

***Charakterisierung des
Ausgangszustandes von
Oberflächen und von
tribologisch beanspruchten
Oberflächen in Anwesenheit
von Ferrocenderivaten***

Dr ing Hieronim Piotr Janecki

TU Radom Polen

• *Einleitung*

Eine der Ursachen gegenwärtigen Fortschritte in der Maschinenbautechnik sind die Ergebnissen der Forschung über neue Materialien mit extremen Festigkeitseigenschaften und die Erniedrigung von Energieverlusten durch Reibung und Verschleiß.

• **Einleitung**

Man schätzte schon 1966 ein, daß etwa 30% der verwendeten energetischen Rohstoffe und Materialien durch Reibung verloren gehen^[1].

^[1] H.P.Jost: „Lubrication Tribology“ Education and Research A Report on the Present Position and Industry's Need'. London
H.M. Stationary Office 1966

Einleitung

Diese Energie- und Materialverluste kann man durch die geeignete Auswahl der Materialien und Schmierstoffen wirksam erniedrigen. Die Bemühungen um diese Effekte haben großen Fortschritte in der Erkenntnis von Reibung und Verschleiß geführt. Trotzdem sind viele Fragen in diesem Bereich bis heute noch nicht geklärt[1].

[1] Yoshitsugu Kimura, Heihachiro Okabe: "The current state of tribology in Japan" Tribology international 1993, **26**, 4, 275 -283,

Neue Untersuchungen

Die Entwicklung und Anwendung neuer Erkenntnisse zur Kinetik und zum Mechanismus der Reibungs- und Verschleißprozesse hat einen großen Einfluss auf die Lebensdauer und Zuverlässigkeit von Oberflächenelementen und technischen Einrichtungen. Die genaue Untersuchung des Wirkungsmechanismus von Schmierstoffen, besonders der Zusätze, die unter den Grenzflächenbedingungen arbeiten, ist dazu von besonderer Bedeutung.

Das Ziel

Die Aufgabe dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zu den Vorstellungen der chemischen Einwirkung verschiedener Medien untereinander in Reibungsprozessen zu leisten um so durch des Verschleißes näher erklären zu können im Reibungs- und Verschleißprozessen

Schmierstoffe

- **Es ist bekannt [1], daß die Wirkung unlegierter Öle nicht ausreicht um die Reibung zwischen bewegten Teilen sehr zu verringern, daß die Energieverluste gering gehalten und der Verschleiß der sich reibenden Materialien minimal wird.**

[1] T.C.Aswith, A.Cameron, R.F. Croud: "Chain of additives in relation to Lubricants in thin films and boundary Lubrication" Proc.

Royal Society vol. A, 291, 1966, p. 500,

Konstruktionen Reibpaarungen

- ***Moderne Konstruktionen verwenden Reibpaarungen, die extreme Belastungen z.B. durch Temperatureinflüsse und Oxidation oder Angriffen durch Zersetzungsprodukte der Schmiermittel unterworfen sind. Davon wird durch synthetisch entwickelte Zusätze Richtung gefragt.***

Zusätze

Deren Auswahl kann sich heute schon auf die Ergebnisse der Forschung der Verhaltens von Reibpaarungen unter dem Einfluß von Additiven zu dem Grundschniermitteln stimmen [1] [2] [3].

[1] J.Lara, P.V. Kotvis, W.T. Tysoe: "The Surface Chemistry of Chlorine and Sulfur Containing Extreme-Pressure Lubricant Additives", Proc of the 2nd Symposium 15-17 September 1997, University of Łódź, Polish Tribology Society p.79,

[2] Materialien von dem „ Report von Japan Machinery Federation 1982 "Research on the Standardization of Technology of Energy Conservation",

[3] P.Studt: "Boundary lubrication: adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear" Tribology international ,April 89 Vol22, No2, p.111-119.

Theorien

Dabei gibt es auch erste begründete Theorien über die Ursachen der Wirkung solcher Zusätze, z.B. nach die Deckschichtbildung an der Oberfläche der Materialien der Reibpaarungen [1]

[1] S. Płaza; „Fizykochemia procesów Tribologicznych” (Physikochemie von Tribo-Prozesse) Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego 1997 ins polnisch

Neue Verbindungen

- ***Neben der bereits in hochwertigen Schmiermitteln enthaltenen Zusätzen sind in unserer Zeit auch Ferrocenderivate als Zusatz auf allgemeines Interesse geschlossen***

Ferrocenderivaten

- *Über ihr Verhalten und die Ausbildung von Schichten auf den Materialien von Reibpaarungen ist bisher aber sehr wenig behandelt. Relativ hohe thermische Stabilität, der Gehalt an Metallen in einer Sandwich-Struktur und vor allem die vielfältige Variationsmöglichkeiten der Ferrocene sollten ein interessantes Verhalten auf Metalloberfläche in Reibpaarungen erwarten lassen. Daher sind Ferrocenderivaten Gegenstand der Arbeit*

Realisierung der Zielstellung

- ***Für die Realisierung der Arbeitszielstellung ergeben sich folgende Notwendigkeiten:***
 - ***Die Auswahl und Synthese geeigneter Gruppen von chemischen Verbindungen***
 - ***Die Bestimmung der Struktur und der physikochemischen Eigenschaften dieser Verbindungen***

Realisierung der Zielstellung

- ***Die Synthese von Verbindungen mit radioaktiven Schwefel S^{35} und Fe^{59}***
- ***Die Auswahl entsprechenden Materialien***
- ***Die Durchführung von tribologischen Versuchen mit solchen Verbindungen***

Realisierung der Zielstellung

- ***Analyse von tribologisch beanspruchten Proben***
- ***Die Proben der Bestimmung des Mechanismus der Umwandlung mit Hilfe der angewandten statischen und dynamischen Methoden.***

Aufbau der Deckschichten bei der Reibung

Auf den reibenden Oberflächen metallischer Elemente der Reibpaarungen bilden sich in Abhängigkeit von den Bedingungen bei der mechanischen Beanspruchung (Stoßen, Gleiten, Wälzen) sogenannte Reaktionsschichten.

Aufbau der Deckschichten bei der Reibung

Sie werden auch Deckschichten, Haftschichten oder Grenzphasen genannt [1]. Nach die Meinung der Autoren der Arbeit [1] konnte feststellen, dass sich bereits nach 0,05 Nanosekunden an einer frisch freigelegten Eisenoberfläche auch ohne mechanische Beanspruchung eine Deckschicht von $1,4 \cdot 10^{-9}$ m Dicke ausbildet.

[1] S.Freti, R. Polak, W. Simm: "Morphologie von Verschleißschutzschichten und ihr Abrasionsverhalten", Tribologie und Schmierungstechnik, 36,3,(1989)140,

Aufbau der Deckschichten bei der Reibung

-. Die Aufbau der Deckschichten bei der Reibung metallischer Festkörper bei der Anwesenheit eines Schmierstoffes wurde auf Abbildung .1. vorgestellt.

