Pearson, U.B.  
"Phases with the Nickel Arsenide and closely related Structures"  
Prog. Sol. Stat. Chem. 1 (1965) S. 83-174
- /3/ Wilson, J.A.; Yoffe, A.D.  
Transition Metall Dichalcogenides  
Discussion and Interpretation of the observed optical  
Electrical and structural properties  
Advances in Phys. 18 (1969) 193-335
- /4/ Jamison, W.E.; Cosgrove, S.L.  
Friction characteristics of transition metal  
Disulfides and Diselenides  
ASLE Transactions 14 (1971) 62-72
- /5/ Bjerkelund, E.; Kjekshus, A.  
On the structural properties of the  $Ta_{1+x}Se_2$  Phase  
Acta Chem. Scand. 21 (1967) 513
- /6/ Moh, G.H.  
High Temperature Metal Sulfide Chemistry  
Topics in Current Chemistry 76 (1978) 108-159
- /7/ Amateau, M.F.; Krause, H.H.; Orentt, F.K.;  
Gläser, W.A.; Allen, C.M.  
Development of lubricants for positive-displacement

power sources from 1200° to 1500°F  
ASD Tech. Rep. 61-478 US Air-Force, Wright Patterson  
AFB, Juli 1961

- /8/ Ekart, C.  
Beständigkeit von MoS<sub>2</sub> gegenüber Gasen bei höheren  
Temperaturen  
Werkstoffe Korrosion 2 (1958) 69-72
- /9/ Ross, S.; Sussman, A.  
Surface oxidation of molybdenum disulphide  
J. phys. Chem. 59 (1955) 889-892
- /10/ Gänsheimer, J.  
Neue Erkenntnisse über die Wirkungsweise von Molybdän-  
sulfid als Schmierstoff  
Schmiertechnik 5 (1964) 271-280
- /11/ Sliney, H.E.  
Decomposition Kinetics of some solid lubricants  
Determined by elevated Temperature X-Ray diffraction  
Techniques  
Proc. US-Air Force Fluids lubricants  
Sept. 1963, South West Research Institute, San Antonio,  
Texas, S. 350-367
- /12/ Golubichnaya, A.A.; Duksina, A.G.; Kalikhman, V.L.  
Variation of the Antifriction and Elektrical properties  
of a Number of Solid lubricants with the oxidation-  
temperature  
Neorganicheskie Materialy 15 (1979) 1467-1470
- /13/ Jamison, W.E.  
Intercalated Dichalcogenide Solid lubricants  
Proceedings 3rd International. Conf. on Solid  
Lubrication  
ASLE SP-14, 1984, 73-87
- /14/ Gamble, F.R.; Geballe, T.H.  
Treatise on Solid State Chemistry  
ed. N.B. Hanray, KVol. 3, Plenum, New Yorck (1976)



- /15/ Van den Berg, N.; Voorhoeve, J.M.  
Physics and Chemistry of Materials with Layered  
structures: Optical and electrical properties  
ed. P.A. Lee, vol. 4, D. Reidel Publishing Company  
Dordrecht-Holland (1976)
- /16/ Boswell, F.W.; Yacobi, B.G.; Corbett, J.M.  
Ordered Phases in Intercalation Compounds of  $ZrS_2$   
with Fe, Co, Ni, Cu  
Mat. Res. Bull. 14 (1978) 1111-1118
- /17/ Voorhoeve, J.M.; van den Berg, N.; Robbins, M.  
Intercalation of the Niob Diselenide Layer Structure  
by First Row Transition Metals  
J. solid state chemistry 1 (1970) 56-66
- /18/ Karnezos, N.; Welsh, L.B.  
Structural and NMR-Properties of Niob Dichalcogenides  
Intercalated with Post-Transition Metals  
Phys. Rev. B, 11 (1975) 1808-1817
- /19/ Eppinga, R.; Weigers, G.A.  
A generalized scheme for Niob and Tantalum  
Dichalcogenides Intercalated with Post-transition  
elements  
Physica, 99B, (1980) 121-127
- /20/ Meyer, S.F.; Howard, R.E.; Stewart, G.R.;  
Acrivos, J.V.; Geballe, T.H.  
Properties of Intercalated  $2H-NbSe_2$ ,  $4H-TaSe_2$  and  
 $1TTaS_2$   
J. Chem. Phys. 62 (1975) 441-4419
- /21/ Omloo, W.P.F.A.M.; Jellinek, F.  
Intercalation compounds of Alkali Metals with Niob  
and Tantalum Dichalcogenides  
J. Less. Comm. Metals 20 (1970) 121-129
- /22/ Di Salvo, F.G.; Gull, G.W. Jr; Schwartz, L.H.;  
Voorhoeve, J.M.; Waszeack, J.V.  
Metal intercalation compounds of  $TaS_2$ : Preparation  
and properties  
J. Chem. Phys. 59 (1973) 1922-1929

- /23/ Whittingham, M.S.  
Chemistry of Intercalation compounds:  
Metal guests in chalcogenide hosts  
Prog. Solid state Chem., 12 (1978) 41-112
- /24/ Jamison, W.E.  
Final Report on solid lubricant Research to Hughes  
Aircraft  
Culver City, CA, October 1, 1980
- /25/ Eppinga, R.; Sawatzky, G.A.; Haas, C.; Bruggan, C.F.  
Photoelektronenspektra of 2H-TaS<sub>2</sub> and SnTaS<sub>2</sub>  
J. phys. Chem. 9 (1976) 3371-3380
- /26/ Tsuya, Y.  
Lubrication with Molybdenum Disulfide Films under  
Various Conditions  
ASLE Transactions, 15 (1972) 225-232
- /27/ Stupian, G.W.; Feuerstein, S.; Chase, A.B.; Slade, R.A.  
Adhesion of MoS<sub>2</sub> powder burnished on metal substrates  
J. Vac. Sci. Technol. 13 (1976) 684-692
- /28/ Stock, A.J.  
Evaluation of Solid Lubricant Dispersions on a Four  
Ball Tester  
Lub. Eng. 22 (1966) 146-152
- /29/ Campbell, M.E.  
Solid lubricants  
NASA SP-5059(01), N-72-25476
- /30/ Bartz, W.G.  
Some investigations on the Influence of Particle  
Size on the lubricating effectiveness of Molybdenum  
Disulfide  
ASLE Transactions 15 (1979) 207-215
- /31/ Spalvins, A.  
Lubrication with sputtered MoS<sub>2</sub>-Films  
ASLE Trans. 14 (1971) 267-274

- /32/ Spalvins, T.  
Coatings for Wear and Lubrication  
Thin Solid Films 53 (1978) 285-300
- /33/ Spalvins, T.  
Structure of Sputtered Molybdenum Disulfide Films at  
Various Substrate Temperatures  
ASLE Transactions 17 (1974) 1-7
- /34/ Holinski, R; Gänsheimer, J.  
A Study of the Lubricating Mechanism of Molybdenum  
Sulfide  
Wear 19 (1972) 329-342
- /35/ Spingler, G.; Weber, A.  
Über die Schmierfähigkeit organischer Molybdänver-  
bindungen  
Chem. Ber. 92 (1959) 2163-2171
- /36/ Bergmann, E.; Melet, G.; Müller, C.; Simon-Vermond, A.  
Friction properties of sputtered dichalcogenide layers  
Tribology international (1981) 329-332
- /37/ Johnston, R.R.M.; Moore, A.G.W.  
The burnishing of molybdenum disulphide onto metal  
surfaces  
Wear 7 (1964) 498-512
- /38/ Pritchard, C.; Midgley, J.W.  
The effect of humidity on the friction and life of  
unbonded molybdenum disulfide films  
Wear 13 (1969) 39-50
- /39/ Spalvins, T.  
Status of Plasma physics techniques for the  
deposition of tribological coating  
Tribology in the 80's. NASA Conf. Pub 2300,  
729-750, 1980
- /40/ Lavik, T.; Medred, T.M.; Moore, G.D.  
Oxidation characteristics of MoS<sub>2</sub> and other Solid  
Lubricants  
ASLE Trans. 11 (1968) 44-55

