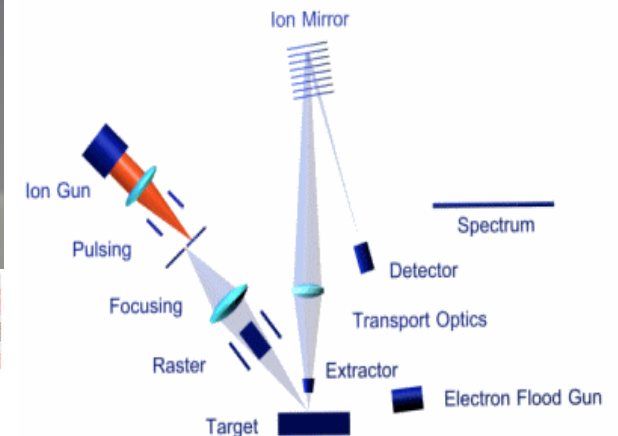
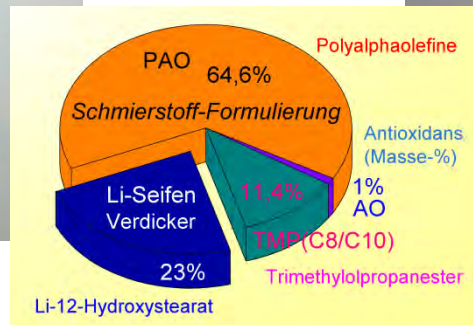


ATKS 2018, Forum tech transfer – Hannover Messe, 25. April 2018

# Molekulare Komponenten Tribologischer Systeme – Analytik zur Charakterisierung und Bewertung



© ION-TOF GmbH

**Ullrich Gunst**

Ullrich.Gunst@analytical-tribology.net

Postfach 10 04 42, D-48053 Münster, Germany

Mobile: +49-175-85.95.35.6 Fax: +49-5523-95.38.909 Phone: +49-5523-95.38.907

– Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme 2018 –  
**Molecular Components of Tribological Systems –**  
**Analytics for Characterization & Evaluation**

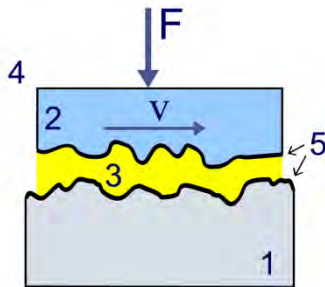


**Analytical Tribology Network**  
(Gründungsinitiative)  
[www.analytical-tribology.net](http://www.analytical-tribology.net)  
(Ullrich.Gunst@analytical-tribology.net) © 2018 Gunst

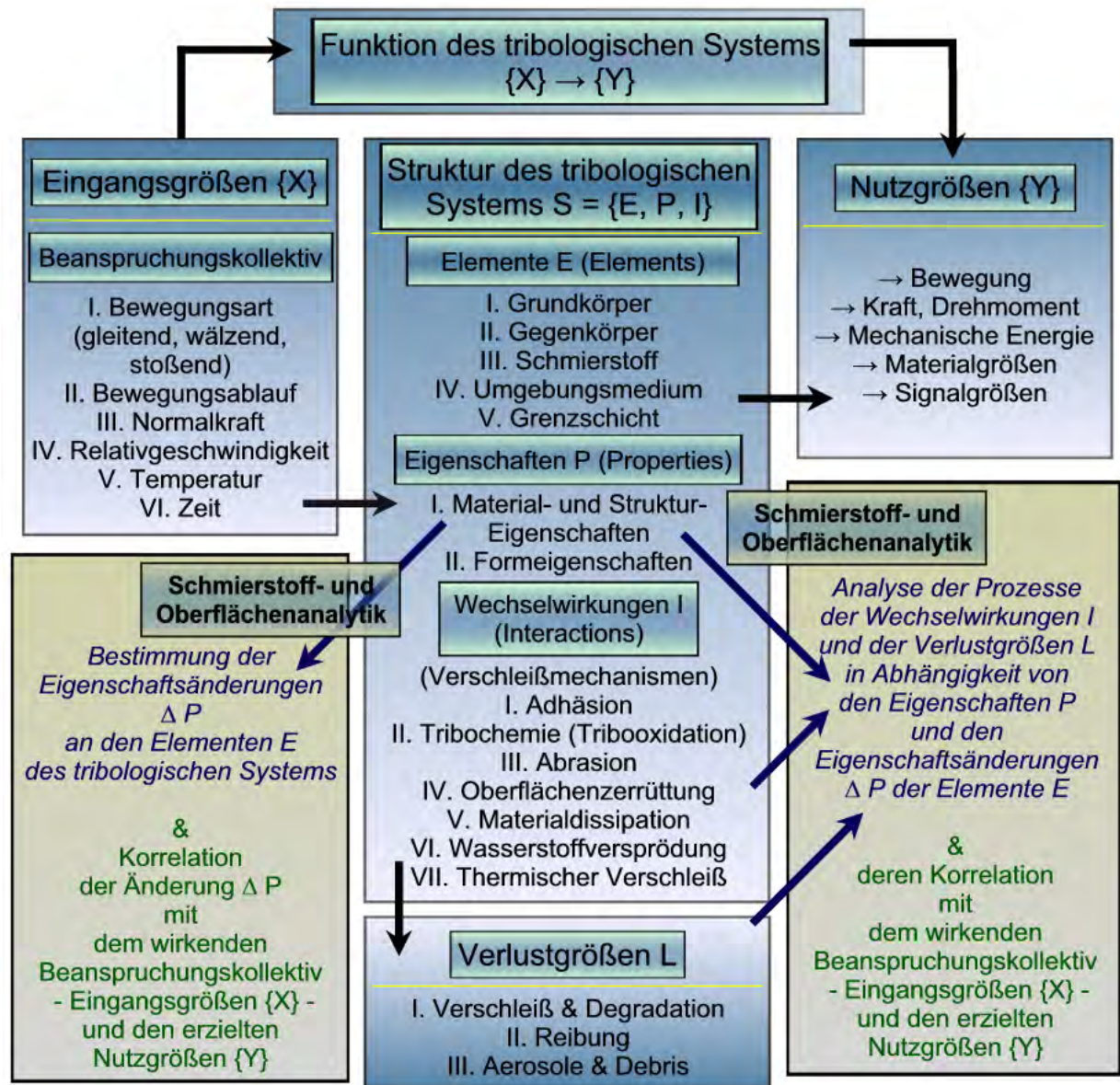
# Motivationen zum Netzwerk für Analytische Tribologie

- ganzheitliche Analyse -  
für den Fall der

## Schmierstoff- und Oberflächen-Analytik in Relationen zum tribologischen Kontakt-System

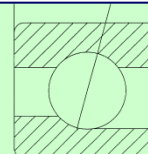


**ganzheitliche Analyse des  
tribologischen Systems**



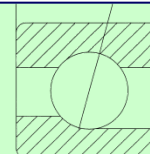
# Outline

1. Motivation: „Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme“,
2. Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung Molekularer Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme,
3. Charakterisierung & Evaluation molekularer Komponenten:
  1. Referenzen & unbenutzte molekulare Komponenten,
  2. Methodische Untersuchungen,
  3. Benutzte Systemstoffe im tribologischen Kontaktbereich,
  4. Systemstoffwirkungen an Grenz- und Oberflächen,
  5. Materialdissipation bzgl. tribologischer Kontakt-Systeme.



# Motivationen zum Themenkomplex: Analytik – Tribologische Kontakt-Systeme

- (1) Umfassende und detaillierte abbildende Charakterisierung von tribologischen Systemoberflächen hinsichtlich der Zusammensetzung und Struktur – insbesondere unter analytischer Einbeziehung der verknüpften sich in Systemen entwickelnden Wirkprozesse und der zugehörigen tribologischen Systemzustände und Nutzungseigenschaften.
- (2) Systematischer Einsatz von *state-of-the-art* entwickelten analytischen Methoden für die Generation innovativer Werkstoffsysteme und Schmierstoffe für neue Materialien, Technologien und Produkte mit tribologischen Anwendungs-Charakteristika in Bereichen der angewandten Forschung und Entwicklung nach: (i) den Erfordernissen der produzierenden Industrie und (ii) unter besonderer Beachtung der gesamtgesellschaftlichen Erfordernisse in Bereichen der Ressourcen-, Material- & Energieeffizienz.



# Analytik zur Charakterisierung und Einflussbewertung molekularer Komponenten tribologischer Kontakt-Systeme

( - Beispiel: Schmierstoffdegradation - )

## Wirkstoffarteneinsatz (Additive)

Antifoam-Additive  
(Entschäumer)  
Biozide  
(gegen Biodegradation)  
VI-Additive  
(Viskositäts-Index-Verbesserer)  
Pourpoint-Depressant-Additive  
(Stockpunkt-Verbesserer)  
Antioxidantien  
(Oxidations-Inhibitoren)  
Passivatoren, Deaktivatoren  
Detergent-Dispersant-Additive  
(Schutz gegen Ablagerungen)  
AW- & EP-Additive  
(Verschleiß-Inhibitoren &  
Extreme-Pressure-Additive)  
Rost- und Korrosions-Inhibitoren

## Konsequenzen der Schmierstoffdegradation



## ToF-SIMS relevante Mess-Größen & Mess-Methoden

Charakterisierung von Schmierstoff-Aerosolen mittels statischer ToF-SIMS

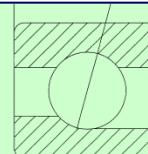
Charakterisierung von Schmierstoff-Komponenten und der Schmierstoff-Additiv-Formulierung als Ausgangsstoff oder tribologisch gestresste Substanz, auch direkt im tribologischen Kontaktbereich mittels statischer ToF-SIMS, Imaging & temperatur-programmierter ToF-SIMS

Charakterisierung der Grenzschicht-OF, auch direkt im tribolog. Kontaktbereich mittels statischer ToF-SIMS & ToF-SIMS Imaging

Charakterisierung von Lagermaterialien und der Grenzschichtzusammensetzung, auch direkt im tribolog. Kontaktbereich mittels ToF-SIMS Tiefenprofilierung & 3D-Mikroanalyse

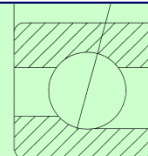
# Outline

1. Motivation: „Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme“,
2. Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung Molekularer Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme,
3. Charakterisierung & Evaluation molekularer Komponenten:
  1. Referenzen & unbenutzte molekulare Komponenten,
  2. Methodische Untersuchungen,
  3. Benutzte Systemstoffe im tribologischen Kontaktbereich,
  4. Systemstoffwirkungen an Grenz- und Oberflächen,
  5. Materialdissipation bzgl. tribologischer Kontakt-Systeme.