Deckschichten

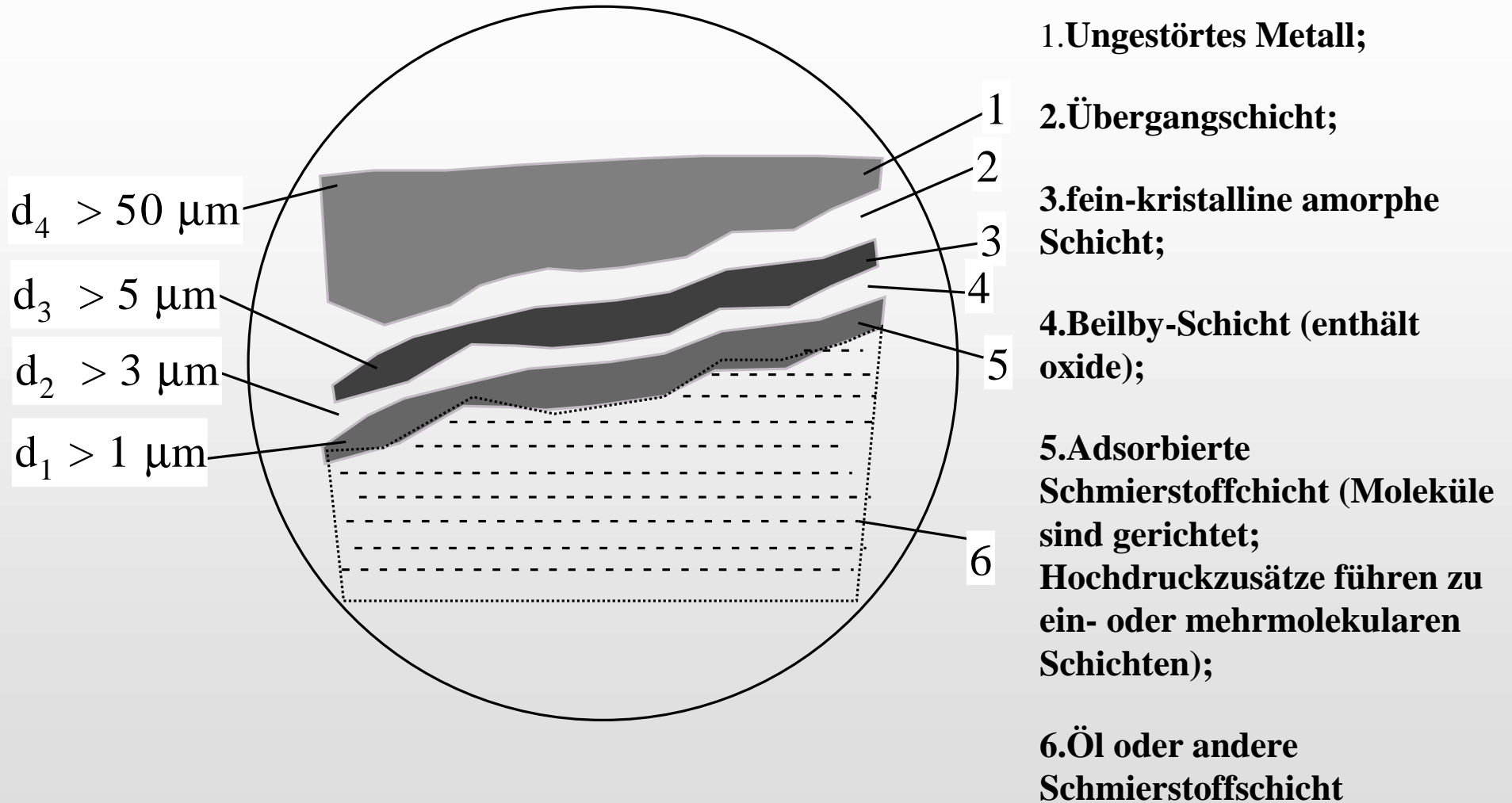


Abbildung 1 Aufbau und Zusammensetzung der Deckschichten

Arten [1,2]

