

(12) **Patentschrift**

(21) Anmeldenummer: A 50311/2020
(22) Anmeldetag: 09.04.2020
(45) Veröffentlicht am: 15.03.2022

(51) Int. Cl.: **G01N 27/31** (2006.01)
G01N 27/407 (2006.01)
G01N 27/404 (2006.01)
G01N 33/28 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
Bo Han et al., "In Situ Detection of Hydrogen Uptake from Lubricated Rubbing Contacts" Tribology Online 11 (2), April 2016, pp 450-454
<URL: dx.doi.org/10.2474/trol.11.450>
DE 102017112578 A1
EP 2905612 A1
US 5518590 A

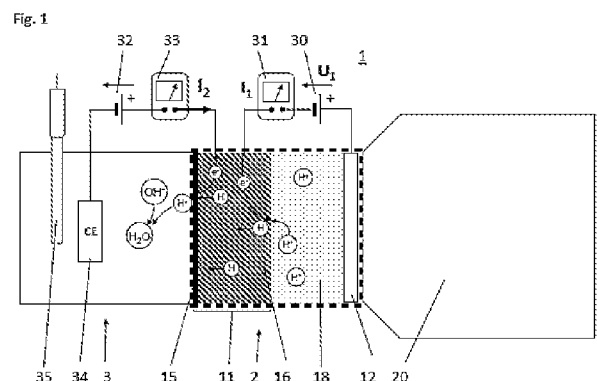
(73) Patentinhaber:
Klüber Lubrication München SE & Co. KG
81379 München (DE)

(72) Erfinder:
Faflek Günther Dr.
2102 Bisamberg (AT)
Boiadjieva Tzvetanka Dr.
1100 Wien (AT)
Kronberger Hermann Dr.
1170 Wien (AT)
Monev Milko PhD
1582 Sofia (BG)
Mirkova Lidia Assoc. Prof.
1404 Sofia (BG)
Bodesheim Günther Dr.
81476 München (DE)

(74) Vertreter:
Schwarz & Partner Patentanwälte GmbH
1010 Wien (AT)

(54) **VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESTIMMEN DES ALTERUNGSZUSTANDS EINES SCHMIERSTOFFS EINES LAGERS**

(57) Verfahren zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers, wobei Schmierstoff aus dem Lager entnommen und in eine Halbzelle (2) einer elektrolytischen Zelle (1) eingefüllt wird, wobei die Halbzelle (2) eine Arbeitselektrode (11) und eine Gegenelektrode (12) umfasst, wobei die Arbeitselektrode (11) eine Membran (16) aufweist, welche aus einem wasserstoffpermeablen Metall, vorzugsweise dem Lagerwerkstoff des Lagers, besteht, wobei eine der Halbzelle (2) gegenüberliegende Analysenzelle (3) vorgesehen ist, deren Arbeitselektrode (11) die Arbeitselektrode (11) mit der Membran (16) ist, wobei an der Halbzelle (2) eine Elektrolysespannung angelegt wird und wobei an der Analysenzelle (3) in der Halbzelle (2) gebildeter und durch die Membran (16) durchtretender Wasserstoff elektrochemisch oxidiert und der Strom mit einer Messeinrichtung (33) gemessen wird.



Beschreibung

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESTIMMEN DES ALTERUNGSZUSTANDS EINES SCHMIERSTOFFS EINES LAGERS

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers. Weiters betrifft die Erfindung eine elektrochemische Zelle zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers, umfassend eine Halbzelle, wobei die Halbzelle eine Arbeitselektrode und eine Gegenelektrode umfasst.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] In Bauteilen treten im Laufe der Zeit Risse im Mikrogefüge des Werkstoffs - sogenannte „white etching cracks“ - auf. Diese Materialschäden treten fallweise auch an tribologischen Bauteilen wie Lagern auf und führen häufig zum Ausfall dieser Komponenten. In vielen Fällen werden weitgehend ungeklärte kausale Zusammenhänge zwischen diesen Schädigungen und bestimmten Betriebszuständen bzw. der chemischen Zusammensetzung der verwendeten Schmierstoffe sowie deren Alterung/Abbauprodukten vermutet.

[0003] Ein Zusammenhang mit dem Eindringen von atomarem Wasserstoff in den Lagerwerkstoff gilt als gesichert bzw. sehr wahrscheinlich. Ebenso wird ein Zusammenhang mit der Einwirkung elektrischer Spannungen (in Form äußerer Spannungsquellen, fallweiser elektrostatischer Aufladung oder galvanischer (Halb-) Elemente) vermutet. Diese Spannungen können im Betrieb zu chemischen und physikalischen Veränderungen im Schmierstoff, charakteristischen Korrosionserscheinungen und zu wasserstoffinduzierter Schädigung in Lagerwerkstoffen führen.