- /41/ Fusaro, R.  
Lubrication and Failure Mechanisms of Molybdenum  
Disulfide Films  
III. Effect fo Substrate Roughness  
NASA Techn. Paper TP-1379 (1978)
- /42/ Niederhäuser, P.; Hintermann, H.E.; Maillat, M.  
Moisture resistant MoS<sub>2</sub>-Based composite Lubricant  
Films  
Thin Solid Films 108 (1983) 209-218
- /43/ Kuwano, H.; Nagai, K.  
Friction-reducing coatings by dual fast atom beam  
technique  
J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 2993-2996
- /44/ Stupp, B.C.;  
Practical Application and Uses of Solid Lubricant Films  
NASA Conf. Publ. 2300; Tribology in the 80's, Vol II  
681-706
- /45/ Lancaster, J.K.  
Materials and Composites for Dry Film Lubrication -  
an Overview  
6. Int. Koll. Industrial Lubricants  
Techn. Acad. Esslingen, Vol I
- /46/ Hopkins, V.; Campbell, M.  
Film thickness effect on wear life of a bonded solid  
lubricant film  
Lub. Eng. 25 (1969) 15-24
- /47/ Kinner, G.H.; Pippet, J.S.; Atkinson, T.B.  
A laboratory study of the performance and behaviour  
of solid film lubricants based on MoS<sub>2</sub> and graphite  
fluoride  
RAE Tech Rep. 76026 (1976)
- /48/ Bartz, W.J.; Xu, J.  
Wear Behaviour and Failure Mechanism of Bonded  
Solid Lubricants  
Lubr. Eng. 43 (1987) 514-521

- /49/ Bartz, W.J.; Hollinski, R.; Xu, J.  
A study on the behaviour of bonded Lubricating films  
containing Molybdenum disulfide MoS<sub>2</sub>, Graphite and  
Antimony Thio antimonate (SbSbS<sub>4</sub>)  
ASLE Proc. 3rd Int. Conf. on Solid lubrication 1984  
ASLE Sp-14, 88-97
- /50/ Stupp, B.C.  
Performance of Conventionally Sputtered MoS<sub>2</sub> versus  
co-sputtered MoS<sub>2</sub> and Nickel  
ASLE Proc. 3rd. Int. Conf. on Solid Lubrication 1984,  
ASLE SP 14, 217-222
- /51/ Hintermann, H.E.  
private Communication  
OECD IRG Meeting 1987, BAM Berlin
- /52/ Stupp, B.C.  
Synergistic effects of Metals Co-sputtered with MoS<sub>2</sub>  
Thin Solid Films, 96 (1982) 17-24
- /53/ Spalvins, T.  
Morphological and Friction Behaviour of Sputtered  
MoS<sub>2</sub>-Films  
Thin Solid Films 96 (1982) 17-24
- /54/ Boes, D.J.  
Unique Solid Lubricating Materials for High Temp.-  
Air Applications  
ASLE Trans. 10 (1967) 19-27
- /55/ Boes, D.J.; Chamberlain, B.  
Chemical Interactions involved in the Formation of  
Oxidation-Resistant Solid Lubricant Composites  
ASLE Trans. 11 (1968) 131-138
- /56/ Boes, D.J.; Cunningham, J.S.; Chasman, M.R.  
The Solid Lubrication of Ball Bearings under High-  
Speed High Load Conditions from -225 to +1000 F  
Lubr. Eng. 27 (1971) 150-159

- /57/ Gardos, M.N.  
An analysis of the Ga/In/WSe<sub>2</sub> Lubricant Compact  
ASLE Trans. 28 (1984) 231-238
- /58/ Christy, R.I.  
Dry Lubrication for rolling element spacecraft parts  
Tribology international 15 (1982) 265-271
- /59/ Haag, H.  
Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten einiger  
neuerer anorganischer Festschmierstoffe  
Vortragsveröffentlichungen, Haus der Technik, Essen  
Nr. 127 (1967) 29-47
- /60/ Brainard, W.A.  
The thermal Stability and friction of the Disulfides  
and Ditelurides of Molybdenum and Tungsten in Vacuum  
(10<sup>-9</sup>-10<sup>-6</sup> torr)  
NASA TN D5141, 1969
- /61/ Matveevsky, R.M.; Lazovskaya, O.V.; Popov, S.A.  
Temperature Stability of Molybdenum Disulfide Solid  
Lubricant Coatings in Vacuum.  
2nd Int. Conf. on Solid Lubrication 1978  
ASLE Special Publ. SP-6, 41-44
- /62/ Savage, R.H.  
Graphite Lubrication  
J. applied Physics, 19 (1949) 1-10
- /63/ Braithwaite, E.R.  
Graphite and Molybdenum disulphide  
Nucl. Eng. 2 (1957) 107-110
- /64/ Braithwaite, E.R.  
Friction and Wear of graphite and molybdenum disulfide  
Sci. Lubrication 18 (1966) 17-21
- /65/ Savage, R.H.; Schaefer D.L.  
Vapour Lubrication of graphite sliding contacts  
J. appl. Phys. 27 (1956) 136-138

- /66/ Bryant, P.J.; Gutshall, R.L.; Taylor, L.H.  
A study of mechanisms of graphite friction and wear  
Wear 7 (1964) 118-126
- /67/ Deacon, R.F.; Goodman J.F.  
Lubrication by lamellar solids  
Proc. Roy. Soc. Ser A. 243 (1958) 464-482
- /68/ Buckley, D.H.; Johnson, R.L.  
Mechanism of Lubrication for Solid Carbon Materials  
in Vacuum to  $10^{-9}$  Millimeter of Mercury  
Trans. ASLE 7 (1964) 91-100
- /69/ Lancaster, J.K.  
Transitions in the Friction and Wear of Carbons and  
Graphites Sliding against themselves  
ASLE Trans. 18 (1975) 187-201
- /70/ Sims, R.F.  
The Wear of Carbon Brushes at High Altitudes  
Proc. Inst. Elec. Engrs. 101 (1954) 217-222
- /71/ Platalova, L.A.; Panyusheva, Z.A.  
Intensive Wear of Graphite Materials  
Mashinovedeniye 4 (1970) 112-116
- /72/ Lancaster, J.K.  
Additive Effects on the Friction and wear of  
graphitic carbons  
Proc. 3rd Leeds-Lyon Symp. on Wear of non metallic  
Materials. 1978, S. 187-195
- /73/ Lipp, C.C.; Klemgard, E.N.  
Graphite lubricant combinations for High Temperature  
Applications  
Lubrication Engineering (1966) 187-195
- /74/ Peterson, M.B.; Johnson, R.L.  
Friction studies of graphite and mixtures of graphite  
with several metallic oxides and salts at temperatures  
to 1000°F  
NASA Technical Note, TN 3657, 1956

- /75/ Bhushan, B.  
Development of CdO-Graphit-Ag Coatings for Gas Bearings to 427°C  
Wear 75 (1982) 333-356
- /76/ Bhushan, B.; Gray, S.  
Development of surface coatings for air-lubricated compliant journal bearings to 650°C  
ASLE Transactions 23 (1980) 185-196
- /77/ Bhushan, B.  
Effect of surface roughness and temperature on the wear of CdO-graphite and MoS<sub>2</sub> films  
Proc. Int. Conf. on Wear of Materials, Dearborn 1979, 409-415
- /78/ Halling, J.  
Tribology in manufacturing engineering  
Proc. Inst. Mech. Engineering, 192 (1978) 189-196
- /79/ Clark, W.T.; Lancaster, J.K.  
Breakdown and surface fatigue of carbon during repeated sliding  
Wear 6 (1963) 467-482
- /80/ Lancaster, J.K.  
Additive effects on the friction and wear of graphitic carbons  
3rd Leeds-Lyon Symp. on Wear of Non-Metallic Materials, 1978, 187-195
- /81/ Lancaster, J.K.  
Stabilisation of the friction and wear of non-graphitic carbons by additives  
Proc. 2nd ASLE INA-Conf. on Solid Lubrication  
ASLE SP-6, 176-188, 1978
- /82/ Lancaster, J.K.  
Transfer Lubrication for High Temperatures: a Review  
Trans. ASME 107 (1985) 437-443