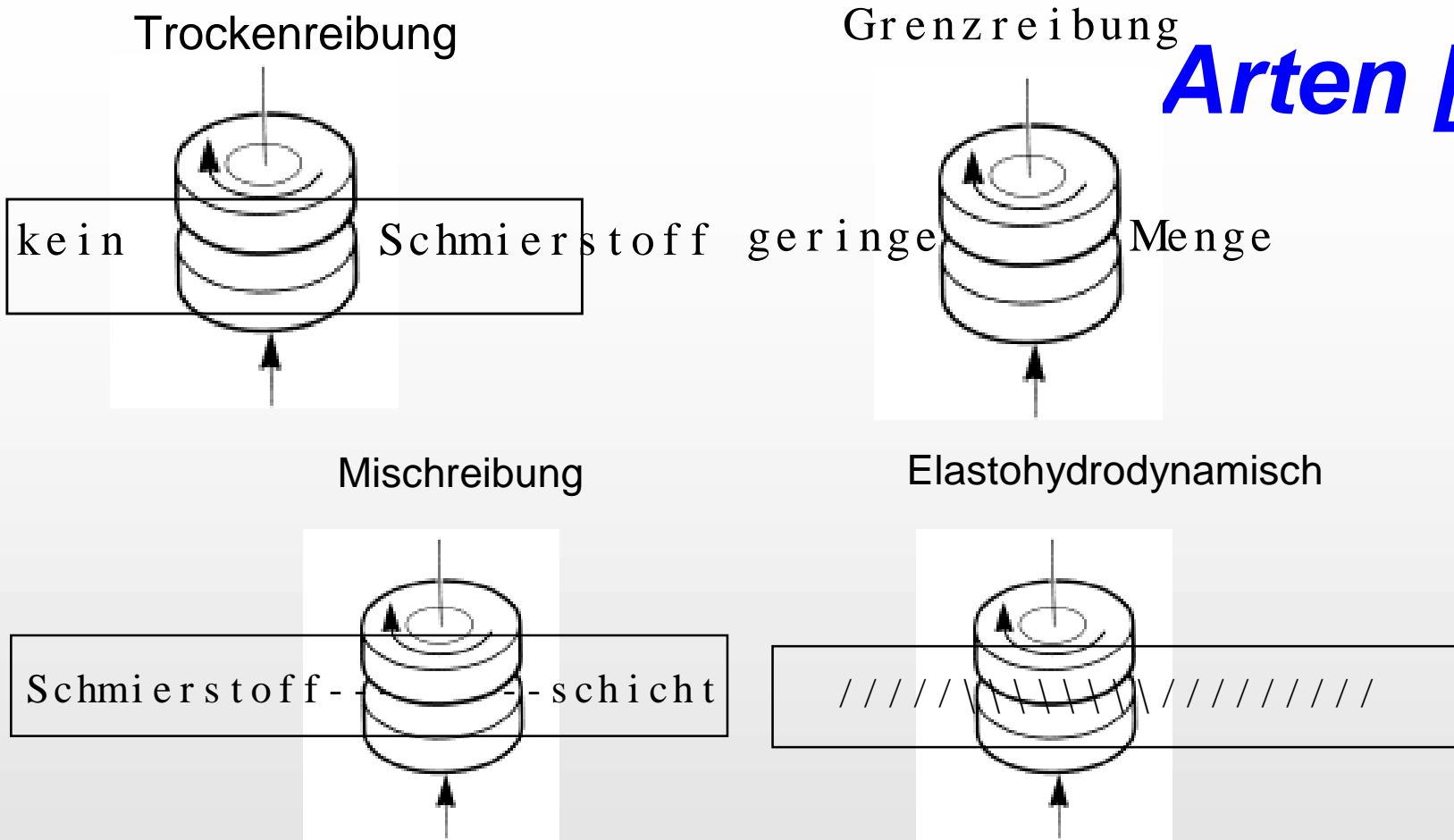


Abbildung 2 Schmierarten

[1] Janecki J. Gołabek S.: „Zużycie części i zespołów samochodowych” WKŁ W-wa 1979

[2] Janecki H.P.: „Wpływ pochodnych ferrocenu na właściwości trybologiczne środków smarowych” Praca Doktorska Ich i TJ Warszawa 1988

Schmierungsarten

Die Unterschiede zwischen verschiedenen Schmierarten stellt man oft wie unten auf Abb.3 vor: R = Anzahl der monomolekularen Schichten

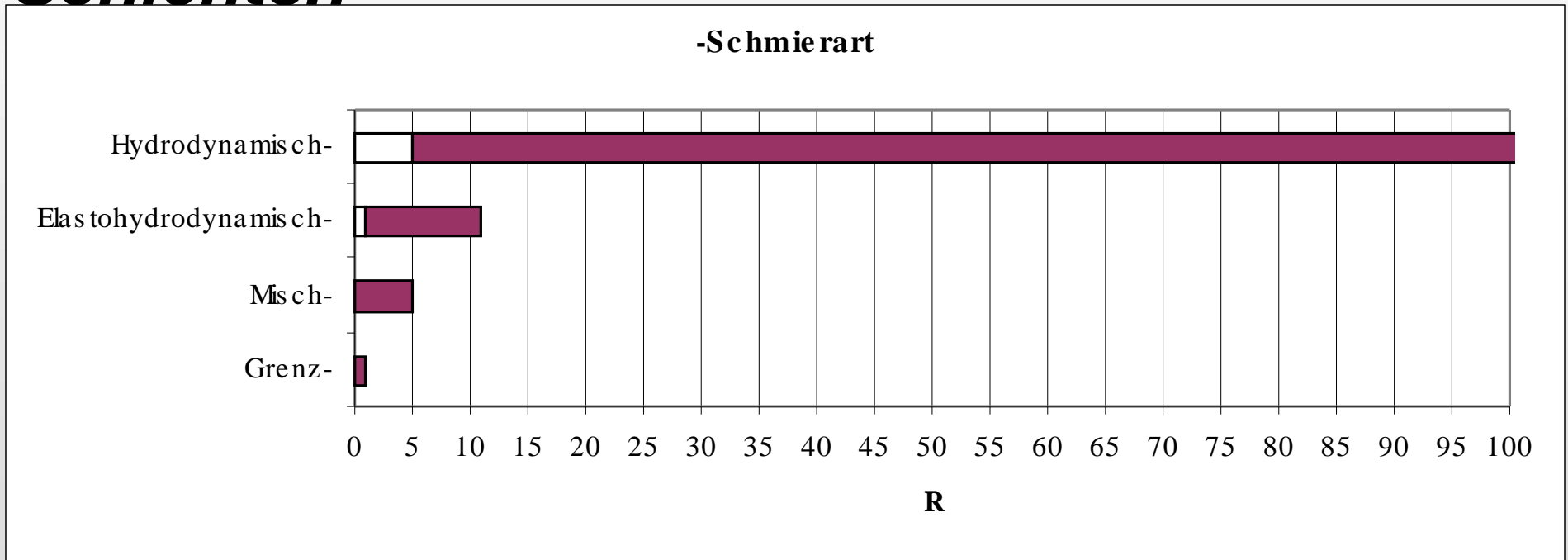


Abbildung 3 Schmierarten arbeitender Maschinenelemente

Schmierungsarten

In vielen Reibpaarungen liegt oft Mischreibung vor [1]. Bei diesen Bedingungen entstehen die Grenzschichten mit geringer Verschleißfestigkeit, die die Anzahl der metallischen Kontakte in der Reibungszone erniedrigen. Obwohl man den Stofftransport nicht eliminieren kann [2], wenn die Grenzschicht entsprechend kohärent ist, sind die Mengen des übertragenden Materials entsprechend gering.

[1] A.Wachal Technika Smarownicza Tribologia 3/89 ins polnisch

[2] W.N. Litvinov u.a.: „Fizikochimiczeskaja miehanika izbiratielnogo pierienosa pri tririenii” Izd. Nauka, Moskwa 1979 in russisch

Schmierungsarten

Bei Mischreibung ist die Intensität des Verschleißes der Reibpaarung ziemlich klein. In den Arbeitsbedingungen, wenn die Belastungen relativ groß und und die Gleitgeschwindigkeiten klein sind, kommt es oft zum Bruch der Grenzfilme. Diese Phänomene treten auf bei:

- . - dem Maschinenanlassen**
- . - kleinen Gleitgeschwindigkeiten**
- . - hohen Temperaturen**
- . - großen Belastungen**
- - geringen Mengen des Schmierstoffs.**

Schmierungsarten

In solchen Fällen sollen die Reiboberflächen durch die absorbierten Schichten der Schmierstoffe oder die Produkte der chemischen Umwandlung der Schmierstoffe beschichtet sein. Die Grenzschichten die sehr stark auf der Metalloberfläche gebunden sind, haben eine Dicke von $<0,1$ mm und sind oft nicht dicker als einige Molekülschichten. Schmierstoff, der unter der Einwirkung der Oberflächenkräfte der Festphase steht, hat andere Eigenschaften als der nichtbeeinflusste Schmierstoff. Solche Stoffschichten nennt man Grenzschichten, die Reibung, die in diesen Schichten verläuft, nennt man Grenzreibung.

