

Verschleißkorrosion von Eisenwerkstoff-Kunststoffpaarungen in Trichlorethylen

Erosion corrosion of ferrous material/plastic couples in trichloroethylene

Von H. Heinrich*), M. Liebert*), I. Schlecker**) und H. G. Feller*)

Institut für Metallforschung, TU Berlin

Kurzfassung

Niedrig legierter Stahl wird bei Anwesenheit von H_2O und O_2 durch Verschleißkorrosion angegriffen; hochlegierter auch, wenn harte Verschleißpartikel abrasiv auf die schützende Passivschicht einwirken. Bei Anwesenheit von Stabilisatoren in ausreichendem Maße findet nur abrasiver Verschleiß statt.

Summary

Low alloy steel is attacked by wear corrosion if H_2O and O_2 are present; high alloy steel too, if hard wear particles have an abrasive effect on the protecting passive layer. If the HKW contents stabilisers in a sufficient degree, only abrasive wear can be observed.

1. Einleitung

Außer dem Kontakt von Metallen mit reinen Flüssigkeiten, Dämpfen oder mehrphasigen Systemen fl/g spielt auch die Reibbeanspruchung mit Festkörpern in Gegenwart von HKW eine Rolle. Es ist nämlich prinzipiell denkbar, daß durch einen Reibvorgang auf der Metalloberfläche befindliche oxidische Schichten abgetragen und das darunter liegende reine Metall aktiviert wird. Als Ergebnis einer solchen kombinierten mechanisch-chemischen Beanspruchung ergibt sich dann eine Verschleißkorrosion.

In den folgenden Untersuchungen werden Reibpaarungen untersucht, wie sie bei Pumpen vorkommen. Außerdem werden Versuche mit Reinst Eisen als Reibpartner gemacht.

Für die Untersuchungen wurde zunächst ein Tribometer entwickelt.

Methodik

Das Tribometer (Abb. 1) besteht aus einer zylinderförmigen Metallprobe, gekreuzt mit einer quaderförmigen Kunststoffprobe¹). Die Metallprobe (1) ist senkrecht und drehbar gelagert. Die Kunststoffgegenprobe (2) ist waagrecht gelagert und besitzt eine Bohrung von 3 mm zur Befestigung auf

dem Glashalter (3). Der Glashalter ist an der mit einem Paralleldergelenk (8) ausgestatteten Traverse (7) befestigt. Die durch Reibung verursachte Auslenkung der Traverse kann über einen induktiven Wegaufnehmer (14) von einem x-t-Schreiber registriert werden. Durch den Glashalter (3) ist gewährleistet, daß außer Probe und Gegenprobe kein anderes reaktionsfähiges Material in das Trichlorethylen taucht. Die Montageplatte des induktiven Wegaufnehmers und der Traverse ist am Ständer (17) befestigt. Die Normalkraft wird durch Auflegen von Gewichten auf den Halter (16) aufgebracht.

2. Werkstoffpaarungen und Versuchsparameter

Es wurden folgende Werkstoffpaarungen untersucht:

1. Reinst Eisen (99,9985%)/PTFE pur (Polytetrafluorethylen)
2. Reinst Eisen (99,9985%)/LDPE (Hochdruckpolyethylen)
3. Reinst Eisen (99,9985%)/PTFE glasfaserverstärkt, (PTFE-GFK)
4. Stahl Ck 10, Werkstoffnummer 1.1121/PTFE
5. Stahl Ck 10, Werkstoffnummer 1.1121/LDPE
6. Werkstoff-Nr. 1.4571/PTFE
7. Werkstoff-Nr. 1.4571/LDPE
8. Werkstoff-Nr. 1.4571/PTFE-GFK

Die unter Ergebnisse, Teil 1, beschriebenen Untersuchungen wurden mit Trichlorethylen der Firma Wacker-Chemie GmbH, München, durchgeführt. Dieses Trichlorethylen wurde im Anlieferungszustand ohne weitere Behandlung verwendet. Es blieb in dem Versandbehälter aus Eisen. Bei den in Teil 2 beschriebenen Versuchen wurde Trichlorethylen der Firma

*) Dipl.-Ing. H. Heinrich, Dipl.-Ing. M. Liebert, Prof. Dr. H. G. Feller, Institut für Metallforschung, Abt. Metallphysik der TU Berlin, Joachimstaler Str. 31/32, 1000 Berlin 15.