- /83/ Rakszawski, J.F.; Parker, W.E.  
The effect of group IIIa-VIa Elements and their  
oxides on graphitic oxidation  
Carbon 2 (1964) 53-63
- /84/ Wedeven, L.D.; Pallini, R.A.; Miller, N.C.  
Tribological Examination of unlubricated and  
graphitic lubricated Silicon Nitride under Traction  
Stress  
Wear of Materials 1987, ASLE SP
- /85/ Bhushan, B.; Sibley, L.B.  
Silicon Nitride Rolling Bearings for Extreme  
Operating Conditions  
ASLE Transm. (1982) 417-428
- /86/ Yonushonis, T.M.  
Solid Lubricated Silicon Nitride Bearings at  
High Speed and Temperature - Phase I  
SKF Report No. AT 82 D002  
SKF Industries, King of Prussia, Pennsylvania 19406
- /87/ Wilson, D.C.  
The Development of Lubricants for High Speed Rolling  
Contacts Bearings Operating at 1200°F Temperature  
WADC TR 59-790 (1959)
- /88/ Cosgrove, S.L.; Sibley, L.B.; Allen, C.M.  
Evaluation of Dry Powdered lubricants at 1000°F in a  
modified Four Ball Wear machine  
ASLE Trans. 2 (1960) 217-224
- /89/ Sliney, H.E.; Johnson, R.C.  
Preliminary Evaluation of greases to 600°F and Solid  
lubricants to 1500°F in Ball bearings  
NASA TUX 52 384 (1968)
- /90/ Campbell, M.E.; Thompson, M.B.  
Lubrication Handbook for Use in the Space Industrie  
Part A - Solid lubricants  
NASA Marshal Space Flight Center Contract NASA-27662 (1972)

- /91/ Lipp, L.C.; Van Wyk, J.W.; Williams, F.G.  
Development of Solid lubricant Compact Bearings for  
the Supersonic Transport  
Lubr. Eng. 29 (1973) 108-115
- /92/ Rüdorff, W.; Rüdorff, G.  
Zur Konstitution des Kohlenstoffmonofluorids  
Z. anorg. Chem. 235 (1947) 281-296
- /93/ Gisser, H.; Petronio, M.; Shapiro, A.  
Graphite fluoride as a solid lubricant  
Lubr. Engng. 28 (1972) 161-164
- /94/ Fusaro, R.L.; Sliney, H.E.  
Graphite fluoride (CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub> - a new solid lubricant  
ASLE trans. 13 (1970) 56-64
- /95/ Mortin, C.; Sailleau, J.; Roussel, M.  
The ultrahigh vacuum behaviour of graphite fluoride  
filled self-lubricating materials  
Wear 34 (1975) 215-221
- /96/ Fusaro, R.L.  
Graphite Fluoride Lubrication: The Effect of Fluorine  
Content, Atmosphere, and Burnishing Technique  
ASLE Trans. 20 (1976) 15-24
- /97/ Fusaro, R.L.  
A comparison of the Lubrication Mechanisms of  
graphite fluoride and Molybdenum Disulphide Films  
Proceedings of the 2nd International Conference of  
Solid Lubrication, Denver USA 1978  
ASLE SP-6, 59-78
- /98/ Mecklenburg, K.R.  
The Effect of Wear on the Compressive Stress in the  
Sphere-on-plane Configuration  
ASLE Trans. 17 (1974) 149-157
- /99/ Fusaro, R.L.  
Mechanisms of Graphite Fluoride [CF<sub>x</sub>)<sub>n</sub>] Lubrication  
Wear 53 (1979) 303-323

- /100/ Sliney, H.E.  
Dynamics of Solid Lubrication as observed by Optical  
Microscopy  
ASLE Trans. 21 (1978) 109-117
- /101/ Atkinson, I.B.; Baghome, R.M; Swift, P.  
The Tribo-Chemistry of Graphite Fluoride Studied  
Using X-Ray Photoelectron Spectroscopy  
Wear 37 (1976) 123-128
- /102/ Fusaro, R.L.; Sliney, H.E.  
Lubricating Characteristics of Polyimide Bonded  
Graphite Fluoride and Polyimide Thin Films  
ASLE Trans. 16 (1973) 189-196
- /103/ Fusaro, R.L.  
Effect of Load, Area of Contact and Contact Stress on  
the wear Mechanisms of a Bonded Solid Lubricant film  
Wear 75 (1982) 403-422
- /104/ Schwetz, K.A.; Lipp, A.  
Hexagonales Bornitrid  
I. Übersicht über Darstellung, Eigenschaften und  
Verwendung  
Ber. Dt. Keram. Ges. 56 (1979) 1-4
- /105/ Rowe, G.W.  
Some observations on the Frictional Behaviour of  
Boron Nitride and of Graphite  
Wear 3 (1960) 274-285
- /106/ Buckley, D.H.  
Friction and Transfer Behaviour of Pyrolytic Boron  
Nitride in Contact with Various Metals.  
ASLE Trans. 21 (1978) 118-124
- /107/ Haltner, A.J.  
Sliding Behaviour of some Layer Lattice Compounds  
in Ultrahigh Vacuum  
ASLE Trans. 9 (1966) 136-148

- /108/ Du Pont de Nemours and Company  
US Patent 3 144 305 vom 11.1.1964  
US Patent 3 251 919 vom 22.3.1966  
US Patent 3 261 667 vom 19.7.1966
- /109/ Baldwin, D.J.; Rowe, G.W.  
Lubrication at High Temperatures with Vapour-Deposited  
Surface Coatings.  
G. Basic Engng. (ASME Trans.) 83D (1961) 133-138
- /110/ Saga, J.  
Lubrication in cold and warm Forging of Steels  
Metalworking Interfaces 5 (1980) 9-23
- /111/ Amato, I.; Martinengo, P.C.  
Sviluppo di reinvestimenti e compositi per  
lubrificazione solida temperatura  
Tribologia e lubrificazione 9 (1974) 37-43
- /112/ Peterson, M.B.; Calabrese, S.B.; Stupp, B.  
Lubrication with Naturally Occuring Double  
Oxide Films  
ARPA 4477, USA 1982
- /113/ Peterson, M.B.; Murray, S.; Florek, J.G.  
Considerations of Lubricants for Temperatures  
above 1000°F  
ASLE Trans. 2 (1960) 225-234
- /114/ Johnson, R.L.; Sliney, H.E.  
Ceramic Surface Films for Lubrication at Temperatures  
to 2000°F  
Am. Ceram. Soc. Bull 41 (1962) 504-508
- /115/ Thoma, M.  
High Wear Resistance at High Temperatures by a  
Co + C<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Electrodeposited Composite Coating  
MTU Berichte 85/41 (1985) 1-7
- /116/ Miyakawa, Y.; Katsumi, S.; Ishizaka, T.; Abe, W.  
Study on Lead Monoxide as Solid Lubricant for High

Temperatures (4) - Performance of PbO-coated  
Ball Bearings at 650°C  
Abstract in Lubric. Engng. - (1978) 448

- /117/ Bushan, B.  
Development of Surface Coatings for air-lubricated  
Compliant Journal Bearings to 650°C  
ASLE Trans. 23 (1980) 185-196
- /118/ Thoma, M.  
Properties of Co + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A wear protective dispersion  
coating for use at high temperatures  
J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 2633-2637
- /119/ Amato, I.; Martinengo, P.C.  
Some Improvements in Solid Lubricant Coatings for  
High Temperature Operations  
ASLE Trans 16 (1973) 42-49
- /120/ Sliney, H.E.  
Solid lubricant materials for high temperatures  
- a review  
Tribology Intern. (1982) 303-315
- /121/ Stepina, V.  
Fluorographit - ein interessanter Festschmierstoff  
Schmierungstechnik 19 (1988) 114-117
- /122/ Fusaro, R.L.  
Sputtered Cadmium Oxide as a Surface Pretreatment  
for Graphite Solid-Lubricant Films  
Lubrication Eng. 43 (1987) 790-799
- /123/ Roberts, R.B.; White, G.K.  
Thermal expansion of fluorites at high temperatures  
J. Phys. C: Solid State Phys. 19 (1986) 7167-7172
- /124/ Sliney, H.E.  
Status and new Directions for Solid Lubricant  
Coatings and Composite Materials  
NASA Conf. Publ. 2300 Vol II, Tribology in the  
80'S. 1983, 665-680