[0004] Welche weiteren Einflüsse, außer der elektrischen Spannung, diese Effekte beeinflussen, ist nicht bekannt bzw. sehr schwierig zu untersuchen. Die Basiskomponente und die Additive des Schmierstoffs sind von entscheidender Bedeutung, da diese die chemischen Ausgangsstoffe für die Alterung des Schmierstoffs darstellen.

[0005] Über den Mechanismus der Korrosion und der Wasserstoffentstehung ist wenig bekannt. Es gibt verschiedene Hypothesen für die Degradationsmechanismen wie z.B. thermische Zersetzung von Schmierstoffkomponenten, tribochemische Prozesse, elektrische Entladungen, usw. Da Korrosion auftritt und offensichtlich Wasserstoff entsteht, ist ein elektrochemischer Vorgang eine dieser Hypothesen.

[0006] Derzeit werden meist die Auswirkungen von elektrischen Spannungen auf die Werkstoffe und Materialien erst im Schadenfall untersucht. Die Ergebnisse von langwierigen Testreihen im Versuchsstand sind nicht eindeutig, weil die vielfältigen möglichen Einflussfaktoren, die zu den genannten Schadensbildern führen, weitgehend unbekannt sind. Weltweit wird daher dringend nach Methoden gesucht, die einerseits grundlegende Mechanismen aufklären, andererseits für das Monitoring von Anlagen, die Evaluierung von Schmierstoffen bzw. die Überwachung des Schmierstoffzustandes eingesetzt werden können.

[0007] DE 10 2017 112578 A1 beschreibt einen Sensor, eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Analyse von in einem elektrisch nicht-leitenden Medium enthaltenen elektroaktiven Bestandteilen. Bo Han et al., EP 2 905 612 A1 beschreiben eine Wasserstoff-Detektionsmethode, die in der Lage ist, die in ein Metall eingedrungene Wasserstoffmenge aufgrund der Korrosion des Metalls zu messen. US 5,518,590 stellt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Überwachung der Konzentration von Komponenten in Schmiermittelformulierungen, die eine elektrochemische Zelle mit einer flüssigen oder gelartigen Zwischenphase umfassen, dar.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0008] Die Kenntnis einer Methode, die eine systematische Entwicklung und Charakterisierung von Schmierstoffen und Lagerwerkstoffen hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften und die Quantifizierung der entstehenden Wasserstoffmengen erlaubt, würde einen wichtigen

Beitrag zur Aufklärung der Mechanismen und Prozesse im Schmierstoff liefern. Erst dieses Wissen ermöglicht eine gezielte Material- und Schmierstoffentwicklung und deren gezielte Abstimmung aufeinander. Eine solche Methode, die sich auch zur Überwachung von Anlagen im Betrieb eignet, könnte die Betriebssicherheit erhöhen und den Wartungsaufwand verringern. Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein verlässliches Verfahren zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers bereitzustellen. Mit einem solchen Verfahren wäre es möglich, die Ausfallswahrscheinlichkeit eines Lagers vorherzusagen bzw. rechtzeitig Maßnahmen zu setzen (wie den Tausch des Schmierstoffs), um einen Ausfall eines Lagers zu vermeiden.

[0009] Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers, wobei Schmierstoff aus dem Lager entnommen und in eine Halbzelle einer elektrolytischen Zelle eingefüllt wird,

[0010] wobei die Halbzelle eine Arbeitselektrode und eine Gegenelektrode umfasst,

[0011] wobei die Arbeitselektrode eine Membran aufweist, welche aus einem wasserstoffpermeablen Metall, vorzugweise dem Lagerwerkstoff des Lagers, besteht,

[0012] wobei eine der Halbzelle gegenüberliegende Analysenzelle vorgesehen ist, deren Arbeitselektrode die Membran ist,

[0013] wobei an die Halbzelle eine Elektrolysespannung angelegt wird und wobei an der Analysenzelle in der Halbzelle gebildeter und durch die Membran durchtretender Wasserstoff elektrochemisch oxidiert und der Strom mit einer Messeinrichtung gemessen wird. Während bisherige diesbezügliche Versuche sich auf die Detektion von eventuell vorhandenem oder durch mechanische Einwirkung erzeugtem Wasserstoff beschränkten, liefert das erfindungsgemäße Verfahren gesicherte Ergebnisse sowohl über die Entstehung, als auch das Eindringen von Wasserstoff unter den gegebenen Prüfbedingungen, ohne Notwendigkeit einer genauen Klärung der zugrundeliegenden Mechanismen.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Anwendung einer modifizierten Zelle nach Devanathan-Stachurski (Devanathan and Stachurski, „The adsorption and diffusion of electrolytic hydrogen in palladium“, Proc. R. Soc. Lond., 1962, 270:90-102), einer bekannten Methode zur Untersuchung der Wasserstoffpermeation in Metallen. In konventioneller Form besteht diese aus einer Doppelzelle, in welcher einerseits Wasserstoff aus einem hoch leitfähigem, wässrigen Elektrolyten durch Elektrolyse erzeugt und andererseits der in die Kathode (= Metallfolie) eingedrungene Wasserstoff nach Permeation durch die metallische Membran amperometrisch erfasst wird.