**) Dr. I. Schlecker, jetzt Bayer AG, Leverkusen.

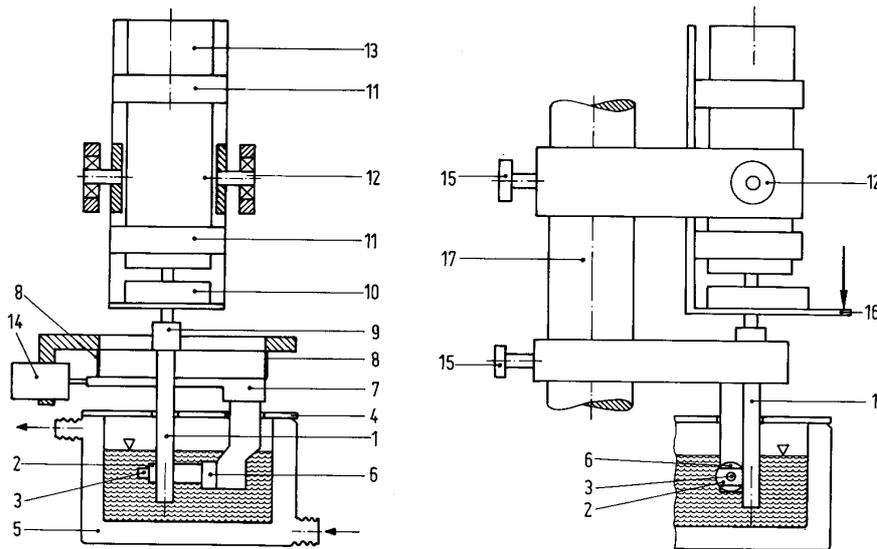


Abb. 1. Schemazeichnung des Aufbaus des Tribometers
Fig. 1. Schematic drawing of the tribometer

Deutsche Solvay (Tri-Stabil) eingesetzt. Dieses Trichlorethylen wurde nach der Anlieferung in braune Flaschen umgefüllt und unter Stickstoff gelagert.

Zur Untersuchung des Einflusses des Sauerstoffs wurde das Trichlorethylen mit nachgereinigtem Stickstoff gespült. Die Durchflußmenge betrug 0,2 l/min. Sie war so gewählt, daß die Phasengrenze Trichlorethylen-Wasser gerade noch erhalten blieb, und es zu keiner Durchmischung kam. Um den Einfluß der Lichteinstrahlung zu ermitteln, wurden Versuche bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlängen 312,6 nm und 365,02 nm durchgeführt. Die Temperatur des flüssigen Umgebungsmediums wurde auf 298 K konstant gehalten.

Bei Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Reproduzierbarkeit durch ein dem Schleifen nachgestelltes Beizen der metallischen Proben verbessert wurde. Die Ck10- und die Reinstisenproben wurden in 30%iger Gluconsäure bei einer Temperatur von 323 K 30 s gebeizt. Nach dem Beizen wurden die Proben zweimal je 60 s in doppelt destilliertem Wasser im Ultraschallbad gerüttelt und unter Warmluft getrocknet. Für den Chrom-Nickel-Stahl wurde eine Glanzbeize der Zusammensetzung 18 Vol-% HNO₃, 9 Vol-% H₂SO₄, 73 Vol-% HCl und 0,5 Vol-% Eisessig (Ro-Bo-Shin Glanzbeize) gewählt. Alle anderen Parameter ergeben sich aus den Abbildungen.

3. Ergebnisse

3.1. Teil 1

Der Werkstoff 1.4571 erleidet bei Versuchszeiten von einigen Tagen und bei UV-Bestrahlung keine Verschleißkorrosion. Der Ck10 und das Reinstisen werden angegriffen. Im Detail:

3.1.1. Gravimetrische Bestimmung des Übertrags und des Abtrags:

Die Auswertung der gravimetrischen Untersuchungen an Ck 10 und Eisen ergab, daß in der Anlaufphase Übertrag des Kunststoffes auf das Metall erfolgt, der nach einiger Zeit durch den Abtrag infolge Korrosion abgelöst bzw. überkompensiert wird. Beim CK 10 muß noch berücksichtigt werden, daß in der wäßrigen Phase Lochfraß auftrat und daß dieser Massenverlust mit eingeht. Der Abtrag liegt zwischen 0,15 und 0,4 mm/a. Der Massenverlust ist bei den Paarungen mit LDPE

um die Hälfte kleiner. Alle Werte beziehen sich auf wasserüberschichtetes Trichlorethylen. Bei reinem Trichlorethylen ist die Verschleißkorrosion um Größenordnungen kleiner.

3.1.2. Bestimmung der Reibzahl

Die Reibzahlen wurden nach DIN 50281²⁾ bestimmt und sind wie folgt:

Fe	- PTFE	f = 0,17 ⁺
Fe	- LDPE	f = 0,48
Ck 10	- PTFE	f = 0,17 ⁺
Ck 10	- LDPE	f = 0,48
1.4571	- PTFE	f = 0,17
1.4571	- LDPE	f = 0,48

Bei den mit einem + gekennzeichneten Systemen schwankt die Reibzahl beträchtlich. Im Einlaufstadium stellt sich der angegebene Wert ein. Mit Beginn der Korrosion steigt die Reibzahl bis auf 0,43, um danach wieder abzufallen und erneut anzusteigen. Man kann annehmen, daß hier ein Wechsel von Kunststoff-Übertrag und Korrosionsproduktbildung mit Materialübertrag stattfindet.