Schmierungsarten

Die chemischen und physikchemischen Eigenschaften der Schmierstoffe und der Zusätze spielen eine Rolle. Grenzfilmbruch verursacht den Übergang von Grenzreibung zur Trockenreibung. Die hauptsächliche Rolle des Schmierstoffes und des Zusatzes besteht in der Vergrößerung der Festigkeit des Grenzfilms, und der Erniedrigung der Reibungszahl und des Verschleißes. Fortschritte der Erkenntnisse über Reibung und Verschleiß führen zur Entwicklung neuer Modelle der Bildung und der Eigenschaften des Grenzfilms (siehe Abb. 4).

Modelle

Das in Abb. 4 vorgestellte Dieragin Modell [1] stellt die Wirkung der absorbierten polaren und unpolaren Moleküle dar. Nach Hardy (Abb. 4b) [2] werden die Moleküle der Fettsäure an den Metalloberflächen über die polaren Karboxylgruppen absorbiert.

[1] B.W. Dieriagin „Szto Takoje Trienije?“ Moskwa Izd. AN CCCP 1952

[2] W.B.Hardy: „Collected Works“ Cambridge University Press 1936

„Boundary Lubrication.....“ Proc.Roy.,Soc. 1923 vol 104 pp.25-38

Modelle

Die unpolaren Ketten stehen vertikal auf den Metalloberflächen, und an den Metalloberflächen entstehen sogenannte „Bürsten“, die große Belastungsfestigkeit haben. Die Verschiebung geht an unpolaren Kohlenwasserstoffketten vor sich.

Nach Godfrey (Abb.4c) [1] wird das Zusammenwirken zwischen absorbierten polaren Gruppen der Moleküle gezeigt. Gleichzeitig zeigt man das Zusammenwirken zwischen den unpolaren Gruppen der Moleküle.

[1] D. Godfrey: im Buch „Lubrication and Wear“ p.283 of Proceedings Int. Symp. of Lubrication and Wear Mc. Cutrham Publ. Co. Berkeley Calif. 1965

Modelle

Die oben vorgestellten Modelle wurden für Paraffin-Kohlenwasserstoffe, Fettsäuren und Alkohole erarbeitet. Godfrey stellt zusätzlich ein Schema der chemischen Wirkung von schwefelhaltigen Ölen und der Bildung der Schwefelsulfide an der Metalloberfläche auf.

Modelle

Die Arbeiten von Forbes [1],[2] zeigen auf andere Weise eine Diskussion und Untersuchungen der Grenzschicht und schlagen eine Hypothese des Mechanismus der Belastbarkeit durch organische Schwefelverbindungen unter ep- (extreme pressure) Bedingungen.

[1] E.S. Forbes u.a Trib. Conv. Gothenburg 1969 Paper 6 to be published in Proc. Inst. Mech. Eng

[2] E.S. Forbes u.a. „The Load carrying Action of organo-sulphur Compounds - a review” Wear 15.(1970), 87-96

Modelle

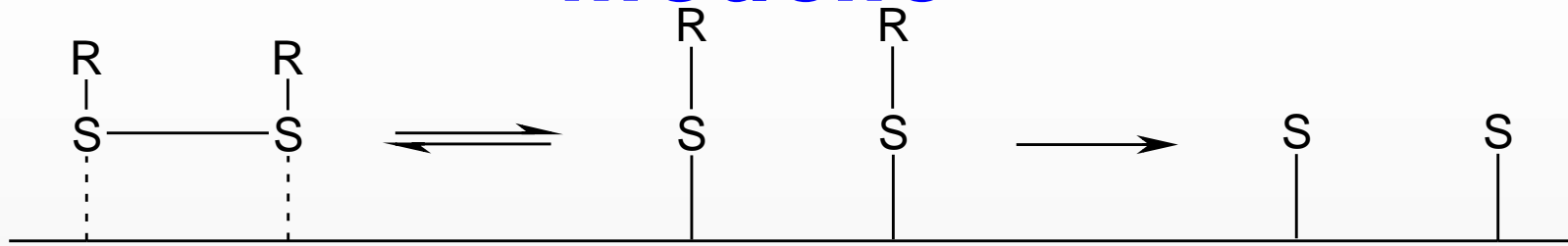
Die Arbeiten von Forbes [1],[2] zeigen auf andere Weise eine Diskussion und Untersuchungen der Grenzschicht und schlagen eine Hypothese des Mechanismus der Belastbarkeit durch organische Schwefelverbindungen unter ep- (extreme pressure) Bedingungen.

[1] E.S. Forbes u.a Trib. Conv. Gothenburg 1969 Paper 6 to be published in Proc. Inst. Mech. Eng

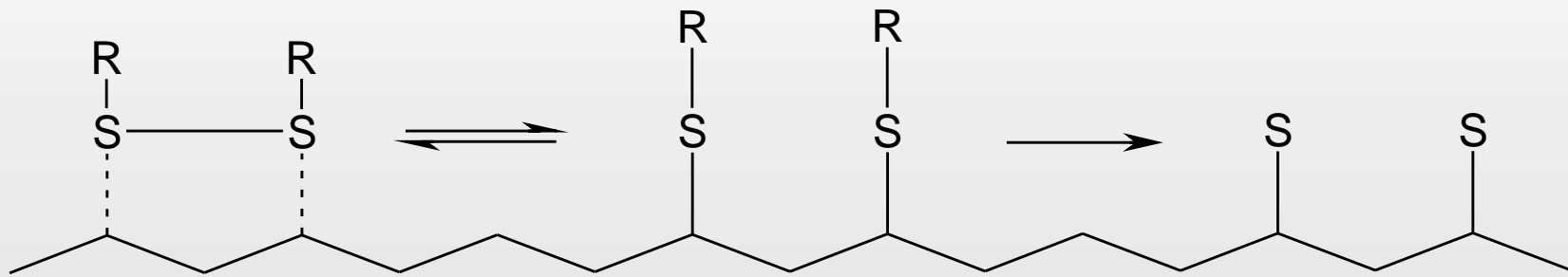
[2] E.S. Forbes u.a. „The Load carrying Action of organo-sulphur Compounds - a review” Wear 15.(1970), 87-96

Abbildung 5

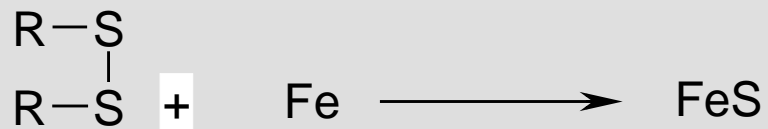
Modelle



originelle Forbes Vorschlag



modifizierte Forbes Modell



Winogradow Modell

Untersuchungsobjekte

Im Rahmen der Forschungsaktivitäten wurden folgende Untersuchungsobjekte analysiert:

ü Ferrocenderivate

ü Oberflächenproben in Umgebung von Weißöl mit verschiedenen Zusätzen (tribotechnisch und thermisch beansprucht)

ü Oberflächenproben in Umgebung von reinem Weißöl

ü Oberflächenproben in Umgebung von ausgewählten Verbindungen.