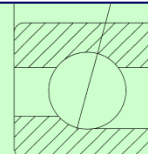
# Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung von Molekularen Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme

- (1) Molekulare und atomare Identifizierung / Lokalisierung von Zusammensetzungen und Strukturen fester, halbflüssiger und flüssiger molekularer Komponenten als Elementbestandteile bzw. Zwischenstoffe innerhalb und außerhalb tribologischer Systeme.
- (2) Erfassung von Veränderungen in den Strukturen & Zusammensetzungen von molekularen Komponenten, Zwischenstoffen bzw. Schmierstoff-Additiv-Formulierungen (SAF) & Elementbestandteilen infolge der Nutzung tribologischer Systeme.
- (3) Bestimmung von Kenngrößen und Parametern von molekularen Komponenten, Schmierstoffgemischen (MWD, Dispersität,...) und Einzelkomponenten sowie grundlegender Größen & Parameter für molekulare und nicht-molekulare Zwischenstoff- & System-Komponenten.



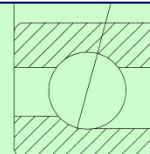
# Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung von Molekularen Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme

- (4) Bestimmung & Charakterisierung der mit molekularen Komponenten tribologischer Kontakt-Systeme und deren Teil-Komponenten verknüpften Wirkprozesse in tribologischen Systemen, einschließlich der zeitlichen & stressabhängigen Entwicklungen dieser Prozesse.
- (5) Bestimmung ursächlicher Einflüsse von molekularer Komponenten auf die Entwicklungsprozesse von Nutzungsperformance und Gebrauchseigenschaften tribologischer Systeme mit Rückschlüssen auf das Systemdesign, auf das Design von Werkstoffen, Grenzflächen und Zwischenstoffen und auf die damit verknüpften Herstellungstechnologien für SAF & Kontaktwerkstoffe / Schichtsysteme.
- (6) Bestimmung der Wechselwirkungen molekularer Komponenten tribologischer Kontakt-Systeme mit den Systemumgebungen (technische Aspekte, Biokompatibilität & physiologische Wirkungen).

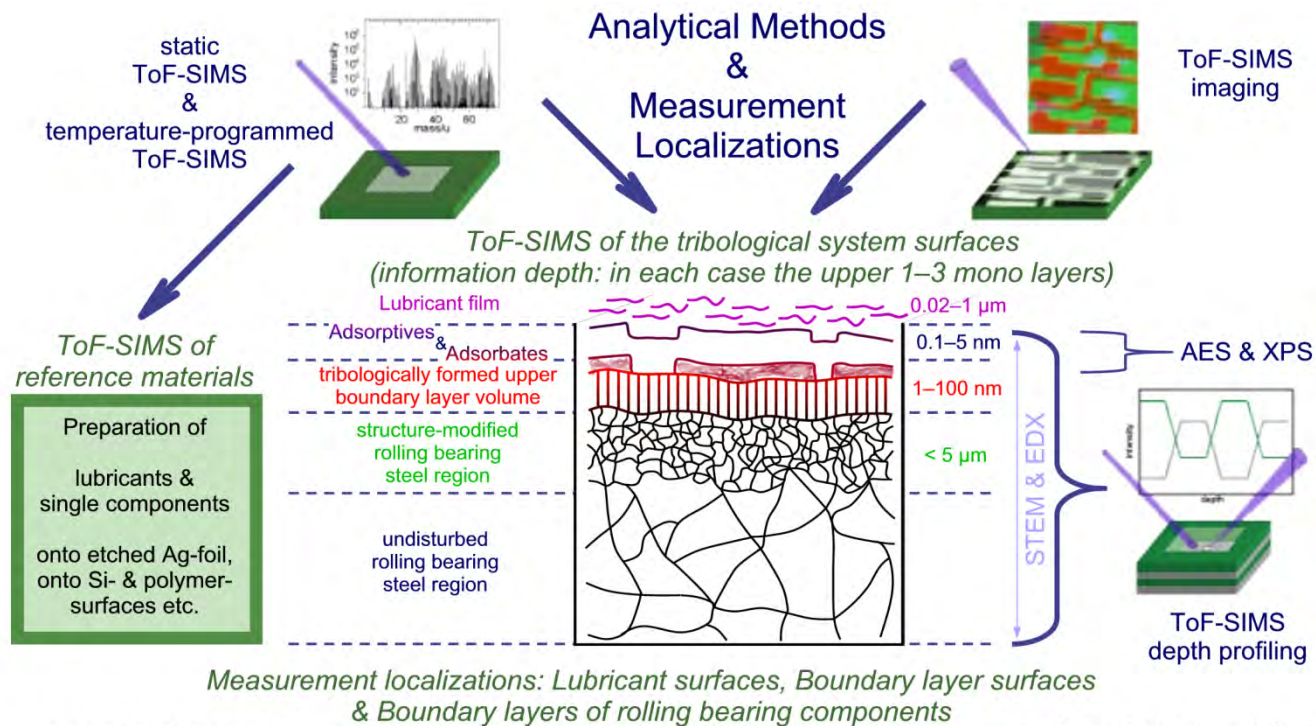


# Outline

1. Motivation: „Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme“,
2. Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung Molekularer Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme,
3. Charakterisierung & Evaluation molekularer Komponenten:
  1. Referenzen & unbenutzte molekulare Komponenten,
  2. Methodische Untersuchungen,
  3. Benutzte Systemstoffe im tribologischen Kontaktbereich,
  4. Systemstoffwirkungen an Grenz- und Oberflächen,
  5. Materialdissipation bzgl. tribologischer Kontakt-Systeme.



# Oberflächen Analytische Methoden & → Beispiele zur ganzheitlichen Charakterisierung und zu relevanten Lokalisierungen der Messpositionen



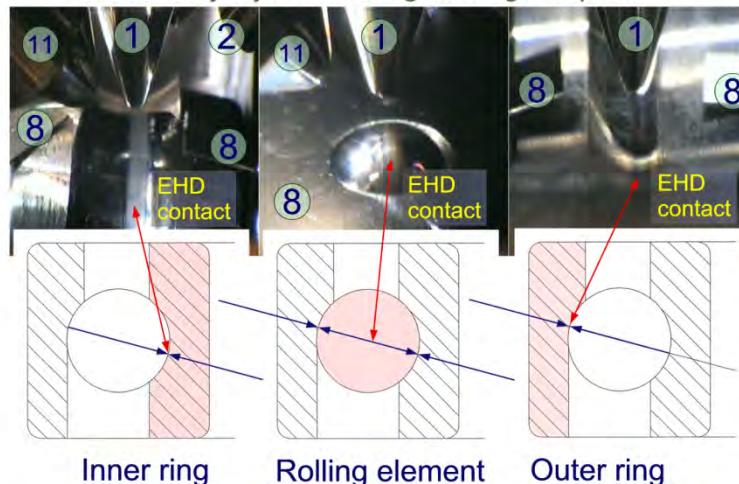
Methods  
&  
Boundary Layer Model

Lubricant surface of:

inner rings  
& outer rings

Localizations:

EHD contact of  
inner rings  
& outer rings



Boundary layer surfaces  
& Boundary layers of:

inner rings,  
outer rings,  
rolling elements  
& cages

Localizations:

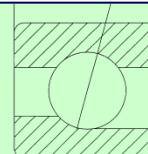
EHD contact of  
inner rings,  
rolling elements  
& outer rings

Contact region of  
cages

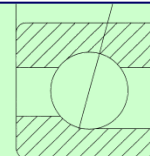
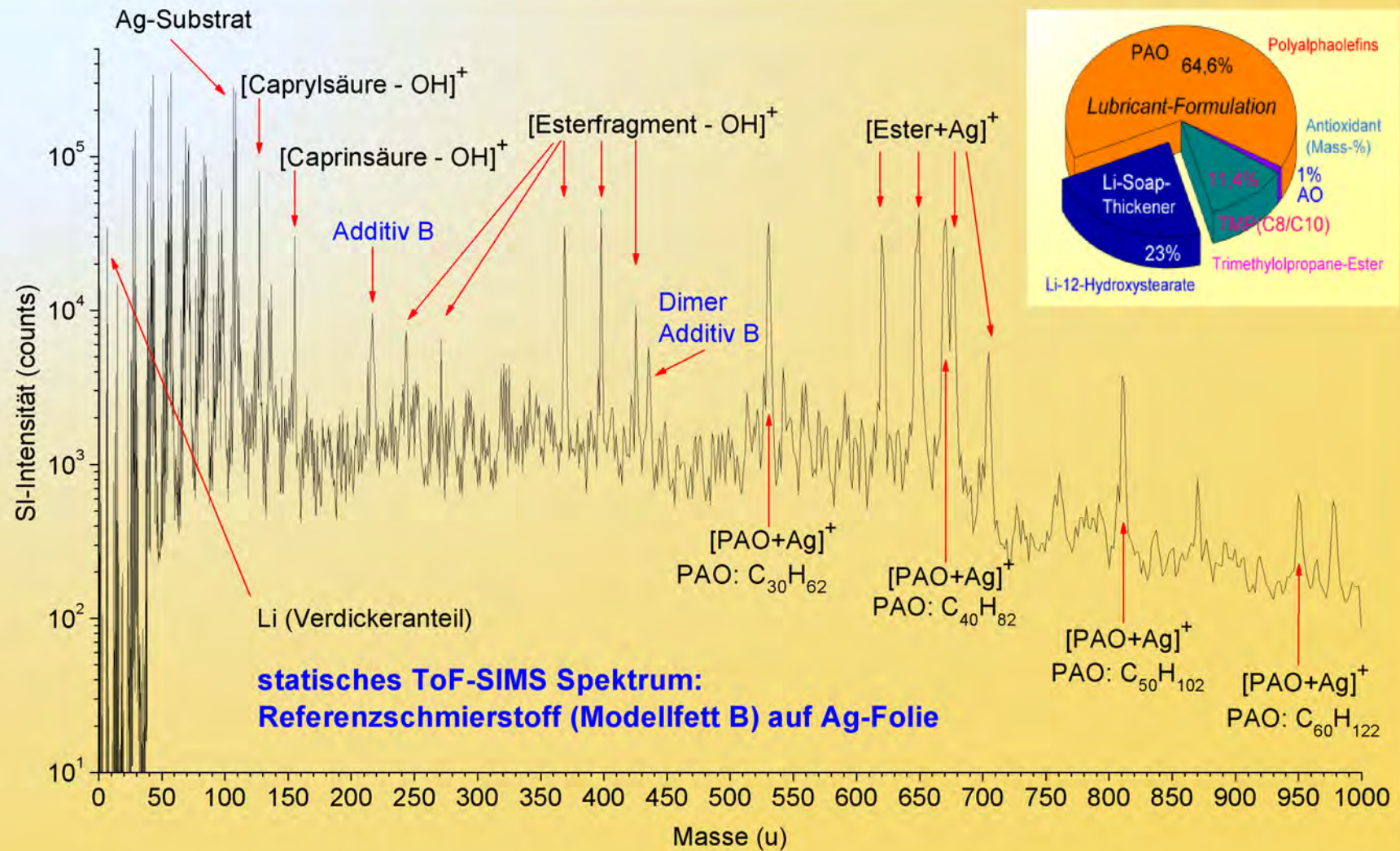
ToF-SIMS Investigation  
of  
Real System Surfaces