3.1.3. Einfluß der UV-Bestrahlung

Der Einfluß zusätzlich zugeführter Energie in Form von UV-Licht wurde für die Reibsysteme Ck 10/PTFE und Ck 10/LDPE untersucht. Es ergibt sich bei einer Versuchszeit von 24 h das folgende Bild:

Flächenbezogene Massenänderungen $m_A \times 10^{-4}$ (g/cm²)

Gleitpaarung	unbestrahlt	bestrahlt
Ck 10/PTFE	5,7	15,2
Ck 10/LDPE	6,9	12,7

3.1.4. Einfluß des O₂-Gehaltes des Trichlorethylens

Die Erniedrigung des O₂-Gehaltes des wasserüberschichteten Trichlorethylens durch N₂-Spülung hat zwar eine drasti-

sche Herabsetzung der Oxidation der Metalloberflächen zur Folge. Dennoch weisen die Oberflächen Löcher auf und sind mit Kunststoff inselartig bedeckt, was auf Verschleißkorrosions-Reaktionen hinweist.

3.1.5. Einfluß der Gleitgeschwindigkeit und der Normalkraft

Beide Parameter wirken in dem Sinne, daß mit steigender Gleitgeschwindigkeit bzw. Normalkraft die Korrosion zunimmt. Abb. 2 zeigt eine Eisenoberfläche mit übertragenem PTFE in flächenhafter Form, Abb. 3 zeigt Eisenpartikel umhüllt mit PTFE.

3.2. Teil 2

Die im folgenden beschriebenen Ergebnisse sind in Trichlorethylen erhalten worden, das unter Stickstoff gelagert war und mit Hilfe von N-Überdruck in die hydrostatisch arbeitende Niveauregulierung eingeleitet wurde, die dafür sorgte, daß das während des Versuches aus dem Tribometergefäß verdunstende Trichlorethylen automatisch nachgefüllt wurde. Diese Ver-

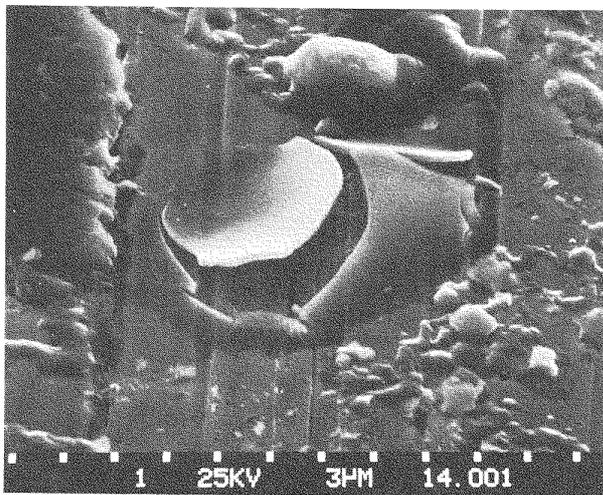


Abb. 2. PTFE-Übertrag auf Fe-Oberfläche

Fig. 2. PTFE-transfer on a Fe-surface

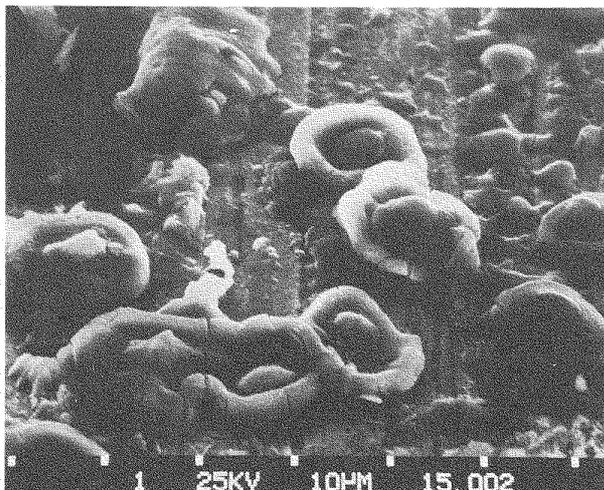


Abb. 3. Eisenpartikel in PTFE eingebettet

Fig. 3. Fe-particle embedded in PTFE

suche wurden mit elektropolierten Metallproben und mit auf 800er SiC-Papier naß vorgeschliffenen PTFE-Proben, deren Riefen senkrecht zur Reibrichtung standen, durchgeführt. Aus der anderen Probenvorbereitung und der anderen Behandlung des Trichlorethylens, bzw. möglicherweise auch auf Grund einer anderen Zusammensetzung des Trichlorethylens, ergeben sich die Diskrepanzen zwischen Teil 1 und Teil 2.