- /125/ Sliney, H.E.; Strom, T.N.; Allen, G.P.  
Fluoride Solid Lubricants for Extreme Temperatures  
and Corrosive Environments  
ASLE Trans. 8 (1965) 307-322
- /126/ Moore, G.D.; Ritter, J.E.  
The Friction and Wear Characteristics of Plasma  
Sprayed NiO-CaF<sub>2</sub> in Rubbing Contact with a Ceramic  
Matrix  
Lubr. Eng. 30 (1974) 596-600
- /127/ Sliney, H.E.  
Self-Lubricating Composites of Porous Nickel and  
Nickel-Chromium Alloy Impregnated with Barium  
Fluoride-Calcium Fluoride Eutectic  
ASLE Trans. 9 (1966) 336-347
- /128/ Levin, E.M.; Robbins, C.R.; Mc Murdie, H.F.  
Phase Diagrams for Ceramists, Volume I  
Amer. Ceram. Soc., Columbus, Ohio
- /129/ Glassner, A.  
The thermochemical properties of the oxides,  
fluorides and chlorides to 2500° K  
Argonne National Laboratory Report ANL-5750
- /130/ Blampin, B.  
Lubrification par Fluorure de Calcium dans  
l'air et le gaz carbonique chaud  
Wear 11 (1968) 431-459
- /131/ Sliney, H.E.  
Rare Earth Fluorides and Oxides - an Exploratory  
Study of their Use as Solid Lubricants at Temperatures  
to 1800°F (1000°C)  
NASA TN-D 5301
- /132/ Longson, B.  
Lubrication of high temperature ceramic materials  
Tribology Int. 16 (1983) 221-225

- /133/ Sliney, H.E.; Graham, J.W.  
Tribological Properties of Self-Lubricating  
Fluoride Metall Composites to 900 DegC - A Review  
and some New Developments  
ASME Trans. (1975) 506-511
- /134/ Sliney, H.E.  
Plasma Sprayed Metall-Glass and Metall-Glass-Fluoride  
Coatings  
ASLE Trans. 17 (1975) 182-189
- /135/ Gardos, M.N.  
Some Topographical and Tribological Characteristics  
of CaF<sub>2</sub>/BaF<sub>2</sub> Eutectic-Containing Porous Nicrome Alloy  
Self-Lubricating Composite  
ASLE Trans. 18 (1975) 175-186
- /136/ Sliney, H.E.  
An Investigation of Oxidation-Resistant Solid Lubricant  
Materials  
ASLE Trans. 15 (1972) 177-183
- /137/ Sliney, H.E.  
A New Chromium Carbide-based tribological coating for  
use to 900°C with particular reference to the Stirling  
engine  
J. Vac. Sci. Technol. A4 (1986) 2629-2632
- /138/ Wagner, R.C.; Sliney, H.E.  
Effects of Silver and Group II Fluoride Solid Lubricant  
Additions to Plasma-Sprayed Chromium Carbide Coatings  
for Foil Gas Bearings to 650°C  
Lubrication Eng. 42 (1986) 594-600
- /139/ Olson, K.M.; Sliney, H.E.  
Additions to Fused-Fluoride Lubricant Coatings for  
Reduction of Low-Temperature Friction  
NASA TN D-3793
- /140/ Sliney, H.E.  
The Role of Silver in Self-Lubricating Coatings for

Use at Extreme Temperatures

NASA TM 86 943

- /141/ Bowden, F.P.; Tabor, D.  
The friction and lubrication of Solids  
Oxford University Press, 1950, Part I, 111-121
- /142/ Amell, R.D.; Teer, D.G.  
The Tribological Properties fo highly Oriented Cobalt  
and Co-Cr Ion Platings  
Thin Solid Films 84 (1981) 281-288
- /143/ Spalvins, T.; Buzek, B.  
Frictional and Morphological Characteristics of Ion  
plated soft metallic films  
Thin Solid films 84 (1981) 267-272
- /144/ Burton, R.A.; Russell, J.A.  
Forces and Deformations of Lead Films in Frictional  
Process  
Lubr. Engng. 21 (1965) 227-233
- /145/ Halling, J.  
The tribology of surface films  
Thin solid films 108 (1983) 103-115
- /146/ Tsuja, Y.; Takagi, R.  
Lubricating Properties of Lead films on Copper  
Wear 7 (1964) 131-143
- /147/ Jellinek, F.  
Zusammenhänge zwischen Struktur und Wirksamkeit von  
Festschmierstoffen  
1. Symposium Festschmierstoffe des Informationszentrums  
für Festschmierstoffe, München 1965
- /148/ Fleischauer, P.D.; Bauer, R.  
The Influence of Surface Chemistry on MoS<sub>2</sub> Transfer  
Film Formation  
ASLE Transactions 30 (1987) 160-166



- /149/ Maratray, F.  
Lubrication at High and Low Temperatures  
Climax Molybdenum Ltd., 1962
- /150/ Fusaro, R.L.  
Mechanisms of Lubrication and Wear of a Bonded Solid  
Lubricant Film  
Trans. ASLE 24 (1981) 191-204
- /151/ Fusaro, R.L.  
Effect of Chemical Pretreatment of the Properties of  
Graphite Films  
Proc. 3rd Int. Conf. on Solid Lubrication, ASLE SP-14,  
1984
- /152/ Fusaro, R.L.  
Effects of Substrate Surface Finish on the Lubrication  
and Failure Mechanisms of Molybdenum Disulfide Films  
Trans. ASLE 25 (1981) 141-156
- /153/ Uemura, M.; Okada, K.; Mogani, A.; Okitsu, A.  
Effect of Friction Mechanisms on Friction Coefficient  
of MoS<sub>2</sub> in an Ultrahigh Vacuum  
Lubrication Engng. 43 (1987) 937-942
- /154/ Connelly, M.; Rabinowicz, E.  
Detecting Wear and Migration of Solid-Film Lubricants  
Using Simultaneous Exoelectron Emission  
Trans. ASLE 26 (1983) 139-143
- /155/ Peterson, M.B.  
Investigation of Solid Film Lubricants and Sliding  
Contacts of Temperatures above 1000°F  
Apex Report Nr. 569, US Atomic Energy Commission 1958
- /156/ Nishimura, M.; Miyakawa, Y. Furukawa, H.; Hikima, E.;  
Maekawa, S.; Watanabe, M.  
A SEM Built-in Friction Tester and its Application to  
Observing the Wear Process of Solid Lubricant Films  
Proc. Third International Conference on Solid  
Lubrication  
ASLE SP-14, 1984, 50-65

- /157/ Johnson, R.L.  
A Review of the early Use of Molybdenum Disulfide as a  
lubricant  
NASA TM-X 52343, 1967
- /158/ Johnson, R.L.; Sliney, H.E.  
Fundamental Considerations for Future Solid Lubricants  
Proc. AFML-MR, Conf. on Solid Lubricants, 1970
- /159/ Ives, L.K.; Peterson, M.B.  
Models of Solid Lubrication  
Proc. Workshop on Fundamentals of High-Temperature  
Friction and Wear with Emphasis on Solid Lubrication  
for Heat Engines, Troy, USA 1984
- /160/ Kuhlmann, D.; Wilsdorf, H.  
Deformation Mechanisms in Solid Lubricants and  
Lubricating Films During Sliding  
Proc. Worksh. Fundam. of High Temp. Friction a. Wear  
With Emphasis on Sol. Lubr. for Heat Engines, Troy,  
USA 1984
- /161/ Fleischauer, P.D.  
Effect of Material Properties on Lubricant Performance  
Proc. Workshop on Fundam. of High Temp. Friction and  
Wear with Emphasis on Sol. Lubr. for Heat Engines,  
Troy, USA 1984  
Contract DAAF 39-84-M-0479
- /162/ Holinski, R.  
Experimental Study of the Lubricating Mechanism of MoS<sub>2</sub>  
Proc. First Int. Conf. on Solid Lubric., ASLE 1971
- /163/ Sliney, H.E.  
A commentary on Solid Lubricants and Wear Restistant  
Solids for Use in Extreme Temperatures  
Proc. Workshop on Fundam. of High Temp. Friction and  
Wear with Emphasis on Sol. Lubr. for Heat Engine,  
Troy, USA 1984

