

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE BILDUNG VON GRENZSCHICHTEN AN METALLEN UND ZUSAMMENHÄNGE ZUM RSV-VERHALTEN*

Von

K. MEYER, G. KEIL, H. BERNDT und B. ESSIGER

Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für
Organische Chemie

Eingegangen am 18. Okt. 1977

Vorgelegt von Doz. Dr. I. SZEBÉNYI

1. Der interdisziplinäre Charakter von RSV-Prozessen

Will man RSV-Prozesse nicht nur vom phänomenologischen Standpunkt betrachten, indem man etwa Reibungskoeffizienten mißt oder das Verschleißverhalten eines Reibsystems bestimmt, sondern aus der Sicht der Verknüpfung molekularer Eigenschaften eines Reibsystems und makroskopischer Kenngrößen — wie etwa Reibungskoeffizient oder Verschleiß — dann erfordert diese Betrachtungsweise die Berücksichtigung von Erkenntnissen aus recht verschiedenen Wissenschaftsdisziplinen:

— aus dem *Maschinenbau* hinsichtlich der optimalen Konstruktion von Reibsystemen

— aus der *Werkstoffforschung* hinsichtlich der Struktur des Phasenbestandes und Zusammensetzung von Reibpaarungen und der Entwicklung neuer verschleißfester und reibungsmindernder Werkstoffe für Reibpaarungen

— aus der *Festkörperphysik* hinsichtlich der Erfassung und Beherrschung der Verformungsprozesse, die in den beteiligten Festkörpern in grenzflächen-nahen Bereichen ablaufen

— aus der *Organischen Chemie* hinsichtlich des Einsatzes und der Entwicklung von Schmierstoffen und Zusätzen mit spezifischen Eigenschaften

— aus der *Physikalischen Chemie* hinsichtlich der Aufklärung der Reaktionsmechanismen, der Erfassung der Grenzflächenprozesse und der komplexen Charakterisierung der Grenzschichten unter Einbeziehung verschiedener physikalischer Analysemethoden, um nur einige wichtige Wissenschaftsdisziplinen zu nennen!

Im Mittelpunkt unserer Betrachtungsweise und unseres methodischen Herangehens bei der Lösung von RSV-Problemen stehen Prozesse und Erscheinungen in der Grenzfläche. Bei gegebener Konstruktion einer Reibpaarung und gegebener Materialzusammensetzung wird die Funktionsweise und Zu-

* Vorgetragen auf der wissenschaftlichen Sitzung des Lehrstuhls für Chemische Technologie, Technische Universität zu Budapest, am 27. September 1977.

verlässigkeit einer Reibpaarung wesentlich durch die bei unterschiedlichen Beanspruchungen ablaufenden Grenzflächenprozesse an den Reibpartnern bestimmt. Der Fall der hydrodynamischen Schmierung, gekennzeichnet durch ein begrenztes Lasttragevermögen, soll bei unseren weiteren Betrachtungen eine untergeordnete Rolle spielen. Die Festkörperreibung soll also bei den betrachteten Vorgängen einen wesentlichen Anteil haben. Wir wollen uns daher auf das Mischreibungsgebiet zwischen reiner Schleifreibung und Strömungsreibung, das sowohl durch hydrodynamische Schmieranteile als auch direkte Festkörper-Festkörper-Kontakte gekennzeichnet ist, begrenzen. Ein solches Reibsystem stellt ein sehr komplexes System dar, dessen Einzelprozesse zeitlich und örtlich nur schwer auflösbar sind und deren funktionelle Abhängigkeiten im allgemeinen nicht bekannt sind.

Die Mischreibung ist an allen sich mechanisch gegeneinander bewegenden Metallteilen von Bedeutung, die nicht durch eine hinreichend dicke Flüssigkeits- oder Gasschicht mit hydrodynamischer Schmierwirkung getrennt sind, und das ist bei der überwiegenden Zahl der Anwendungsfälle der Fall.

Für die Testung von Schmierstoffen werden sehr unterschiedliche Prüffagregate verwendet, die den Bedingungen beim Einsatz der Schmierstoffe mehr oder weniger nahekommen, wobei man die große Breite der Beanspruchungsparameter in Abhängigkeit von der konstruktiven Lösung genau beachten muß, wie die oft sehr unterschiedlichen Betriebsparameter.

Die in den einzelnen Prüffagregaten auftretenden Betriebsbedingungen sind sehr unterschiedlich und überstreichen einen breiten Bereich. Z.B. ist die spezifische Belastung bei der Amsler-Maschine (a) etwa 250 kp/cm^2 , beim VKA

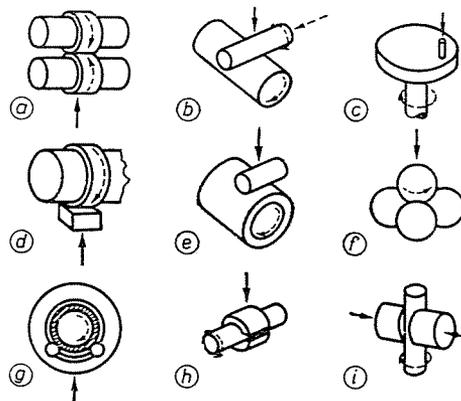


Abb. 1. Prinzipien verschiedener Prüfmethode, Einige häufig benutzte Prüfkörperkombinationen, a) zwei rotierende Zylinder, sog. Scheibenmaschine, z. B. SAE-Gerät, b) zwei gekreuzte, rotierende Zylinder, z. B. Gerät nach Thoma, c) Stift gegen rotierende Scheibe, z. B. RV-Gerät nach Wintershall-Baist, d) rotierender Zylinder gegen Ebene, z. B. Timken-Prüfmaschine, e) zwei gekreuzte Zylinder, davon einer feststehend z. B. Reichert-Reibverschleißwage, f) vier Kugeln, davon eine rotierend, z. B. Vierkugelapparat, g) drei Zylinder, davon einer rotierend, z. B. IfE-Gerät, h) rotierender Zylinder mit zwei Halbschalen, z. B. Almen-Wieland-Gerät, i) rotierender Zylinder gegen vier ebene Flächen, z. B. Falex-Maschine

(f) etwa 26000 kp/cm² am Versuchsende. Auch die Gleitgeschwindigkeit ist sehr unterschiedlich: Bei der Almen-Wieland-Maschine (h) ist die Gleitgeschwindigkeit etwa 0,06 m/sec., bei der Timken-Maschine (d) etwa 2,05 m/sec. Dadurch sind auch die physikalisch-chemischen Bedingungen sehr unterschiedlich, so daß die Prüfergebnisse, die in unterschiedlichen Prüfeinrichtungen gewonnen wurden, nur unter Beachtung der unterschiedlichen Prüfbedingungen miteinander und für die verschiedenen Anwendungsfälle verglichen werden dürfen.