Abb. 4 zeigt den Verlauf der Reibungszahl (f) der vier Reibpaarungen in Abhängigkeit von der Zeit (t) für $n = 250 \text{ min}^{-1}$. Man erkennt, daß sich nach unterschiedlich langen Einlaufphasen konstante f -Werte über der Zeit einstellen. Die Reibpaarungen mit PTFE-GFK liegen deutlich über denen mit PTFE-pur. Erstaunlich niedrig ist der f -Wert der Paarung Fe-PTFE-pur mit 0,03. Die Parameter der Versuche in Abb. 5 waren bis auf die Drehzahl identisch mit denen von Abb. 4. Auch bei $n = 500 \text{ min}^{-1}$ stellen sich nach gewissen Einlaufphasen konstante f -Werte über der Zeit ein. Aus einem Vergleich von Abb. 4 und Abb. 5 erkennt man, daß eine Erhöhung von n ebenfalls eine Erhöhung von f zur Folge hat (für $n = 1000 \text{ min}^{-1}$). Dabei sind die Unterschiede vor allem bei den Paarungen mit PTFE-pur erheblich.

Das f - t -Verhalten während der Einlaufphase kann mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen auf die Probenvorbereitung zurückgeführt werden. Bei den Reibpaarungen mit PTFE-GFK tritt bei allen Geschwindigkeiten nach Versuchsbeginn zunächst eine f -Erniedrigung auf, bevor es zu einem f -Anstieg kommt, der bis zum Endplateau führt. Abb. 6 zeigt die auf 800er Papier naß vorgeschliffene Ausgangsoberfläche des PTFE-GFK. Die erkennbare Riefenrichtung liegt senkrecht zur späteren Reibrichtung. Neben einigen Glasfaser-Partikeln sind auch Löcher, aus denen solche herausgerissen wurden, sichtbar. Weiterhin erkennt man PTFE-Fetzer die durch den Vorschleifvorgang aus der Oberfläche herausragen.

Die auftretenden f -Minima wurden wahrscheinlich dadurch verursacht, daß es zunächst zu einem Übertrag von reinem PTFE auf das Metall kommt, so daß zumindest partiell PTFE auf PTFE reibt und f sinkt. Durch PTFE-Übertrag und -Abrieb werden nun die Glasfaser-Partikel freigelegt, so daß eine Furchung der Metalle stattfinden kann, die zu einem f -Anstieg führt. Mit der Zeit schleifen sich auch die Glasfaser-Partikel ab, Abb. 7, und es kommt zu einem konstanten f -Wert. Die Abb. 8–11 geben Auskunft über die Massenver-

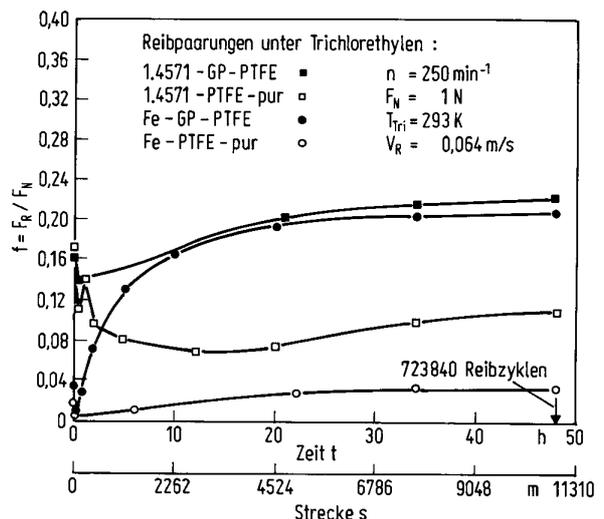


Abb. 4. Reibungszahl f in Abhängigkeit vom Reibweg für $n = 250 \text{ min}^{-1}$

Fig. 4. Coefficient of friction as a function of the distance for $n = 250 \text{ min}^{-1}$