# Outline

1. Motivation: „Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme“,
2. Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung Molekularer Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme,
3. Charakterisierung & Evaluation molekularer Komponenten:
  1. Referenzen & unbenutzte molekulare Komponenten,
  2. Methodische Untersuchungen,
  3. Benutzte Systemstoffe im tribologischen Kontaktbereich,
  4. Systemstoffwirkungen an Grenz- und Oberflächen,
  5. Materialdissipation bzgl. tribologischer Kontakt-System.

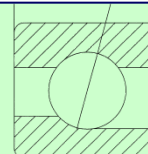


# Referenzen und unbenutzte Systemstoffe - Referenzmodellfette



# Outline

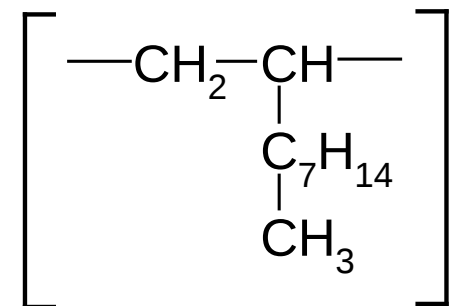
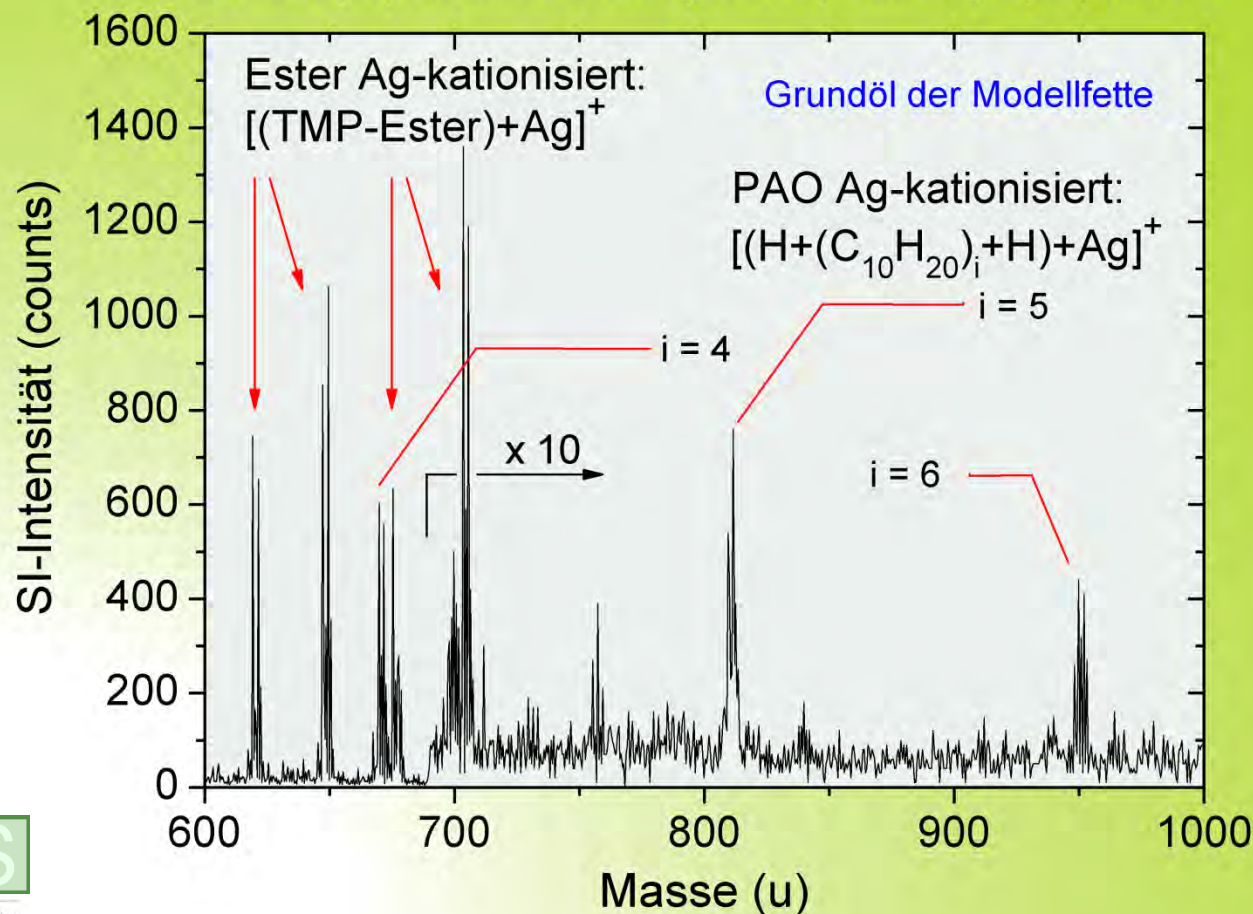
1. Motivation: „Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme“,
2. Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung Molekularer Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme,
3. Charakterisierung & Evaluation molekularer Komponenten:
  1. Referenzen & unbenutzte molekulare Komponenten,
  2. Methodische Untersuchungen,
  3. Benutzte Systemstoffe im tribologischen Kontaktbereich,
  4. Systemstoffwirkungen an Grenz- und Oberflächen,
  5. Materialdissipation bzgl. tribologischer Kontakt-Systeme.



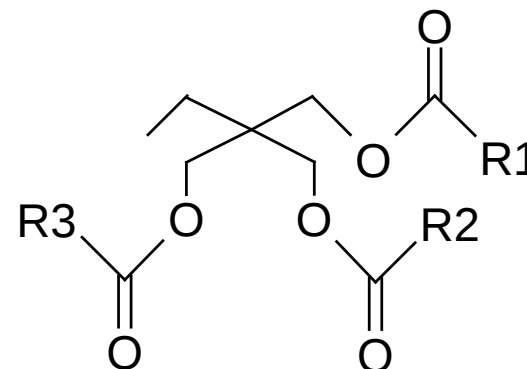
# Methodische Untersuchungen

## Grundölparameter - Molekulargewichtsverteilung (MWD)

PAO – Polyalphaolefine & TMP(C8/C10) Trimethylolpropanester



PAO-Wiederholeinheit

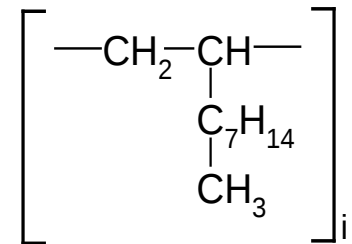


TMP(C8/C10) Struktur

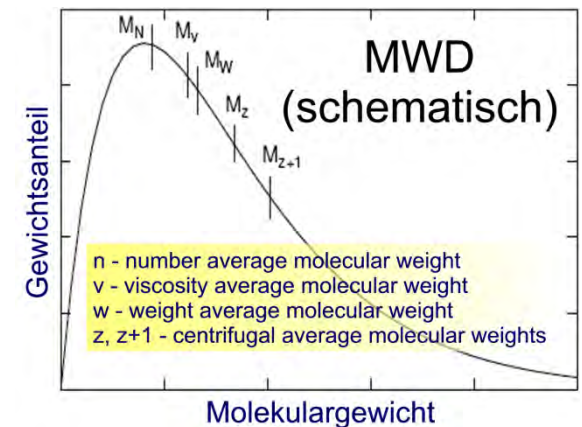
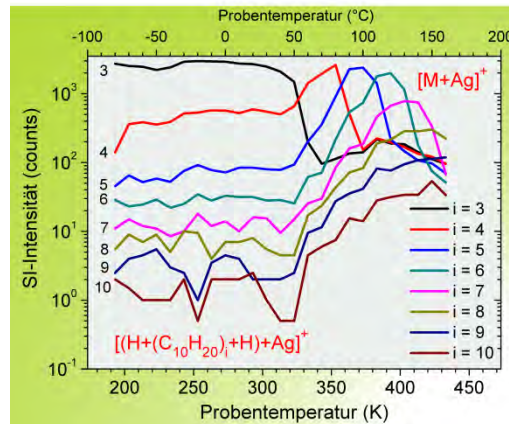
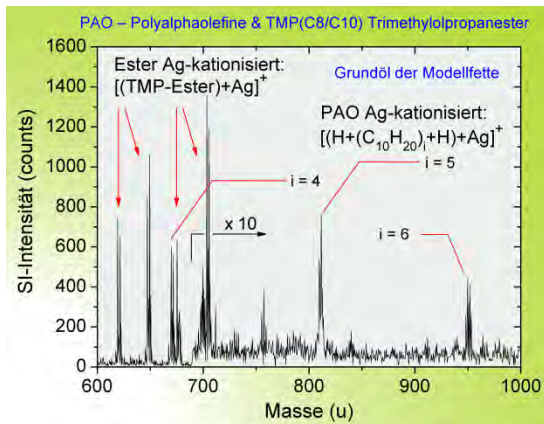
# Methodische Untersuchungen