Medien

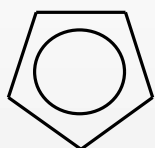
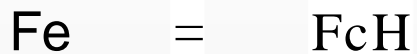
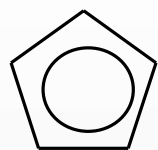
Weißöl :

Dichte g/cm ³	Mittlere Molmasse [g/Mol]	Siedetemp. K	Viskosität in 293K [mm ² /s]
0,8876	290	330-440	120,2

- Man vorbereitete die Lösungen in Paraffinöl (0,005, 0,0125, 0,025, 0,05 mol/dm³)
- Nach die erste Vorproben wurden Ferrocenderivate (c= 0,025mol/dm³) in Paraffinöl untersucht

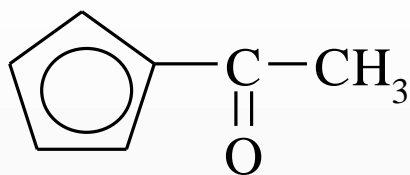
Abbildung 6

Medien

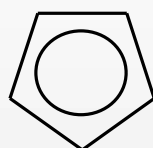


Ferrocenderivate;

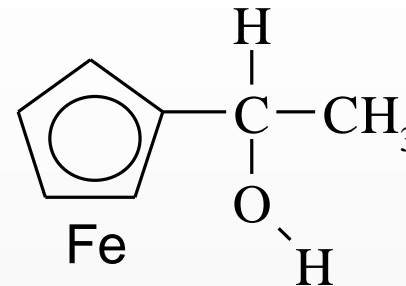
I



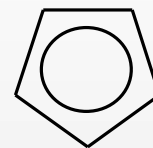
Fe



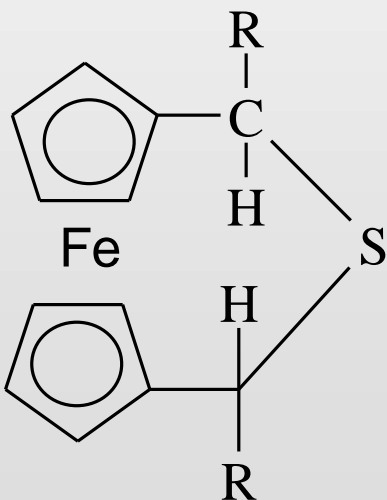
XXIII



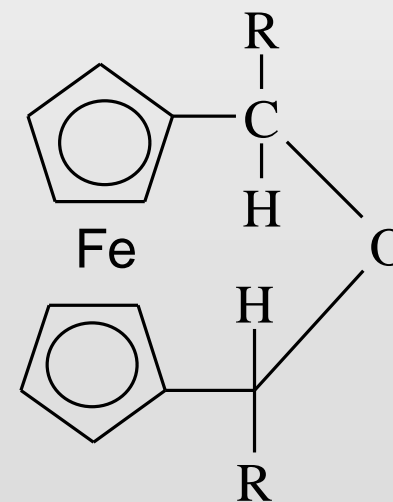
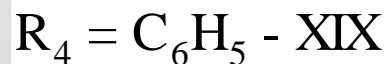
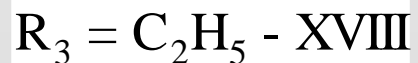
Fe



XXIV



XVI - XIX



XXV

35

Abbildung 7

Die Synthese

Tribologische Untersuchungen

Vierkugelapparat
TTM vKA
Stift - Scheibe
Almen - Wieland
Hin - Her Tester

Untersuchungen den Reaktionsmodellen

Reaktionsmodelle
Schwefel ^{35}S und untersuchte Medien
mit ^{60}Fe markierte Ferrocenderivate
mit ^{35}S markierte Ferrocenderivate

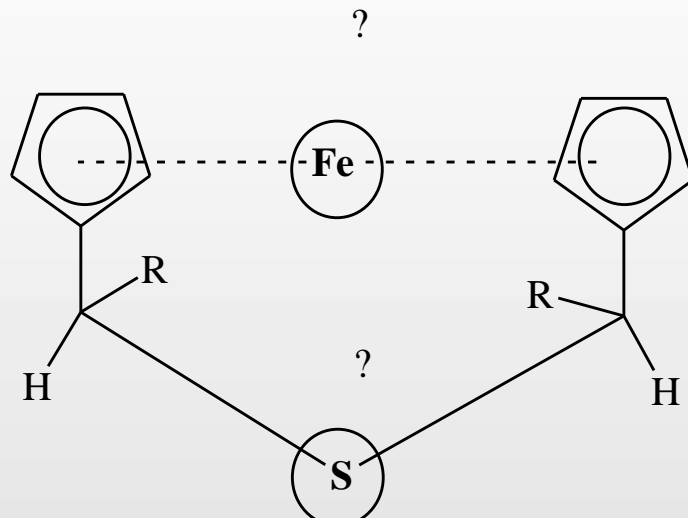
DTA einer Mischung mit Fe_{red}
DTA einer Mischung mit Cu
Hitz Drath Test

Untersuchungsmethoden

Analytische Untersuchungen

Mikroskopie
Elektronenmikroskopie
Roentgenmikroanalyse
Thermoanalyse
AAS
TLC
Moessbauer - Spektroskopie
Augerelektronen -Spektroskopie