[0015] Im Gegensatz zu dieser konventionellen Anordnung wird beim erfindungsgemäßen Verfahren nicht ein leitfähiger Elektrolyt verwendet, sondern es wird in die Halbzelle nur Schmierstoff ohne Elektrolyt eingefüllt und eine ausreichend hohe Elektrolysespannung an den unbehandelten Schmierstoff angelegt, welcher keine oder nur eine äußerst geringe Leitfähigkeit aufweist. Unter diesen Voraussetzungen ist daher im - nicht schadensrelevanten - Normalfall weder mit einer elektrolytischen Bildung von Wasserstoff noch mit einem Eindringen desselben in ein Metall zu rechnen. Daher wird unter diesen Umständen kein entsprechendes Wasserstoffsignal gemessen.

[0016] Bei Anwendung des erfindungsgemäßen Prüfverfahrens auf einen Schmierstoff oder einzelne Komponenten eines solchen, welcher a priori oder aufgrund von Verunreinigung oder Abbaureaktionen sog. protische Verbindungen, also Stoffe mit dissoziationsfähigen H^+ bzw. H_3O^+ -Ionen, beispielsweise organische Säuren, Alkohole oder vor allem Wasser enthalten, wird der entstehende und in atomarer Form in das Metall eindringende Wasserstoff jedoch mit hoher Empfindlichkeit nachgewiesen.

[0017] Da das Eindringen von atomarem Wasserstoff nicht nur von der Bildung aus eventuell vorhandenem, gelöstem H_2 durch Dissoziation oder dessen Erzeugung durch Elektrolyse, sondern wesentlich auch von den katalytischen Bedingungen an der Grenzfläche Metall/Flüssigkeit abhängt, ist der bloße Nachweis von Wasserstoff nicht zwingend relevant für das Auftreten von Schäden.

[0018] Wenn die Membran aus dem Lagerwerkstoff des Lagers besteht, lassen sich besonders zuverlässige Aussagen treffen, da somit die Bedingungen im Lager besonders realitätsnah simuliert werden. Der Lagerwerkstoff ist ebenfalls wasserstoffpermeabel, andernfalls würde sich der Alterungsprozess nicht einstellen.

[0019] Bevorzugt weist die Membran eine wasserstoffdurchlässige Beschichtung auf der Seite der Analysenzelle auf, wobei an der Analysenzelle in der Halbzelle gebildeter und durch die Membran und die Beschichtung durchtretender Wasserstoff elektrochemisch oxidiert und der Strom mit einer Messeinrichtung gemessen wird.

[0020] Um diese Zelle nach Devanathan-Stachurski für den genannten Zweck verwenden zu können, muss sie modifiziert werden. Insbesondere wird eine Seite der Doppelzelle als Dünnschichtzelle ausgeführt, um hochohmige Systeme wie z.B. Schmierstoffe, elektrochemisch untersuchen zu können. An dieser Seite der Doppelzelle können diverse elektrochemische Methoden zur Charakterisierung des Schmierstoffes eingesetzt werden. Beispielsweise kann mit der elektrochemischen Impedanzspektroskopie der Wechselstromwiderstand gemessen und daraus vorzugsweise die Leitfähigkeit im Schmierstoff ermittelt werden oder es können Konstantspannungs- und Konstantstrommessungen durchgeführt werden. Gegebenenfalls kann man mit Hilfe einer optionalen Bezugselektrode Reaktionen an der Phasengrenze untersuchen. Weitere Möglichkeiten bestehen darin, in der Halbzelle mittels elektrochemischer Methoden, vorzugsweise voltammetrischen oder Pulstechniken, z.B. Spannungs- oder Strompulsen, auf der Schmiermittelseite eine zyklische Belastung zu simulieren. Außerdem kann durch Pulse eine sehr hohe Wasserstoffaktivität an der Metalloberfläche erzeugt werden. Da ein dünner Spalt zwischen dem zu untersuchenden Werkstoff und der Gegenelektrode hergestellt werden muss, kann die Gegenreaktion Oxidationsprodukte erzeugen, die unter Umständen das Verhalten der Wasserstoffgenerierung beeinflussen können. Um dies zu verhindern, könnten als Gegenelektroden Opferanoden eingesetzt werden. Die Verwendung größerer Schmierstoffspalte, kann durch höhere Spannungen ausgeglichen werden.

[0021] Bevorzugt wird an der Halbzelle eine Gleichspannung angelegt und die Polarität der Elektroden nicht verändert. Zeitlich versetzt kann die den Schmierstoff enthaltende Halbzelle mit unterschiedlichen Spannungen beaufschlagt werden.