## Grundölparameter - Molekulargewichtsverteilung (MWD) PAO

| Anzahl der C-Atome | PAO-Komponenten                | nachgewiesene SI-Arten                  | nachgewiesener Anteil (%) bei 303 K | Hauptisotopenmasse der SI-Art (u) |
|--------------------|--------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| 30                 | $(H+(C_{10}H_{20})_3+H)$       | $[(H+(C_{10}H_{20})_3+H) + Ag]^+$       | 78,486                              | 529,39024                         |
| 40                 | $(H+(C_{10}H_{20})_4+H)$       | $[(H+(C_{10}H_{20})_4+H) + Ag]^+$       | 17,341                              | 669,54674                         |
| 50                 | $(H+(C_{10}H_{20})_5+H)$       | $[(H+(C_{10}H_{20})_5+H) + Ag]^+$       | 2,529                               | 809,70324                         |
| 60                 | $(H+(C_{10}H_{20})_6+H)$       | $[(H+(C_{10}H_{20})_6+H) + Ag]^+$       | 0,885                               | 949,85974                         |
| 70                 | $(H+(C_{10}H_{20})_7+H)$       | $[(H+(C_{10}H_{20})_7+H) + Ag]^+$       | 0,490                               | 1090,01625                        |
| 80                 | $(H+(C_{10}H_{20})_8+H)$       | $[(H+(C_{10}H_{20})_8+H) + Ag]^+$       | 0,174                               | 1230,17275                        |
| 90                 | $(H+(C_{10}H_{20})_9+H)$       | $[(H+(C_{10}H_{20})_9+H) + Ag]^+$       | 0,063                               | 1371,33260                        |
| 100                | $(H+(C_{10}H_{20})_{10}+H)$    | $[(H+(C_{10}H_{20})_{10}+H) + Ag]^+$    | 0,032                               | 1511,48910                        |
| 36                 | $(H+(C_{12}H_{24})_3+H)$       | $[(H+(C_{12}H_{24})_3+H) + Ag]^+$       | nicht bestimmt                      | 613,48414                         |
| 38                 | $(CH_3+(C_{12}H_{24})_3+CH_3)$ | $[(CH_3+(C_{12}H_{24})_3+CH_3) + Ag]^+$ | nicht bestimmt                      | 641,51544                         |

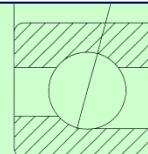


PAO-Wiederholeinheit



# Outline

1. Motivation: „Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme“,
2. Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung Molekularer Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme,
3. Charakterisierung & Evaluation molekularer Komponenten:
  1. Referenzen & unbenutzte molekulare Komponenten,
  2. Methodische Untersuchungen,
  3. Benutzte Systemstoffe im tribologischen Kontaktbereich,
  4. Systemstoffwirkungen an Grenz- und Oberflächen,
  5. Materialdissipation bzgl. tribologischer Kontakt-Systeme.



# Analytik zur Charakterisierung und Einflussbewertung molekularer Komponenten tribologischer Kontakt-Systeme

( - Beispiel: Schmierstoffdegradation - )

## Wirkstoffarteneinsatz (Additive)

Antifoam-Additive  
(Entschäumer)  
Biozide  
(gegen Biodegradation)  
VI-Additive  
(Viskositäts-Index-Verbesserer)  
Pourpoint-Depressant-Additive  
(Stockpunkt-Verbesserer)  
Antioxidantien  
(Oxidations-Inhibitoren)  
Passivatoren, Deaktivatoren  
Detergent-Dispersant-Additive  
(Schutz gegen Ablagerungen)  
AW- & EP-Additive  
(Verschleiß-Inhibitoren &  
Extreme-Pressure-Additive)  
Rost- und Korrosions-Inhibitoren

## Konsequenzen der Schmierstoffdegradation



## ToF-SIMS relevante Mess-Größen & Mess-Methoden

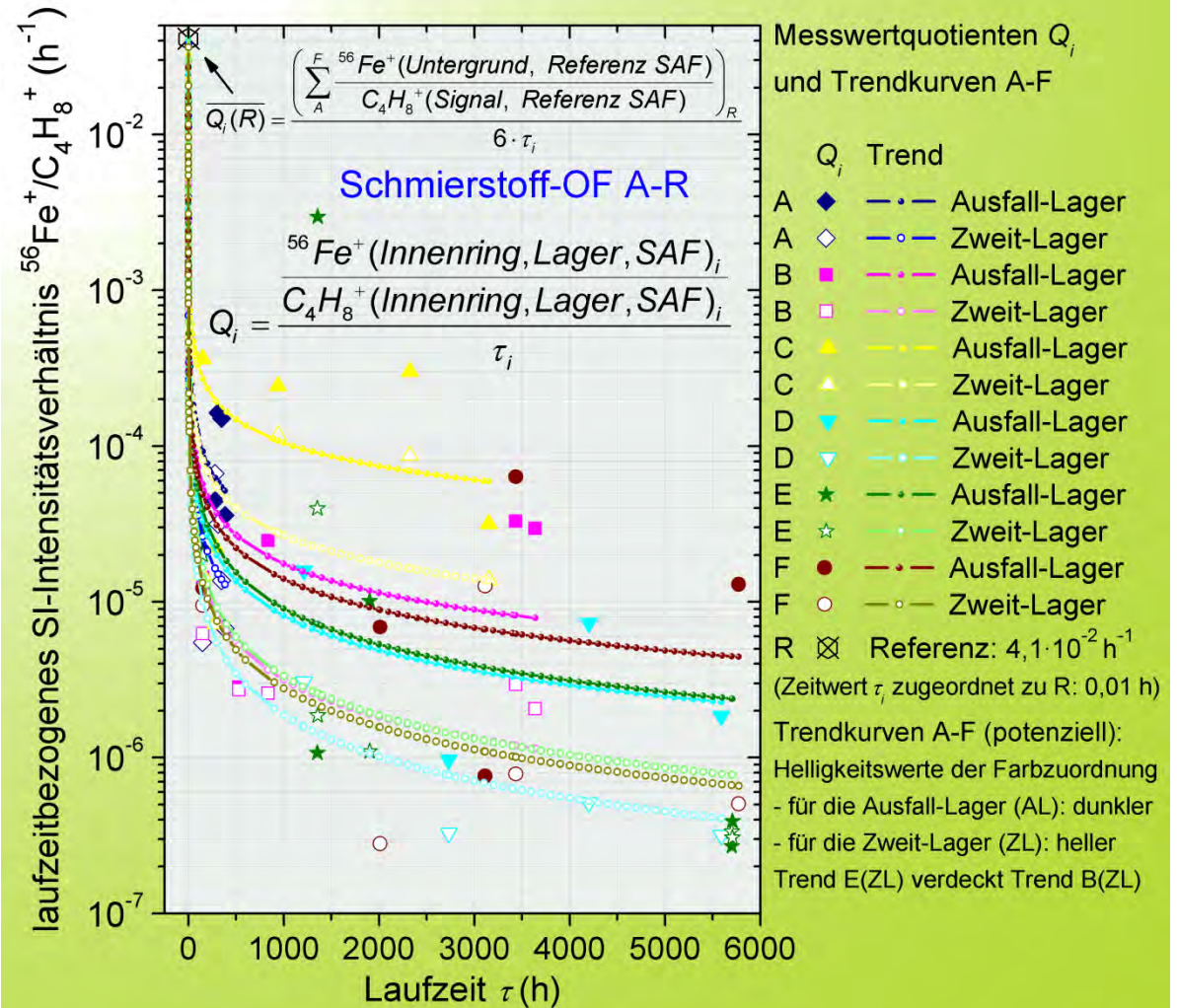
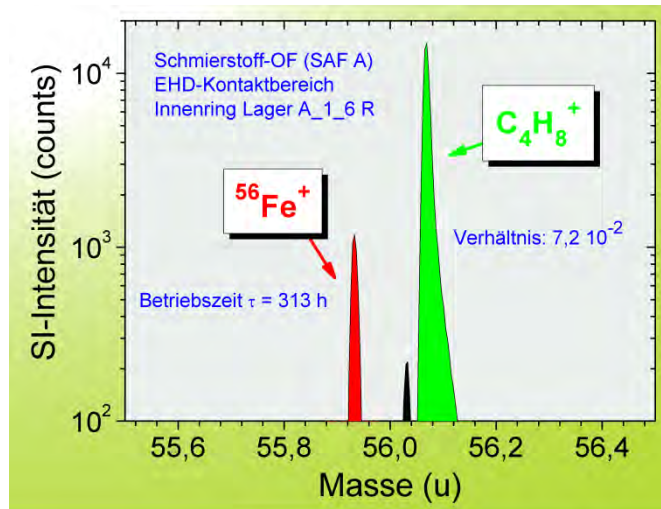
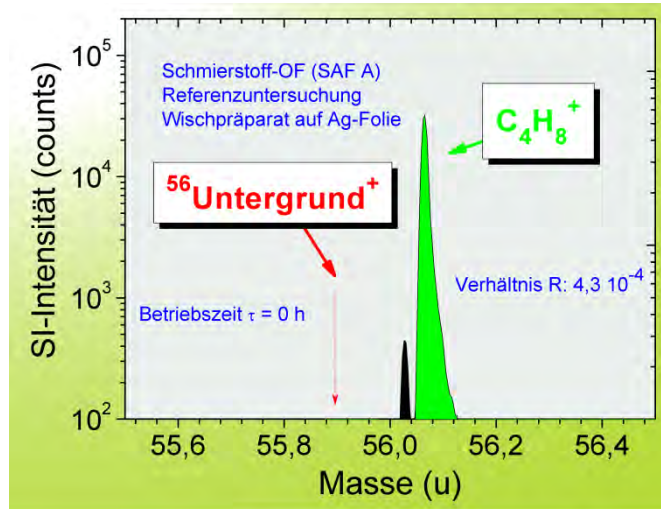
Charakterisierung von Schmierstoff-Aerosolen mittels statischer ToF-SIMS