- /164/ Midgley, J.W.; Teer, D.G.  
Surface Orientation and Friction of Graphite,  
Graphitic Carbon and Non-graphitic Carbon  
Nature 189 (1961) 735
- /165/ Bisem, E.E.; Godfrey, D.  
Bonding of MoS<sub>2</sub> to Various Materials to Form a Solid  
Lubricating Film  
NACA TN 2802, 1952
- /166/ Deacon, R.F.; Goodman, J.F.  
Orientation and Frictional Behaviour of Lamellar  
Solids and Metals  
Inst. Mechn. Engng., Proc. Conference on Lubrication  
and Wear, 1956, 1957
- /167/ Hacock, D.E.; Urch, D.S.; Wiech, G.  
Electronic Structure of Molybdenum Disulphide  
J. Chem. Soc., Faraday Trans. 75 (1979) 1692-1702
- /168/ Briscoe, B.J.; Smith, A.C.  
The Effect of Periodic Loading on the Shear Strength  
Properties of thin Organic Polymer Films  
ASLE Trans. 23 (1980) 232-236
- /169/ Finkin, E.F.  
Mechanical Aspects of Solid Lubricant and Elastomeric  
Coatings  
Science and Technology of Surface Coatings  
Academic Press, London, 1974
- /170/ Mollicone, R.A.  
Fatigue Behaviour of Thin Films Induced by a Moving  
Surface Load  
U.S. Department of Commerce, Report AD 753411, 1966
- /171/ Schroeder, W.; Webster, D.A.  
Press Forging Thin Sections: Effect of Friction, Area  
and Thickness on pressure required  
Trans. ASME 71 (1949) 289-294

- /172/ Finkin, E.F.  
The Friction of Lead Films in Spherical Contact  
J. Lubric. Technol. 95F (1963) 328-332
- /173/ Briscoe, B.J.; Smith, A.C.  
The Interfacial Shear Strengths of Molybdenum  
Disulphide and Graphite Films  
ASLE Trans. 25 (1982) 349-354
- /174/ Peterson, M.B.; Winer, W.O.  
Wear Control Handbook, ASME 1981
- /175/ Amato, I.; Martinengo, P.  
On the Development of High Temperature Stainless  
Steel-Solid Lubricants Composites  
ASLE Trans. 17 (1974) 201-205
- /176/ Kanakia, M.D.; Peterson, M.B.  
Literature review of Solid Lubrication Mechanisms  
Report BFLRF No 213

## Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

- Nr. 1/September 1968  
**Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)**  
Rechenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft
- Nr. 2/Juli 1970 (vergriffen)  
**Zum Problem des Feuchtigkeitsschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitergebern**  
von Dr.-Ing. Götz Andreae
- Nr. 3/September 1970 (vergriffen)  
**Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile**  
von Dr.-Ing. Josef Ziebs
- Nr. 4/Dezember 1970 (vergriffen)  
**Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren**  
von Dr. rer. nat. Arno Burmester
- Nr. 5/März 1971  
**Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkdichtichte für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken**  
von Dr. rer. nat. Norbert Steiner
- Nr. 6/April 1971  
**Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen**  
von Prof. Dr.-Ing. Paul Schneider
- Nr. 7/Juli 1971  
**Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnschicht-Chromatographie**  
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Petrowitz
- Nr. 8/November 1971  
**Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Helmut Veith
- Nr. 9/November 1971  
**Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen**  
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Möller
- Nr. 10/Januar 1972  
**Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode**  
von Dr.-Ing. Dietmar Aurich und Prof. Dr. phil. Erich Martin
- Nr. 11/Februar 1972  
**Beitrag zur Kenntnis der Schnittriefenbildung und Schnittgütwerte beim Brennschneiden**  
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Krause
- Nr. 12/Mai 1972  
**Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren**  
von Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg
- Nr. 13/Juni 1972  
**Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und  $2 \cdot 10^{-7}$  Torr**  
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (Berichter), Prof. Dr.-Ing. Kurt Kirschke, Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig und Dipl.-Phys. Harald Tischer
- Nr. 14/Juli 1972  
**Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz**  
von Eberhard Fischer
- Nr. 15/August 1972  
**Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse**  
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Heinz Pohl
- Nr. 16/August 1972  
**Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2, im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer**  
von Dr.-Ing. Erwin Knublauch
- Nr. 17/August 1972  
**Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen**  
von Dr.-Ing. Peter Reimers
- Nr. 18/Januar 1973  
**Das Spröbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches**  
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 19/Januar 1973  
**Die Bestimmung von Grenzflächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen**  
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. K. Kaffanke und Dr.-Ing. H. Czichos
- Nr. 20/April 1973  
**Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden**  
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi
- Nr. 21/Juli 1973  
**Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung**  
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. D. Klaffke und Dr.-Ing. W. Maennig
- Nr. 22/Juli 1973  
**Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen**  
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi und Dr.-Ing. E. Knublauch
- Nr. 23/November 1973  
**Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen**  
von Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Ruske
- Nr. 24/November 1973  
**Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung**  
von Dipl.-Ing. J. Stanke, Ing. grad. E. Klement und Dipl.-Ing. R. Rudolphi
- Nr. 25/Dezember 1973  
**Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen**  
von Dr.-Ing. E. Knublauch
- Nr. 26/August 1974  
**Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen —**  
von Dipl.-Ing. P. Jost, Dr.-Ing. P. Reimers und Dr.-Ing. P. Weise
- Nr. 27/August 1974  
**Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall**  
von Dr.-Ing. Hermann Wüstenberg
- Nr. 28/August 1974  
**Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern**  
von Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Heinrich
- Nr. 29/August 1974  
**Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall**  
von Prof. Dr.-Ing. P. Schneider
- Nr. 30/September 1974 (vergriffen)  
**The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology**  
von Dr. Horst Czichos und Dr. Geert Salomon
- Nr. 31/August 1975  
**Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseidehnungsbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Gerhard Fuhrmann
- Nr. 32/September 1975  
**Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen**  
von Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Bernhard Böttcher
- Nr. 33/November 1975  
**Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens**  
von Dipl.-Ing. Armin Wagner, Dipl.-Phys. Gerhard Kieper und Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 34/Januar 1976 (vergriffen)  
**Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoffen**  
von Dipl.-Forsting. Dr. rer. sylv. Hans-Joachim Deppe
- Nr. 35/Januar 1976  
**Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren —**  
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger
- Nr. 36/Januar 1976 (vergriffen)  
**Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Hundt
- Nr. 37/Februar 1976  
**Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren —**  
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 38/Juni 1976  
**Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionisiertem Stahl 42 CrMo 4**  
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 39/Juni 1976  
**Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten (mit nicht-Newtonschem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Scherbeanspruchung**  
von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke und Dipl.-Phys. G. Kempf
- Nr. 40/Juni 1976  
**Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren**  
von Dr. rer. nat. H. Hantsche
- Nr. 41/Oktober 1976  
**Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten**  
von Dr. rer. nat. Bernhard Böttcher
- Nr. 42/Oktober 1976  
**Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft**  
von Dr.-Ing. Siegmund Dietlen
- Nr. 43/Oktober 1976  
**Das Spröbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zäh-sprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches**  
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 44/November 1976  
**Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms „Stab-Werk“**  
von Dipl.-Ing. W. Matthees
- Nr. 45/Dezember 1976  
**Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten**  
von Dr.-Ing. W. Paatsch
- Nr. 46/Mai 1977 (vergriffen)  
**Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung**  
**Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses**  
von Dipl.-Ing. Gerald Schickert und Dipl.-Ing. Helmut Winkler
- Nr. 47/Juni 1977  
**Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen**  
von Dr.-Ing. Arno Plank
- Nr. 48/Oktober 1977  
**Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn**  
von Dr.-Ing. U. Holzlöhner
- Nr. 49/Dezember 1977  
**Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung**  
von Dr.-Ing. Günther Wittig
- Nr. 50/Juni 1978 (vergriffen)  
**Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und -überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern**  
von Prof. Dipl.-Phys. Norbert Czaika, Dipl.-Phys. Norbert Mayer, Dipl.-Ing. Claus Amberg, Dipl.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Götz Andreae und Dipl.-Ing. Winfried Markowski
- Nr. 51/Juni 1978  
**Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen**  
von Dr. rer. nat. J. Sickfeld
- Nr. 52/August 1978  
**Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung**  
von Dr.-Ing. Aleksandar Tomov
- Nr. 53/Oktober 1978  
**Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge**  
von Rolf Günter Rohrmann und Reinald Rudolphi