[0022] Da Wasserstoff eine Rolle im Schadensmechanismus spielt, wird mit der zweiten Seite der Doppelzelle eventuell entstehender Wasserstoff elektrochemisch detektiert. Dazu wird die Arbeitselektrode als hinreichend dünne Membran ausgeführt, damit der auf der Seite der Dünnschichtzelle an der Elektrodenoberfläche entstehende atomare Wasserstoff mit ausreichender Geschwindigkeit auf die andere Seite diffundieren kann. Dort wird er elektrochemisch oxidiert und der gemessene Strom ist ein quantitatives Maß für die Rate der Wasserstoffentstehung. Somit können die elektrochemischen Parameter und die Schmierstoffeigenschaften der Dünnschichtzelle mit der Wasserstoffentstehung korreliert werden. Die Zelle kann bei unterschiedlichen Temperaturen (bis zu 150 °C, optional bis > 200 °C) betrieben werden. In der Analysenzelle könnte der Elektrolyt z.B. Glycerin, PEG und/oder auch höher konzentrierte alkalische Elektrolyte, wie z.B. KOH, aufweisen, wodurch, je nach Zusammensetzung der Elektrolytlösung eine Temperaturstabilität bis zu 220 °C gewährleistet ist.

[0023] Die Erfindung stellt eine sehr einfache und sichere Prüfmethode für die Aufklärung von Mechanismen von durch elektrische Spannungen induzierten Schmierstoffveränderungen, Korrosionserscheinungen an Lagerwerkstoffen und Wasserstoffversprödung zur Verfügung. Sie erlaubt systematische Serienuntersuchungen von Schmierstoffen und ein „screening“ hinsichtlich Betriebszuständen, Zusammensetzungen, Alterung, etc. Sie bildet damit eine zuverlässige Methode für eine raschere Produktentwicklung bzw. zur Vermeidung wasserstoffinduzierter Schäden an tribologischen Komponenten als auch für das Monitoring von Anlagen und trägt damit zur Anlagensicherheit und Vereinfachung der Wartung bei.

[0024] In einem Aspekt betrifft die Erfindung daher auch eine elektrochemische Zelle zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers, umfassend eine Halbzelle, wobei die Halbzelle eine Arbeitselektrode und eine Gegenelektrode umfasst, wobei die Arbeits-

elektrode eine Membran ist, welche aus dem Lagerwerkstoff des Lagers, besteht, wobei eine der Halbzelle gegenüberliegende Analysenzelle vorgesehen ist, dessen Arbeitselektrode die Membran ist, wobei die Halbzelle eine elektrochemische Dünnschichtzelle ist.

[0025] Bevorzugt ist vorgesehen, dass die Arbeitselektrode auf der Membran eine Beschichtung aufweist. Diese dient dem Schutz der Membran vor der Analysenzelle. Daher ist die Beschichtung bevorzugt auf der Seite der Analysenzelle angeordnet.

[0026] Weiters kann zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode ein Abstandhalter oder ein Separator angeordnet sein. Der Separator kann mit Schmierstoff eines Lagers imprägniert sein.

[0027] Bevorzugt ist vorgesehen, dass die Menge an gebildetem Wasserstoff aus dem Schmierstoff aus dem Lager mit der Menge an gebildetem Wasserstoff an frischem Schmierstoff verglichen wird.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0028] Nachfolgend werden anhand von Figuren und der korrespondierenden Figurenbeschreibung weitere Vorteile und Details der Erfindung beschrieben.

[0029] Fig. 1 zeigt den schematischen Aufbau einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

[0030] Fig. 2 zeigt die Wasserstoffpermeation durch die Membran bei verschiedenen Temperaturen und Wasseranwesenheit in einem Schmierstoff als Funktion der Zeit.

[0031] Fig. 3 zeigt die Wasserstoffpermeation durch die Membran bei der Ab- und Anwesenheit von Wasser in einem Schmierstoff als Funktion der Zeit.

[0032] Fig. 4 zeigt die Wasserstoffpermeation durch die Membran von verschiedenen Ölsorten als Schmierstoff als Funktion der Zeit.