Charakterisierung von Schmierstoff-Komponenten und der Schmierstoff-Additiv-Formulierung als Ausgangsstoff oder tribologisch gestresste Substanz, auch direkt im tribologischen Kontaktbereich mittels statischer ToF-SIMS, Imaging & temperatur-programmierter ToF-SIMS

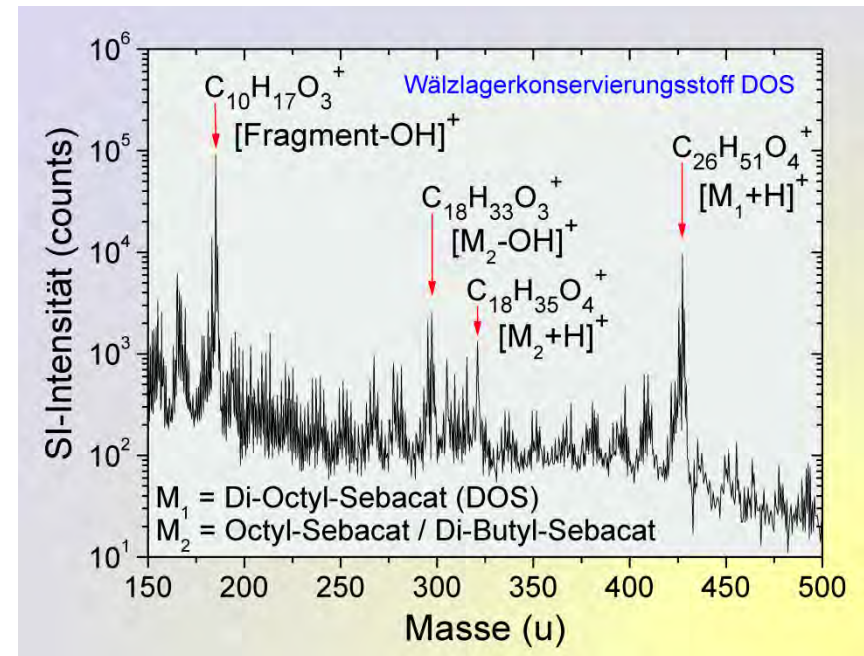
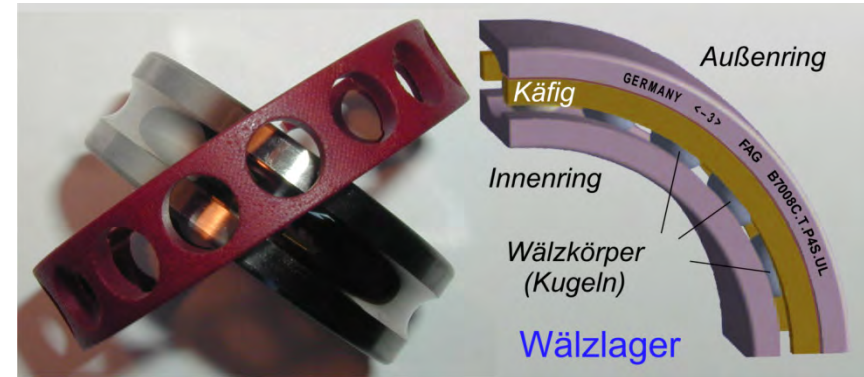
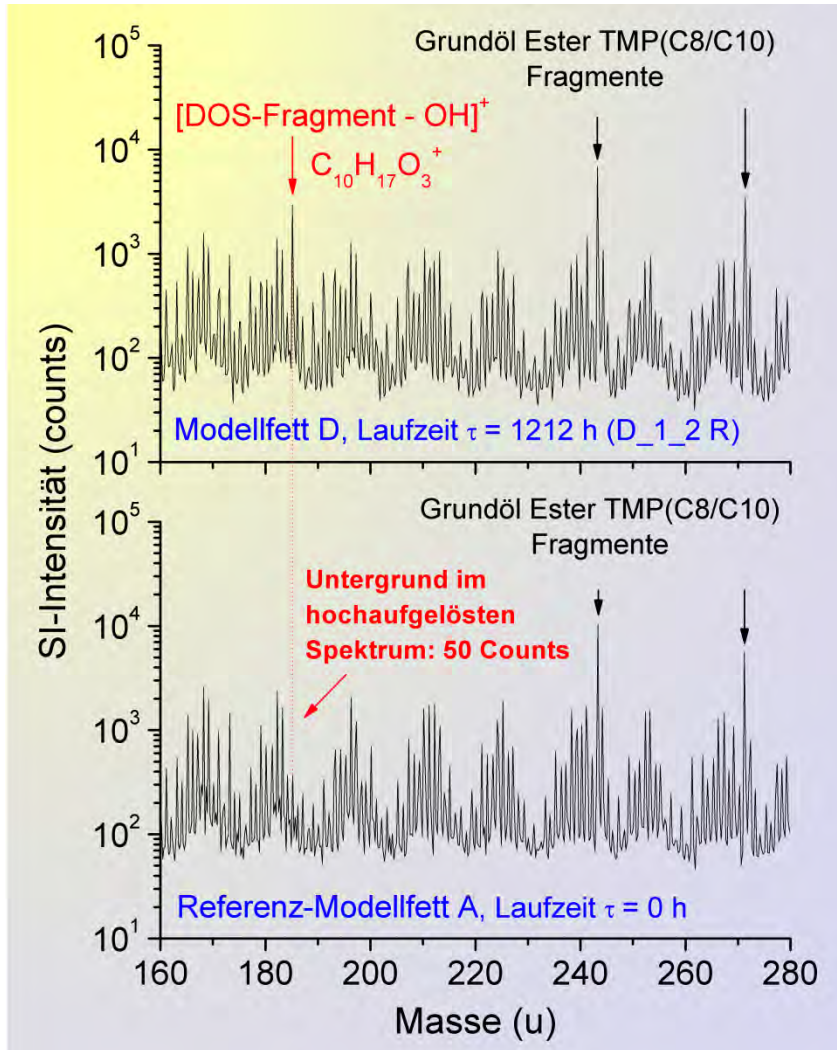
Charakterisierung der Grenzschicht-OF, auch direkt im tribolog. Kontaktbereich mittels statischer ToF-SIMS & ToF-SIMS Imaging

Charakterisierung von Lagermaterialien und der Grenzschichtzusammensetzung, auch direkt im tribolog. Kontaktbereich mittels ToF-SIMS Tiefenprofilierung & 3D-Mikroanalyse

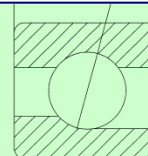
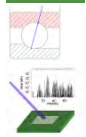
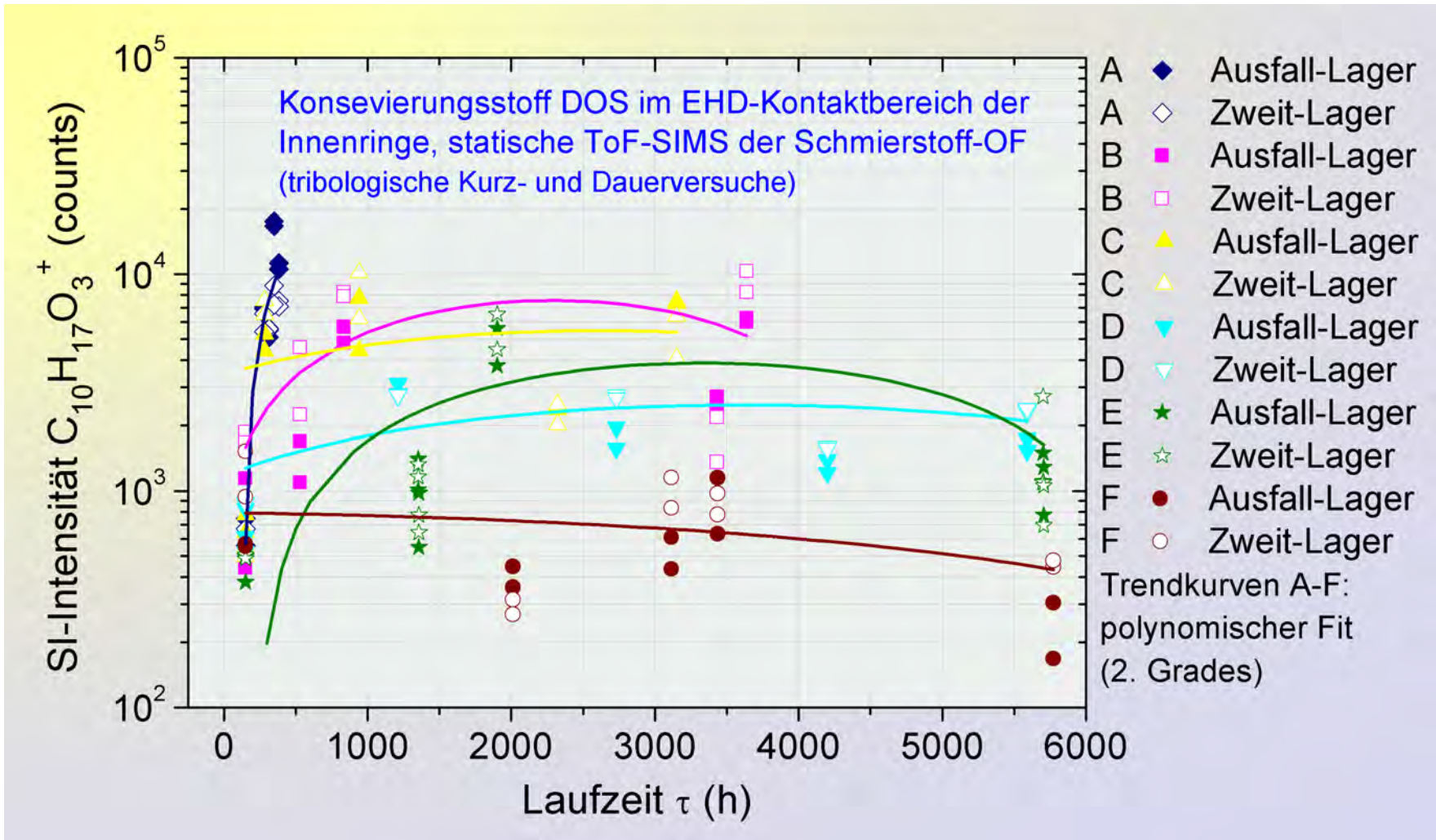
# (1) Eintrag von Verschleißprodukten (Lagermaterialien) in SAF