- Nr. 54/Okttober 1978  
**Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Harro Sander
- Nr. 55/November 1978  
**Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristallite polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung**  
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke
- Nr. 56/Januar 1979  
**Stabilität von Sandwichbauteilen**  
von Dipl.-Ing. W. Brünner und Prof. Dr.-Ing. C. Langlie
- Nr. 57/März 1979  
**Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetpulverprüfung**  
**Investigations on Inspection-Media for Magnetic Particle-Testing**  
von Dipl.-Ing. Meinhard Stadthaus
- Nr. 58/März 1979  
**Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau**  
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 59/Juli 1979  
**Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl**  
von Dr.-Ing. Günther Plauk
- Nr. 60/August 1979  
**Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken**  
von Dr.-Ing. H. Spreckelmeyer, Dr.-Ing. R. Helms und Dr.-Ing. J. Ziebs
- Nr. 61/Dezember 1979  
**Beschreibung von Problemen der höheren Farbmeterik mit Hilfe des Gegenfarbenseystems**  
von Dr. Klaus Richter
- Nr. 62/Dezember 1979  
**Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle**  
von Dr. u. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gerisch und Prof. Dr. habil. Dr. h. c. Günther Becker
- Nr. 63/Dezember 1979  
**Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase**  
von Dipl.-Ing. E. Behrend und Dipl.-Ing. J. Ludwig
- Nr. 64/Februar 1980  
**Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung**  
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 65/Februar 1980  
**Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte**  
von Dr.-Ing. Peter Schmidt, Dr.-Ing. Dietmar Aurich, Dr.-Ing. Rolf Helms, Dr.-Ing. Helmut Veith und Dr.-Ing. Josef Ziebs
- Nr. 66/Mai 1980  
**Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung**  
von Dr. rer. nat. Martin Hattwig
- Nr. 67/Mai 1980  
**Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gilederung unter stoßartiger Beanspruchung**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees
- Nr. 68/Mai 1980  
**Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Stereometrie**  
Entwicklung eines vollzentrischen Präzisions-Goniometers  
von Dr. rer. nat. Dieter Petersohn
- Nr. 69/Juni 1980  
**Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitschillen (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise**  
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt und Dipl.-Ing. Peter Brandl
- Nr. 70/August 1980 (vergriffen)  
**Schwellenwerte beim Betondruckversuch**  
von Dr.-Ing. Gerald Schickert
- Nr. 71/August 1980  
**Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees und Dipl.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 72/September 1980  
**Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen**  
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 73/November 1980  
**Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfvorschriften und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen**  
von Dipl.-Ing. Peter Wegener
- Nr. 74/November 1980  
**ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz**  
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dipl.-Inform. Renate Müller
- Nr. 75/November 1980  
**Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen**  
von Dir. u. Prof. Dr. Hans-Jürgen Heinrich
- Nr. 76/November 1980  
**Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegewechselbeanspruchung im Rasterelektronenmikroskop**  
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig
- Nr. 77/April 1981  
**Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen**  
von Dipl.-Ing. Michael Gierloff und Dr.-Ing. Matthias Maultzsch
- Nr. 78/September 1981  
**Dynamische Wechselwirkung eines Schienen-Schwellensystems mit dem Untergrund**  
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 79/Dezember 1981  
**Ein Beitrag zur Untersuchung der wasserstoffbeeinflussten Kalttribeignung höherfester niedriglegierter Feinkornbaustähle mit dem Implantversuch**  
von Dr.-Ing. Volker Neumann
- Nr. 80/Dezember 1981  
**Ursachen des Teileinsturzes der Kongreßhalle in Berlin-Tiergarten**  
von Dr.-Ing. Arno Plank, Dr.-Ing. Werner Struck und Dr.-Ing. Manfred Tzschätzsch
- Nr. 81/Dezember 1981  
**Graphisch-rechnerisches Verfahren zum Erfassen der Zündhäufigkeit zündbarer Stoffe; Anwendung auf Datenmaterial aus dem Bereich der Statistik**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Schmidt
- Nr. 82/April 1982  
**Zur werkstoffmechanischen Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches**  
**Assessment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test**  
von Rolf Helms, Hans-Joachim Kühn und Siegmund Ledworski
- Nr. 83/Juli 1982  
**Tribologisches Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen**  
— Kontaktdeformation, Reibung und Verschleiß, Oberflächenuntersuchungen —  
von Prof. Dr.-Ing. Horst Czichos und Dr.-Ing. Paul Feinle
- Nr. 84/Juli 1982  
**Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche)**  
von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 85/ISBN 3-88314-231-X/Okttober 1982  
**Technische Materialforschung und -prüfung**  
— Entwicklungstendenzen und Rahmenvorschläge für ein EG-Programm „Basic Technological Research“ —  
**Materials Research and Testing**  
— Development Trends and Outline Proposals for a Community Programme “Basic Technological Research“ —  
von Prof. Dr. Horst Czichos
- Nr. 86/ISBN 3-88314-232-8/November 1982  
**Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale**  
von Dr.-Ing. Konrad Niesel und Dr. rer. nat. Peter Schimmelwitz
- Nr. 87/ISBN 3-88314-240-9/Dezember 1982  
**Einfluß baupraktischer Umgebungsbedingungen auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen vor dem Injizieren**  
von Dr.-Ing. Bernd Isecke und Dr.-Ing. Wolfgang Stichel
- Nr. 88/ISBN 3-88314-254-9/Februar 1983  
**Untersuchungen zur Ausbreitung von Longitudinalwellen an Oberflächen bei der Materialprüfung mit Ultraschall**  
von Dr.-Ing. Anton Erhard
- Nr. 89/ISBN 3-88314-263-8/April 1983  
**Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffoxid**  
von Dr. rer. nat. Dietrich Conrad und Dr.-Ing. Siegmund Dietlen
- Nr. 90/ISBN 3-88314-264-6/April 1983  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 91/ISBN 3-88314-265-4/April 1983  
**Dreidimensionale Analyse von unbewehrtem Beton mit nichtlinear-elastischem Materialgesetz**  
von Dr.-Ing. Michael Weber
- Nr. 92/ISBN 3-88314-266-2/August 1983  
**Ausbreitung von Erschütterungen durch den Boden**  
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 93/ISBN 3-88314-283-2/August 1983  
**Unterdrückung stück-slip-induzierter Kurvengeräusche schienengebundener Fahrzeuge durch eine physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung der Schienen**  
von Dr. rer. nat. Peter Studt
- Nr. 94/ISBN 3-88314-284-0/August 1983  
**Untersuchungen der Störschwingungen beim Kerbschlagbiegeversuch und deren Abschwächungen**  
von Dr.-Ing. Xian-Quan Dong
- Nr. 95/ISBN 3-88314-289-1/August 1983  
**Über die Fokussierung des Schallfeldes von Ultraschall-Prüfköpfen mit Fresnelschen Zonenplatten**  
von Dr.-Ing. Manfred Römer
- Nr. 96/ISBN 3-88314-296-4/Okttober 1983  
**Verbundverhalten zwischen Beton und geripptem Betonstahl sowie sein Einfluß auf inelastische Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken**  
von Dr.-Ing. Heinz Eifler
- Nr. 97/ISBN 3-88314-297-2/November 1983  
**Typische Bruchflächenausbildung thermoplastischer Kunststoffe nach wechselnder mechanischer Beanspruchung**  
von Dipl.-Ing. Gerhard Fuhrmann und Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Schwarz
- Nr. 98/ISBN 3-88314-312-X/Dezember 1983  
**Bestimmung des elastischen Verhaltens von Maschinenwaren**  
— Stretch- und Erholungsvermögen —  
von Dr. rer. nat. Edmund Schnabel
- Nr. 99/ISBN 3-88314-317-0/Dezember 1983  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 100/ISBN 3-88314-298-0/Januar 1984  
**Untersuchungen zur Prüfung von Beton auf Frostwiderstand**  
von Günter Klamrowski und Paul Neustupny
- Nr. 101/ISBN 3-88314-327-8/Februar 1984  
**Röntgen- und Gammastrahlen Computer-Tomographie**  
von Dr.-Ing. Peter Reimers, Dr. rer. nat. Jürgen Goebels, Dr.-Ing. Heinrich Heidt, Dr.-Ing. Hans-Peter Weise und Dipl.-Phys. Kay Wilding
- Nr. 102/ISBN 3-88314-335-9/März 1984  
**Weiterentwicklung des hydraulischen Kompensationsverfahrens zur Druckspannungsmessung in Beton**  
von Dr.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 103/ISBN 3-88314-328-6/März 1984  
**Radiographie mit Elektronen aus Metallverstärkerfolien**  
von Dr.-Ing. Dierk Schnitger
- Nr. 104/ISBN 3-88314-339-1/April 1984  
**Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen**  
von Dr.-Ing. Michael Gierloff
- Nr. 105/ISBN 3-88314-345-6/Juni 1984  
**Beitrag zum Bremsverhalten energieumwandelnder Aufsetzpuffer in Aufzugsanlagen**  
von Dr.-Ing. Bernd Schulz-Forberg
- Nr. 106/ISBN 3-88314-360-X/Okttober 1984  
**Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last**  
von Dr.-Ing. Jan Lehnert