[0033] In Fig. 1 ist schematisch eine elektrochemische Zelle 1 zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Die elektrochemische Zelle 1 ist in Grundzügen der Devanathan-Stachurski Zelle nachempfunden, weist allerdings ein paar Unterschiede auf. Die elektrochemische Zelle 1 umfasst eine Halbzelle 2 mit Arbeitselektrode 11 und Gegenelektrode 12. Die Arbeitselektrode 11 besteht aus zwei Schichten: Der dickeren Komponente, welche die Membran 16 ist und vorzugsweise aus dem Lagerwerkstoff des Lagers besteht, und der dünneren Komponente, welche eine Beschichtung 15 bildet. Diese dünnere Komponente stellt eine metallische Beschichtung 15 dar, welche dem Schutz des Lagerwerkstoffes, aus dem die Membran 16 besteht, gegenüber dem Elektrolyten der Analysezelle 3 dient und wasserstoffpermeabel sein muss. Die Beschichtung 15 besteht vorzugsweise aus Palladium. Die Halbzelle 2 weist weiters einen Abstandhalter 18 zwischen Membran 16 und Gegenelektrode 12 auf. Der Abstandhalter 18 kann bevorzugt ein inerte, poröser Separator sein, vorzugsweise aus Kunststoff, besonders bevorzugt aus temperaturstabilem PTFE, der den Schmierstoff aufnehmen soll. Die Halbzelle 2 kann bevorzugt als elektrochemische Dünnschichtzelle ausgebildet sein (die schematische Darstellung ist nicht maßstäblich gezeichnet), bevorzugt mit einem Abstand zwischen Arbeitselektrode 11 und Gegenelektrode 12 von $< 1\text{ mm}$, vorzugsweise mit einem Abstand $< 0,2\text{ mm}$. Die Gegenelektrode 12 kann z.B. aus Platin bestehen. Weiters kann ein Heizelement 20 vorgesehen sein. Mit dem Heizelement 20 kann insbesondere die Halbzelle 2 beheizt werden.

[0034] Zwischen Arbeitselektrode 11 und Gegenelektrode 12 ist eine Spannungsquelle 30 vorgesehen und eine Messeinrichtung 31, um Spannung und/oder Stromstärke zwischen den Elektroden 11, 12 zu erfassen.

[0035] Der Halbzelle 2 ist eine gegenüberliegende Analysenzelle 3 zugeordnet, wobei die Arbeitselektrode 11 der Analysenzelle 3 ebenfalls die Arbeitselektrode 11 der Halbzelle 2 mit der Membran 16 und der Beschichtung 15 ist. Weiters ist eine Gegenelektrode 34 der Analysenzelle 3 vorgesehen, wobei zwischen Gegenelektrode 34 der Analysenzelle 3 und Arbeitselektrode 11 eine zweite Spannungsquelle 32 vorgesehen ist. Weiters ist eine Messeinrichtung 33 vorhanden,

um die Stromstärke zwischen den Elektroden 11, 34 zu messen. Die Spannung der Arbeitselektrode 11 wird gegen eine Referenzelektrode 35 gemessen. Die gemessene Spannung wird durch eine geeignete Regeleinrichtung (zum Beispiel ein Potentiostat) konstant gehalten.

[0036] Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers, Schmierstoff aus dem Lager entnommen und in die Halbzelle 2 der elektrolytischen Zelle 1 eingefüllt. Dies kann im gezeigten Beispiel durch Imprägnieren des Separators 18 mit dem zu bestimmenden Schmierstoff des Lagers erfolgen. Nach Anlegen der Spannung der Spannungsquelle 30 erfolgt bei entsprechender Elektrolyse-Spannung an der Arbeitselektrode 11 die Abscheidung von Wasserstoff. In der Analysenzelle 3 wird der in der Halbzelle 2 gebildete und durch die Membran 16 aus Stahl und die Beschichtung 15 durchtretende Wasserstoff elektrochemisch oxidiert und als Strom mit der Messeinrichtung 33 gemessen. Die Spannung zwischen der Arbeitselektrode 11 und der Referenzelektrode 35 wird geeignet gewählt, um zu gewährleisten, dass ausschließlich der durchtretende Wasserstoff an der Arbeitselektrode 11 oxidiert wird und Nebenreaktionen, insbesondere die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff, verhindert werden. In einer möglichen Ausführung mit alkalischem Elektrolyten in der Analysenzelle 3 und einer Hg/HgO Referenzelektrode 35 liegen z.B. 280 mV zwischen Arbeitselektrode und der Referenzelektrode an.

[0037] Die Ausführung der Halbzelle 2 erlaubt darüber hinaus die Messung elektrischer Eigenschaften des Schmierstoffes und des Kontaktes zwischen Schmierstoff und Lagerwerkstoff. Beispielsweise kann an der Halbzelle 2 mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie der Wechselstromwiderstand im Schmierstoff gemessen werden. Alternativ dazu können an der Halbzelle 2 Konstantspannungsmessungen oder Konstantstrommessungen durchgeführt werden.

[0038] In Fig. 2 und Fig. 3 ist die Wasserstoffpermeation bei verschiedenen Temperaturen und Wasseranwesenheit (Fig. 2) bzw. bei der Ab- und Anwesenheit von Wasser in einem Schmierstoff als Funktion der Zeit gezeigt. Fig. 2 zeigt bei höherer Temperatur (120 °C) im Vergleich zu niedrigerer Temperatur (90 °C) einen erhöhten Wasserstoffpermeationsstrom und damit eine höhere Wasserstoffpermeation durch die Membran 16. Die angelegte Spannung in der Analysenzelle beträgt stets 30 V. Verwendet wurde ein Standardschmierstoff.