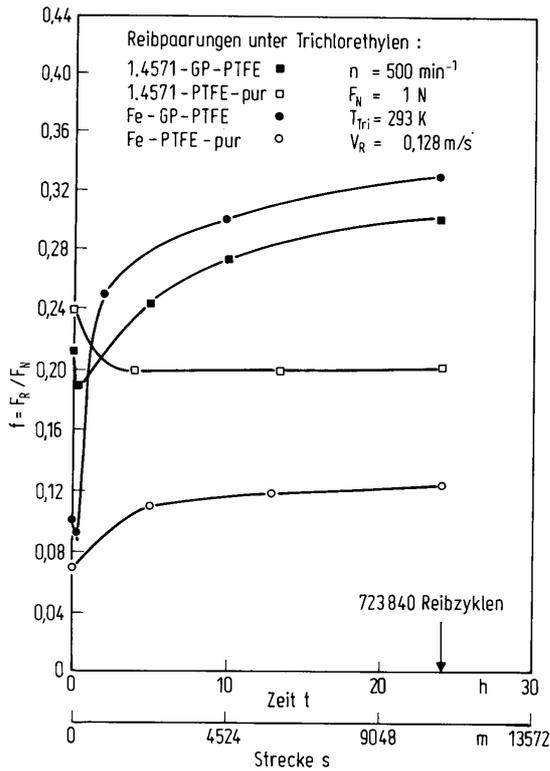


Abb. 5. Reibungszahl f in Abhängigkeit vom Reibweg für $n = 500 \text{ min}^{-1}$
 Fig. 5. Coefficient of friction as a function of the distance for $n = 500 \text{ min}^{-1}$

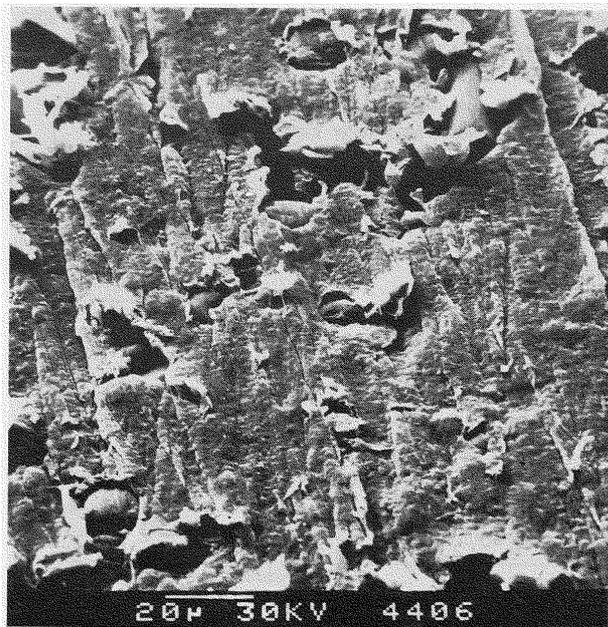


Abb. 6. Ausgangsoberfläche des GP-PTFE (Glaspulverpartikel in PTFE eingebettet)
 Fig. 6. Surface of the GP-PTFE before the run

luste der Reibpartner der verschiedenen Reibpaarungen bei 250 und 500 min^{-1} .

Aus Abb. 8 ist ersichtlich, daß der Werkstoff Nr. 1.4571 bei Reibung gegen PTFE-pur während der gesamten Versuchsdauer von 24 bzw. 48 h (= 723.840 Reibzyklen) keinen Gewichtsverlust erleidet (schraffierter Bereich). Vielmehr tritt durch PTFE-Übertrag eine geringfügige Gewichtszunahme auf. Der PTFE-Abtrag erfolgt nach dem Verlust der Vorschleifsetzen in zwei linearen Phasen (Abb. 8). Der Unterschied zur Trockenreibung, bei der nur eine lineare Phase gefunden wur-

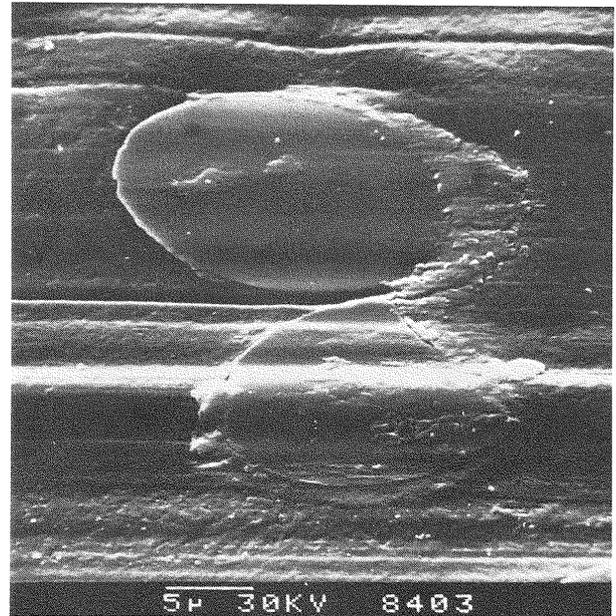


Abb. 7. Ausschnitt aus der Reibkalotte im GP-PTFE nach Lauf gegen Reinst Eisen (Glaspulverpartikel mit Fe-haltigen Ablagerungen)
 Fig. 7. Sector of the calotte of friction in GP-PTFE (glass-powder-particle embedded in PTFE) after running against Fe (glass-powder-particle with Fe-containing deposits)