Die Einwirkung



1. ISOTOPENMETHODEN
2. Oberflächenuntersuchungen
DTA; Reaktivität
3. Mikrosonde Röntgen
und REM von Oberflächen

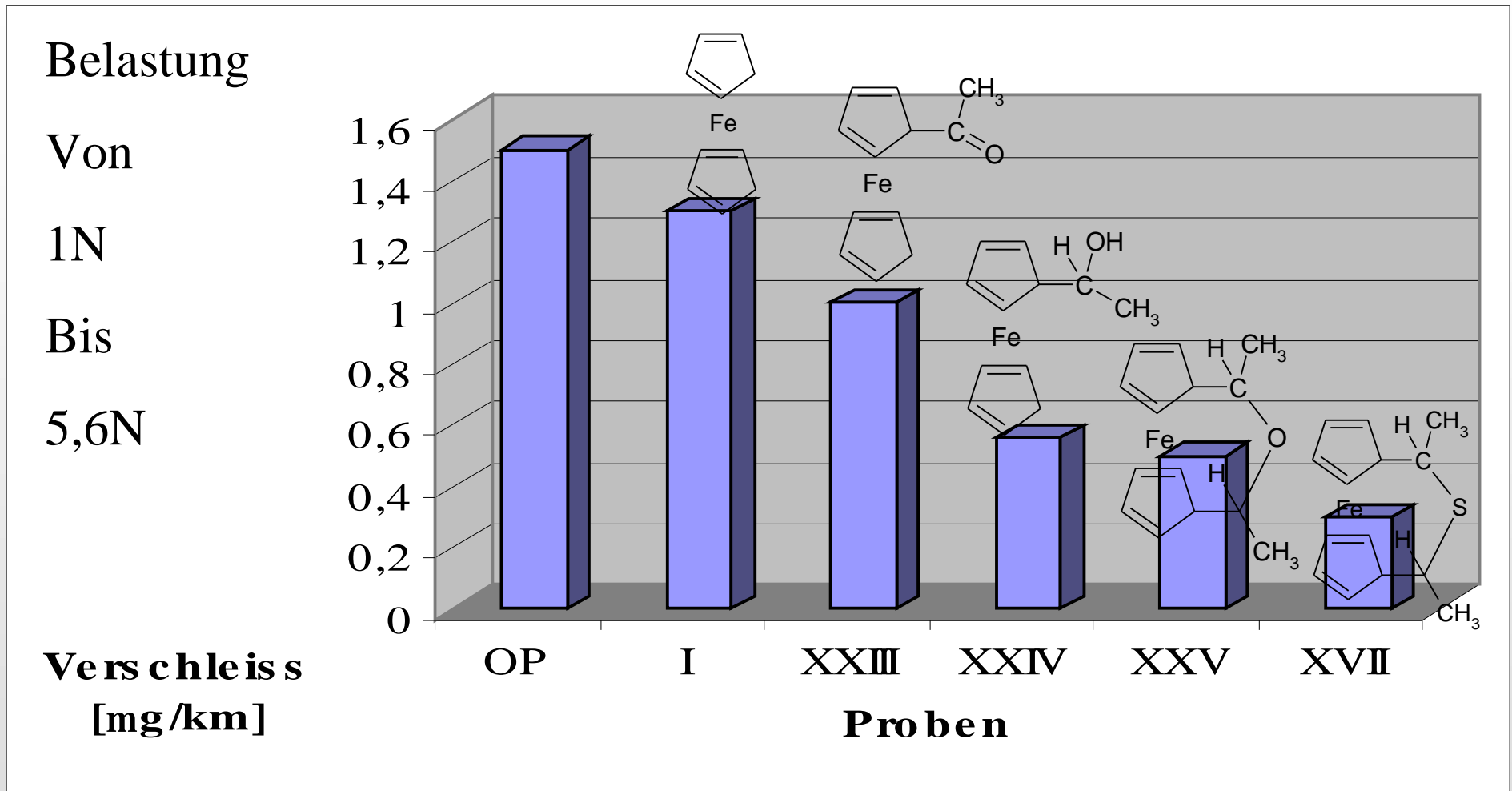


?

?

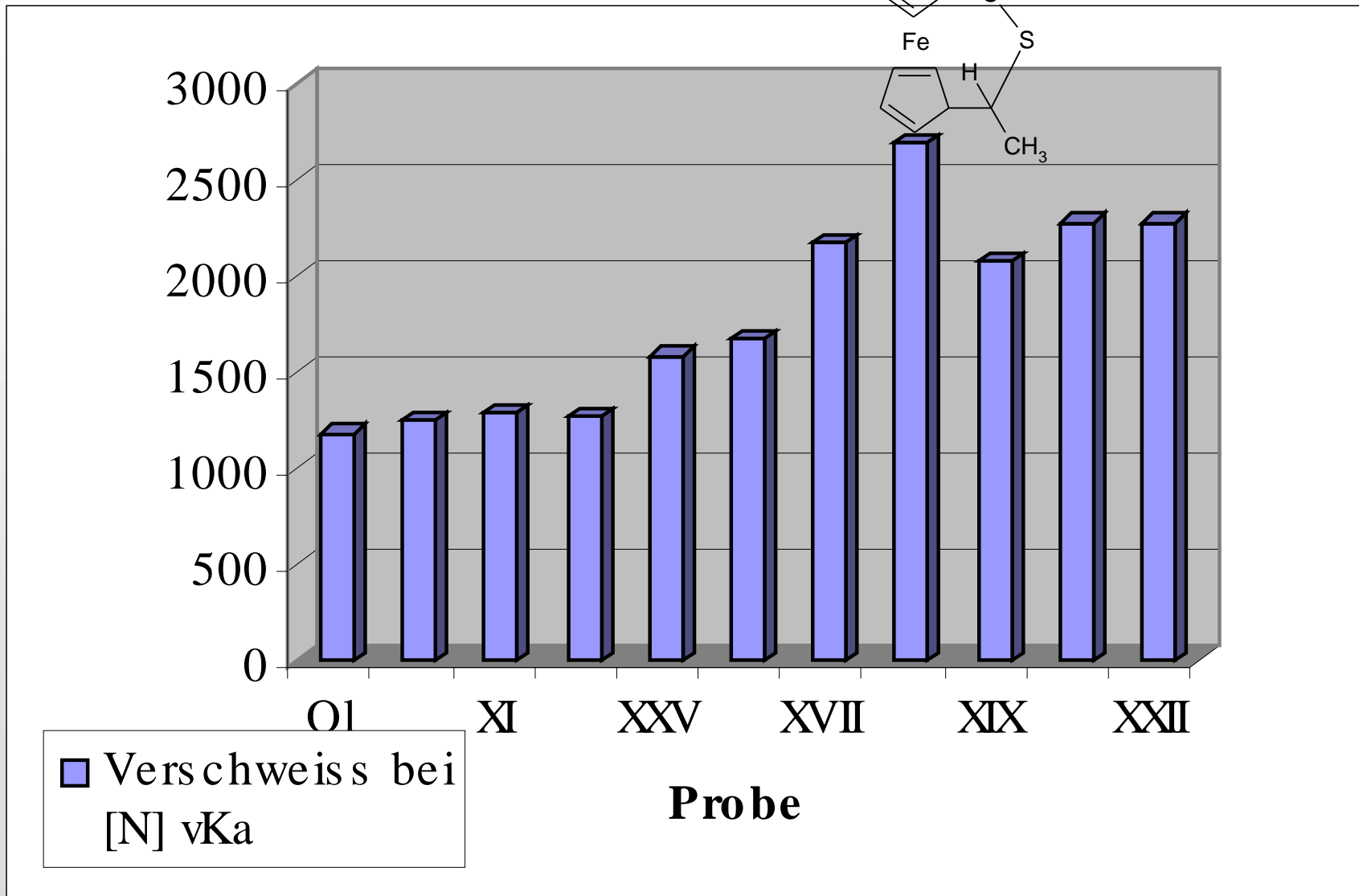
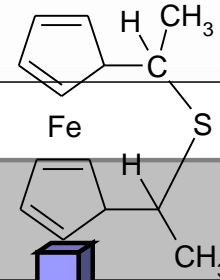
?