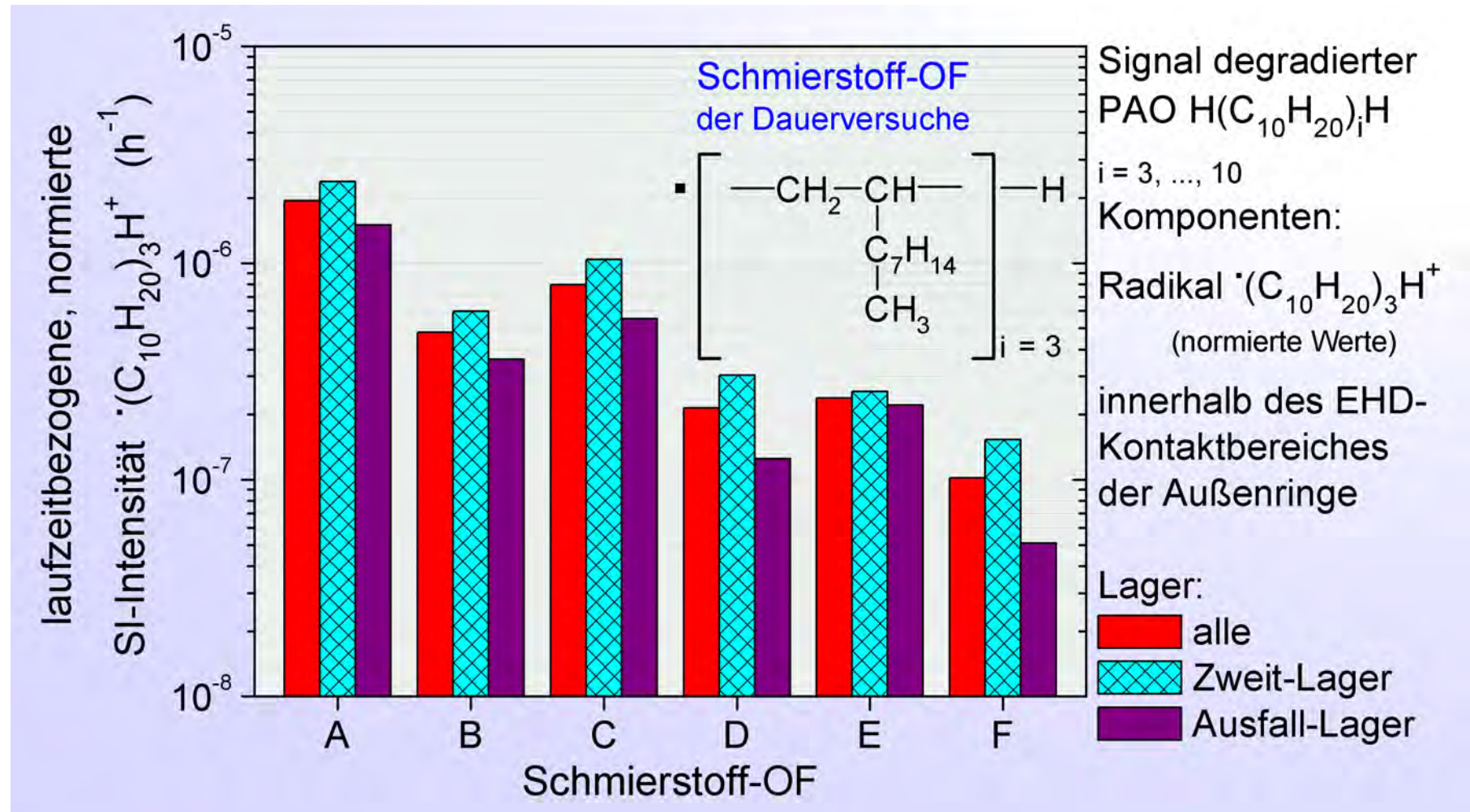
## (2-1) Eintrag von (molekularen) Fremdstoffen (DOS)



## (2-2) Eintrag von (molekularen) Fremdstoffen (DOS)

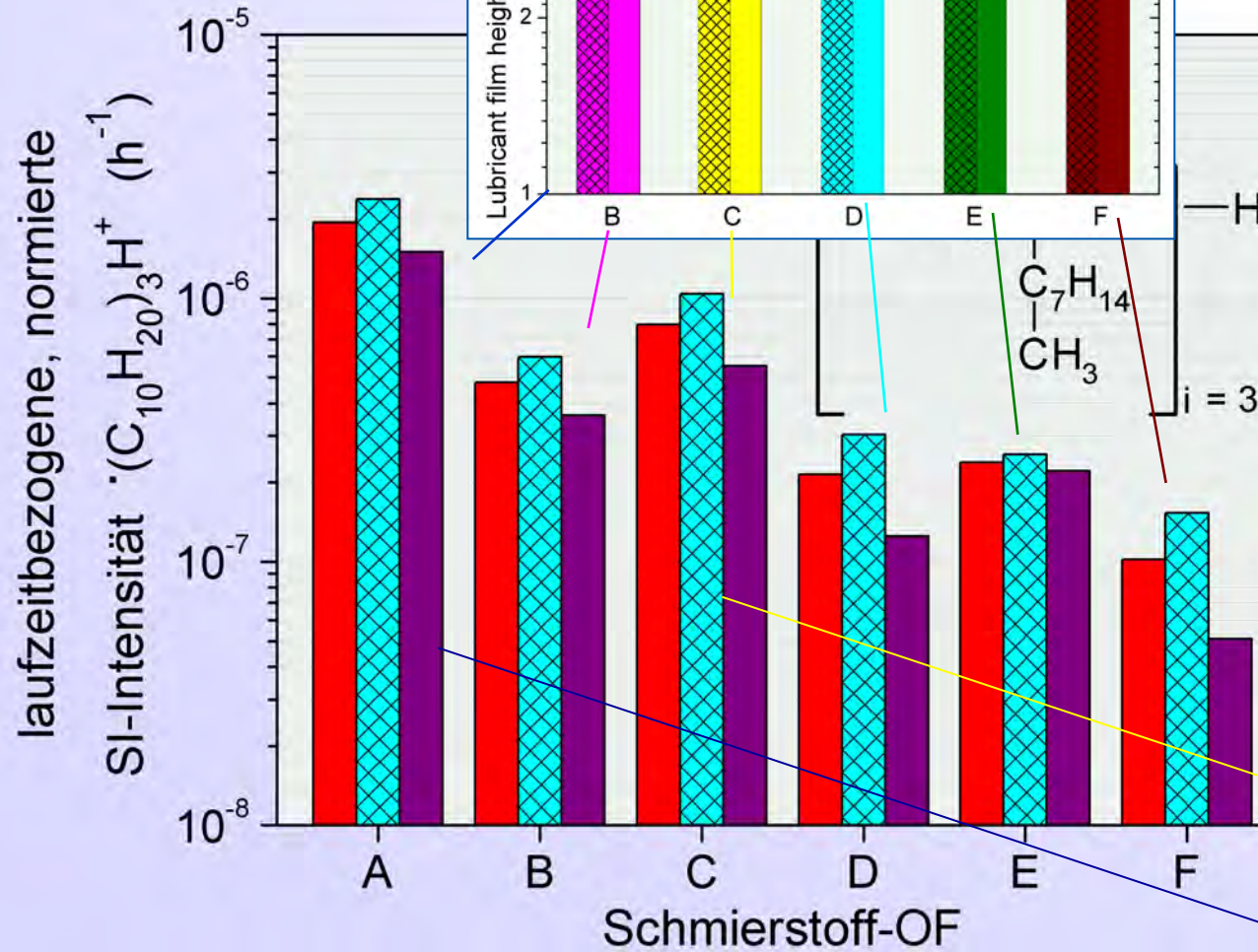


### (3) Degradation – Zunahme von Radikalen & Fragmenten in Schmierstoff-Additiv-Formulierungen



### (3) Degradation Sch

### en & Fragmenten in erungen



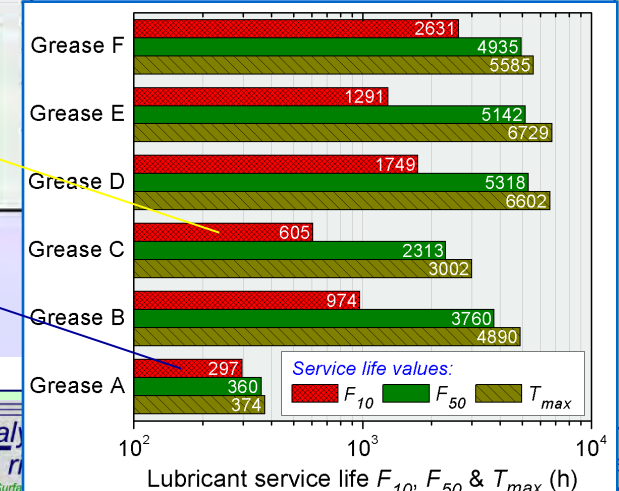
Signal degradiertes  
PAO  $H(C_{10}H_{20})_iH$

$i = 3, \dots, 10$

Komponenten:

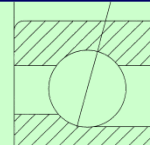
Radikal  $\cdot (C_{10}H_{20})_3H^+$   
(normierte Werte)

innerhalb des EHD-  
Kontaktbereiches  
der Außenringe



# Outline

1. Motivation: „Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme“,
2. Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung Molekularer Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme,
3. Charakterisierung & Evaluation molekularer Komponenten:
  1. Referenzen & unbenutzte molekulare Komponenten,
  2. Methodische Untersuchungen,
  3. Benutzte Systemstoffe im tribologischen Kontaktbereich,
  4. Systemstoffwirkungen an Grenz- und Oberflächen,
  5. Materialdissipation bzgl. tribologischer Kontakt-Systeme.