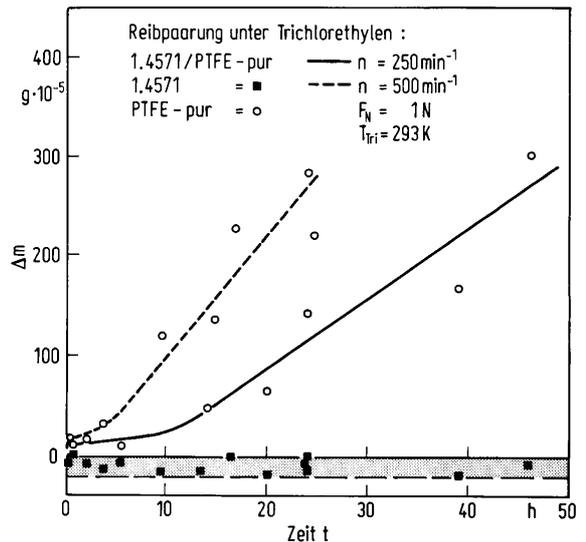


Abb. 8. Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit für die Reibpaarung 1.4571/PTFE-pur
 Fig. 8. Mass decrement as a function of time for the couple 1.4571/PTFE pur

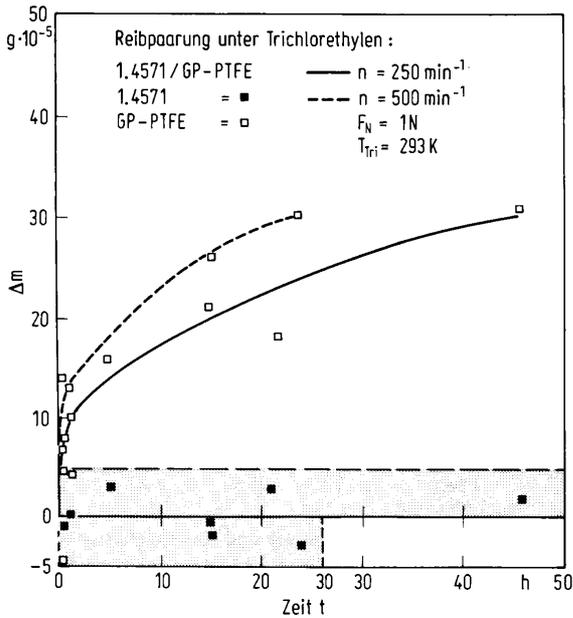


Abb. 9. Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit für die Reibpaarung 1.4571/GP-PTFE

Fig. 9. Mass decrement as a function of time for the couple 1.4571/GP-PTFE

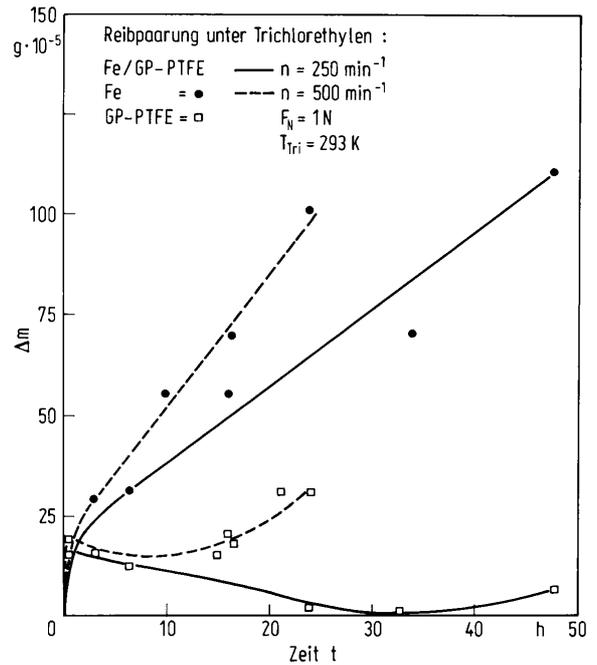


Abb. 11. Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit für die Reibpaarung Fe/GP-PTFE

Fig. 11. Mass decrement as a function of time for the couple Fe/GP-PTFE

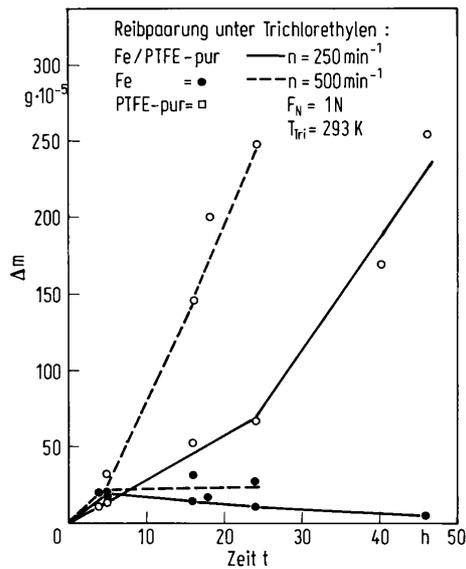


Abb. 10. Massenverlust in Abhängigkeit von der Zeit für die Reibpaarung Fe/PTFE-pur