Abb 9 **Ergebnisse** Hin-her Bewegung 900 sek 0,62m/s



Histogram des Verschleißes in mg/km für Paraffinöl und für Lösungen

Abbildung 10 Ergebnisse



Ergebnisse

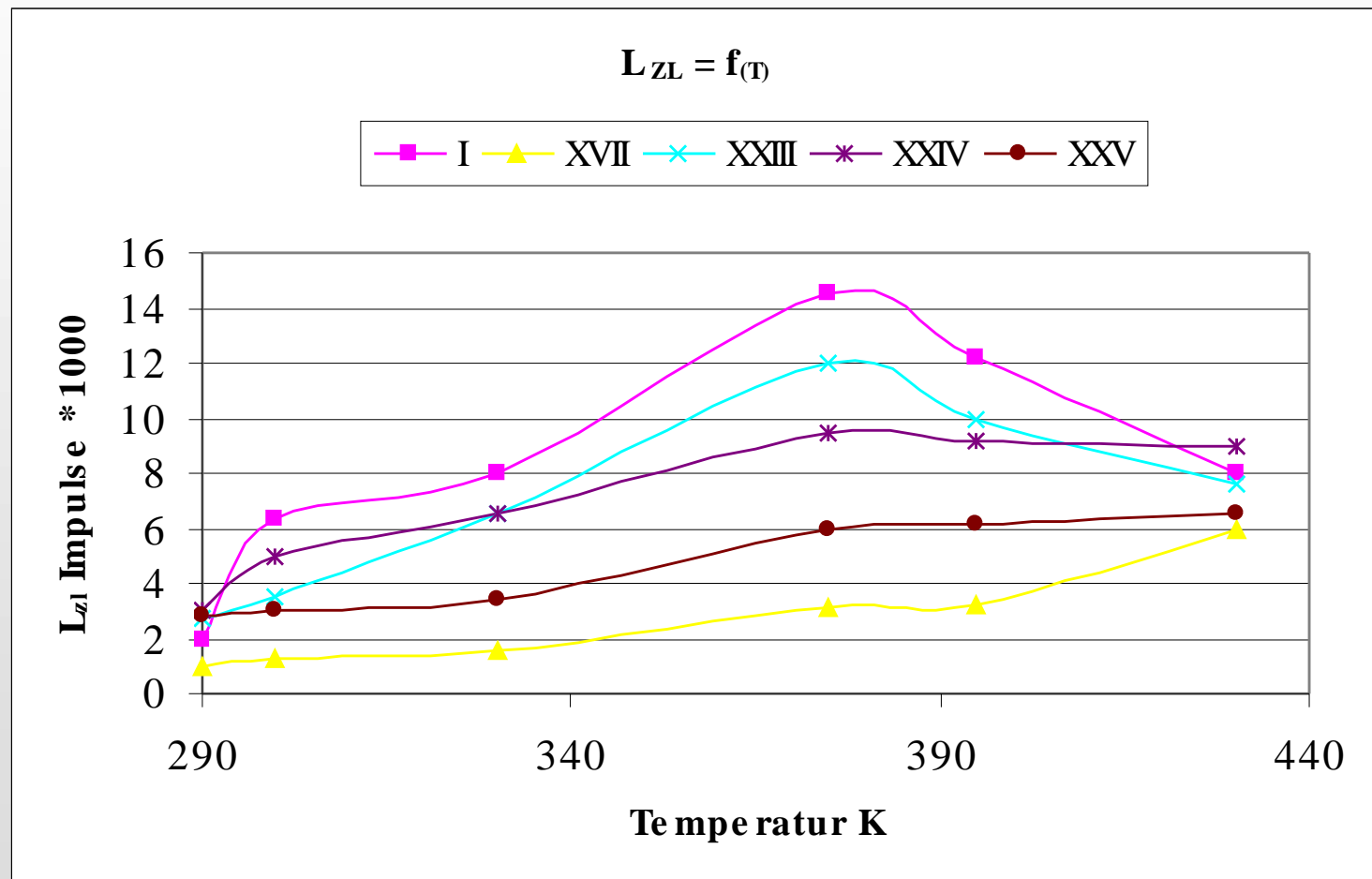
Die Effektivität der Wirkung der Ferrocenverbindungen ist in folgender Reihe vorstellbar:



Abbildung 11

Ergebnisse

Die auf dem Bild 11 vorgestellte Abhängigkeit der Schwefelmenge auf der Oberfläche als Funktion der Temperatur stellt die Reihe fest