# Analytik zur Charakterisierung und Einflussbewertung molekularer Komponenten tribologischer Kontakt-Systeme

( - Beispiel: Schmierstoffdegradation - )

## Wirkstoffarteneinsatz (Additive)

Antifoam-Additive  
(Entschäumer)  
Biozide  
(gegen Biodegradation)  
VI-Additive  
(Viskositäts-Index-Verbesserer)  
Pourpoint-Depressant-Additive  
(Stockpunkt-Verbesserer)  
Antioxidantien  
(Oxidations-Inhibitoren)  
Passivatoren, Deaktivatoren  
Detergent-Dispersant-Additive  
(Schutz gegen Ablagerungen)  
AW- & EP-Additive  
(Verschleiß-Inhibitoren &  
Extreme-Pressure-Additive)  
Rost- und Korrosions-Inhibitoren

## Konsequenzen der Schmierstoffdegradation



## ToF-SIMS relevante Mess-Größen & Mess-Methoden

Charakterisierung von Schmierstoff-Aerosolen mittels statischer ToF-SIMS

Charakterisierung von Schmierstoff-Komponenten und der Schmierstoff-Additiv-Formulierung als Ausgangsstoff oder tribologisch gestresste Substanz, auch direkt im tribologischen Kontaktbereich mittels statischer ToF-SIMS, Imaging & temperatur-programmierter ToF-SIMS

Charakterisierung der Grenzschicht-OF, auch direkt im tribolog. Kontaktbereich mittels statischer ToF-SIMS & ToF-SIMS Imaging

Charakterisierung von Lagermaterialien und der Grenzschichtzusammensetzung, auch direkt im tribolog. Kontaktbereich mittels ToF-SIMS Tiefenprofilierung & 3D-Mikroanalyse

# Adsorbierte & degradiert-inkorporierte Schmierstoffkomponenten: Imaging der Grenzschrift-OF im Kontaktbereich der Laufbahn

## gereinigte Probe:

Außenring: C\_1\_1a R

Laufzeit: 1302 h

## Primärionen-Quelle:

$^{40}\text{Ar}^+$ , 10 keV, 0,7 pA

Scan: 750 x 750  $\mu\text{m}^2$

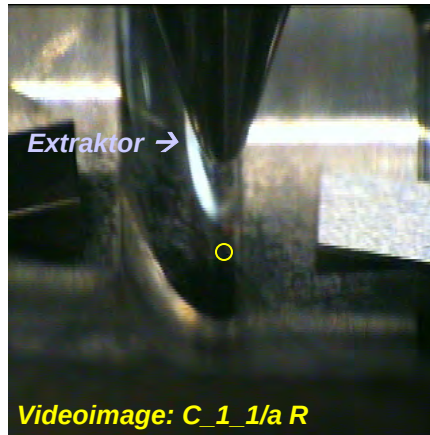
Pixel: 128 x 128

## Lokalisierung:

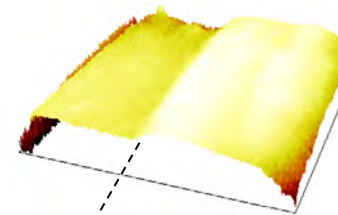
Zentrum Image

Abstand L = 650  $\mu\text{m}$

(tiefster Punkt  
der Laufbahn)

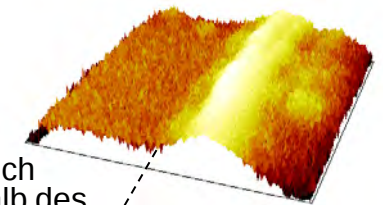


## $^7\text{Li}^+$ - Verteilung



Bereich  
innerhalb des  
EHD-Kontakts

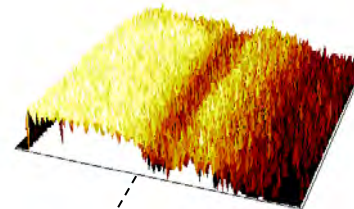
## $\text{C}_2\text{H}_3^+$ - Verteilung



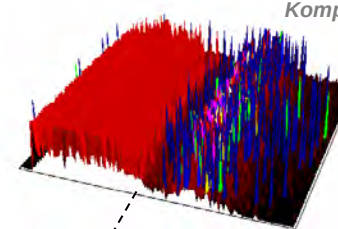
Bereich  
außerhalb des  
EHD-Kontakts

molekulare  
Komponenten

## $^{56}\text{Fe}^+$ - Verteilung



## rot: $^{56}\text{Fe}^+$



molekulare  
Komponenten

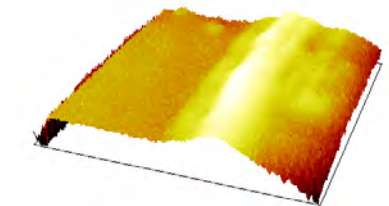
blau: SAF-Anteile

adsorbiert & degradiert

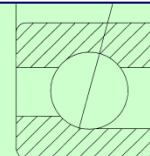
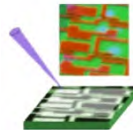
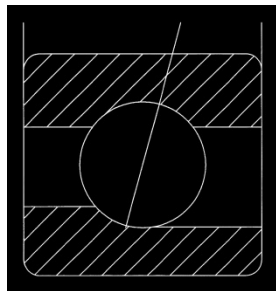
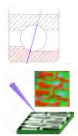
grün: Additiv C

(fast) keine Adsorption

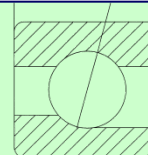
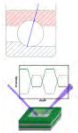
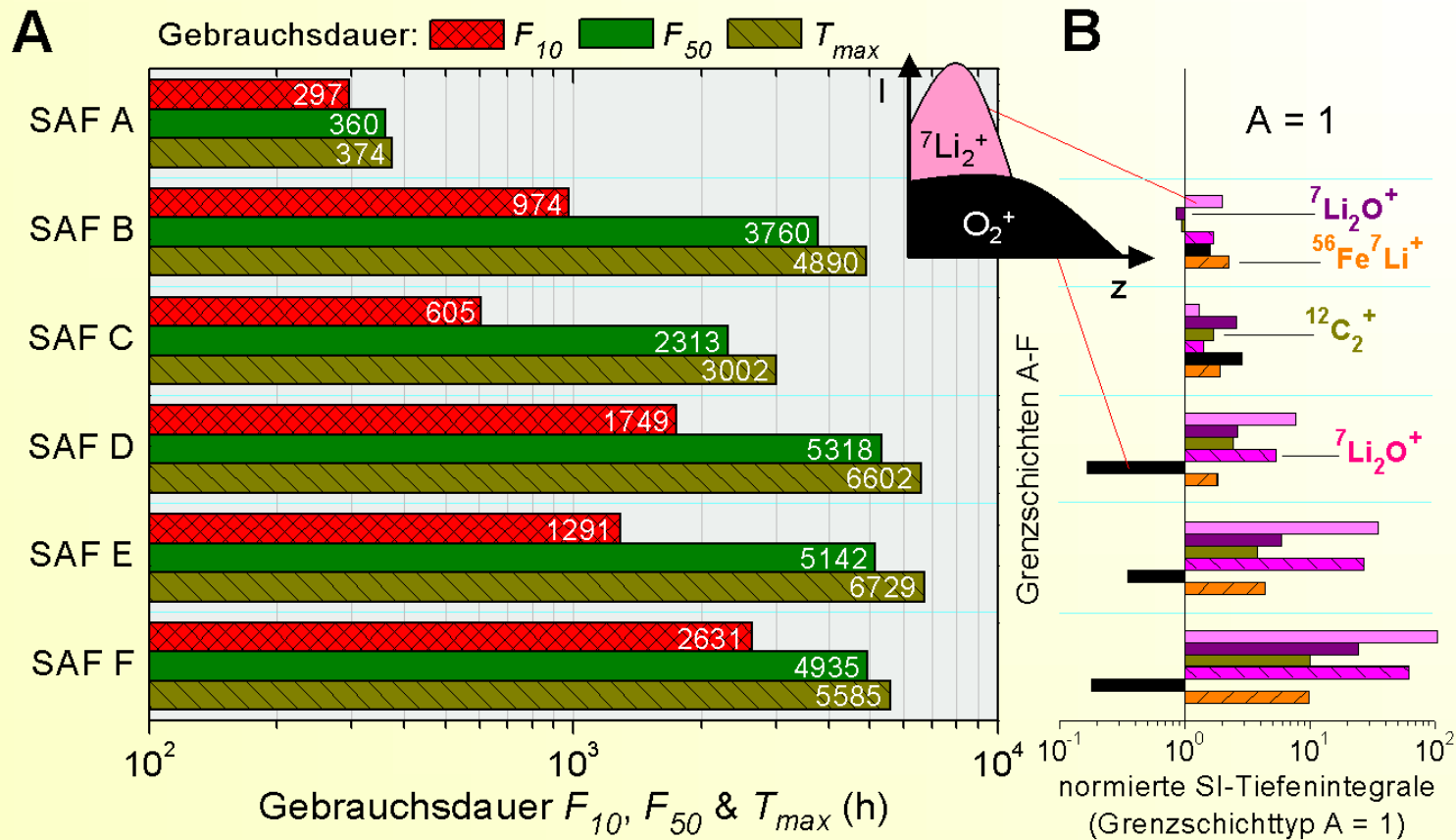
Summe der  
SI-Intensitäten aller