Fig. 10. Mass decrement as a function of time for the couple Fe/PTFE pur

de (4), ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß das PTFE während des Versuches Trichlorethylen aufnimmt. Im Falle von PTFE-pur wurde etwa 1 mg, bei PTFE-GFK etwa 10 mg (Kapillarwirkung) Trichlorethylenaufnahme gefunden (Probenvolumen etwa 0,4 cm³). Aus diesem Grund wurden alle PTFE-Proben vor dem Wiegen mindestens 15 h bei 343 K im Trockenschrank gelagert. Die Gewichtsabnahme des PTFE-pur ist trotz unterschiedlicher Drehzahl bei gleicher Reibzyklenzahl etwa gleichgroß. Abb. 12 zeigt die durch den Reibvorgang erzeugte Kalotte im PTFE-pur. Am linken Kalottenrand hat sich die 1.4571-Probe eingedreht; dort wird das

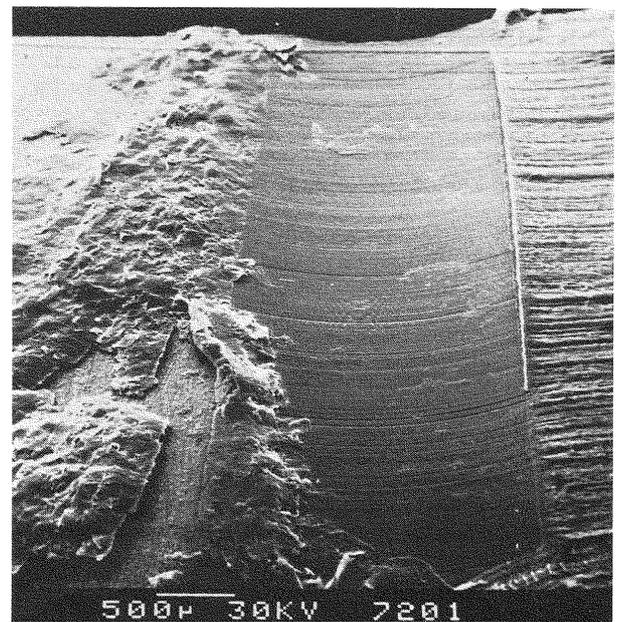


Abb. 12. Reibkalotte in PTFE-pur nach Lauf gegen 1.4571 (links „Eindrehkante“, rechts „Ausdrehkante“)

Fig. 12. Calotte of friction in PTFE pur after running against 1.4571 (to the left “insert edge”, to the right “recess edge”)

auf sie während des Reibvorganges übertragene PTFE teilweise wieder abgestreift. Unter diesem abgestreiften PTFE ist teilweise noch die Ausgangsoberfläche sichtbar, deren Riefen senkrecht zu denen in der Reibkalotte verlaufen. Am rechten Kalottenrand wird eine orientierte PTFE-„Matte“ durch den Reibvorgang herausgeschmiert. Dadurch wird die darunterliegende Ausgangsoberfläche verdeckt.

Wie Abb. 9 zeigt, ist auch bei Reibung von 1.4571 gegen PTFE-GFK kein Massenverlust des Stahles auszuwiegen. Hier streuen die Werte jedoch um die x-Achse (schraffierter Bereich), da nun eine geringfügige Riefung auftritt, zum anderen einige durch das Elektropolieren locker sitzende TiC^4 durch die Glasfaser-Partikel herausgebrochen werden können. Diese geringfügigen Gewichtsverluste werden in etwa vom PTFE-Übertrag kompensiert.

Abb. 10 zeigt die Massenverluste der Reibpartner der Paarung Fe-PTFE-pur bei 250 und 500 min^{-1} . Anfangs ist ein geringfügiger Metallabrieb feststellbar. Es treten auch vereinzelt Riefen auf. (Da oft nur sehr wenige und teilweise sehr tiefe Riefen entstehen, ist es nicht auszuschließen, daß diese durch Staubpartikel, die durch den Sog des Abzuges in das offene System gelangen, verursacht werden). Die anschließende relative Gewichtszunahme muß auf PTFE-Übertrag zurückgeführt werden. Die Kurven für PTFE-pur weisen die gleiche Charakteristik auf wie bei Reibung gegen 1.4571 (vgl. Abb. 8).

Vergleicht man die Abb. 8–11, so wird ersichtlich, daß ein nennenswerter metallischer Verschleiß nur bei der Reibpaarung Fe-PTFE/GFK auftritt. In diesem System sind die Massenverluste des Metalls größer als die des Kunststoffes. Die Ursache dafür ist Furchung der Oberfläche in der Reibspur. Dafür sind die kleinen Glasfaser-Partikel verantwortlich, die durch ihre Härte auf das Fe wie Schleifkörper wirken.