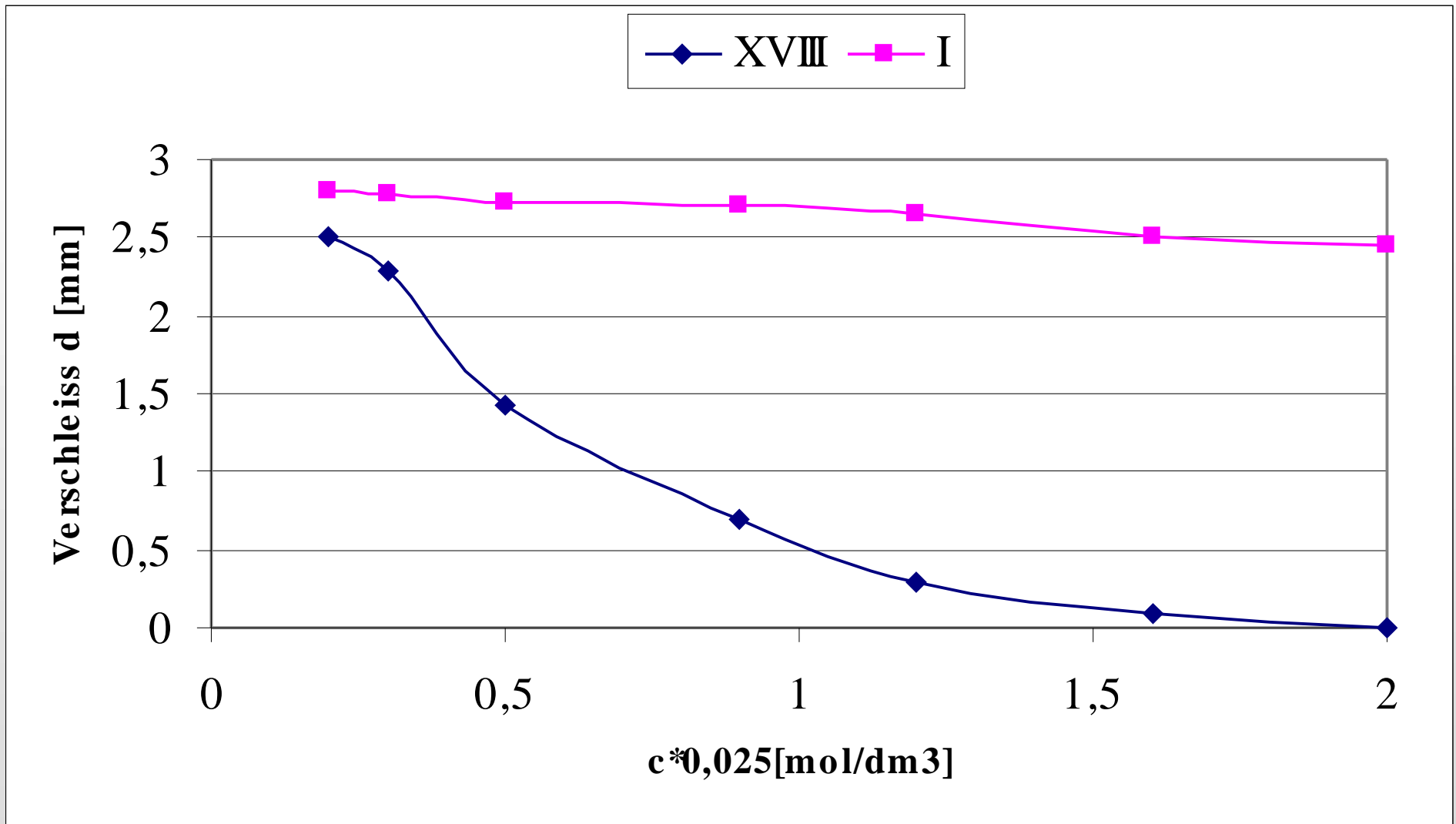
Ergebnisse

Nimmt man die Menge des Schwefels auf der Oberfläche als Maß der Schutzmöglichkeiten der geprüften Verbindungen, so schätzt man Ferrocenderivate von Typ $\text{Fc}(\text{CHR})_2\text{S}$ als die Verbindungen, die große Reaktivität mit der Oberfläche anzeigen. Die Effektivität der Wirkung der untersuchten Verbindungen ist eine Funktion ihrer Konzentration in Ölkombination.

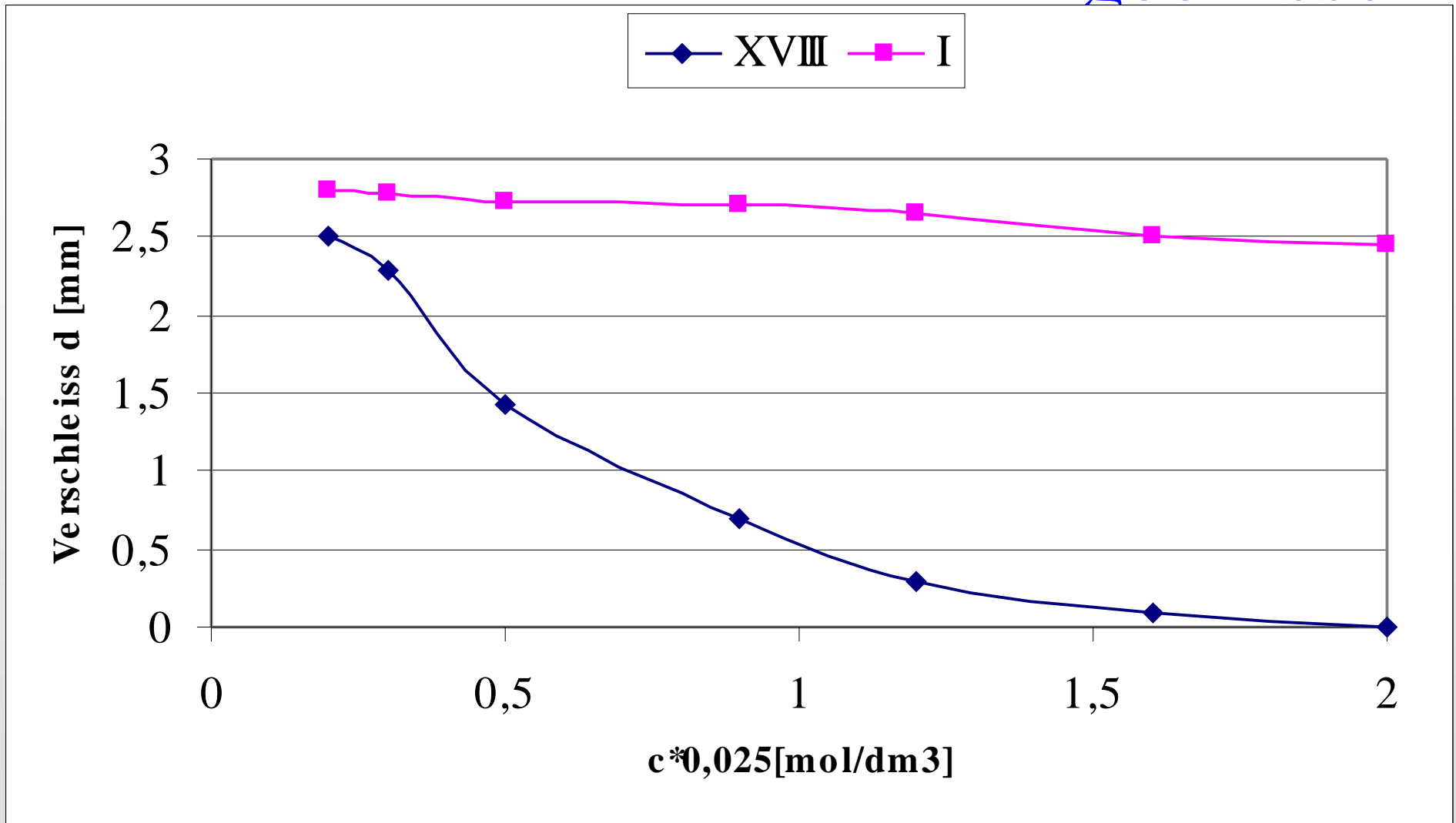
Ergebnisse

Die Anwendung der Isotopentechniken ermöglicht die Selektion der Verbindungen vom Gesichtspunkt der Effektivität ihrer Wirkung, sowie die Bestimmung der Änderungen der Konzentration der untersuchten Sulphide sowie in den Lösungen als auch an der Oberfläche arbeitenden kinematischen Systemen

Ergebnisse



Ergebnisse



Verschleiss = $f(c)$ für I und Sulfid XVIII. vKATest Belastung 1000 N.
Bei 0,0025 - 0,025 mol/dm³ beobachtete man d (von 2,5 mm bis 0,5 mm)