[0039] Fig. 3 zeigt einen Vergleich zwischen Schmierstoff ohne extra zugesetztes Wasser (Wassergehalt 778 ppm) und nach dem Zusatz von Wasser (Wassergehalt 6516 ppm). Die Zugabe von Wasser zum Schmierstoff führt zu einer Erhöhung des Wasserstoffpermeationsstroms (erkennbar nach Abzug der Basislinie, jeweils strichliert in der Fig. 3 dargestellt). Die Temperatur beträgt 120 °C, die Spannung 30 V.

[0040] In Fig. 4 sind verschiedene Ölsorten gezeigt, die bei 120°C und 30 V untersucht wurden. Unterschiedliche Ölsorten als Schmierstoff zeigen unterschiedliche Wasserstoffpermeationsströme. Öl 1 ist z.B. inaktiv bzgl. kathodischer Polarisierung bei 30 V sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 120 °C. Bei Öl 2 zeigte sich ein geringer Wasserstoffpermeationsstrom bei 120 °C. Öl 3 zeigt Aktivität auch Öl 4 zeigt hohe Aktivität bei höherer Temperatur.

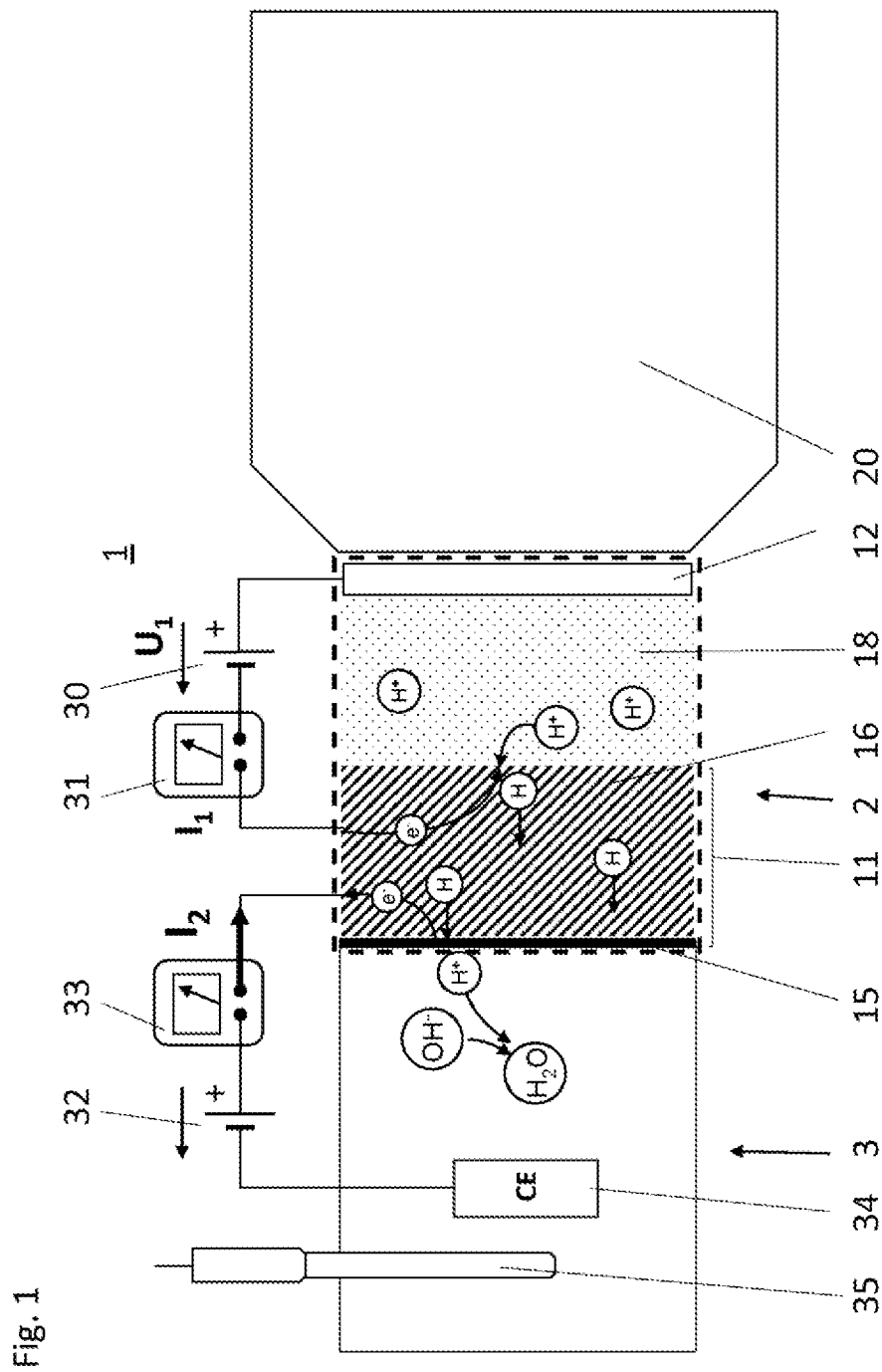
[0041] Diese Forschungsarbeit wurde unterstützt vom Institute of Physical Chemistry „Rostislaw Kaischew“ - Bulgarian Academy of Sciences.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers, wobei Schmierstoff aus dem Lager entnommen und in eine Halbzelle (2), vorzugsweise eine elektrochemische Dünnschichtzelle, einer elektrolytischen Zelle (1) eingefüllt wird,
wobei die Halbzelle (2) eine Arbeitselektrode (11) und eine Gegenelektrode (12) umfasst,
wobei die Arbeitselektrode (11) eine Membran (16) aufweist, welche aus einem wasserstoffpermeablen Metall, vorzugsweise dem Lagerwerkstoff des Lagers, besteht,
wobei eine der Halbzelle (2) gegenüberliegende Analysenzelle (3) vorgesehen ist, deren Arbeitselektrode (11) die Arbeitselektrode (11) mit der Membran (16) ist,
wobei an der Halbzelle (2) eine Elektrolysespannung angelegt wird und wobei an der Analysenzelle (3) in der Halbzelle (2) gebildeter und durch die Membran (16) durchtretender Wasserstoff elektrochemisch oxidiert und der Strom mit einer Messeinrichtung (33) gemessen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Membran (16) eine wasserstoffdurchlässige Beschichtung (15) auf der Seite der Analysenzelle (3) aufweist, wobei an der Analysenzelle (3) in der Halbzelle (2) gebildeter und durch die Membran (16) und die Beschichtung (15) durchtretender Wasserstoff elektrochemisch oxidiert