2. Die Grenzfläche bzw. Grenzschicht als bestimmender Faktor für das Reibungs- und Verschleißverhalten einer Reibpaarung

Man muß deshalb versuchen, auch andere experimentell erfaßbare Größen für die Beschreibung der Erscheinungen heranzuziehen. Das Reibungs- und Verschleißverhalten eines Reibsystems wird wesentlich durch die Eigenschaften der Grenzfläche bzw. grenzflächennahen Schichten (Grenzschichten) der beteiligten Reibpartner bestimmt. Aussagen über die räumliche Ausdehnung der Schicht, die verantwortlich für das RSV-Verhalten ist, lassen sich nicht verallgemeinern und sind von verschiedenen Faktoren, wie eingesetzte Werkstoffe, Schmierstoffe und Beanspruchungsbedingungen (Druck, Temperatur, Umdrehungsgeschwindigkeit . . .) abhängig. Der prinzipielle Aufbau einer Grenzschicht ist in der folgenden Abbildung dargestellt:



Abb. 2. Schema des Schichtaufbaus

Es gibt Beispiele von Reibsystemen, bei denen sich die Wirksamkeit reibungs- und verschleißmindernder Schichten auf das Vorhandensein von Adsorptionsschichten zurückführen läßt (z.B. Langmuir-Versuch; Monoschichten von Ölsäuremolekülen erniedrigten den Reibungskoeffizienten um eine Größenordnung). In diesem Fall ist die Adsorbatschicht molekularer Ausdehnung verantwortlich für das gute RSV-Verhalten. Die Wirksamkeit von Adsorbatschichten ist jedoch nur auf Systeme beschränkt, bei denen geringe Kräfte in der Grenzfläche wirksam sind (z.B. Gleitreibung). Bei höheren Belastungen (z.B. in einem Getriebe) treten im allgemeinen alle bekannten Beanspruchungsarten in grenzflächennahen Bereichen gleichzeitig auf, wie z.B. Druck, Zug, Biegung, Gleiten, Abscheren u.a., und wir haben es mit einer weit stärkeren Wechselwirkungsschicht zu tun. Um günstiges Reibungs- und Verschleißverhalten *unter diesen Bedingungen* zu erreichen, ist im allgemeinen die Anwesen-

heit von Reaktionsschichten notwendig, die einen direkten Metall-Metall-Kontakt verhindern.

Unter diesen Beanspruchungsbedingungen besteht die Wirksamkeit eines Schmierstoffs, z.B. in Form eines additivierten Öles, in der Reaktion zwischen Schmierstoff und der Metalloberfläche. Gefordert wird keine hohe Reaktivität schlechthin, sondern eine selektive Reaktivität, nämlich nur in submikroskopischen oder mikroskopischen Kontaktbereichen, d.h. in Bereichen hoher Energiedichte, wo die Reaktion notwendig und erwünscht ist. Hohe Schichtbildungsgeschwindigkeiten außerhalb dieser örtlich und zeitlich begrenzten Bezirke können zu einer starken Korrosion und zu einer unerwünschten Erhöhung des korrosiven Verschleißes führen. Der gewollte Schichtbildungsprozeß ist als sogenannte »kontrollierte« Korrosion und damit als Optimierungsproblem aufzufassen: hohe Schichtbildungsgeschwindigkeiten führen z.B. im Vierkugelapparat im allgemeinen zu hohen Schweißlasten, gleichzeitig wird aber auch der korrosive Verschleiß erhöht.

Es gibt heute eine Reihe von Methoden, die Oberflächenmodifizierung von Festkörpern so vorzunehmen, daß ein günstiges Reibungs- und Verschleißverhalten, d.h. eine gute Schmierwirkung erreicht wird. Dazu gehören z.B. Methoden der Ionenimplantation zur Erzeugung harter und verschleißfester Schichten, die Beschichtung von Metallen mit organischen Schichten, wie z.B. Polytetrafluoräthylenschichten als Antifriktionsschichten oder auch reaktive Schichtbildungsverfahren, wie z.B. das Nitridieren oder Carburieren. In allen diesen Fällen wird die Schicht vor dem Einsatz der Metalle als Reibelemente auf die Oberfläche aufgebracht. Man erreicht auf diese Weise z.T. einen sehr guten Schmierungseffekt. Die Schwierigkeit besteht bei solchen Systemen jedoch darin, daß im Falle der Zerstörung der Schicht eine Regenerierung nicht möglich ist. Unsere Untersuchungen konzentrieren sich deshalb auf solche Systeme, bei denen sich die reibungs- und verschleißmindernden Schichten aus dem System selbst heraus bilden und dynamischen Veränderungen unterliegen, d.h. abgetragen, aber auch aufgebaut werden.