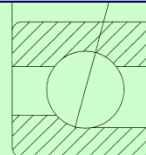
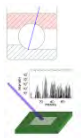
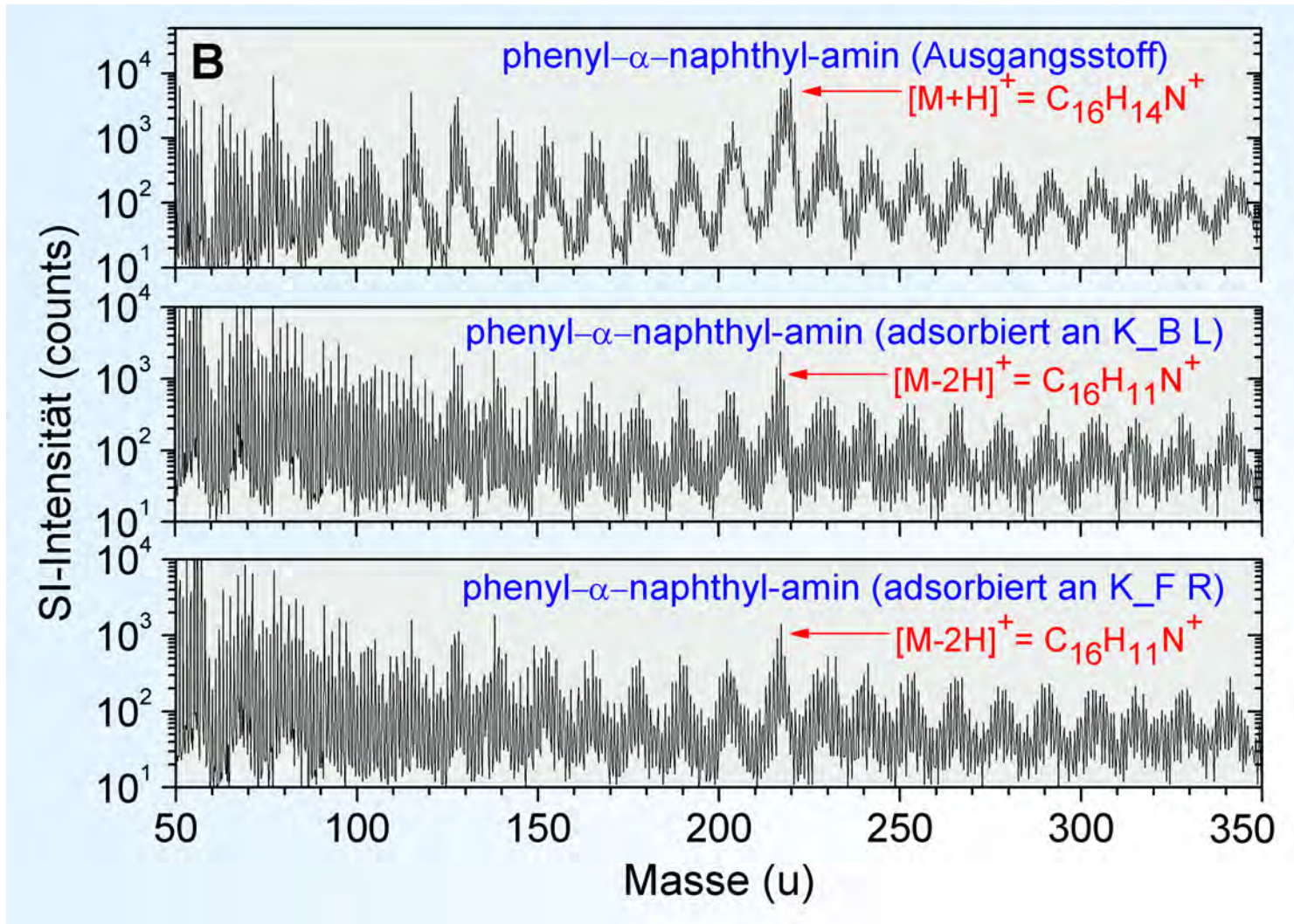
nicht-selektierter  
Massen-Intervalle



# Korrelation der Schmierstoffgebrauchsdauer mit Bewertungsgrößen der Grenzschichtformierung (1)

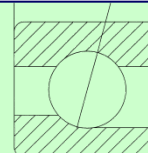


## Additivwirkung (B) an Grenzflächen:

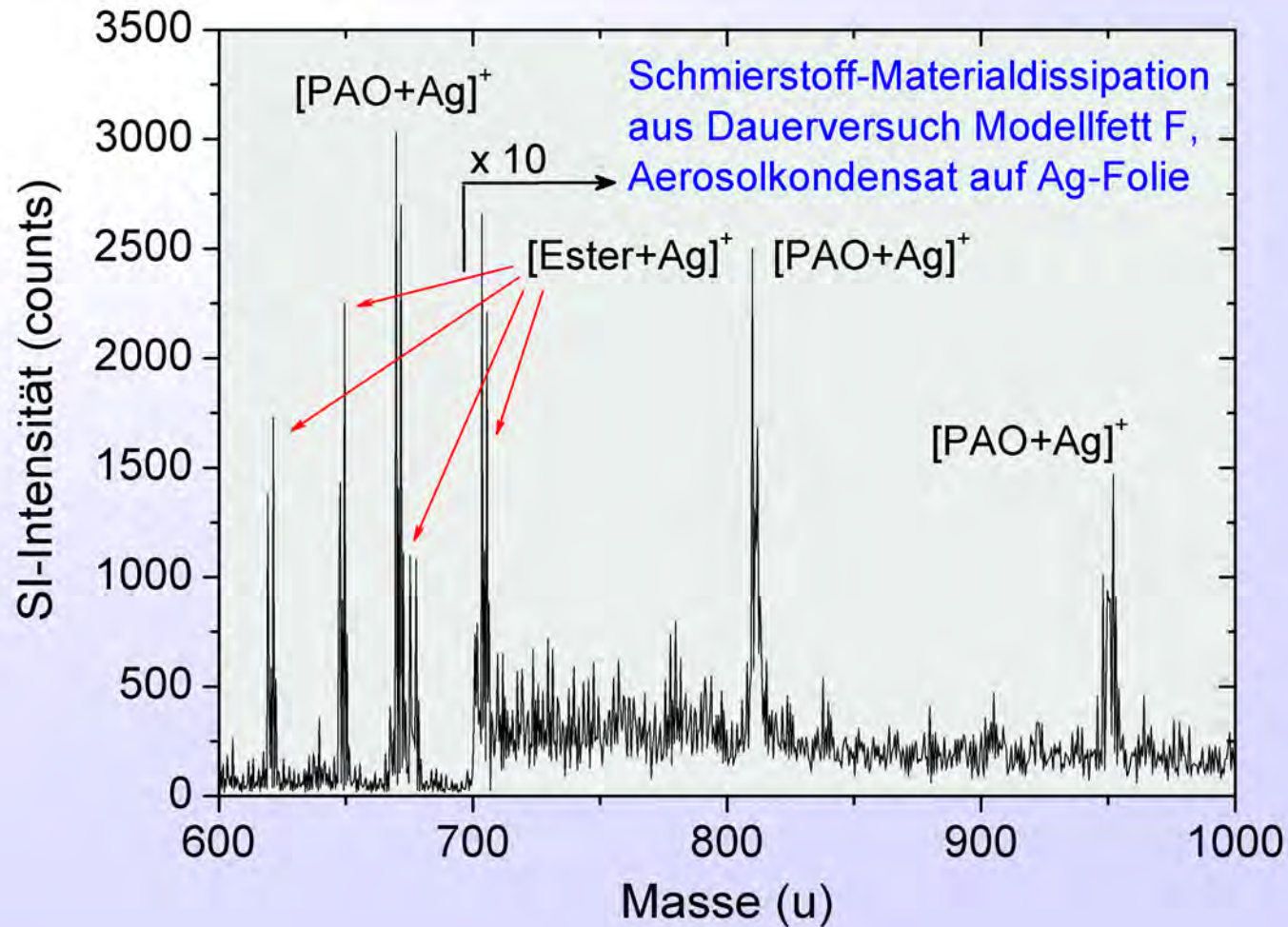


# Outline

1. Motivation: „Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme“,
2. Zwecke & Ziele der Charakterisierung und Einflussbewertung Molekularer Komponenten Tribologischer Kontakt-Systeme,
3. Charakterisierung & Evaluation molekularer Komponenten:
  1. Referenzen & unbenutzte molekulare Komponenten,
  2. Methodische Untersuchungen,
  3. Benutzte Systemstoffe im tribologischen Kontaktbereich,
  4. Systemstoffwirkungen an Grenz- und Oberflächen,
  5. Materialdissipation bzgl. tribologischer Kontakt-Systeme.



# Materialdissipation bei tribologischem Stress



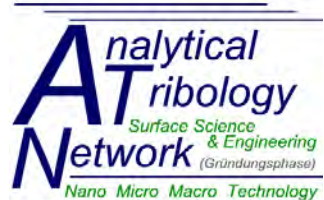
# Danke für Ihre Aufmerksamkeit!

# Thank You for Your Attention!

... für alle Fragestellungen & Hinweise:  
... for any questions:

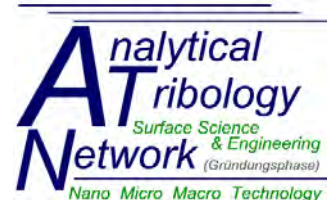
[Ullrich.Gunst@analytical-tribology.net](mailto:Ullrich.Gunst@analytical-tribology.net)

Dr.rer.nat. Dr.-Ing. Ullrich Gunst  
Postfach 10 04 42, D-48053 Münster, Germany  
Mobile: +49-175-85.95.35.6 Fax: +49-5523-95.38.909 Phone: +49-5523-95.38.907

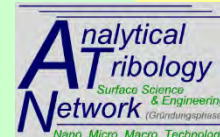


Gründungsinitiative  
*Interdisziplinäres Kompetenznetzwerk*  
*Analytische Tribologie*

[info@analytical-tribology.eu](mailto:info@analytical-tribology.eu) | [www.analytical-tribology.net](http://www.analytical-tribology.net)



– Analytik & Tribologische Kontakt-Systeme 2018 –  
**Molecular Components of Tribological Systems –**  
*Analytics for Characterization & Evaluation*



**Analytical Tribology Network**  
(Gründungsinitiative)  
[www.analytical-tribology.net](http://www.analytical-tribology.net)  
(Ullrich.Gunst@analytical-tribology.net) © 2018 Gunst