und der Strom mit einer Messeinrichtung (33) gemessen wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Menge an gebildetem Wasserstoff aus dem Schmierstoff aus dem Lager mit der Menge an gebildetem Wasserstoff an frischem Schmierstoff verglichen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass an der Halbzelle (2) mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie der Wechselstromwiderstand gemessen und daraus die Leitfähigkeit im Schmierstoff ermittelt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass an der Halbzelle (2) Konstantspannungsmessungen oder Konstantstrommessungen durchgeführt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass an der Halbzelle (2) mit Hilfe einer zusätzlichen Referenzelektrode Reaktionen an der Phasengrenze zwischen Schmierstoff und Membran (16) untersucht werden.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass an der Halbzelle (2) mittels elektrochemischer Methoden, vorzugsweise voltammetrischen oder Puls-techniken, vorzugsweise Spannungspulsen oder Strompulsen, auf der Seite des Schmierstoffs eine zyklische Belastung simuliert wird.
8. Elektrochemische Zelle (1) zum Bestimmen des Alterungszustands eines Schmierstoffs eines Lagers nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend eine Halbzelle (2), wobei die Halbzelle (2) eine Arbeitselektrode (11) und eine Gegenelektrode (12) umfasst, wobei die Arbeitselektrode (11) eine Membran (16) aufweist, welche aus dem Lagerwerkstoff des Lagers besteht, wobei eine der Halbzelle (2) gegenüberliegende Analysenzelle (3) vorgesehen ist, dessen Arbeitselektrode (11) die Arbeitselektrode (11) der Halbzelle (2) mit der Membran (16) ist, wobei die Halbzelle (2) als elektrochemische Dünnschichtzelle ausgebildet ist.
9. Elektrochemische Zelle (1) nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Arbeitselektrode (11) auf der Membran (16) eine Beschichtung (15) aufweist.
10. Elektrochemische Zelle (1) nach Anspruch 8 oder Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass zwischen Arbeitselektrode (11) und Gegenelektrode (12) ein Abstandhalter oder ein Separator (18) angeordnet ist.
11. Elektrochemische Zelle (1) nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Separator (18) mit Schmierstoff eines Lagers imprägniert ist.