3. Die komplexe Betrachtungsweise grenzflächenchemischer Prozesse

Um Aussagen über das Verhalten ausgewählter Additive auf das Schichtbildungs- und Abtragungsverhalten und damit zum RSV-Verhalten zu gewinnen, ist eine komplexe Betrachtungsweise unter Berücksichtigung möglichst vieler Faktoren notwendig. Unser Ziel besteht darin, aus der Sicht einer grenzflächenchemischen Betrachtungsweise, unter besonderer Berücksichtigung physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden, einen Beitrag zum Verständnis ausgewählter RSV-Erscheinungen zu geben. Das bedeutet insbesondere die Verknüpfung atomarer und mikroskopischer Eigenschaften der Reaktanden, d.h. Molekül- und Festkörpereigenschaften mit makroskopischen

Kenngrößen einer Reibpaarung, z.B. mit dem Reibkoeffizient, dem Verschleiß oder dem Lasttragevermögen. Deshalb verwenden wir als Zusätze Modellsubstanzen, die stellvertretend für die in der Technik eingesetzten Substanzklassen der organischen Sulfide und Disulfide und der Metall-Aryl- bzw.-Alkyl-Dithiophosphate als Additiv zu Grundölen eingesetzt werden. Damit ist auch die begrenzte Aussagefähigkeit unserer Ergebnisse im Sinne der praktischen »Rezeptur« von Schmierstoffen festgelegt. Die naturgemäß nur an überschaubaren Systemen, d.h. in Systemen mit Modellcharakter zu untersuchenden Zusammenhänge erlauben für die technischen Produkte keine vollständigen Aussagen hinsichtlich ihres praktischen Einsatzes.

Bei unserem Herangehen halten wir die Berücksichtigung folgender Faktoren für notwendig:

- Struktur der Additivmoleküle
- Reaktivität der Additive gegenüber Metallen und ihren Oxiden (thermische Energiezufuhr; statisches Verhalten)
- Reaktivität unter dem Einfluß einer mechanischen Bearbeitung (mechanische Energiezufuhr, dynamisches Verhalten)
- Rolle des Aktivierungsgrades von Metallen und Oxiden im Hinblick auf veränderte Reaktionenseigenschaften (kinetische und thermodynamische Einflüsse)

— Wechselwirkungsprozesse nicht nur der Additivmoleküle und der Kohlenwasserstoffe mit der Festkörperoberfläche, sondern auch untereinander

— Einfluß von Oxidschichten auf das Wechselwirkungsverhalten mit Additivmolekülen, da unter realen Bedingungen bei Anwesenheit von Sauerstoff die Bildung von Oxidphasen möglich und auch nachgewiesen ist.

Unter Berücksichtigung dieser Faktoren haben wir uns Fragestellungen zugewandt, von denen hier einige genannt werden sollen:

— Welche Bedeutung haben Erkenntnisse, gewonnen aus statischen Versuchsbedingungen für das Verständnis der Wirkungsweise von Additiven unter dynamischen Bedingungen

— Existieren Beziehungen zwischen Resultaten, die in unterschiedlichen Prüfaggregaten gewonnen wurden; Frage nach der Übertragbarkeit auf technische Anordnungen

— Untersuchung der Schichtbildungsprozesse unter gleichzeitiger Berücksichtigung der an der Grenzfläche und im Schmierstoff ablaufenden Prozesse

— Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Reaktionsschichten auf Reibkoeffizient und Verschleiß

— Bedeutung von Schichtbildungs- und Abtragungsprozessen für das RSV-Verhalten

— Abschätzung tribochemischer und thermischer Reaktionsanteile an der Gesamtreaktion.

Die komplexe Betrachtungsweise dieser Grenzflächenprozesse im Hinblick auf ihr RSV-Verhalten schließt naturgemäß die Anwendung bekannter Methoden zur Schichterzeugung, zur Schichtcharakterisierung und zum Verhalten unter dynamischen Bedingungen ein. Als Modellsubstanzen haben wir organische Sulfide und Disulfide sowie aryl- und alkylsubstituierte Metall-Dithiophosphate, als »Modellgrundöl« spektroskopisch charakterisiertes Hexadekan verwendet.

4. Wechselwirkungsmechanismen von organischen Sulfiden mit Metallen und Zusammenhänge zu ihrem RSV-Verhalten

Schwefelorganische Verbindungen werden seit langem als ep-Additivs in Schmierstoffsystemen eingesetzt. In einer Reihe von Publikationen wurden die Ergebnisse von Untersuchungen an organischen Mono- und Disulfiden, die als Modellverbindungen eingesetzt wurden, das RSV-Verhalten der sich im Reibsystem bildenden Schichten aus der unterschiedlichen Fähigkeit zur Schichtbildung erklärt [3, 8, 9 s. auch Vorträge unter 10]. Dabei kann man davon ausgehen, daß in niedrigen Lastbereichen Adsorbatkomplexe der schwefelorganischen Verbindungen mit der Metalloberfläche verschleiß- und reibmindernd wirken.

Bei Erhöhung der Belastung können die adsorbierten Verbindungen entweder desorbieren oder sich in Reaktionsschichten umwandeln, d. h. Eisensulfidschichten können in diesem Falle den Metall-Metall-Kontakt verhindern. Die unterschiedliche Reaktivität zur Sulfidierung der Metalloberfläche wird in der Literatur [1—5] mit der unterschiedlichen Bindungsfestigkeit der S—S- und C—S-Bindungen interpretiert bzw. in Beziehung zur unterschiedlichen Zersetzungstemperatur der schwefelorganischen Verbindungen gebracht.

Eine direkte Korrelation zwischen Lasttragevermögen, Schichtbildungsgeschwindigkeit und Zerfallsenergie o. g. Verbindungen, wie sie von DUNKEN [6] sowie FORBES [2, 3] versucht wurde, ist nach unseren Untersuchungen

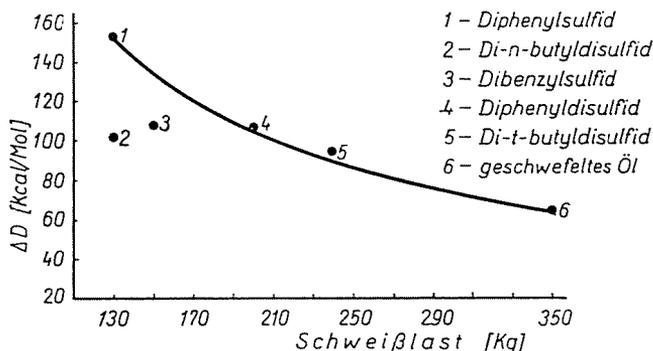


Abb. 3. Beziehung zwischen der Zerfallsenergie und der Schweißlast

problematisch und fragwürdig. Wir sind der Meinung, daß dem Auffinden von Zusammenhängen zwischen statischen molekularen Eigenschaften und makroskopischen Eigenschaften prinzipielle Grenzen gesetzt sind.