- Nr. 107/ISBN 3-88314-361-8/Oktober 1984  
**Korrosion von Stahlradlaturer.**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel und Jörg Ehreke
- Nr. 108/ISBN 3-88314-363-4/Oktober 1984  
**Durch Bodenerschütterungen angeregte Gebäude-schwingungen — Ergebnisse von Modellrechnungen**  
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 109/ISBN 3-88314-381-2/Februar 1985  
**Zur Wirkung der Schrumpfbegrenzung auf den Schweißspannungszustand und das Sprödbruchverhalten von unterpulvergeschweißten Blechen aus St E 460 N**  
von Dr.-Ing. Mohamed Omar
- Nr. 110/ISBN 3-88314-382-0/Februar 1985  
**Wasserstoff als Energieträger**  
von Dr. Hermann Walde (Mitglied des Kuratoriums der BAM i. R.) und Dr. Bernhard Kropp
- Nr. 111/ISBN 3-88314-383-9/Februar 1985  
**Über den Einfluß der Infiltration auf die detonative Umsetzung von Andex-Sprengstoffen unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Gesichtspunkte**  
von Dr.-Ing. Kurt Ziegler
- Nr. 112/ISBN 3-88314-409-6/Juli 1985  
**Zeitstandverhalten und strukturelle Veränderungen von vielfach wiederverarbeiteten Polyethylenen**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Lützw
- Nr. 113/ISBN 3-88314-410-X/Juli 1985  
**Untersuchungen zum Frequenzeinfluß auf die Schwingungskorrosion von Offshore-Konstruktionen**  
von Rolf Helms, Horst Henke, Gerhard Oelrich (BAM, Berlin) und Tetsuya Saito (NRIM, Japan)
- Nr. 114/ISBN 3-88314-419-3/Juli 1985  
**Neue Verfahren für die Prüfung von Reaktorkomponenten mittels Röntgen- und Gammastrahlen**  
von Dipl.-Ing. Peter Rose, Dipl.-Ing. Peter Raabe, Dipl.-Ing. Werner Daum und Andreas Szameit
- Nr. 115/ISBN 3-88314-420-7/Juli 1985  
**Farbempfindungsmerkmal Elementarbanntun und Buntheitsabstände als Funktion von Farbart und Leuchtdichte von In- und Umfeld**  
von Privatdozent Dr. Klaus Richter
- Nr. 116/ISBN 3-88314-460-6/Oktober 1985  
**Theoretische Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten von Fensterkonstruktionen unter besonderer Berücksichtigung der Rahmenproblematik**  
von Dr. rer. nat. Franz-Josef Kasper, Dipl.-Inform. Renate Müller, Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Armin Wagner
- Nr. 117/ISBN 3-88314-468-1/Oktober 1985  
**Materials Technologies and Techno-Economic Development**  
**A study for the German Foundation for International Development (Deutsche Stiftung für Internationale Entwicklung)**  
von Prof. Dr. H. Czichos in cooperation with Dr. G. Sievers, Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn
- Nr. 118/ISBN 3-88314-469-X/Oktober 1985  
**Brand- und Explosionsgefahren explosionsgefährlicher Stoffe bei Herstellung und Lagerung**  
**Modellversuche mit pyrotechnischen Sätzen und Gegenständen**  
von Dr. rer. nat. Hartwig Treumann, Dipl.-Ing. Hilmar Andre, Dr. rer. nat. Eduard Blossfeld, Dr. rer. nat. Norbert Pfeil und Ing. grad. Matthias-Michael Zindler
- Nr. 119/ISBN 3-88314-472-X/November 1985  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Versuche an Stahlbetonplatten, Teil I**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
**Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part I**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Herter, Dr.-Ing. Klaus Brandes und Dipl.-Ing. Ernst Limberger
- Nr. 120/ISBN 3-88314-514-9/April 1986  
**Zerstörungsfreie Korngrößenbestimmung an austenitischen Feinblechen mit Hilfe der Ultraschallrückstreuung**  
von Dr.-Ing. Andreas Hecht
- Nr. 121/ISBN 3-88 314-530-0/Juni 1986  
**Versagenskriterien von Stahlgleitpaarungen unter Mischreibungsbedingungen: Einflüsse von Stahlsammensetzung und Wärmebehandlung**  
von Dr.-Ing. Paul Feinle und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 122/ISBN 3-88 314-521-1/Juli 1986  
**Entsorgung kerntechnischer Anlagen**  
von J. Mischke  
Sonderkolloquium der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) am 10. 12. 1985 mit Beiträgen von B. Schulz-Forberg, K. E. Wieser und B. Droste
- Nr. 123/ISBN 3-88 314-531-9/Juli 1986  
**Physikalisch-chemische Analyse sowie toxische Beurteilung der beim thermischen Zerfall organisch-chemischer Baustoffe entstehenden Brandgase**  
von Dr. rer. nat. Detlef Rennoch
- Nr. 124/ISBN 3-88 314-538-6/Juli 1986  
**Zur Anwendung des Impuls-Wirbelstromverfahrens in der zerstörungsfreien Materialprüfung**  
von Dr.-Ing. Hans-Martin Thomas
- Nr. 125/ISBN 3-88 314-540-8/Juli 1986 (vergriffen)  
**Untersuchungen zur Wirksamkeit der Brandschutzisolation von Flüssiggas-Lagertanks**  
von Dr.-Ing. Bernhard Droste und Dipl.-Ing. Ulrich Probst
- Nr. 126/ISBN 3-88 314-547-5/August 1986  
**Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen in Schwimmhallen**  
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel
- Nr. 127/ISBN 3-88 314-564-5/November 1986 (vergriffen)  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
**Versuche an Stahlbetonbalken, Teil I**  
**Tests on Reinforced Concrete Beams, Part I**  
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 128/ISBN 3-88 314-568-8/November 1986 (vergriffen)  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
**Versuche an Stahlbetonbalken, Teil II**  
**Tests on Reinforced Concrete Beams, Part II**  
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 129/ISBN 3-88 314-569-6/November 1986 (vergriffen)  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Reinforced Concrete Members under Impact Load**  
**Zugversuche an Betonstahl mit erhöhter Dehngeschwindigkeit**  
**Reinforcing Steel Tension Tests with high strain rates**  
von / by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dipl.-Ing. Jürgen Herter und Dipl.-Ing. Klaus Berner
- Nr. 130/ISBN 3-88 314-570-X/November 1986  
**Einfache Abschätzung der Durchbiegung und der Energieaufnahme von Trägern aus duktilem Material bei Belastung durch eine Einzelkraft**  
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 131/ISBN 3-88 314-585-8/November 1986  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Reinforced Concrete Members under Impact Load**  
**Versuche an Stahlbetonplatten, Teil II**  
**Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part II**  
von / by Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dr.-Ing. Klaus Brandes und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 132/ISBN 3-88 314-595-5/Januar 1987  
**Ermittlung der Ursachen von Schäden an bituminösen Dachabdichtungen unter besonderer Berücksichtigung klimatischer Beanspruchungen**  
von Dipl.-Ing. Christian Herold und Dipl.-Ing. Frank-Ulrich Vogdt
- Nr. 133/ISBN 3-88 314-609-9/Januar 1987 (vergriffen)  
**Technisch-physikalische Grundlagen zum tribologischen Verhalten keramischer Werkstoffe**  
von Dipl.-Ing. Mathias Woydt und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 134/ISBN 3-88 314-615-3/Februar 1987  
**Über den Kernstrahlungseinfluß auf Dehnungsmeßstreifen**  
von Dr. Götz Andreae und Gottfried Niessen
- Nr. 135/ISBN 3-88 314-618-8/Februar 1987  
**Untersuchungen über das Verhalten von Tankcontainern für unter Druck verflüssigte Gase bei Fallbeanspruchungen**  
von Dipl.-Ing. Jörg Ludwig, Dipl.-Ing. Wolf-Dietrich Mischke und Dipl.-Ing. Armin Ulrich
- Nr. 136/ISBN 3-88314-636-6/April 1987  
**Untersuchung zur Beurteilung von Brettschichtverleimungen für den Holzbau**  
von Prof. Dr. rer. silv. Hans-Joachim Deppe und Klaus Schmidt
- Nr. 137/ISBN 3-88314-637-4/Mai 1987  
**Analyse und Weiterentwicklung bruchmechanischer Versagenskonzepte auf der Grundlage von Forschungsergebnissen auf dem Gebiet der Komponentensicherheit**  
Projektleiter: Dr. Dietmar Aurich
- Nr. 138/ISBN 3-88314-635-8/Mai 1987  
**Zur geowissenschaftlichen Einordnung des Gebietes der Bundesrepublik Deutschland und einer sicheren Auslegung technischer Systeme gegen den Lastfall Erdbeben.**  
von Dipl.-Geol. Michael Dogunke und Dr.-Ing. Frank Buchhardt
- Nr. 139/ISBN 3-88314-658-7/Juni 1987  
**Numerische Untersuchung zum Verhalten des Hochtemperaturwerkstoffes Nimonic PE 16 unter monotoner und zyklischer Belastung bei Verwendung verschiedener plastischer und viskoplastischer Materialmodelle.**  
von Dipl.-Ing. Jürgen Olschewski und Sven-Peter Scholz
- Nr. 140/ISBN 3-88314-643-9/Juni 1987  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
von / by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 141/ISBN 3-88314-694-3/Oktober 1987  
**Zum Einfluß des Sicherheits- und Auslegungserdbebens auf die Bemessung von Kernkraftwerken**  
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt, Dr.-Ing. Wolfgang Mathees, Dr.-Ing. Götz Magiera und Dr.-Ing. Friedrich Mathiak
- Nr. 142/ISBN 3-88314-695-1/Oktober 1987  
**Sicherheitstechnische Kenndaten und Gefahrdzahlen binärer Mischungen aus oxidierenden und verbrennlichen Substanzen**  
von Dr. rer. nat. Hartwig Treumann, Ing. Günter Krüger, Dr. rer. nat. Norbert Pfeil und Dr. rer. nat. Sigrid von Zahn-Ullmann
- Nr. 143/ISBN 3-88314-701-X/November 1987  
**Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen**  
**Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members**  
**Experimentelle und numerische Untersuchungen zum Trag- und Verformungsverhalten von Stahlbetonbauteilen bei Stoßbelastung**  
**Experimental and numerical investigations concerning Load Bearing Behaviour of Reinforced Concrete Members under Impact Load**  
von/by Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger, Dipl.-Ing. Jürgen Herter
- Nr. 144/ISBN 3-88314-702-8/November 1987  
**Nichtlineare dynamische Berechnungen zum Penetrationsverhalten des AVR-Reaktorgebäudes**  
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt, Dr.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Wolfgang Mathees, Dr.-Ing. Michael Weber, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
Dr.-Ing. Jürgen Altes, Kernforschungsanlage Jülich GmbH (KFA)
- Nr. 145/ISBN 3-88314-711-7/November 1987  
**Untersuchung selbstähnlicher Systeme zur Bestimmung von Materialeigenschaften von Reibungsböden**  
von Dr.-Ing. Ulrich Holzjöhner
- Nr. 146/ISBN 3-88314-714-1/November 1987  
**Untersuchungen zur Wirksamkeit von Wasserberieselungseinrichtungen als Brandschutzmaßnahme für Flüssiggas-Lagertanks**  
von Dipl.-Ing. Wolfgang Schön und Dipl.-Ing. Michael Mallon
- Nr. 147/ISBN 3-88314-720-6/Dezember 1987  
**Lösung dynamischer Biege- und Torsionsprobleme von Stabsystemen aus dünnwandigen elastischen Stäben mit offenem Querschnitt mittels frequenzabhängiger Ansatzfunktionen**  
von Dipl.-Ing. Hans-Dieter Kleinschrodt
- Nr. 148/ISBN 3-88314-774-5/Mai 1988  
**Theoretische Untersuchung von Variationsprinzipien für elastoplastisches Materialverhalten sowie Entwicklung und numerische Erprobung von Finite-Element-Verfahren für den ebenen Spannungszustand**  
von Dipl.-Ing. Wilfried Müller
- Nr. 149/ISBN 3-88314-775-3/Mai 1988  
**Bestimmung baugrunddynamischer Kenngrößen aus der Untersuchung von Bodenproben**  
von Dr.-Ing. Ulrich Holzjöhner