Hierzu 4 Blatt Zeichnungen

1/4



2/4

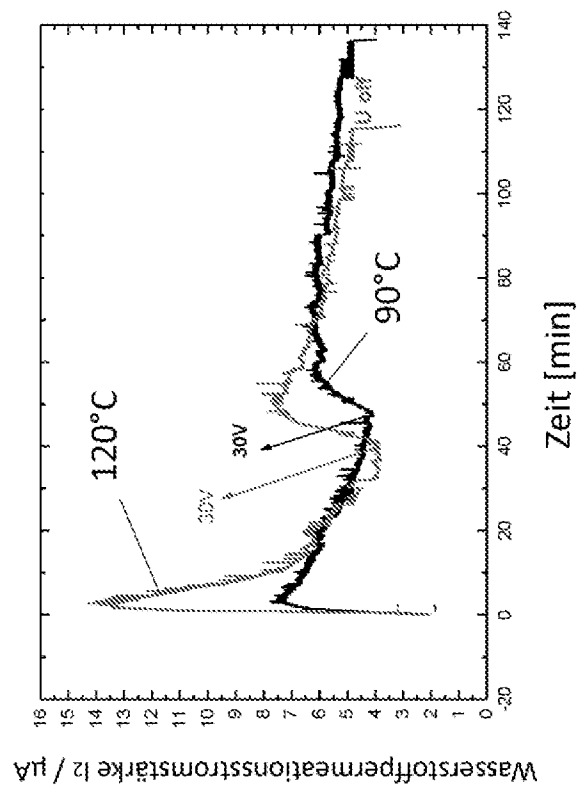


Fig. 2

3/4

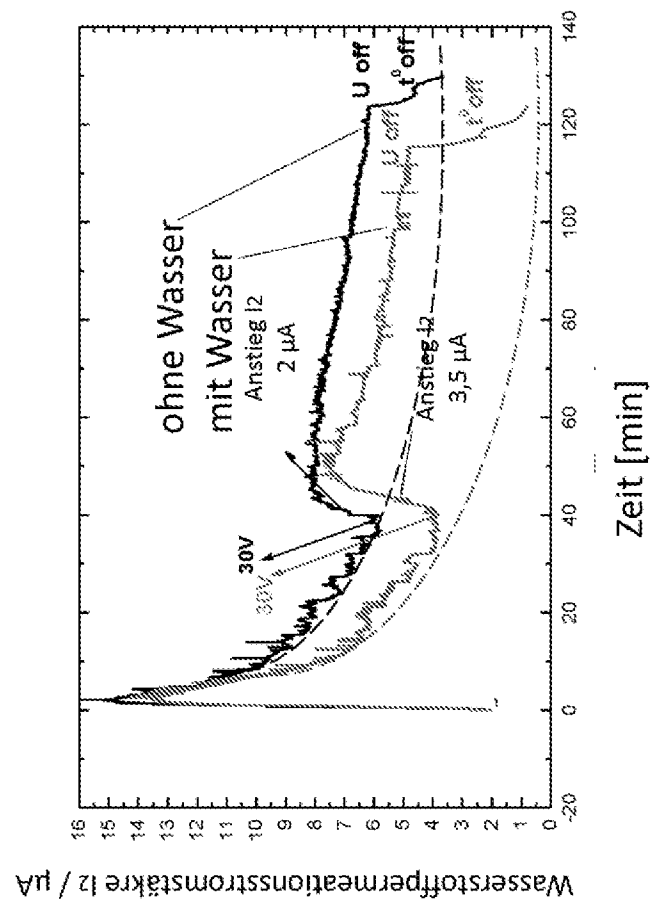


Fig. 3

4/4

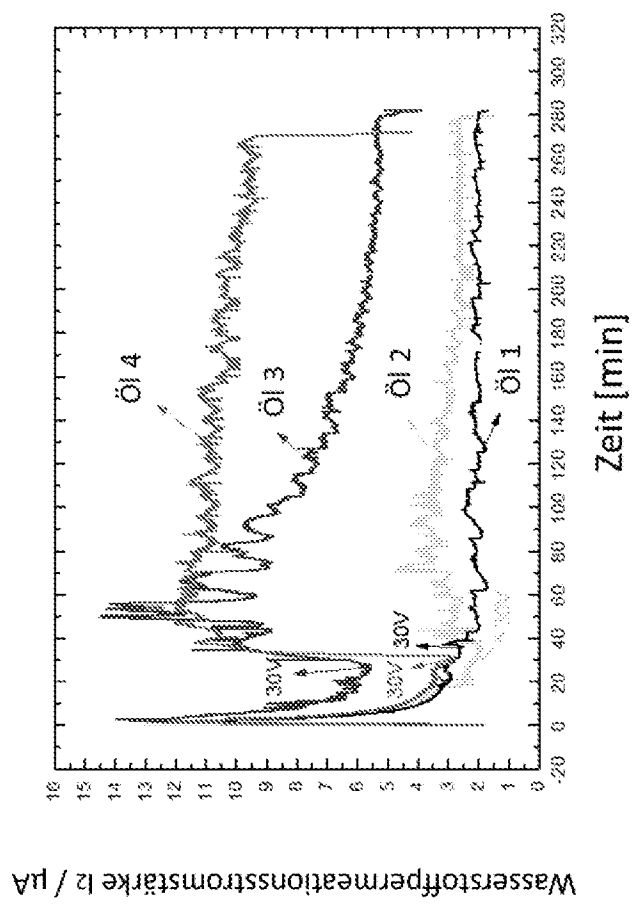


Fig. 4