Aus unserer Sicht ist es notwendig, Reaktionsschritte unter Berücksichtigung der physikalisch-chemischen Randbedingungen, aber auch unter Berücksichtigung der Wechselwirkungsprozesse von Molekülen mit der realen Festkörperoberfläche und der Wechselwirkungsprozesse der Moleküle der Modellschichten und ihrer Reaktionsprodukte untereinander in der Flüssigkeitsphase in die Korrelationsbeziehungen mit einzubeziehen.

Das bedeutet:

Verständnis von RSV-Prozessen, d. h. in unserem Falle reibungs- und verschleißmindernde Wirkung von Additiven ist durch das Studium von Mikroprozessen unter Berücksichtigung von Elementarprozessen anzustreben.

Es geht nicht nur um die Moleküleigenschaften, sondern auch darum, wie die Moleküle in Wechselwirkung mit der Festkörperoberfläche treten und welche zwischenmolekularen Wechselwirkungen sich zwischen den Additivmolekülen und den Kohlenwasserstoffen in der flüssigen Phase einstellen.

Bei differentialthermoanalytischen Untersuchungen zur Sulfidierung von Eisen und Kupfer stellten wir fest, daß selbst unter schwefelorganischen Verbindungen sehr ähnlicher Struktur recht unterschiedliche Reaktionsabläufe zu beobachten sind, wie aus Abb. 5 zu entnehmen ist.

Die von uns untersuchten Sulfide und Disulfide lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- a) vor ihrer Zersetzung mit dem Metall exotherm reagierende Additive
- b) Additive, die nach ihrer endothermen Zersetzung mit dem Metall reagieren.

Das Metall beeinflusst katalytisch eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur nach niederen Werten.

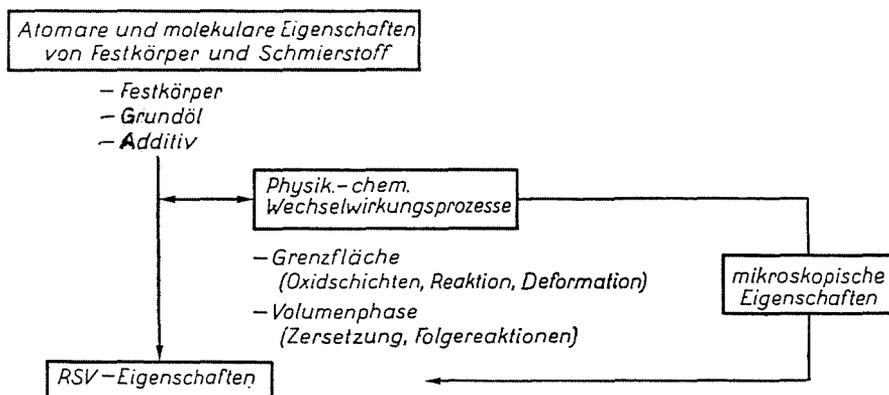
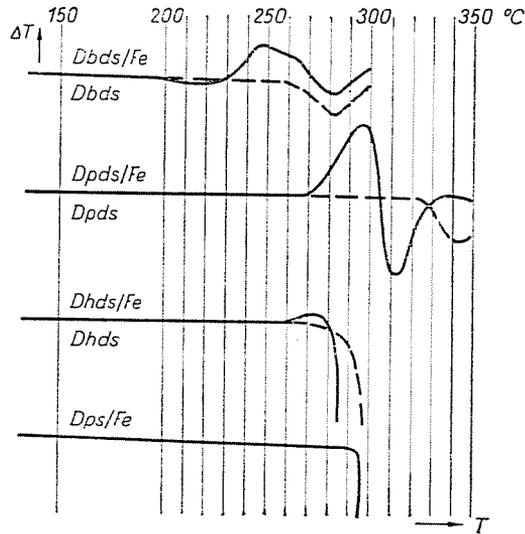


Abb. 4. Schema des Zusammenhangs zwischen molekularen Eigenschaften und makroskopischen Größen



Differentialthermogramm der Reaktion von Eisen mit organischen Mono- und Disulfiden

Dbds – Dibenzyldisulfid — — — reines organisches
Dpds – Diphenyldisulfid Mono- oder Disulfid
Dhds – Dihexylsulfid — — — organisches Mono-
Dps – Diphenylsulfid oder Disulfid + Eisen

Abb. 5. DTA-Kurven verschiedener Sulfide und Disulfide

c) Additive, die nur über ihre Zersetzungsprodukte mit dem Metall reagieren und keine katalytische Verschiebung bei ihrer Reaktion mit den untersuchten Metallen aufweisen.

Die aromatischen Disulfide reagieren mit dem Metall ca. 30–40 Grad vor ihrer Zersetzungstemperatur. Die aliphatischen Verbindungen zersetzen sich endotherm und reagieren mit dem Metall nur in Form ihrer Zersetzungsprodukte. Beim Dihexylsulfid ist in Gegenwart von Metall eine Verschiebung der Zersetzungstemperatur nach niedrigeren Temperaturwerten zu beobachten.

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie untersuchten wir die thermische Stabilität von Dibenzylsulfid (DBDS) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wir konnten keinerlei Zersetzung oder Umlagerung des Dibenzylsulfids vor dem Temperaturbereich der Reaktion mit dem Metall feststellen. Aber gerade das Dibenzylsulfid erwies sich für die Sulfidierung von Eisen und Kupfer am reaktivsten. Daraus kann man schlußfolgern, daß bei Verbindungen, die mit dem Metall vor ihrer chemischen Zersetzung reagieren, kein Zusammenhang zwischen dem chemischen Zerfall der Molekeln und der Reaktivität gegenüber dem Metall besteht.

Versucht man innerhalb der Verbindungen, die in gleicher Weise mit dem Metall reagieren (exotherme Reaktion vor der Zersetzung), die unterschiedliche

Reaktivität in Beziehung zur Molekülstruktur zu setzen, dann muß man folgende Faktoren für die Umwandlung der Sorptionschicht in eine Reaktionsschicht berücksichtigen:

Die Sorptionschicht ist als Reservoir von reaktionsbereiten Schwefelverbindungen an der Metalloberfläche für die Sulfidierung anzusehen, in der der Bedeckungsgrad z.B. durch unterschiedliche sterische Anpassung der Molekeln unterschiedlicher Struktur in der Adsorbatschicht sehr verschieden sein kann. Nach FORBES ist der Bedeckungsgrad für Diphenyldisulfid auf Eisen bei Raumtemperatur etwa um den Faktor 1,7 größer als für Dibenzylidisulfid.

Auch thermodynamische Daten über die entsprechenden Adsorbate sind bekannt. Die Adsorptionswärme des Diphenyldisulfids (DPDS) auf Eisen ist mit 14 kcal/mol wesentlich größer als die des Dibenzylidisulfids mit 6,4 kcal/mol. [3]. Daraus läßt sich bei vergleichbarem Temperaturgang schlußfolgern, daß aufgrund der höheren Sorptionswärme des Diphenyldisulfids auch bei zunehmender Last bzw. Temperatur der Bedeckungsgrad des Diphenyldisulfids höher bleibt im Vergleich zum Dibenzylidisulfid und nicht durch stärkere Desorption kleiner als für das Dibenzylidisulfid werden könnte.

Die schnellere Sulfidierung des Eisens durch Dibenzylidisulfid muß also andere Ursachen als die unterschiedliche Oberflächenkonzentration an Schwefelverbindungen haben. Das Dibenzylidisulfid scheint im sorbierten Zustand in einem Sorptionskomplex vorzuliegen, der sich leichter in Eisensulfid umwandelt als der entsprechende Diphenyldisulfid-Komplex. Dabei kann die Art und

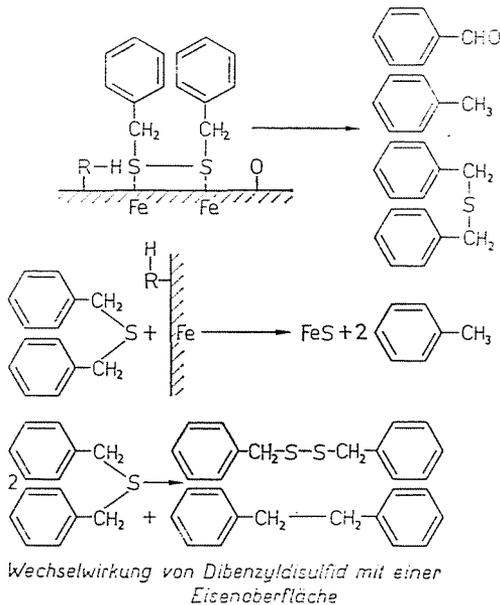


Abb. 6. Wechselwirkungsprozesse von Dibenzylidisulfid mit der Fe-Oberfläche

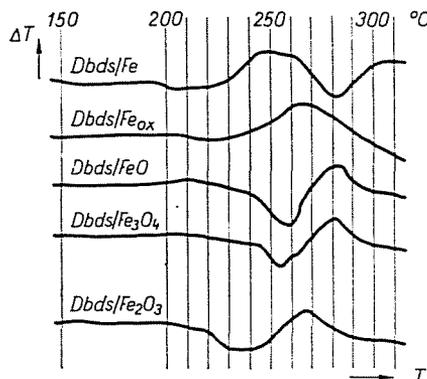
Weise der Weiterreaktion der verbleibenden organischen Reste von Bedeutung sein. An einer Metalloberfläche in Gegenwart von adsorbierten Kohlenwasserstoffen und Oxidschichten können z.B. die Benzylradikale bei der Spaltung des Sorptionskomplexes sowohl unter Bildung von Toluol, Benzaldehyd als auch von Dibenzylsulfid weiter reagieren.

Alle diese Produkte konnten von uns im Temperaturgebiet der exothermen Sulfidierung des Metalls bzw. bei der endothermen Reaktion von Oxiden mit Dibenzyldisulfid mit verschiedenen chromatographischen Methoden bestimmt werden.

Nach FORBES [3] beruht die geringe Wirksamkeit von Diphenyldisulfid im Vergleich zum Dibenzylsulfid vor allem darin, daß adsorbiertes Diphenyldisulfid hauptsächlich durch Wasserstoffabstraktion aus dem Kohlenwasserstoff zu Thiophenol reagiert, welches das Eisen nur sehr langsam sulfidiert. Beim adsorbierten Dibenzylsulfid hingegen erfolgt bevorzugt die Spaltung der C—S-Bindung und Weiterreaktion des Restes zu Toluol.

Nach FORBES [3] kann auch das parallel zum Toluol entstehende Dibenzylsulfid im Gegensatz zum Thiophenol mit Eisen weiterreagieren. Wir stellten fest, daß sich Dibenzylsulfid bei Temperaturen oberhalb 190 °C umlagert. Durch Spaltung der C—S-Bindung und anschließende Kopplung von Thyl- und Benzylradikalen entstehen Dibenzyldisulfid und aromatische Kohlenwasserstoffe (vermutlich Diphenyläthan). Das auf diese Weise entstehende Dibenzyldisulfid kann nun erneut mit der Eisenoberfläche reagieren, und somit können beide Schwefelatome des Dibenzyldisulfids nacheinander das Metall in gleicher Weise sulfidieren.

Eine weitere Besonderheit des Dibenzylsulfids unter den untersuchten Mono- und Disulfiden besteht darin, daß es mit Oxiden des Eisens reagiert. Aus eigenen DTA-Untersuchungen (Abb. 7) ist bekannt, daß Oxidschichten auf



Differentialthermogramm der Reaktion von
Dibenzylsulfid mit Eisen und Eisenoxiden

Abb. 7. DTA-Kurven: Reaktion zwischen Dibenzylsulfid und Fe-Oxiden

Eisen und die Eisenoxide FeO , Fe_2O_3 und Fe_3O_4 endotherm mit Dibenzyldisulfid bei Temperaturen reagieren, bei denen auch die Reaktion mit dem Metall erfolgt.

Durch mößbauerspektrometrische Untersuchungen konnten wir feststellen, daß z.B. Fe_3O_4 sowohl in An- als auch in Abwesenheit von Paraffinkohlenwasserstoffen mit Dibenzyldisulfid zu Eisensulfid reagiert. Der diffusionshemmende Einfluß von Oxidschichten auf die Kinetik der Bildung von Eisensulfid mit Schwefel ist von RAHMEL und GONZALES (7) ausführlich untersucht worden.

Auch bei der Reaktion von schwefelorganischen Verbindungen mit Metallen spielt der Stofftransport, d.h. der Antransport von Metallionen zur Phasengrenze eine wesentliche Rolle für das Wachstum der Eisensulfidschicht. Die Limitierung der Phasengrenzreaktion durch die Oxidschicht wird durch Dibenzyldisulfid durch Umwandlung des Eisenoxids zu Eisensulfid aufgehoben, während Diphenyldisulfid nicht mit der Oxidschicht reagiert. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten beider Disulfide hat nicht nur Auswirkungen auf das Schichtwachstum, sondern auch der Phasenbestand der Schicht ist in beiden Fällen anders.

SAKURAI und MITARBEITER (8) konnten in einer kürzlich erschienenen Arbeit zeigen, daß der unterschiedliche Phasenbestand letztlich zu einer unterschiedlichen Topographie der Schicht und damit zu unterschiedlichen Gleiteigenschaften der Schicht führt. Während beim Dibenzyldisulfid die hohe Schichtbildungsgeschwindigkeit und die Bildung oxidfreier Schichten zu dicken, aber recht rauen Sulfidschichten führt, sind die dünneren Sulfid-Oxid-Schichten des Diphenyldisulfids wesentlich glatter. Das relativ schnelle Wachstum der Sulfidschichten bei der Verwendung von Dibenzyldisulfid ergibt z.B. die wesentlich höheren Schweißlasten im Vierkugelapparat. Die glatten Schichten des Diphenyldisulfids wirken sich durch einen höheren Anteil von elasto-hydrodynamischer Schmierung günstig auf das Antiverschleißverhalten bei niedrigen Lasten aus. Wir haben versucht, die im Reibsystem des Vierkugelapparates erreichbare Schweißlast in Beziehung zu setzen zur Temperatur des Beginns der thermischen Sulfidierung. Die Schweißlast ist die Laststufe, bei der die Reaktionsschicht durchbrochen wird und durch den unmittelbaren Metall-Metall-Kontakt die Reibflächen miteinander verschweißen.

Der Abb. 8 ist zu entnehmen, daß trotz verschiedener Reaktionswege der Sulfidierung ein direkter Zusammenhang zwischen der Temperatur des Reaktionsbeginns und der Schweißlast besteht. Die von uns gemessene Temperatur des Reaktionsbeginns ist ein Maß für die Reaktivität der schwefelorganischen Verbindungen gegenüber Metalloberflächen, das sowohl die unterschiedliche Affinität der Molekeln für die Phasengrenzreaktion als auch die unterschiedliche Stofftransporthemmung bei verschiedenen Metallen erfaßt und in das auch das unterschiedliche Verhalten der schwefelorganischen Verbindungen gegenüber

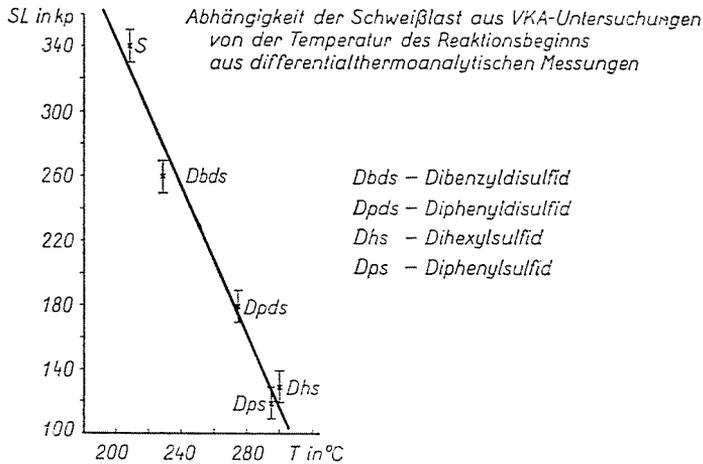


Abb. 8. Zusammenhang zwischen der Temperatur der beginnenden Reaktion und der Schweißlast

Oxidschichten auf normalen Metalloberflächen eingeht. Aus diesem Grunde wurde von uns eine bessere Korrelation als bei der Beziehung zwischen Zerfallsenergie und Schweißlast erzielt.

Zur Beurteilung der Wirksamkeit von Additiven haben sich zwei experimentelle Arbeitsrichtungen herausgebildet, denen unterschiedliche Betrachtungsweisen und Modellvorstellungen zugrundeliegen:

1. Statische Versuchsbedingungen
2. Dynamische Versuchsbedingungen

Bei den statischen Versuchsbedingungen steht die Untersuchung der Adsorptions- und Reaktionsprozesse, die Bestimmung kinetischer und thermodynamischer Parameter einer Reaktion sowie die Charakterisierung der Reaktionsprodukte, insbesondere in fester Phase, im Vordergrund. In diesem Fall erfolgt die Energiezufuhr auf thermischem Wege. Die Versuche dienen einerseits dazu, die unter dynamischen Versuchsbedingungen ablaufenden Prozesse besser zu verstehen und einzelne Erscheinungen unter definierteren Bedingungen zu untersuchen und haben andererseits dadurch Bedeutung, weil es unter bestimmten Bedingungen möglich ist, aus diesen Versuchsergebnissen auf das Verhalten unter dynamischen Prüfbedingungen zu schließen. Erfolgt die Zuführung der thermischen Energie in Impulsform, so können unter Beachtung vieler Vorbehalte die unter dynamischen Versuchsbedingungen auftretenden »hot spots« simuliert werden.

Bei den dynamischen Versuchsbedingungen geht es um die Aufklärung von Reaktionsmechanismen unter Zuführung mechanischer Energie und um die Charakterisierung der unter diesen Reaktionsbedingungen entstehenden Grenzschichten, wobei Aussagen zum RSV-Verhalten angestrebt werden.

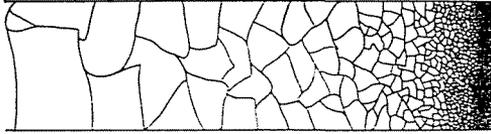


Abb. 9. Struktur einer mechanisch bearbeiteten Metalloberfläche (statisch)

Zur Einschätzung der Wirksamkeit von Additiven unter tribologischen Versuchsbedingungen ist die Reaktivität unter diesen Bedingungen der spezifischen Anregung des Festkörpers und seiner Umgebung zu berücksichtigen. Sie bestehen in der kontinuierlichen Erzeugung von Frischflächen und von Abrieb, der bis hinunter in kolloidale Dimensionen reicht und sich bekanntermaßen durch einen besonderen Zustand hinsichtlich seiner Reaktivität auszeichnet. Diese spezifischen Anregungsbedingungen bestehen weiterhin im Auftreten hoher Energiekonzentrationen, die sich u.a. im Auftreten hoher Temperaturen, sog. »hot spots« äußern, in der Ablösung von Festkörperbausteinen und ihrer weiteren Anregung in grenzflächennahen Bereichen, die z.B. in dem von THIESSEN [11] postulierten Plasmamodell berücksichtigt wurden.

Die unter dynamischen Bedingungen ablaufenden Wechselwirkungsprozesse zwischen Festkörperoberflächen und additiviertem Öl sind außerordentlich komplex, und es ist schwer erfassbar, wie sich die Additiv-Moleküle in verschiedenen Anregungsphasen verhalten. Deshalb wurde der Weg beschritten, die dynamischen Versuchsbedingungen durch statische zu erweitern mit dem Ziel, die aus diesen unter übersichtlicheren Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate mit den unter dynamischen Bedingungen erhaltenen Ergebnissen zu korrelieren bzw. die komplexen dynamischen Bedingungen in Einzelprozesse aufzulösen bzw. den Einfluß spezieller Parameter zu simulieren.

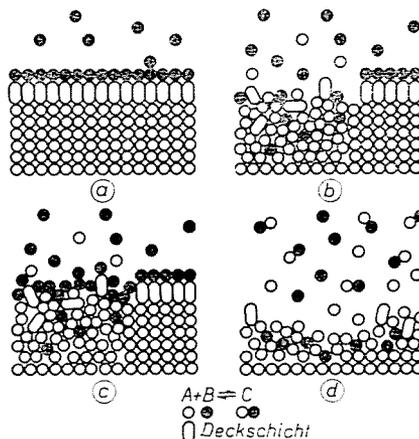
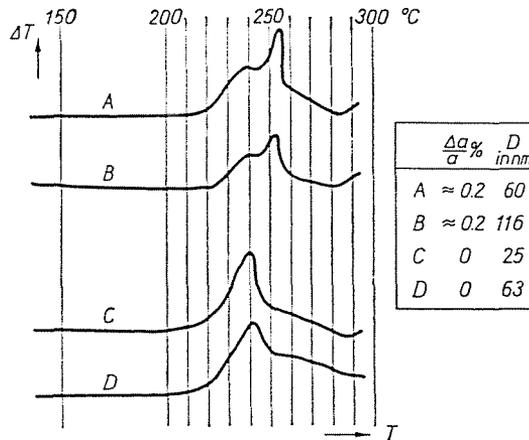


Abb. 10. Schema einer tribochemischen Reaktion (dynamisch)



Differentialthermogramm der Reaktion von Dibenzyl-disulfid mit aktivierten Eisenpulvern

- A – Fe-Pulver, 2h schwinggemahlen
 B – wie A; 3h bei 400°C in Ar getempert
 C – Carbonyleisen
 D – wie C; 3h bei 400°C in Ar getempert

Abb. 11. DTA-Kurven demonstrieren den Einfluß von Gitterstörungen und Primärteilchengröße unterschiedlicher und unterschiedlich vorbehandelter Fe-Proben mit Dibenzyl-disulfid

Z.B. werden durch Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Diffusion und durch den hohen Entropiegehalt stark gestörter Festkörperbereiche die kinetischen und thermodynamischen Größen verändert. Dadurch verändern sich Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage einer Reaktion.

Um den Einfluß von Gitterverzerrungen und Primärteilchengrößen auf die Reaktivität abzuschätzen, wurden unterschiedlich aktivierte Festkörper für die Reaktion eingesetzt.

In der Abb. 11 sind die DTA-Kurven für Fe-Proben unterschiedlichen Aktivierungszustandes dargestellt.

Dabei handelt es sich einmal um Fe-Pulver, das durch Schwingmahlung aktiviert wurde und zum anderen um Carbonyleisenpulver, das sich gegenüber Ferrum reductum durch sehr kleine Primärteilchengröße auszeichnet. Die für den Aktivierungszustand charakteristischen Größen sind der Tabelle zu entnehmen. Die relative Gitterverzerrung $\frac{\Delta a}{a} \%$ und der mittlere Durchmesser der

Primärteilchen wurden durch Temperung der Proben unter Argon variiert. Die Probe A ist Fe-Pulver, das 2h schwinggemahlen wurde. Probe B wurde aus Probe A durch dreistündiges Tempern unter Argon bei 400 °C erhalten. Probe C ist Carbonyleisenpulver und Probe D ist das entsprechend getemperte Carbonyleisen. Nach BET-Messungen ändert sich durch die Temperung die Sekundärteilchengröße nicht. Wie aus der Tabelle hervorgeht, werden auch die

Gitterverzerrungen noch nicht ausgeheilt. Dagegen wachsen die Primärteilchen, d.h. die Zahl der Subkorn- und Korngrenzen nimmt ab.

Zunächst ist festzustellen, daß die Temperung sowohl an dem mechanisch aktivierten als auch am Carboneisen zu einer relativ geringen Erhöhung der Temperatur des Reaktionsbeginns von 5 grd. führt. Die Reaktionspeaks werden flacher und breiter, die Reaktion wird stärker durch den Stofftransport gehemmt. Ein Vergleich der Kurven A und D zeigt, daß trotz relativ großer Gitterverzerrung in der Probe A die Temperatur des Reaktionsbeginns nicht niedriger ist als für die Probe D. Im wesentlichen wird also die Temperatur des Reaktionsbeginns und der Verlauf der Kurve durch die Änderung der Primärteilchengröße verändert. Die Subkorn- und Korngrenzen sind Stellen, an denen eine leichtere Ablösung und vorwiegend der Weitertransport von Metallionen zur Phasengrenze erfolgt. Ihre Zahl nimmt mit wachsender Größe der Primärteilchen ab. Die Gitterverzerrungen hingegen spielen im Sinne von Aktivzentren für die Phasengrenzreaktion bei der Erzeugung von Eisensulfidschichten unter Bedingungen der Diffusionshemmung eine untergeordnete Rolle. Bei der Bildung relativ dicker quasistationärer Eisensulfidschichten in Reibsystemen, d.h. Schichten mit hohem Lasttragevermögen, beschleunigt die mechanische Bearbeitung außer in Form der thermischen Aktivierung durch Reibungswärme die Schichtbildungsgeschwindigkeit auch durch Erzeugung sehr kleiner Primärteilchen in dem verformten Oberflächenbereich. Da aber die Verringerung der Primärteilchengröße nur einen relativ geringen Einfluß auf die Temperatur des Reaktionsbeginns hat, kann man schließen, daß auch in Reibsystemen die unterschiedliche Schichtbildungsgeschwindigkeit vorwiegend durch die verschiedene Reaktivität der schwefelorganischen Verbindungen bestimmt wird und die Beschleunigung des Schichtwachstums durch die Erzeugung sehr kleiner Teilchen bei der mechanischen Bearbeitung der Metalloberflächen im Falle der reaktiven Schwefelverbindungen von untergeordneter Bedeutung ist.

Mit diesem Beitrag sollte an ausgewählten Beispielen der Weg aufgezeigt werden, wie wir versuchen, durch eine komplexe Betrachtungsweise der recht komplizierten RSV-Problematik auf einigen Teilgebieten aus physikalisch-chemischer und grenzflächenchemischer Sicht voranzukommen. Dieses Herangehen schließt die Anwendung möglichst vieler Methoden zur Charakterisierung der Grenzschichten und der zwischenmolekularen Wechselwirkung ein, von denen hier nur einige genannt wurden. Durch Anwendung verschiedener radiochemischer, IR- und UV-spektroskopischer, röntgenographischer und chromatographischer Methoden haben wir aus dem hier dargelegten Programm weitere Fragestellungen angearbeitet bzw. bereits systematische Ergebnisse vorliegen.

Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, daß systematische Untersuchungen an metallischen Grenzflächen mit reaktionsfähigen Modellsubstanzen unser Wissen über die Grundlagen von RSV vertiefen und damit zur Klärung umfassender praktischer Probleme beitragen können. Voraussetzung dafür ist eine ausreichende komplexe („breite“) Bearbeitung insbesondere bei der Kombination der Ergebnisse verschiedener physikalisch-chemischer Untersuchungsmethoden und der von Prüfmaschinen.

Literatur

1. ALLUM, K. G.—FORD, I. F.: J. Inst. Petrol., **51**, 1965, 145—161
2. ALLUM, K. G.—FORBES, E. S.: ASLE Trans., **11**, 1968, 161—175
3. FORBES, E. S.—REID, A. J. D.: ASLE Trans., **16**, 1973, 50—60
4. MOULD, R. W.—SILVER, H. B.—SYRETT, R. J.: Wear **19**, 1972, 67—80
5. SCHULZE, D. K.W.: Schmierungstechnik **7**, 1976, 276—279
6. DUNKEN, H.: Vortrag, II. Internationales Symposium »Wirkungsmechanismen von Additiven«, Halle 1976
7. RAHMEL, A.—GONZALES, J. A.: Corrosion Science **13**, 1973 433—447
8. TOMARU, M.—HIRONKA, S.—SAKURAI, T.: Wear, **41**, 1977, 141—155
9. WAGNER, K.—MEYER, K.—KEIL, G.: Schmierungstechnik **8**, 1977 (H 9)
10. MEYER, K.—KEIL, G.: VI. Symposium für Mechanoemission und Mechanochemie, Berlin 20. — 22. 6. 1977 »Physikalisch-chemische Aspekte der Wirkungsweise von Additiven« BERNDT, H.—ESSIGER, B.: VI. Symposium für Mechanoemission und Mechanochemie, Berlin 10. — 22. 6. 1977 »Beurteilung der EP-Wirksamkeit von schwefelhaltigen Additiven in Reibsystemen aus ihrer Reaktivität gegenüber Metallen« MEYER, K.—BERNDT, H.: 2. Tagung Oberflächenchemie fester Körper, Reinhardtbrunn, 3. — 6. 10. 1977 »Reibung, Schmierung, Verschleiß als Grenzflächenproblem«
11. THIESSEN, P. A.—MEYER, K.—HEINICKE, G.: Grundlagen der Tribochemie; Abh. dtsh. Akademie der Wissenschaften Berlin, Kl. Biologie, Chemie, Geologie Berlin 1966, Nr. 1.

Adresse der Verfasser

Prof. Dr. rer. nat. habil. K. MEYER Prof. Dr. sc. nat. Dr. Ing. G. KEIL Dr. rer. nat. H. BERNDT Dipl.-Chem. E. ESSIGER	}	Akademie der Wissenschaften der DDR Zentralinstitut für Organische Chemie 1199 Berlin, Rudower Chaussee 5 DDR
---	---	---