Auch das Fe zeigt, wie in Diagrammen 8 und 10 die Kunststoffe, nach der gleichen Reibzyklenanzahl unabhängig von der Drehzahl etwa den gleichen Massenverlust (Abb. 11). Der lineare Bereich mit geringerer Steigung kommt wahrscheinlich durch das Einebnen der Glasfaser-Partikel in der Einlaufphase zustande.

Die Kurven für das GP-PTFE durchlaufen zunächst ein Maximum. Dies kommt dadurch zustande, daß der durch die Probenvorbereitung auftretende PTFE-Verlust (s. o.) später durch Fe-Übertrag überkompensiert wird. Dieses Fe ist mit Hilfe von EDAX-Analysen in der Reibkalotte des PTFE/GFK nachweisbar. Man findet es an der Seite der Glasfaser-Partikel, die der Eindrehkante der Reibkalotte zugewandt ist (s. Abb. 7). Die abgestreiften Verschleißprodukte sind an der rechten Seite der Glasfaser-Partikel erkennbar.

Der Wiederanstieg der Δm -t-Kurve des PTFE/GFK scheint auf eine „Fe-Sättigung“, verbunden mit weiterem PTFE-Abrieb, hinzuweisen.

Da weder auf dem Fe noch auf dem PTFE/GFK Chlor bzw. Cl-haltige Verschleißkorrosionsprodukte nachweisbar waren, muß der unter den gegebenen Versuchsbedingungen auftretende Massenverlust des Fe als rein abrasiver Verschleiß, verursacht durch die Furchung der Oberfläche mittels der harten GP-Partikel, gewertet werden.

Eine Zusammenfassung der wichtigsten Versuchsergebnisse zeigt Abb. 13. Man erkennt, daß die f-Werte für 500 und 1000 min^{-1} nahezu identisch sind, jedoch bei 250 min^{-1} stark abfallen. Die Endwerte der Massenverluste der Kunststoffe sind bis auf die Paarung Fe-PTFE/GFK bei gleicher Reibzyklenzahl trotz unterschiedlicher Reibgeschwindigkeit gleich groß. Die f-Werte und der Abtrag sind bei PTFE-pur

Reibpaarung	n [min^{-1}]	f _{end}	Δm_{end} [mg]	f _{trocken_end}	$\Delta m_{trocken_end}$ [mg]
1.4571/PTFE-pur	250	0,11	-/2,9	0,33	-/20,6
	500	0,20	-/2,9		
	1000	0,23			
Fe/PTFE-pur	250	0,03	0,05/2,5	0,32	-/18,1
	500	0,12	0,25/2,5		
	1000	0,11			
1.4571/GP-PTFE	250	0,22	- /0,3	0,29	-/0,25
	500	0,30			
	1000	0,29			
Fe/GP-PTFE	250	0,20	1,1 /0,05	0,28	-/0,05
	500	0,33	1,0 /0,3		
	1000	0,36*			

Vergleich der Reibungszahlen und Massenverluste verschiedener Reibpaarungen bei Trockenreibung und Reibung unter Trichlorethylen nach $7,24 \cdot 10^5$ Reibzyklen; $F_N = 1 N$, $T = 293 K$
* Korrosionsproduktbildung

Abb. 13. Vergleich der Reibungszahlen und Massenverluste
Fig. 13. Comparison of the coefficient of friction and the mass decrements

für Trockenreibung erheblich höher als für Reibung unter Tri, d. h. das Tri wirkt quasi als Schmiermittel. Bei 1.4571-PTFE/GFK sind die f- und Δm -Werte für Trockenreibung und Reibung unter Tri nahezu identisch, d. h. die Rauigkeit und Heterogenität der Oberflächen (TiC , Glasfaser-Partikel) scheinen hier die Hauptrolle zu spielen.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, daß Reinst Eisen und Stahl Ck 10 nur in Anwesenheit von H_2O und O_2 einer Verschleißkorrosion (VK) unterliegen. Auch hochlegierter Stahl, 1.4571 wird angegriffen, wenn harte Verschleißpartikel, z. B. Titankarbide oder die Glasfasern des Kunststoffes die schützende Passivschicht des Stahls zerstören und die Zersetzungsprodukte der HKW das Metall angreifen können. Sind Stabilisatoren in ausreichendem Maße zugesetzt, so findet lediglich abrasiver Verschleiß statt.

Die Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung des Bundesministeriums für Forschung und Technologie im Rahmen des FE-Programmes Korrosion und Korrosionsschutz durchgeführt.

Schrifttum

1. M. Liebert: Diplomarbeit TU Berlin, 1978.
2. DIN 50 281; Reibung in Lagerungen.

(Eingegangen: 1. 11. 1979)

W 2107