- Nr. 150/ISBN 3-88314-776-1/Mai 1988  
**VG3D Zeichenprogramm für die Vektorgraphische Darstellung dreidimensionaler Strukturen**  
 von Dr.-Ing. Michael Weber
- Nr. 151/ISBN 3-88314-785-0/Juni 1988  
**Wechselwirkung starrer und flexibler Strukturen mit dem Baugrund insbesondere bei Anregung durch Bodenerschütterungen**  
 von Dipl.-Ing. Lutz Auersch-Saworski
- Nr. 152/ISBN 3-88314-796-6/Juli 1988  
**Untersuchung des baulichen Zustandes und der Tragfähigkeit vorgespannter Riegel von Verkehrszeichenbrücken der Berliner Stadtautobahn**  
 von Dr.-Ing. Günther Plauk, Dipl.-Ing. Günter Kretschmann, Dipl.-Ing. Rolf-G. Rohrmann
- Nr. 153/ISBN 3-88314-797-4/Juli 1988  
**Magnetisches Verhalten von Eisenproben bei mechanischer Wechselbeanspruchung**  
 von Dr.-Ing. Harro Sander, Professor Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig
- Nr. 154/ISBN 3-88314-822-9/Okttober 1988  
**Druckgesinterte Stähle als zertifiziertes Referenzmaterial für die Spektrometrie**  
 von Dr. rer. nat. Konrad Breitzkreutz, Dr. rer. nat. Rüdiger Uttech, Dr.-Ing. Kurt Haedecke
- Nr. 155/ISBN 3-88314-825-3/Okttober 1988  
**Zur Entstehung und Ausbreitung von Schienenverkehrserschütterungen: Theoretische Untersuchungen und Messungen am Hochgeschwindigkeitszug Intercity Experimental**  
 von Dr.-Ing. Lutz Auersch
- Nr. 156/ISBN 3-88314-887-3/April 1989  
**Untersuchungen zur Dauerhaftigkeit von Faserzementen**  
 von Dr.-Ing. Günter Klamrowski, Dipl.-Ing. Paul Neustupny, Prof. Dr. habil. Hans-Joachim Deppe, Ing. Klaus Schmidt und Dr.-Ing. Jürgen Hundt
- Nr. 157/ISBN 3-88314-888-1/April 1989  
**Versuche zum Verhalten von Stahlbetonbalken mit Übergreifungsstößen der Zugbewehrung unter stoßartiger Belastung**  
 von Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dr.-Ing. Klaus Brandes
- Nr. 158/ISBN 3-88314-889-X/April 1989  
**Physikalisch-chemische Grundlagen der Feststoffschmierung — Literaturübersicht —**  
 von Dr.-Ing. Rolf Wäsche und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 159/ISBN 3-88314-890-3/Mai 1989  
**Berechnung des Wärmedurchlaßwiderstandes und der Temperaturverteilung im Querschnitt von Hausschornsteinen nach DIN 18160 Teil 6**  
 von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi