

Modellierung im Bereich geschmierten Systemen.

1. EINLEITUNG	3
2. SCHEMATISCHE AUFKLÄRUNG DER ARBEIT	5
3. GEGENWÄRTIGER STAND.....	6
3.1 OBERFLÄCHE	6
3.2 AUFBAU DER DECKSCHICHTEN BEI DER REIBUNG	6
3.3 SCHMIERUNG	8
3.3.1 <i>Schmierungsarten</i>	9
3.4 GRENZFLÄCHENFILME.....	11
3.5 DIE PHYSIKOCHEMISCHEN UNTERSUCHUNGEN DER GRENZFILME.....	17
3.6 REAKTIONSMCHANISMEN DER ADDITIVES MIT DER REIBOBERFLÄCHE.....	21
3.6.1.1 Reaktionsmechanismen von Säuren	21
3.6.1.2 Reaktionsmechanismen von Sulfide.....	23
3.7 REIHENFOLGE DER EXPERIMENTE.....	27
3.8 ALLGEMEINE BEMERKUNGEN	27
3.9 ANWENDUNG VON FERROCENDERIVATEN.....	28
3.9.1 <i>Ferrocen</i>	28
3.10 DIE SYNTHESE VON FERROCENDERIVATEN	34
3.10.1 <i>Ferrocen (I)</i>	34
3.10.2 <i>Acylierung des Ferrocens</i>	35
3.10.3 <i>1,1' dipropionylferrocen (III)</i>	36
3.10.4 <i>Die Reduktion der Acylderivate</i>	36
3.10.5 <i>Synthese der 1,3 dialkyl 2-[3]ferrocenophane</i>	37
3.10.6 <i>Umwandlung von 1,1'di(α-hydroxyethyl)ferrocen in 1,3-diethylthia[3]ferrocenophan - ferrocensulphide Fe(C₃H₄CHC₂H₅)₂S</i>	38
3.11 SYNTHESE DER ISOTOPENMARKIERTEN VERBINDUNGEN	40
3.11.1 <i>BaS³⁵O₄</i>	40
3.11.2 <i>BaS³⁵</i>	40
3.11.3 <i>Eisen Fe⁵⁹ in Form von "Armco Folie"</i>	40
3.11.4 <i>Synthese des Ferrocens mit Fe⁵⁹ mit einer "Naßmethode"</i>	40
3.12 BESCHREIBUNG DER UMWANDLUNG VON 1,1' -DI/α-HYDROXYALKYL/FERROCENE IN 2-THIA-[3]FERROCENOPHANE.....	41
3.12.1 <i>Allgemeine Diskussion</i>	41
3.12.2 <i>Hauptfaktoren</i>	42
3.13 VORBEREITUNG DER PROBEN.....	45
3.13.1 <i>Proben für dynamische tribologische Untersuchungen</i>	45
3.13.2 <i>Proben für statische Untersuchungen und Modelluntersuchungen</i>	45
3.14 UNTERSUCHUNGSMETHODEN UND APARATUR.....	45
3.14.1 <i>Tribometer Vka</i>	45
3.14.2 <i>Tribometer PT-1p</i>	45
3.14.3 <i>Tribometer TTM-3</i>	45
3.14.4 <i>Isotopenmethoden</i>	45
3.14.5 <i>Thermische Methoden</i>	45
4. DISKUSSION DER UNTERSUCHUNGSERGEBNISSE.....	46
4.1 ALLGEMEINE DISKUSSION	46
4.2 DISKUSSION DER VERSUCHSERGEBNISSE	48
5. SCHLUßFOLGERUNGEN.....	61
5.1 ALLGEMEINE ABSCHÄTZUNG	61
6. ZUSAMMENFASSUNG.....	62
6.1 MECHANISMUS.....	62
7. SUPPLEMENT.....	63

1. Einleitung

Eine der Ursachen gegenwertigen Fortschritte in der Maschinenbautechnik sind die Ergebnissen der Forschung über neue Materialien mit extremen Festigkeitseigenschaften und die Erniedrigung von Energieverlusten durch Reibung und Verschleiß. Man schätzte schon 1966 ein, daß etwa 30% der verwendeten energetischen Rohstoffe und Materialien durch Reibung verloren gehen¹. Diese Energie- und Materialverluste kann man durch die geeignete Auswahl der Materialien und Schmiersubstanzen wirksam erniedrigen. Die Bemühungen um diese Effekte haben großen Fortschritte in der Erkenntnisse von Reibung und Verschleiß geführt. Trotzdem sind viele Fragen in diesem Bereich bis heute noch nicht geklärt². Die Ursache dafür liegt unter anderem darin, daß im Reibungskontakt von Materialien untereinander außer mechanischen gleichzeitig viele physikalische und auch bisher wenig erforscht **chemische** Prozesse ablaufen. 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. 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. Es ist

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

² Yoshitsugu Kimura, Heihachiro Okabe: "The current state of tribology in Japan" Tribology international 1993, 26, 4, 275 -283,

bekannt ³, 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. 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 gefragen. Deren Auswahl kann sich heute schon auf die Ergebnisse der Forschung der Verhaltens von Reibpaarungen unter dem Einfluß von Additiven zu dem Grundschmiermitteln stimmen ^{4 5 6}. 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 Reibpaarungen⁷ Neben der bereits in hochwertigen Schmiermitteln enthaltenen Zusätzen sind in unserer Zeit auch Ferrocenderivate als Zusatz auf allgemeines Interesse geschlossen. 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 Ferrocenderivate Gegenstand der Arbeit

³ 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,

⁴ 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,

⁵ Materialien von dem „Report von Japan Machinery Federation 1982 "Research on the Standardization of Technology of Energy Conservation",

⁶ 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

⁷ S.Plaža; „Fizykochemia procesów Tribologicznych” (Physikochemie von Tribo-Prozesse) Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego 1997 ins polnisch

2. Schematische Aufklärung der Arbeit

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
- Die Synthese von Verbindungen mit radioaktiven Schwefel S^{35} und Fe^{59}
- Die Durchführung von tribologischen Versuchen mit solchen Verbindungen
- Analyse von tribologisch beanspruchten Proben
- Die Proben der Bestimmung des Mechanismus der Umwandlung mit Hilfe der angewandten statischen und dynamischen Methoden.

Für die Begründung dieser Aufgabenstellung müssen zunächst allgemeine und spezielle Phänomene von Reibung und Verschleiß besprochen werden, wie zum Beispiel: Oberfläche, Grenzflächenreaktionen an Metalloberflächen, Grenzschichten, die Wirkung von Schmierstoffadditiven und Eigenschaften der Zusätze.

3. Gegenwärtiger Stand

3.1 *Oberfläche*

. Bei der Reibung fester Körper werden vor allem die Oberflächen und oberflächennahen Bereiche dieser Körper mechanisch und chemisch beansprucht. Dabei erfolgen in Abhängigkeit von dem Komplex der Bedingungen verschiedene Arten der Zerstörung, und es ergeben sich verschiedene Arten der Auswirkungen. Zwar sind die Reibfläche nahen Stoffbereiche an den Prozessen der Reibung und des Verschleißes entscheidend beteiligt, doch sie auf die folgenden Beispiele hingewiesen, die auch den Einfluß des Werkstoffinneren auf das Entstehen von Abrieb und Reibkraft verdeutlichen. Nach die Autoren der Arbeit ⁸ die ersten wissenschaftlichen Untersuchungen zum Einfluß des Umgebungsmediums auf den Reibwert bei der Festkörperreibung hat Charlotte Jacob 1912 durchgeführt. Nachdem grundlegende Experimentelle Untersuchungen zur Bildung und Bedeutung der Reaktionsschichten bei der Reibung wurden jedoch erst 1943 von Dies ⁹ vorgenommen. Seit dieser Zeit wurden zahlreiche Untersuchungen mit unterschiedlichen Aufgabestellungen durchgeführt, die wichtige Erkenntnisse ergeben ^{10 11 12} .

3.2 *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. Sie werden auch Deckschichten, Haftsichten oder

⁸ G.Polzer, F Meißner: "Grundlagen zu Reibung Und Verschleiß" VEB DV Leipzig 1982,

⁹ K Dies: "Reiboxidation als chemisch-mechanischer Vorgang", Arch. F. Eisenhüttenwesen, 16 (1943), 10, S.399-407,

¹⁰ J.N. Israelachvili: "Adhesion forces between surface in liquids and condensable vapours", Surface Science Report 14 (1992) 109-159,

¹¹ U.S.Tewari, S.K.Sharma: "Physico-chemical studies on potential lubricants: phtalocyanines" Tribology international, August 89, Vol 22, No 4, 253-258

Grenzphasen genannt ¹³. Nach die Meinung der Autoren der Arbeit ⁸ 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. Die Aufbau der Deckschichten bei der Reibung metallischer Festkörper bei der Anwesenheit eines Schmierstoffes wurde auf Abbildung 1 vorgestellt.

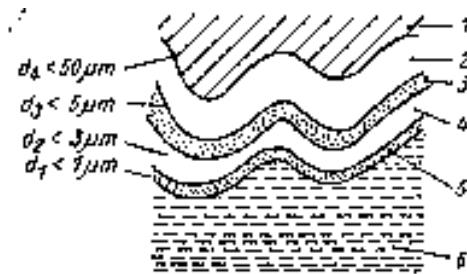


Abbildung 1 Aufbau und Zusammensetzung der Deckschichten

1. Ungestörtes Metall;
2. Übergangsschicht;
3. fein-kristalline amorphe Schicht;
4. Beilby-Schicht (enthält oxide);
5. Adsorbierte Schmierstoffschicht (Moleküle sind gerichtet; Hochdruckzusätze führen zu ein- oder mehrmolekularen Schichten);
6. Öl oder andere Schmierstoffschicht

Die Art Der Deckschichten, ihre Dicke und Struktur erreichen in Abhängigkeit von der Bedingungen einen Gleichgewichtszustand, Bezüglich des Aufbau solcher Reaktionsschichten vertreten Rabinowicz ¹⁴ Fleischer ¹⁵ und Meyer ¹⁶ sehr unterschiedliche Auffassungen. Nach Auswertung verschiedener Ergebnisse aus der Literatur kann der im

¹² R.M. Matveevskij: "Chemische Modifizierung von Reiboberflächen bei Grenzschmierung", Schmierungstechnik 13 (1982) 11, 337,

¹³ S.Freti, R. Polak, W. Simm: "Morphologie von Verschleißschutzschichten und ihr Abrasionsverhalten", Tribologie und Schmierungstechnik, 36,3,(1989)140,

¹⁴ E. Rabinowicz: "Effects of Surface Energy on the Wear Process", J of Basic Eng. ASME Paper No. 63-LubS-1,

¹⁵ G. Fleischer: "Verschiedene Aspekte der Deckschichten" Diskussion am Seminar der DGfT Fachhochschule Magdeburg Dezember1997,

Abbildung 1 dargestellte Aufbau der Reaktionsschichten an Reibflächen metallischer Werkstoffe angenommen werden.

3.3 Schmierung

Unter dem Begriff Schmierung versteht man die aktive Einwirkung in Richtung Reib- und Verschleißminderung^{17 18}. Als Reibung nimmt man die Menge der Phänomene an, die in den tribotechnischen Systemen auftreten können. Reibung kann man in Innenreibung und Außerreibung einteilen. Die Einführung des Schmierstoffs auf die Reiboberfläche eines kinematischen Systems wandelt Außenreibung auf Innenreibung um, die im Schmierstoff weiter verläuft. In Tabelle 1 zeigte man die Reibungsarten und entsprechende Reibungszahlwerte und mögliche Verschleißarten.

Tabelle 1.

Mögliche Zusammenhänge zwischen Reibung und Verschleiß

Reibungsart	Reibungszahl	Verschleiß
Trockenreibung	~ 1	sehr groß
Grenzreibung	0,05 - 0,015	klein
Flußreibung	0,01	keiner

Die Reibungszahl in elastohydrodynamischgeschmierten Reibpaarungen ist abhängig hauptsächlich vom Druck, der Kontaktgeometrie, der Geschwindigkeit und der Viskosität der Schmierstoffe. Obwohl, projiziert man mehr und mehr hochqualifizierte Reibpaarungen, so liegt im realen Reibpaarungen sehr oft Mischreibung sowie Grenzreibung vor.

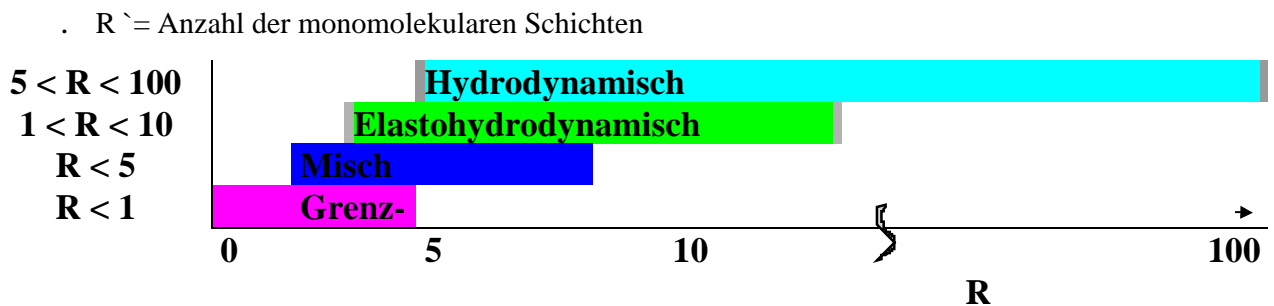
¹⁶ K. Meyer: "Äverschleißverhalten geschmierter Reibsysteme" Schmierungstechnik. Berlin 17 (1986), 8 238-245,

¹⁷ A. Kingsbury: „Experiments on Friction of Screw”. Trans. Amer.Soc. Mech. Eng. 1896 vol 7 pp. 152-158

. Wenn man theoretische Aspekte vom Einfluß der Schmierstoffe auf die Einwirkung der Reiboberflächen diskutiert muß man die Anwendungsprobleme auch klar sehen. Das heißt schon in der Projektphase müssen entsprechende Anwendungsgebiete und Stoffeigenschaften zukünftiger Reibungsknoten (kinematische Systeme) richtig ausgewählt werden. In realen Reibungsknoten entstehen sehr oft ungeplante Bedingungen. Diese Bedingungen müssen wirklich von Konstrukteuren früher berechnet sein. Zum Beispiel beim Anlassen von Automotoren bei einer Temperatur von 20°C (293K) des Motoröls kommt es zur letzten Reibpaarung nach drei Sekunden nach dem Starten der Ölpumpe. Bei einer Temperatur um 0 °C (273K) dauert dieser Zeitabstand etwa 20 - 30 Sekunden nach dem Motoranlaß. Als Effekt nimmt man folgendes: Einzelanlaß von Lastkraftwagen mit einem Motor mit der Kraft über 100 KW ist vergleichbar mit fast sechs - siebenstündiger Fahrt. Das bedeutet, daß der Motorteileverschleiß sehr ähnlich ist wie bei 600 km langer Fahrt auf einer Autobahn. Oben vorgestelltes Beispiel zeigt eindeutig die Problembedeutung für die richtige Auswahl von Anwendungsmaterialien für richtige Reibungsknotenprojektierung.

3.3.1 Schmierungsarten

. Die Unterschiede zwischen verschiedenen Schmierarten stellt man oft wie unten auf Abb.2 vor:



¹⁸ A.Wachal: „Pewne zagadnienia pojęcia smarności”. Technika Smarownicza Nr5 1973, s.129-139 „Einige Bedeutungen von Schmierung” ins polnisch

Abbildung 2 Schmierarten arbeitender Maschinenelemente

. In vielen Reibpaarungen liegt oft Mischreibung vor ¹⁹. 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 ²⁰, wenn die Grenzschicht entsprechend kohärent ist, sind die Mengen des übertragenden Materials entsprechend gering. Bei Mischreibung ist die Intensität des Verschleißes der Reibpaarung ziemlich klein. In den Arbeitsbedingungen, wenn die Belastungen relativ groß 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.

. 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 $<0,1 \mu\text{m}$ 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.

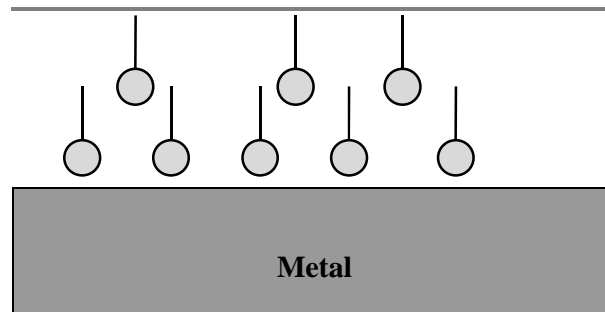
¹⁹ A.Wachal Technika Smarownicza Tribologia 3/89 ins polnisch

²⁰ W.N. Litvinov u.a.: „Fizikochimiczijskaja miehanika izbiratielnogo pierienosa pri tririenii”
Izd. Nauka, Moskwa 1979 in russisch

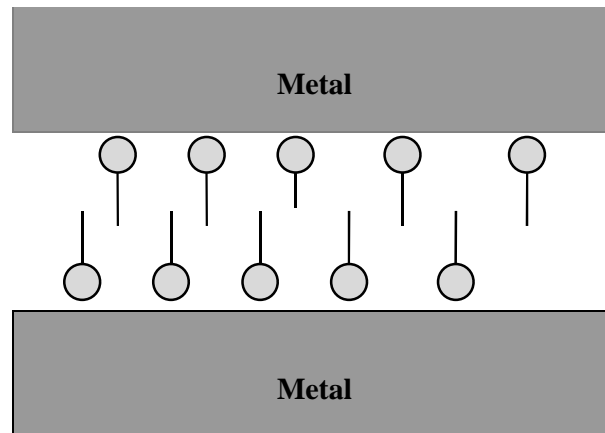
3.4 Grenzflächenfilme.

. Die chemischen und physikochemischen 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. 3).

a) Dieriagin Modell



b) Hardy Modell



c) Godfrey Modell

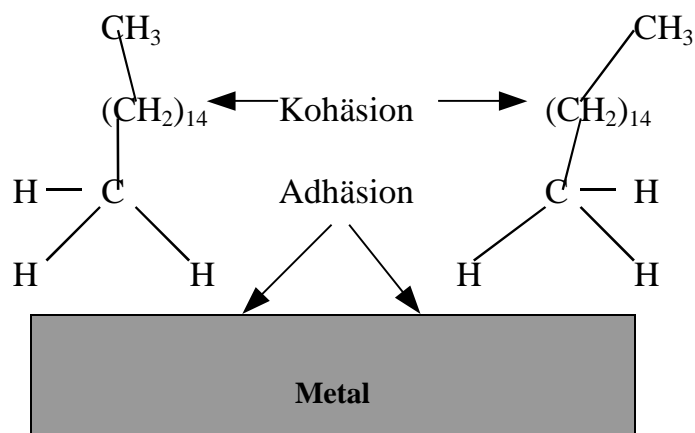


Abbildung 3 Modelle des Grenzfilms

. Das in Abb. 3 vorgestellte Dieragin Modell ²¹ stellt die Wirkung der absorbierten polaren und unpolaren Moleküle dar. Nach Hardy (Abb. 3b) ²² werden die Moleküle der Fettsäure an den Metalloberflächen über die polaren Karboxylgruppen absorbiert.. 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.3c) ²³ wird das Zusammenwirken zwischen absorbierten polaren Gruppen der Moleküle gezeigt. Gleichzeitig zeigt man das Zusammenwirken zwischen den unpolaren Gruppen der Moleküle.

. 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.

. Solche früher auf Basis der Kohlenwasserstoffe, Fettsäure und Alkohole erarbeitete Modelle sind nicht geeignet für die Untersuchung des Mechanismus der chemischen Wirkung und des Grenzschichtenaufbaus bei Anwesenheit von Additives, die Reibungszahl und Verschleiß vermindern.

. Die Arbeiten von Forbes ^{24, 25} 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.

²¹ B.W. Dieragin „Szto Takoje Trienije?“ Moskwa Izd. AN CCCP 1952

²² W.B.Hardy: „Collected Works“ Cambridge University Press 1936
„Boundary Lubrication.....“ Proc.Roy.,Soc. 1923 vol 104 pp.25-38

²³ D. Godfrey: im Buch „Lubrication and Wear“ p.283 of Proceedings Int. Symp. of Lubrication and Wear Mc. Cutrcham Publ. Co. Berkeley Calif. 1965

²⁴ E.S. Forbes u.a Trib. Conv. Gothenburg 1969 Paper 6 to be published in Proc. Inst. Mech. Eng

²⁵ E.S. Forbes u.a. „The Load carrying Action of organo-sulphur Compounds - a review“ Wear 15.(1970), 87-96

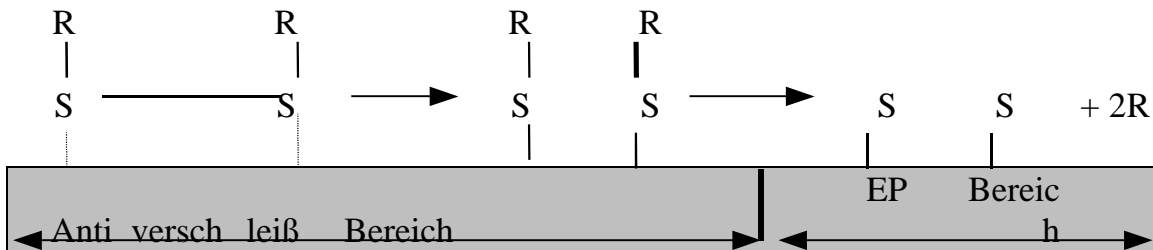


Abbildung 4 Einwirkung von Di-sulphide auf die Oberfläche während der Schmierung

G.Klenz bearbeitete ein anderes Modell der Einwirkung von Ölzusätzen mit der Reiboberfläche. Das auf der Abbildung 5 vorgestellte Modell beschreibt die Deckschichten, die nach dem Einwirken von Schwefeladditive mit der Oberfläche entstehen.

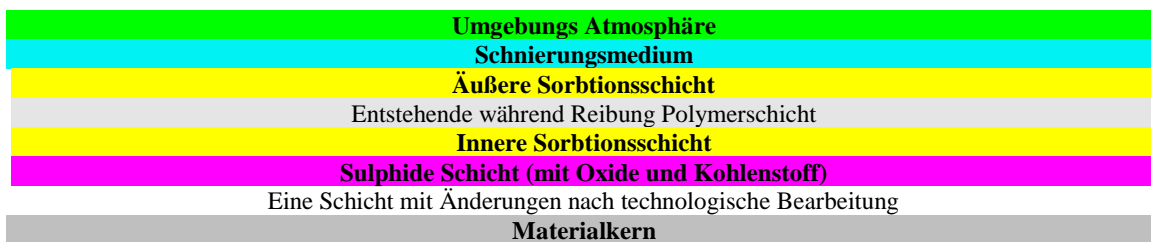


Abbildung 5 Eine Schematische Darstellung der Deckschicht nach Klenz²⁶

. Das von Wachal und Mitarbeiter erarbeitende Modell (Abb.6) zeigt allgemein die Deckschichten und charakterisiert die Teile der Deckschichten²⁷.

²⁶ G.Klenz, H.Jost, K.Wagner: Schmierungstechnik, 7,1976,3

²⁷ A. Wachal: T.S.Trybologia 3,1980, 10-14

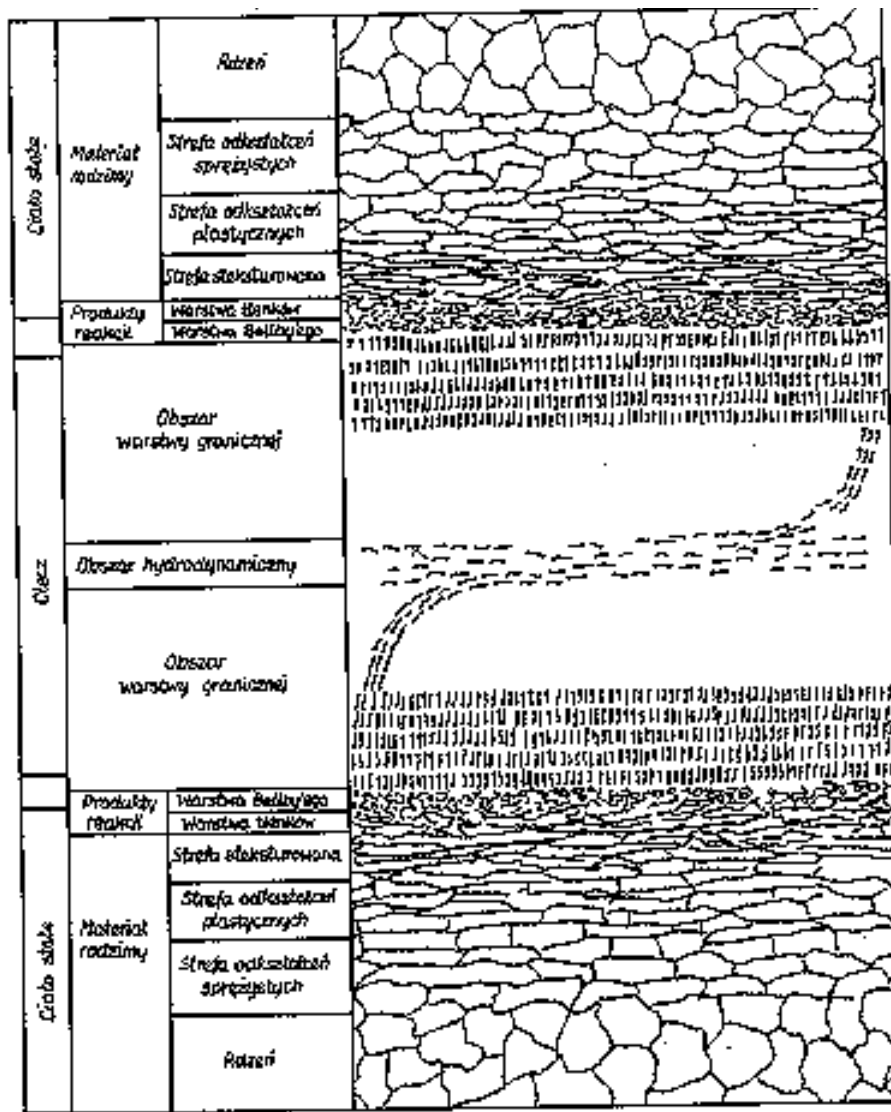


Abbildung 6 Ein Model nach Wachal¹³

Wagner und Keil schlagen das nächste Modell der Bildung von Grenzschichten und Deckschichten sowie der Dicke der einzelnen Schichten vor²⁸

²⁸ K.Wagner, G. Keil: „Badania tarcia , zużycia i smarowania metodami izotopowymi” TS Tribologia(5,6) 1977 s.148 in polnisch,

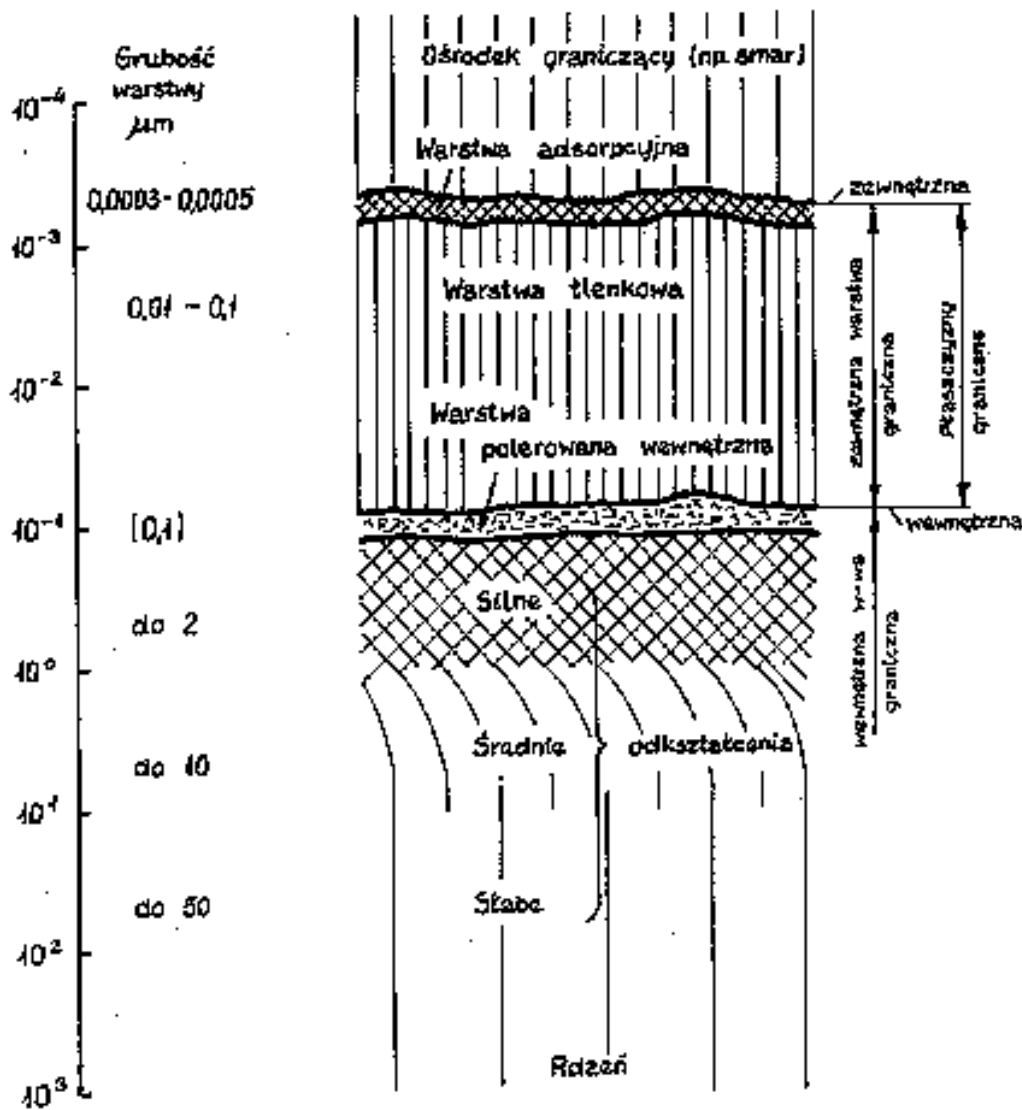


Abbildung 7 Ein Vorschlag der Dicke von einzelne Schichten

Die oben vorgestellten Modelle des Grenzfilms haben einen empirischen Charakter und können nicht alle Ursachen der Phänomene in der Grenzschmierung erklären. Trotzdem geben diese Modelle viele interessante Informationen, die die Erklärung der Grenzreibung erleichtern.

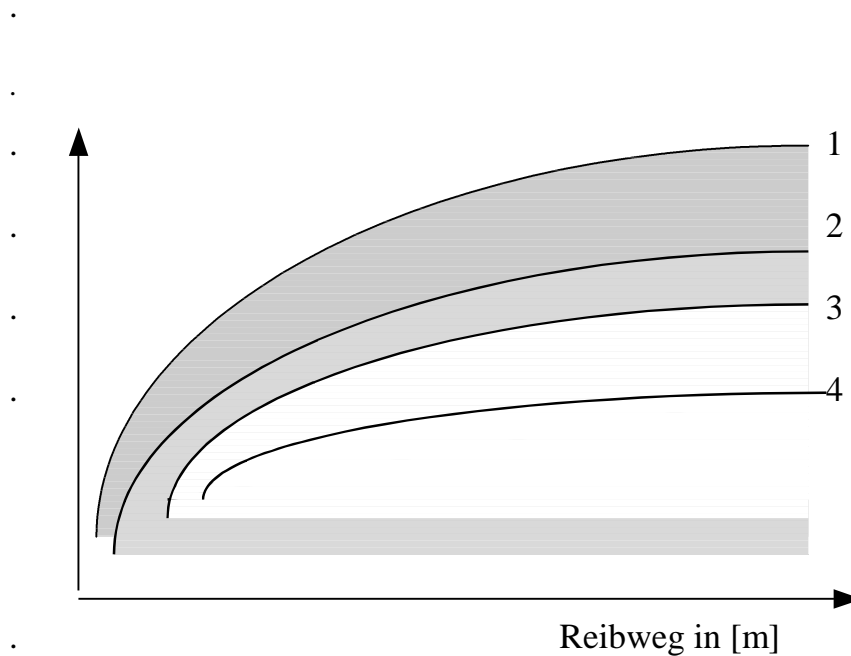
3.5 Die Physikochemischen Untersuchungen der Grenzfilme.

. Wie aus Abb.4²⁵ hervorgeht, erfüllen die Schwefelorganischen Verbindungen zwei Funktionen. Sie erniedrigen den Verschleiß und erhöhen die Schweißlast. Zuerst absorbieren sich die Zusätze an der Metalloberfläche und nach der Schmierfilmzerstörung reagieren sie im metallischen Kontakt mit der Reibpaarung. Die so entstehenden Merkaptide schützen die Metalloberfläche vor Verschleiß. Die EP-Wirkung nach Forbes geht mit der Spaltung der C—S₂-Bindung in einem Merkaptid und der Beschichtung der Metalloberfläche durch Sulfidschichten einher. Eine genaue Abgrenzung von Antiverschleiß und EP-Wirkung (siehe Abb 4) steht im Widerspruch zur allgemein bestehenden Meinung, daß Grenzfilme ständig zerstört und wiederaufgebaut werden²⁹. Für die physikochemischen Untersuchungen der Grenzfilme wurden verschiedene Methoden angewendet. Unter anderem wandte man eine Reihe von Isotopenmethoden^{30,31}. Ein Beispiel der Ergebnisse der Grenzschichtenbildung zeigt Abbildung 8

²⁹ B.J.Kostecki: „Mechanochemические процессы при граничном трении“ Izd. Nauka Moskwa 1972

³⁰ Cz.Kajdas,H.P.Janecki,Z.Banasik.: Die Anwendung Radioaktiver Ferrocenschwefelderivate mit Fe⁵⁹ und S³⁵ bei der Untersuchung von Reibungsprozessen Reibung Schmierung und Verschleiss Berlin 1980 S.29

³¹ H.P.Janecki,M.Dominiak, H.G.Mueller: Die Anwendung von isotopischen Methoden bei der Untersuchung der RSV-Verhalten ausgewählter Ferrocenschwefelderivate Schmierungstechnik 15 ,6 ,1984,178



- . 1 - Hexadekan Rein
- . 2 - 2,5% -ge Lösung von di Benzol di sulphide (dBdS)
- . 3 - 2,5% -ge Lösung von di Benzol sulphide (dBS)
- . 4- 1% - ge Lösung von 2,4 di Nitro Phenole (dNPh)
- . [Impulse/min]

Abbildung 8 Die Ergebnisse der Isotopenversuche der Grenzschichtenbildung während der Schmierung von Hexadekanlösungen mit verschiedenen Zusätzen:

. Die isotopen Methoden sind dank der hohen Genauigkeit und direkten Bestimmung der Verschleißmenge sehr geeignet für die Untersuchung des Reibung-Schmierung-Verschleiß (RSV) -Verhaltens der Schmierstoffe. Die Autoren der Arbeiten ³² haben die Isotopenmarkierung für die Untersuchung der Grenzschichten angewendet. Die Proben aus Panenbronze B1010 wurden in einer Basisöllösung (Hydrorafinat-2+ 0,25% elementares Schwefel mit ³⁵S Markiert) untersucht. Die Grenzschichten wurden in einem Test mit der Dauer von 2 Stunden bei 373K und 423K hergestellt. So preparierte Musterproben wurden mit Hilfe eines Reibungstests mittels eines einfachen (zyklische Hin

³² Z.Banasik,A.Kulczycki: T.S. Trybologia 2,1979 ins polnisch,

und Her Bewegung) Testers überprüft. Nach 800 Zyklen beobachtete man ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der Konzentration von Schwefel in der Lösung und an der Oberfläche. Spikes und Cameron ³³ haben mit ihren statischen Untersuchungen gezeigt, daß sich dBdS-Grenzschichten an der Oberfläche einer Stahlscheibe bei 353 K bilden. Die maximale Menge von Schwefel an der Scheibenoberfläche beobachtete man bei 433 K, was Abbildung 9 anzeigt.

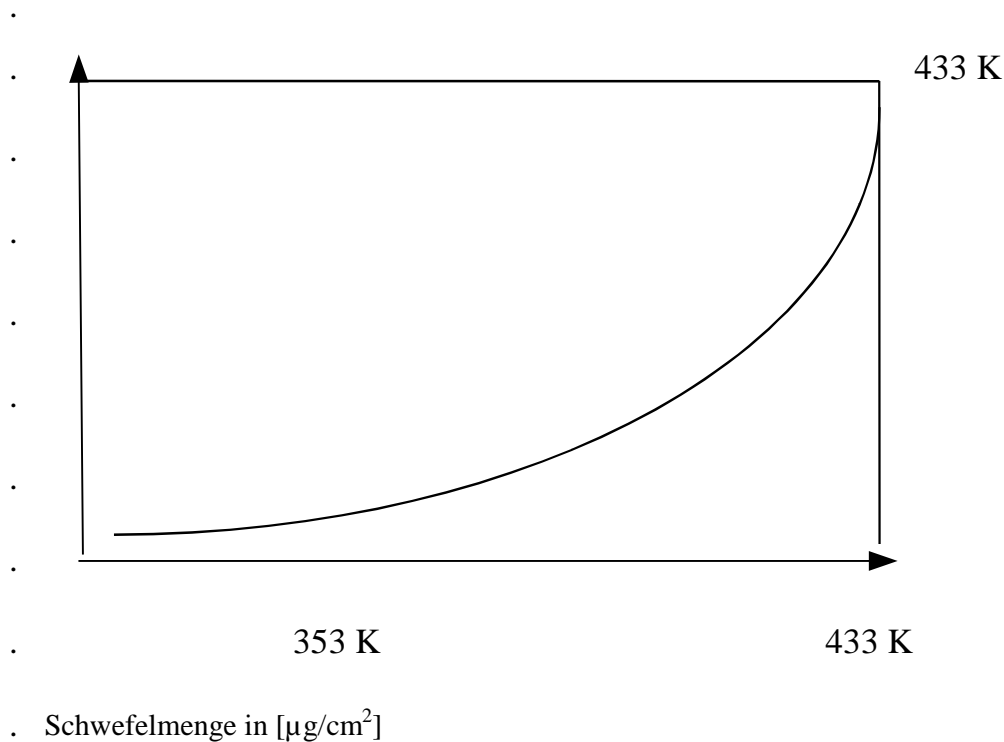


Abbildung 9 Reaktion des dBdS mit Stahloberfläche (10- min., Test, 0,8%Ma. in Hexadekan)

Die in Abbildung 9 vorgestellten Ergebnisse der Reibungsversuche zeigen die aktive Wirkung des Zusatzes bei 433 K.

³³ H.A.Spikes, A.Cameron: ASLE Trans.. 17,4,1975, 238-289

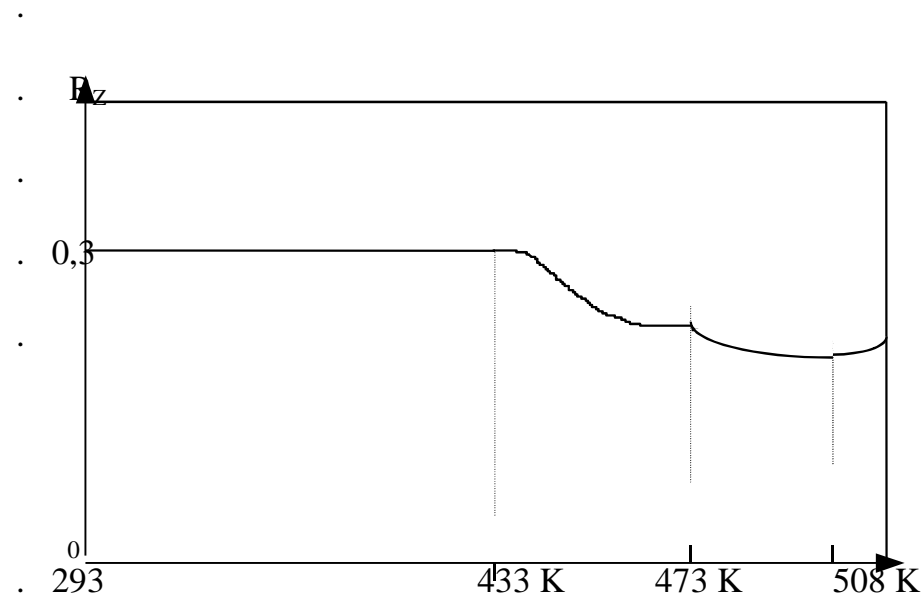


Abbildung 10 Die Änderungen der Reibungszahl R_z in Abhängigkeit von Temperatur

Diese Ergebnisse sind im Einklang mit den Ergebnissen der DTA Versuche für dBdS in Anwesenheit von Eisenpulver³⁴. Bei einer Temperatur von 440 K beobachtet man am Anfang eine Masseänderung und bei 508 K (Minimum der Reibungszahl) ist die Temperatur des Anfangs der Exothermen Reaktion des dBdS mit der Eisenoberfläche. Ganz andere Ansichten über Grenzschichten und Grenzschichteigenschaften stellen die Autoren der Arbeiten^{35 36 37 38 39} vor. Sie diskutieren die Abhängigkeit zwischen Antiverschleiß- und EP-eigenschaften und der Geschwindigkeit der Reaktionen von Additives mit der Metalloberfläche. Es wurde dBdS, dPhdS, dDdS und elementare Schwefel (mit S^{35} Isotopen

³⁴ R.M.Matwijejewski , I.A.Bujanowski: „Temperature kinetic Aspects of friction and Wear under Boundary Lubrication” July 8-18, s.a.:Matwijejewski u.a.: Ch i T T i M 2,1976,58, in russisch,

³⁵ T.Sakurai, S.Ikeda ,H.Okabe: ASLE Trans..5,1,1962.67-74

³⁶ T.Sakurai, S.Ikeda , H.Okabe: ASLE Trans..8,1965, 39-47

³⁷ T.Sakurai, S.Ikeda , Y.Takahashi: ASLE Trans..10,1967, 91-101,

³⁸ T.Sakurai: Wear 29,3, 1974. 373 - 379,

³⁹ T.Sakurai: ASLE Trans..9,1,1966, 77-87,

markiert) angewendet. Die größte Reaktivität haben elementarer Schwefel und di-benzylidi-sulphid dBdS gezeigt-die niedrigste di-dodecyldi-sulphid dDdS. Man findet eine Abhängigkeit zwischen den EP-Eigenschaften und der Geschwindigkeit der Reaktion oder Reaktivität d.h. der Geschwindigkeit der Bildung der Grenzschichten. *Unter dem Begriff Reaktivität versteht man die Möglichkeit der Bildung der Schutzschichten auf der Metalloberfläche durch die untersuchten Schmiersubstanzen.* Die Autoren der folgenden Arbeiten ^{33 40} haben festgestellt, daß eine große Abhängigkeit zwischen der Reaktivität der untersuchten und in der Technik angewandten Zusätze und ihren Antiverschleiß- und EP -Eigenschaften bestehen. Die Arbeiten von Coy und Quinn ⁴¹ sind Beispiele der parallelen Anwendung der klassischen spektroskopischen und mikroskopischen Techniken auf Reibversuche (vKA). Diese Möglichkeiten der Untersuchung von Grenzschichten bestehen in der Anwendung einer Reihe von spektralen und mikroskopischen Methoden und parallel dazu von DTA ^{34 42 43} elektrischen Methoden ^{44 45} und Absorptionsmethoden ⁴⁶.

3.6 Reaktionsmechanismen der Additives mit der Reiboberfläche

3.6.1.1 Reaktionsmechanismen von Säuren

. Mittels Micro-Raman Spectroscopy untersuchte man die Anbau von Oberflächendeckschichten während einer tribochemischen Reaktion zwischen Kupfer und Stearinsäure auf der Reibelementen einer Stift-Scheibe Einrichtung. Charakteristische Raman Bänder 1547, 623, 288, 243 bindete man mit Kupferstearate Anwesenheit auf den untersuchten Oberflächen diese Salz

⁴⁰ T.Sakamoto u.a.: Wear, 77, 1982, 139-157,

⁴¹ R.C. Coy, T.F.Quinn:ASLE Trans.. 18,3, 1975,163-174

⁴² B. Essiger, H.Berndt, S.Hummel, R.LVoigt|: Schmierungstechnik 10, 12, 1979, 356, s.a. K.Meyer, H.Berndt, B.Essiger:”Application of Surface Science 4, 1980, 151-161,

⁴³ K.G.Allum,, E.S. Forbes: ASLE Trans.. 11,1968, 162-175,

⁴⁴ A.Tonk, J.M.Martin, Ph.Kapsa, J.M.Georges: Trib. Int. October, 1979, 209

⁴⁵ Ph.Kapsa, J.M.Martin: Trib. Int. February 1982,37,

⁴⁶ T.Sakurai, T.Sato, Y.Yamamoto: Bull of the Japan Petroleum Industry 6,1964, 40,

entstand auf Reiboberfläche als Ergebniss einer Reihe von durchlaufenden tribochemischen Prozesse. Nach die Autoren von NIST ⁴⁷ Reibung von Kupferoberflächen in Anwesenheit von Stearinsäure verursacht die Bildung entsprechenden Deckschichten die mit große Wahrschanlichkeit aus Kupferstearate gebaut sind und wie auf folgenden Abbildung aufsieht. Mann nimmt an, daß eine tribochemische Reaktion mit chemisorbtion von Stearinsäure auf CuOCu Oberfläche überhohlen ist. Danach reagiert ein absorbierte monomer

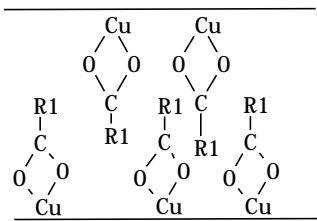
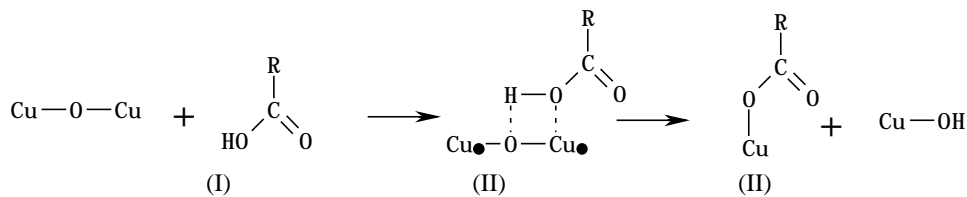


Abbildung 11 Schematische Darstellung vorgeschlagenes Grenzfilms

. Die Nachweis von Kupfer-Sauerstoffverbindungen an Kupferoberfläche Zeigt auf die möglichen folgenden durchlaufenden Prozesse:



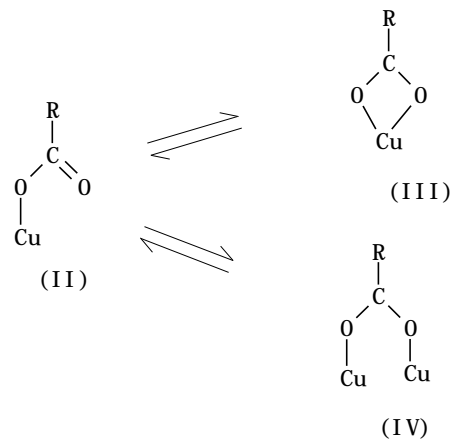
. Solche Reaktion wurde vorgechlagen nach die Ergebnisse früheren Untersuchungen die in Literatur veröffentlich sind ^{48 49}. Nicht bestimmte Kupferstearate Komplex II bindet sich an der Oberfläche un kann sich

⁴⁷ Zu-Shao Hu, Stephen M.Hsu, Pu Sen Wang: „Tribochemical Reaction of Stearic Acid on Copper Surface Studied by Surface Enhanced Raman Spectroscopy” Tribology Transaction **35**, (1992), 3, 417-422,

⁴⁸ Campbell I.M.: „Catalysis at Surfaces” Chapman and Hall, New York, (1988), p. 143

⁴⁹ Bartok M.: „Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis” John Wiley & Sons, New York 1985 p.297

umwandeln zu einer zyklischen Form III (zweifunktionellen Ligand) oder Brückenform IV.



. Die Ergebnisse von IR Analyse bestätigen Wahrscheinlichkeit der Bildung von Übergangskomplex in Form (I) man beobachtete auch die größere Menge entstehenden Form (III) während tribochemischen Prozessen als während thermischen Prozessen ⁵⁰.

3.6.1.2 Reaktionsmechanismen von Sulfide

Es wurde von Allum und Forbes ²⁵ festgestellt, daß der Aufbau der organischen Schwefelverbindungen einen großen Einfluß auf die tribologischen Eigenschaften hat. Es wurde festgestellt, daß die Verschleißgröße von der Art der Alkylradikalen der untersuchten Moleküle abhängig ist. Die Einwirkung der Additives auf die metallischen Reiboberflächen versuchte man mit der Struktur und der physikochemischen Eigenschaften zu verbinden. Es wurde festgestellt, daß die Reaktionen der Schwefelverbindungen mit der Oberfläche der Metalle und Metallegierungen einen radikalischen Charakter haben ⁵¹. Auf der Basis der Versuchsergebnisse haben die Autoren der Arbeit ²⁵ festgestellt, daß organische Di-sulphide die Festigkeit der Deckschichten stärker vergrößert haben, als

⁵⁰ Hu.Z.Hsu,S.M and Wang P.S.: „Tribochemical and Thermochemical Reaction of Stearic Acid on Copper Surface Studied by Infrared Microscope” 1991 STLE Annual Meeting Preprint **91-AM-3B-1**

entsprechende Monosulphide. In der Abhängigkeit von den organischen Radikalen, die mit den Schwefelatomen verbunden sind, erhöht (steigert) sich die Effektivität von di-Sulphide sowie Monosulphide in folgender Reihe:

. diphenyl < di-n-butyl < di-sec- butyl < di-tert- butyl < dibenzyl

. Diese Ergebnisse befinden sich im Einverständnis mit den Ergebnissen von Dorinson .

. Man hat festgestellt, daß di-tert-butyl di-sulfid die Festigkeit der Grenzschichten besser als di-n-oktyl di-sulfid erhöht.

. Nach Davey und Edwards ⁵² hat die größte Effektivität der Wirkung von der untersuchten Verbindungen dBdS und dtBdS. Diese Ergebnisse haben zur folgenden Hypothesen geführt:

. Die Effektivität der Wirkung von Disulfiden ist von der Bindungsenergie der S-S Bindung abhängig.

. Diese Theorie steht im Widerspruch mit den dPhdS Eigenschaften. Die S-S Bindungsenergie ist relativ schwach, aber dPhdS ist weniger effektiv als andere Disulfide mit größerer S-S Bindungsenergie. Danach verbessert man die erste Hypothese: man muß auch die Bindungsenergie der C - S Bindung abrechnen. Die nächsten Proben der Bestimmung des Mechanismus der Wirkung der Schwefeladditives sind die Arbeiten von Kulczycki. Erklärung der Abhängigkeit zwischen Bindungsenergie der Schwefelorganischen Verbindungen und der Möglichkeit der Bildung der stabilen Grenzschichten ⁵³. Wegen keiner Literaturdaten über C - S und S -- S Bildungsenergie hat Kulczycki die Energiewerte von der proportionalen mit Bildungsenergie

—

⁵¹ J.S.Zaslowski u.a. „Miech. Diejstwija protiwoiznosnych prisadok k' maslam” Izd. Chimia, Moskwa 1978

⁵² Davey, Edwards: „The EP Lubrication Properties...”, Wear, 1956 p 291,

⁵³ A. Kulczycki: Praca doktorska WAT Warszawa 1981 in polnisch,

Oszillationsenergie der IR Spektren berechnet, und hat diese Werte mit Arbeitswerten in vKA Bedingungen verglichen.

. Nach Matwiejewski ⁵¹ kann man die Wirkung der chemisch aktiven Verbindungen in drei Phasen teilen:

1. -Absorption (oder chemisorption),
2. -chemische Umwandlung (oder Spaltung) in hohe Temperatur
3. -chemische Wirkung der aktiven Verbindungen (oder Produkte der Spaltung) mit der Metalloberfläche.

. Die Eigenschaften des Additives und Mechanismus ihrer Wirkung bindet Matwiejewski mit der thermischen Stabilität und Reaktivität als eine Funktion von der Temperatur. Mit Hilfe der Selbstkonstruierten Einrichtung (KT-2) (nach einem vKA-Prinzip) testet man eine Reihe der Additives und man führte folgende Werte:

. **T_K-kritische Temperatur**

. **T_{CM}- Temperatur der chemischen Modifikation**

Es wurden diese Temperaturwerte mit der Temperatur der Spaltung der untersuchten Verbindungen in DTA-Bedingungen verglichen. Die Arbeiten von Meyer und Dąbrowski ^{54 55 56 57} waren eine Probe der Korrelation zwischen der Reaktivität (zwischen anderem nach eine Hitz-Drath-Methode) und RSV-Verhalten untersuchten Verbindungen. Es wurde festgestellt, daß die Reaktivität der schwefelorganischen Verbindungen einen großen Einfluß auf das RSV-

⁵⁴ K. Meyer, H.Berndt, J.Krüger: „Zur Reaktivität Schwefelhaltiger Modelladditive und ihr Zusammenhang zum RSV-Verhalten“ Schmierungstechnik 11, 1980, 11, S 326-329,

⁵⁵ J.R. Dąbrowski, K.Meyer: „Physikalisch-chemische und tribologische Eigenschaften von Grundölen, Teil II: Zum Einfluß physikalisch-chemischer Eigenschaften auf das tribologische Verhalten“ Schmierungstechnik, Berlin 19, 1984, 4, s 107-110,

⁵⁶ J.R.Dąbrowski: „Untersuchungen zur Reaktionsschichtsbildung von Modellschmierstoffen“ Schmierungstechnik 19, 1980, 2, S. 43-45,

Verhalten hat. Man beobachtete die größte Reaktivität und gleichzeitig die größte EP -Wirkung und Verschleißfestigkeit für die selbe Verbindungen.

⁵⁷ K.Meyer: „Schichtbildungsprozesse und Wirkungsmechanismus schichtbildender Additive für Schmierstoffe“ Zeitschrift für Chemie 24, 1984, 12, S. 425-434,

Experimenteller Teil

3.7 Reihenfolge der experimente

. Im Rahmen der Forschungsaktivitäten wurden folgende Untersuchungsobjekte analysiert:

- Ferrocenderivate
- Oberflächenproben in Umgebung von Weißöl mit verschiedenen Zusätzen (tribotechnisch und thermisch beansprucht)
- Oberflächenproben in Umgebung von reinem Weißöl
- Oberflächenproben in Umgebung von ausgewählten Verbindungen.

3.8 Allgemeine Bemerkungen

. Die Lösungsmittel waren nach den Methoden von: A.Vogel "Organische Präparate" MNT, W-wa, 1964 und B.Bochwic "Organische Präparate" PWN 1971 vorbereitet. Die Schmelztemperaturen wurden mit Hilfe der Böethius Einrichtung von der Firma Carl-Zeiss Jena bestimmt.

. Zur Dünnschichtenchromatografie (dSC) wurden "Silufol" Platten von der Firma Kavalier mit Siliziumgel Beschichten und "DC-Kieselgel" 60F 254 von der Firma Merck benutzt. Als Entwicklungsmittel dienten Joddämpfe oder UV -254 Lampe.

. Zur Säulenchromatografie (SC) wurde Siliziumgel der Firma Merck verwendet, das 2.St. bei 383 K aktiviert wurde. Man wendete Glassäule ohne Thermostat 50*500 mm. Die magnetischen Resonanzspektren NMR registrierte man mit Hilfe einer JOEL Fx -90 Einrichtung, als Muster verwandte man Tetramethylsilan (TMS). Die chemische Verschiebung wurde im ppm in σ Skala angegeben.

IR Spektren Registrierte man mit Hilfe eines Beckman 4250 Spektrometers im Nujol, NaCl Küvette d=0,1 mm, oder KBr Küvette.

Die Massenspektren registrierte man mit Hilfe eines LKB 9000 Apparates mit geraden Einführung der Proben. Elektronenergie war 70eV hoch.

Für allen technischen Untersuchungen wandte man die Lösungen der untersuchten Verbindungen in Weißöl mit Konzentration $2,45 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/dm}^3$ an.

Vor den Experimenten bearbeitete man das Weißöl in chromatographischen Säulen (50*700mm) mit Silicagel, Aluminiumoxid und Aktivkohle. Die so vorbereiteten Ölproben haben folgende physikochemischen Eigenschaften.

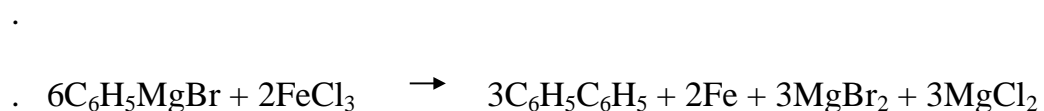
. **Tabelle 2**

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

3.9 Anwendung von Ferrocenderivaten

3.9.1 Ferrocen

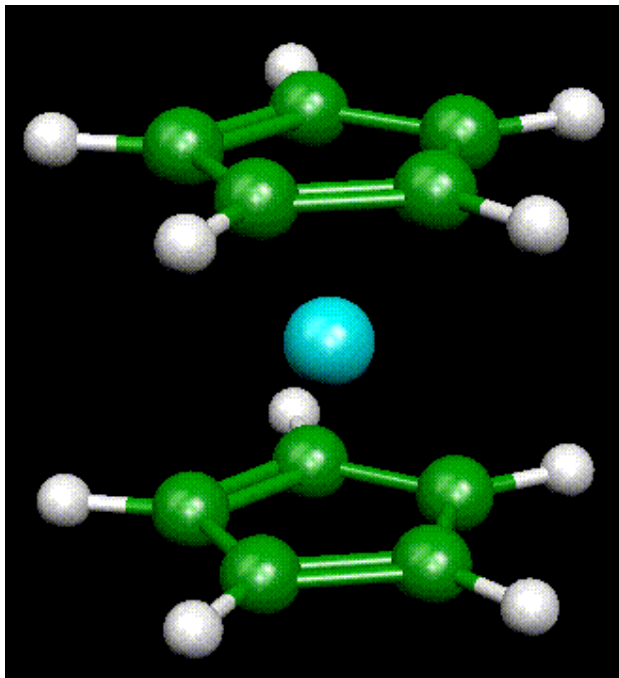
. Das Ferrocen wurde im Jahre 1951 durch Kealy und Pauson Entdeckt. Es wurde eine typisch zufällige Entdeckung. Als Ziel der Synthese wurde die Herstellung von Dihydrofulwalen (Dicyklopentadienyl) aufgenommen. Diese Methode sollte nach fogender Gleichung:



. mit gutem Ausgang di-phenyl als Ergebnis der Oxydation von Fenylmagnesiumbromide geben. Kealy und Pauson haben unerwartet eine dauerfeste Verbindung bekommen. Man identifizierte das als Dicyklopentadieneisen(II). Es ging wahrscheinlich eine Redoxreaktion von Eisen chlorid(III) vor. Als Ergebnis entstand Ferrocen nach folgender Gleichung:



. Die Struktur von Dicyklopentadieneisen(II) sieht wie folgt aus:



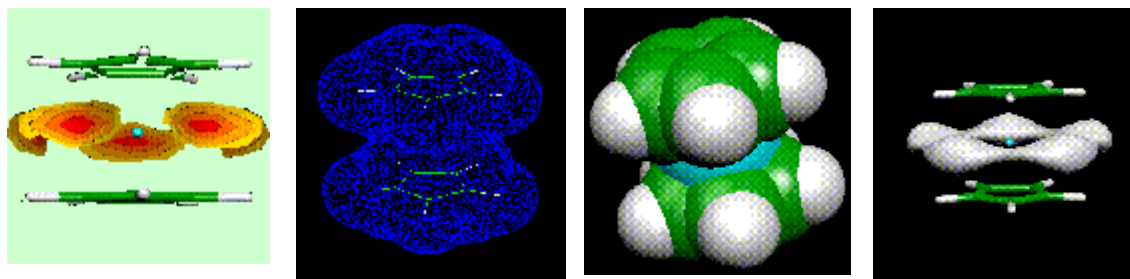
*Abbildung 12 Schematische Vorstellung von Ferrocenaufbau*⁵⁸

. Es wurden bald viele neue Methoden der Herstellung dieser Verbindung erarbeitet. Die Verbindung wurde **Ferrocen** genannt. Die Synthese,

⁵⁸ J. Weber, D. Stussi, P. Fluekiger, P.Y. Morgantini, E. P. Kündig, Comments Inorg. Chem. 1992, 14, No1, p.27

Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten beschrieb man in der Fachliteratur sehr breit, besonders in *Journal of Organometallic Chemistry*⁵⁹. Nicht zu letzt Dank einer spontanen Entwicklung von Elektronischen- und Simulationsmethoden beschrieb man sehr schnell die Eigenschaften, Aufbau und Struktur von vielen Derivaten⁶⁰. Die Strukturbeschreibung von Ferrozenderivate war vor zehn Jahren eine Kunst und dauerte monatenlang. Heute sind viele solche Probleme sehr schnell mit einem „Mouseklick“ auf dem Rechner Dank vieler verfügbarer Databasis^{61 62 63} zu erreichen. Die Ergebnisse von der Abrechnung der Struktur stellt Abbildung 12 vor.

Abbildung 13 Vorstellung der Struktur und Aufbau von Elektronenschalen in Ferrocen



. Mit großer Wahrscheinlichkeit kann man sich die genaue Struktur der Elektronenschalen in einer Ferrocenmolekele vorstelen wie unten:

⁵⁹ B.W.Rocket, G.Marr: *J.Org.Chem. - Annual Surveys 1973-1985*

⁶⁰ l'énergie d'interaction Eint. (A. Deloff, P. Fluekiger and J.

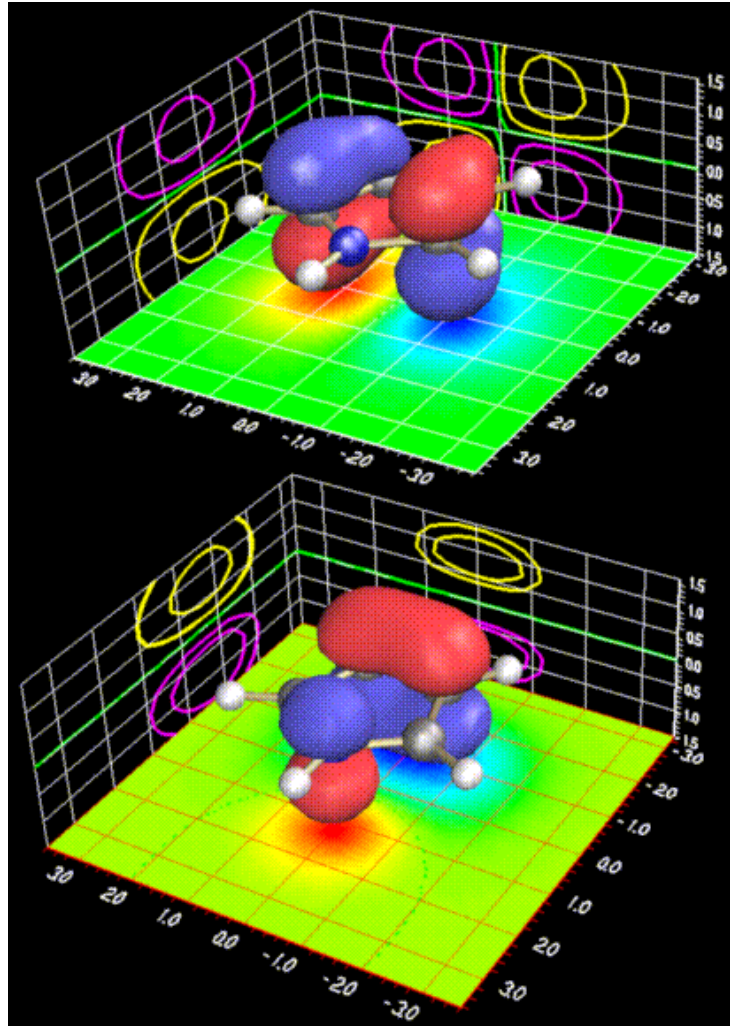
Weber, *Communicating with Virtual Worlds*, Eds. N. M. Thalmann and D. Thalmann, Springer-Verlag Tokyo 1993, p. 424-437) sieć auch "<http://www.ch.ic.ac.uk/talks/oxford/>"

⁶¹ Henry Rzepa <http://www.ch.ic.ac.uk/talks/caos.html>: CAOS/CAMM: October 23-24, 1995
"Internet chemistry: Information revolution or information chaos

⁶² Modeles structuraux Partie I . 3. Proprieties sur des surfaces. . Sur chacune de ces surfaces, on peut représenter des propriétés spécifiques à la molécule. Voici un exemple simple de coloration d'une surface de Connolly en fonction du type d'atome. . Ces ... --- [51]
<http://scsg9.unige.ch/partie1c.html> (3K)

⁶³ les colonnes correspondent aux orbitales moléculaires et les lignes aux orbitales atomiques.

Abbildung 14 Wahrscheinliche Aufbau wurde mit Hilfe einer 4D-Simulationsmethode berechnet, vorgestellt und illustriert.



Man arbeitet immer wieder an der Herstellung von neueren www auf chemischer Basis um die chemischen und synthetischen Arbeiten zu erleichtern

⁶⁴ . Man beobachtet in der Literatur weitere interessante Nachrichten über Anwendungsmöglichkeiten von Ferrocenderivaten ^{65 6667}

. Oben vorgestellte Ferrocenabbildung wurde mittels electron diffraction geometry of E. A. Seibold and L. E. Sutton ⁶⁸, die Bindungslängen sind folgende: Fe-C = 2.03Å, C-C = 1.43Å, C-H = 1.09Å. Freie Rotation über vertikale zu
5-gliederyklus Gerade sowie in fester als auch in flüssigen Phase hat hier eine bestimmte Konformation, die als Festphase oben gezeigt ist. Cartesian Koordinate von Atome wurde „by hand“ abgerechnet. Die Abstand zwischen Kohlenstoffatome und Symetrieachse sind mit $\text{chord/radius} = 2 \sin(L/5)$ gegeben. Geometrie wurde mit Chem 3D program illustriert

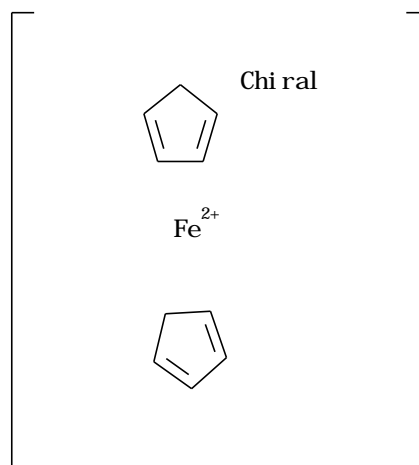
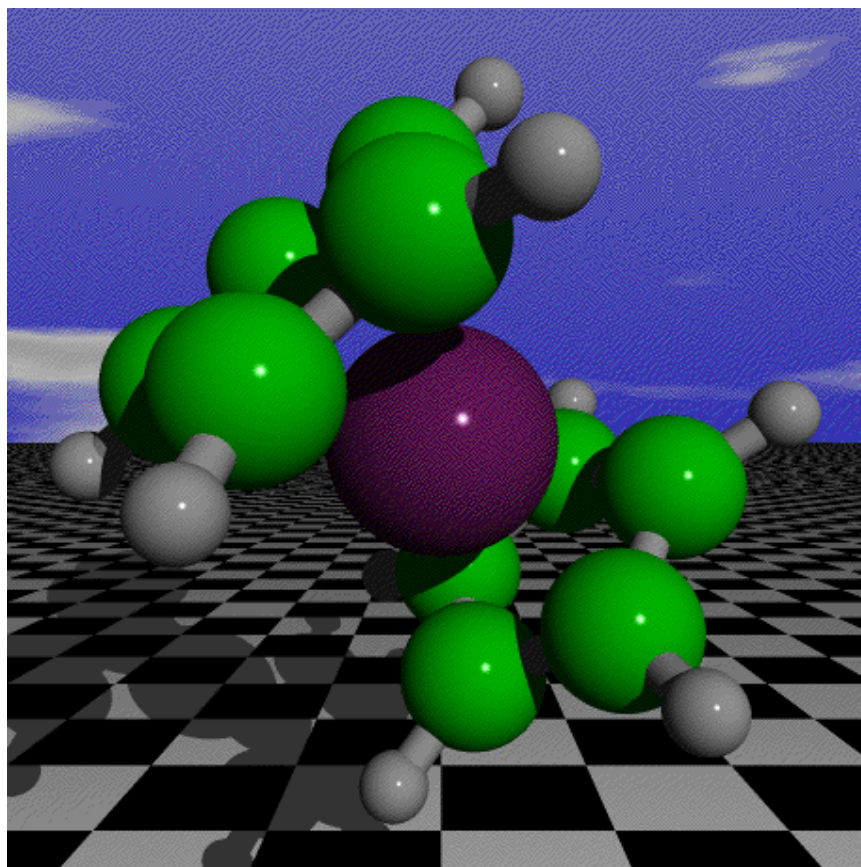
⁶⁴ Omer Casher u.a.” Hyperactive Molecules and the World-Wide-Web Information System,, Published in J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1995, 7. see also http://www.ch.ic.ac.uk/chemical_mime.html and <http://chem.leeds.ac.uk/Project/MIME.html> (c) Royal Society of Chemistry

⁶⁵ Rudolf Herrmann, Gabriele Wagner and Cordt Zollfrank: „Ferrocene and Azulene - a Promising Combination for NLO Materials” Research group of Priv.Do. Dr. Rudolf Herrmann, May 25th 1995 (Dedicated to Prof. Peter L. Pauson on the occasion of his 70th birthday) "<http://c2h5oh.org.chemie.tu-muenchen.de/>">

⁶⁶ J. S. Richardson: „En biochimie nous avons recours í d'autres modčles comme par exemple des rubans”: The anatomy and taxonomy of protein structure, Adv. Protein Chem. 1981, 34, p. 167

⁶⁷ Patent USA 4 946 609 (Veba Oel BRD) Moröl für Dieselmotoren „Anwendung von verschiedenen Eisenvermindungen (Ferrocenderivate und organische Eisensalze)”

⁶⁸ E. A. Seibold and L. E. Sutton, J. Chem.Phys. 23, 1967, (1955).



3.10 Die Synthese von Ferrocenderivaten

3.10.1 Ferrocen (I)

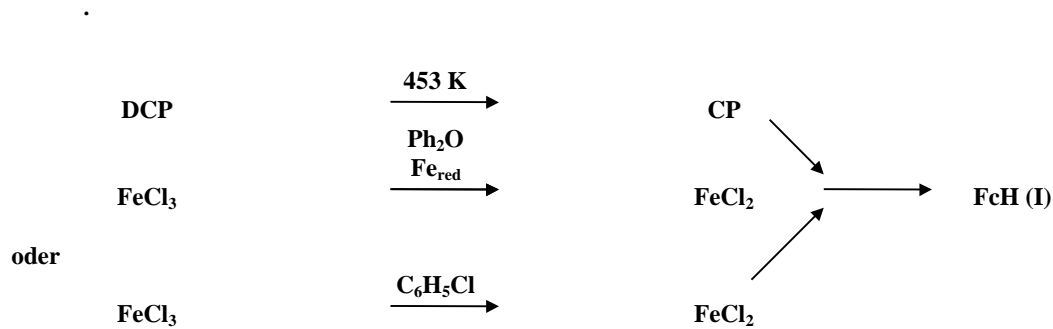
. Ferrocen wurde durch die Reaktion von FeCl_2 (frischvorbereitet) mit CP in Anwesenheit von Diethylamin syntetisiert.

. FeCl_2 entstand durch Reduktion des FeCl_3 mit "ferrum reductum" in siedendem *n*-Butylacetat. Eine andere angewandte Methode war die Bearbeitung von FeCl_2 mit siedenden Chlorbenzol.

. Nach der Reaktion wurde Ferrocen mit Hilfe von Pentan extrahiert.

. Reaktionsvorgänge illustriert folgendes Schema:

SCHEMA I



. wo:

. DCP = Dicyclopentadiene .

. CP = Cyklopentadien .

. Ph_2O = Diphenyloxid .

. Butac = Butylacetat .

. Fe_{red} = Ferrum Reductum .

. DEtNH_2 = Diethylamin .

. FcH = **Ferrocen** . $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5$

. Rohferrocen wurde vor Reaktionsmischung mit n-Pentan extrahiert. Danach mit Säulenchromatographie gereinigt. $[\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_5]$ Ausgang -60%, Schm.447,5K (Lit.^{69 70}Ausgang -65%, Schm.447K),

- . IR (cm^{-1}): 3098 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1410 ($\nu_{\text{C-C}}$), 1102 (asym. $\text{C-C} \perp$), 998 ($\delta_{\text{C-H}}$),
- . 810 ($\nu_{\text{C-H}}$),

3.10.2 Acylierung des Ferrocens

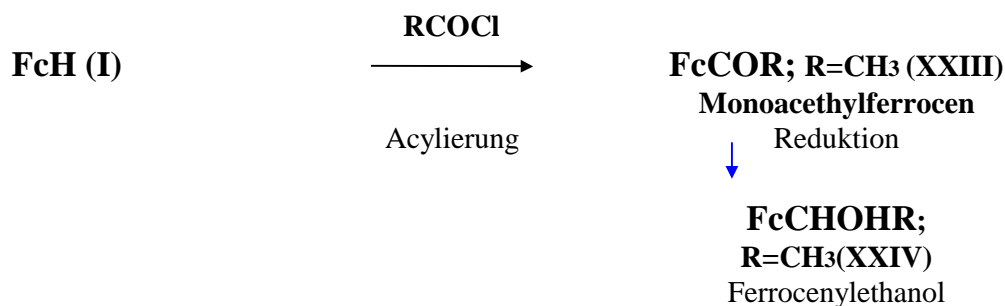
. Die Synthese wurde als Friedel-Crafts Reaktion durchgeführt. Die Lösung von Ferrocen in Methylenchlorid wurde tropfenweise zur Lösung des jeweiligen Säurechlorids in Methylenchlorid mit der stöchiometrischen Menge von AlCl_3 umgesetzt. Die Reaktionsmischung befand sich bei Siedetemperatur unter Anwesenheit von Stickstoff. Die Hydrolyse des Reaktionskomplexes führte man mit Hilfe von Wasser und Eis durch. Das Rohprodukt wurde mit Methylenchlorid extrahiert. Vorher wurde NaCl Lösung zur besseren Trennung der Schichten zugegeben. Nach Abtrennung wurde der Extrakt mit Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert, danach mit Hilfe der Säulenchromatografie gereinigt. (*Man trennt die Reaktion auch in CS_2 Lösung ab)

⁶⁹ A.Ratajczak, M. Dominiak: Roczniki Chemii, 48, 1871 (in polnische Sprache)

⁷⁰ H.P.Janecki „Diss” Ich i TJ 1989 (in polnischer Sprache)

. Für die Eintrittsuntersuchungen wurden folgende unten vorgestellte Verbindungen benutzt:

SCHEMA II



3.10.3 1,1' dipropionylferrocen (III)

Für einer Suspension (0,07Mol) von AlCl_3 in $30 \text{ cm}^3 \text{ CS}_2$ wurde tropfenweise innerhalb einer Stunde ein Lösung von (0,03Mol) Ferrocen und (0,06Mol) Propansäurechlorid in $50 \text{ cm}^3 \text{ CS}_2$ zugegeben. Der Inhalt wurde unter Stickstoff weitere 90 Minuten gerührt bei einer Temperatur von CS_2 Siedepunkt. Nachdem wurde die Mischung bis auf 293K gekühlt. Es wurde 100g Eis und 10 cm^3 konz. HCl zugegeben. Nach der Extraktion mit Benzol ($6 \cdot 50 \text{ cm}^3$) wurde die Benzollösung mit Wasser gewaschen und mit CaCl_2 getrocknet. Ausgang - 65%. (III) Entsprechende Anwendung von Essigsäurechlorid führt zur Synthese von 1,1'-diethylketone (II); Synthese mit Benzolsäurechlorid führt zur Herstellung von 1,1'-di-benzoilketone (IV).

3.10.4 Die Reduktion der Acylderivate

Die Reduktion wurde in trockenem Et_2O oder THF mit Hilfe von LiAlH_4 oder NaBH_4 durchgeführt. Für eine Mischung von (0,04M) Lithiumaluminiumhydride - LiAlH_4 in 40 cm^3 THF wurde in 20 Minuten eine

Lösung von (0,01M) 1,1' di-acetyl-,di-propionyl,;oder di-benzoilketon in 70cm³ Lösungsmittel eingetropt. Nach 40 Minuten Einwirken unter Stickstoff, wurde der Reaktionskomplex *vorsichtig* mit Wasser gespalten. Eine organische Schicht wurde getrennt, abdestiliert. Danach gelöst in Benzol, getrocknet mit Natriumsulfat, abdestiliert und gereinigt mit Hilfe eine chromatographischen Säule. (Cca, 50*3 cm, Bz,EtOH- 20:2)), entsprechende di-ole wurden mit 85-90%-gem Ausgang syntetisiert. Die Reinheit wurde mit Hilfe DSC (TLC) Chromatographie überprüft.

3.10.5 Synthese der 1,3 dialkyl 2-[3]ferrocenophane

Essigsäure (mit katalytischen Mengen von Schwefelsäure) wurde mit reinem und trockenem Schwefelkohlenstoff saturiert. Dann wurde eine Lösung der geeigneten 1,1' di(α hydroxyalkil)Ferrocene in Essigsäure in den Reaktionskolben dazu gegeben. Nach 30 Minuten Rühren wurde Eis zugegeben. Die Reaktionsprodukte wurden mit Et₂O extrahieren und in reihenfolge mit Wasser und CaCO₃ Lösung abgetrennt. Die rohen Reaktionsprodukte wurden mit Hilfe der Säulenchromatografie gereinigt.

3.10.6 Umwandlung von 1,1'di(α -hydroxyethyl)ferrocen in 1,3-diethylthia[3]ferrocenophan - ferrocensulphide $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CHC}_2\text{H}_5)_2\text{S}$

WEISE I

Ein Volumen von 125 cm³ Essigsäure wurde unter Anwesenheit von Schwefelwasserstoffgas (rein und trocken) mit drei Tropfen Schwefelsäure versetzt. Nach 30 Minuten wurde stufenweise (0,04M) 1,1'di(α -hydroxyethyl)ferrocen zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten Einwirken wurde die Reaktionsmischung auf 200g Eis gegossen. Die Reaktionsprodukte wurden mit Ethylether extrahiert. Das Etherextrakt wurde mit gesättigter Calciumkarbonat-Lösung abgewaschen. Das Rohprodukt wurde mit einer chromatografischen Säule gereinigt (Cca 1*30cm; Benzol:Hexan 1:1). Ausgang gelbe Kristallen 65%, Schm.340-345K, TLC - R_F in Hexan 0,62

WEISE II

Ein Volumen von 125 cm³ Essigsäure wurde mit drei Tropfen Schwefelsäure unter Anwesenheit von Rohschwefelwasserstoffgas versetzt. Nach 30 Minuten wurde stufenweise (0,04M) 1,1'di(α -hydroxyethyl)ferrocen zugegeben. Nach weiteren 30 Minuten Berühren wurde die Reaktionsmischung auf 200g Eis gegossen. Die Reaktionsprodukte wurden mit Ethylether extrahiert. Das Etherextrakt wurde mit gesättigter Calciumkarbonat-Lösung abgewaschen. Das Rohprodukt wurde mit einer chromatografischen Säule gereinigt (Cca 1*30cm; Benzol:Hexan 1:1). Ausgang einer Mischung

- diol V R_F= 0,1; 1,92g (24% Ausgang)

- polymerische Fraktion $R_F= 0$; 0,48g (6% Ausgang)
- ferrocensulphide $R_F= 2,0$; 2,0g (25% Ausgang)
- ether b $R_F= 0,71$; 1,6g (20% Ausgang)
- ether a $R_F= 0,82$; 2,0g (25% Ausgang)

WEISE III

125 cm³ einer Mischung aus Etylalkohol:Wasser 5:1 mit (0,04M) 1,1'di(α -hydroxyethyl)ferrocen wurde bei 293K unter Berühren von Rohschwefelwasserstoffgas in 4 Stunden durchgeführt. Das Rohprodukt wurde mit einer chromatografischen Säule gereinigt (Cca 1*30cm; Benzol:Hexan. Ausgang:

- eine Mischung von cis- und trans- ferrocensulphide $R_F= 0,80$; (37% Ausgang) Schm. 331-353 K,
- trans- ether b; $R_F= 0,70$; (55% Ausgang) Schm. 378-379 K,
- unidentifiziertes Produkt $R_F= 0,1$; (8% Ausgang) Schm. 335-343 K,

3.11 *Synthese der isotoopenmarkierten Verbindungen*

3.11.1 $\text{BaS}^{35}\text{O}_4$

. Eine 14%-ige Lösung der $\text{H}_2\text{S}^{35}\text{O}_4$ markierten Lösung der Schwefelsäure wurde zu einer 20%-gen Lösung von BaCl_2 hinzugegeben. Der bei einer Temperatur von 383 K anfallende Bodensatz wurde mit heißem Wasser bis zur Cl-Ionen Abwesenheit abgewaschen. Dann wurde der Bodensatz in Luft und in einem Trockenschrank 2 Stunden bei 673 K getrocknet.

3.11.2 BaS^{35}

. Die Reduktion des $\text{BaS}^{35}\text{O}_4$ wurde in einem Keramischen Tiegel bei einer Temperatur von 1173K innerhalb von 2 Stunden durchgeführt. Man erhitzte die Mischung von Bariumsulfat und Aktivkohle in folgenden Proportionen $\text{BaS}^{35}\text{O}_4 : \text{C}$ wie 100: 18 (Mass.)

3.11.3 Eisen Fe^{59} in Form von "Armco Folie"

. Für die Synthese des Ferrocen mit Fe^{59} wendete man "Armco Folie" 0,2*50*100mm mit Neutronen [$4,5 \cdot 10^{12}$ ne/cm²*s - 2 St] bestrahlt an.

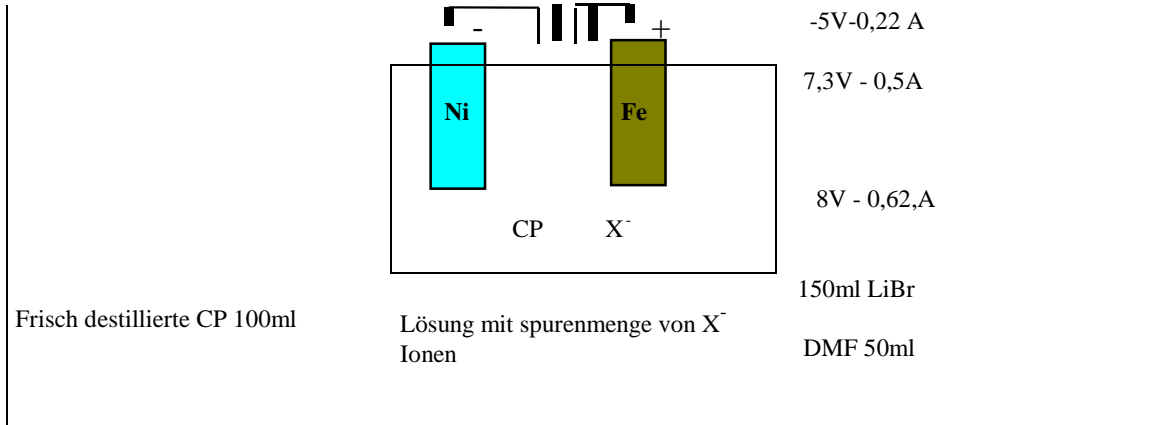
. "Armco Folie" montiert man in einem Einrichtung(Elektrolysezelle) als Anode

3.11.4 *Synthese des Ferrocens mit Fe^{59} mit einer "Naßmethode"*

. In einer Elektrolysezelle mit "Armco Folie"- Anode und Ni- Kathode trennt man eine Lösung von 150cm³ DMF, 50ml Frischdestilierten CP und 3,4g LiBr mit 5,2V Spannung und 0,5A Strom. Die Arbeitsoberfläche war 40 cm², Elektrodenabstand 100mm. Nach 10 Amperestunden destillierte man das Lösungsmittel ab. Ferrocen wurde mit siedendem Pentan vom Bodensatz extrahiert. Danach wurde Pentan vom Extrakt bis auf 10-15 ml abdestilliert, nach Abkühlung bis 273K wurden Ferrocenkristalle abfiltriert.

SCHEMA III

.
 . Schema der elektrochemischen Synthese des Fe⁵⁹ Ferrocens.



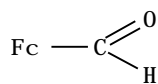
3.12 Beschreibung der Umwandlung von 1,1'-di/a-hydroxyalkyl/ferrocene in 2-thia-[3]ferrocenophane

3.12.1 Allgemeine Diskussion

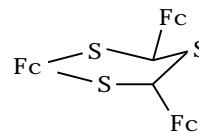
Frühere Diskussionen ^{71 72} und Beschreibungen aus der Ferrocenchemie zeigen, daß Ferrozenderivate (zwischen anderen Alkoholen) sehr leicht mit Schwefelwasserstoff sowie Thiolederivaten reagieren. Als Ergebnis solcher Reaktionen entstehen Ferrocensulphide und di-Sulphide. Mögliche Strukturen illustriert Schema IV

SCHEMA IV

• A



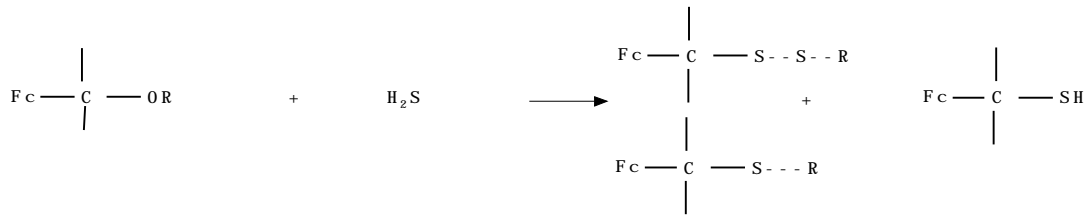
+



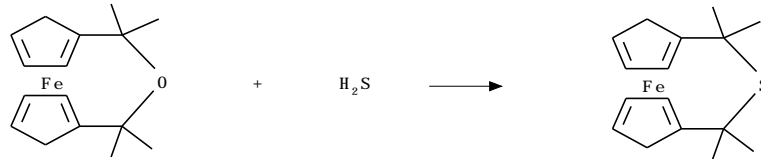
• B

⁷¹ M.Janecka „Synthese und physikochemische Charakteristik von Ferrocensulphide“
 Diplomarbeit der IH Radom 1991 (in polnischer Sprache)

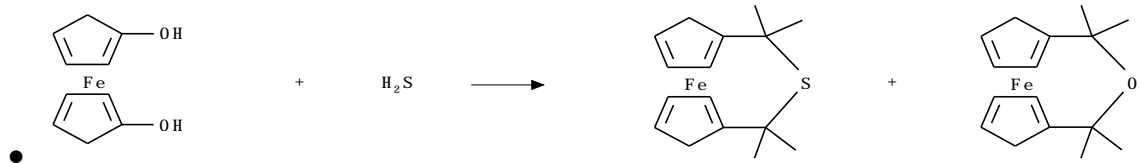
⁷² B.Misterkiewicz u.a. „One step synthesis of ferrocene derivatives“ nichtpublizierte Daten



• **C**



D



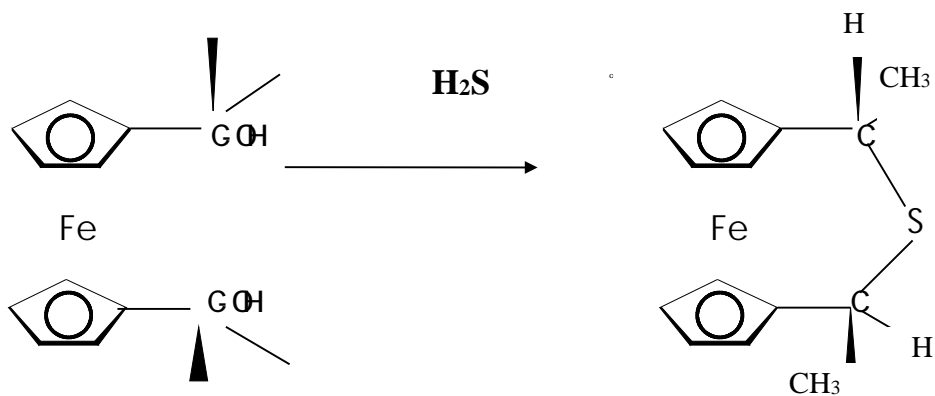
. Es wurde festgestellt, daß die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die 1,1' -di/ α -hydroxyalkyl/ferrocene in einer neutralen Lösung die Umwandlung dieser di-alkohole zu einer Mischung von 2-thia-und 2-oxa [3]ferrocenophane sieh Schema IVd verursacht. Die Reaktion in einer sauren Umgebung $\text{pH} < 7$ verursacht die Verschiebung der Synthese in Richtung von 2-thia [3]ferrocenophane. Einer von synthetischen Aufgaben war die Optimierung der Synthese von 2-thia[3]ferrocenophane aus 1,1'-di/ α -hydroxyalkyl/ferrocene und Schwefelwasserstoff.

3.12.2 Hauptfaktoren

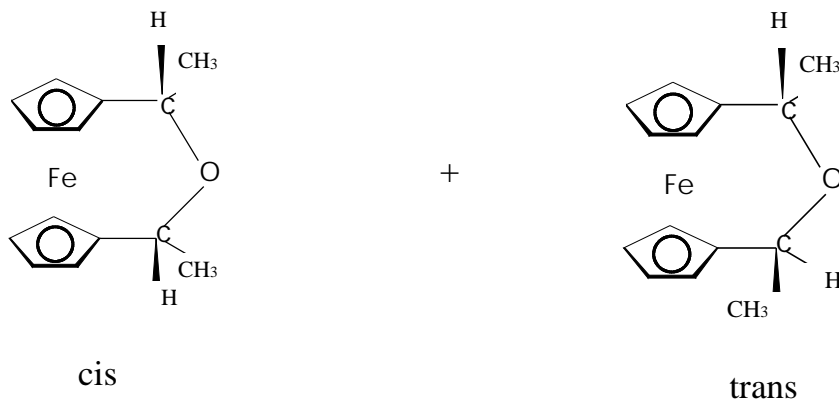
Es wurde angenommen, das die Hauptfaktoren für die beste Umwandlung von 1,1' -di/ α -hydroxyalkyl/ferrocene zu 2-thia[3]ferrocenophane unter Einwirkung von Schwefelwasserstoff folgende sind:

- Art und Menge von einem sauren Katalysator
 - Schwefelwasserstoffreinheit
 - Reaktionstemperatur
 - Angewandte Lösungsmittel
- die Beschreibung der Umwandlung illustriert Schema V auf der Seite 43

SCHEMA V



R = H (XVI); CH₃(XVII);
C₂H₅(XVIII), C₆H₅(XIX)



.

3.13 Vorbereitung der Proben

3.13.1 Proben für dynamische tribologische Untersuchungen

3.13.2 Proben für statische Untersuchungen und Modelluntersuchungen

.

.

3.14 Untersuchungsmethoden und Aparatur

3.14.1 Tribometer Vka

.

3.14.2 Tribometer PT-1p

.

3.14.3 Tribometer TTM-3

.

3.14.4 Isotopenmethoden

.

3.14.5 Thermische Methoden

.

.

4. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

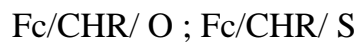
4.1 Allgemeine Diskussion

Das Anfangsziel dieser Arbeit „Charakterisierung des Ausgangszustandes von Oberflächen und von tribologisch beanspruchten Oberflächen in Anwesenheit von Ferrocenderivaten“ wurde realisiert. Es wurde angenommen, daß Sauerstoff sowie besonders Schwefelderivate von Ferrocen eine deutige Rolle für die Reibminderung und Oberflächenmodyfikation spielen sollen. Man beobachtete eine hohe Reaktivität der untersuchten Verbindungen mit der Metalloberfläche. Ferrocenderivate sind Modifikatoren der Schmierstoffe. Die tribologische Nutzbarkeit diese Verbindungen ist von der Art der Einwirkung mit den Metalloberflächen abhängig. Die Ferrocenverbindungen sind Metallorganische Verbindungen mit ganz anderer Struktur im Vergleich zur traditionell in der Tribotechnik angewandten Verbindungen. Der „sandwitsch“ Aufbau der Hauptstruktur mit zentralkomponiertem Eisen verursacht eine aromatische Struktur, die sehr geeignet für weitere chemische Umwandlungen ist. Das ermöglicht die Herstellung der Verbindungen (Derivate) mit unterschiedlichen Eigenschaften. Beispielhaft dafür ist die Anwendung der Ferrocenderivate in einem breiten Bereich der Technologie. In der **Pharmakologie**, Lacke und Farben, Lichtempfindliche Materialien, Elektrochemische Analyse, Kraftstoffindustrie. Ferrocenderivate wurden bisher auch als Modellverbindungen für die Untersuchung von Reibprozessen^{17,73} sowie Sonderölen^{49 74} benutzt. Die in der Arbeit vorgestellten Informationen und enthaltene Wissen im Bereich der metallorganische Verbindungen, wurde als

⁷³ M.Dominiak,H.P.Janecki : Die Möglichkeiten der Anwendung von Ferrocenderivate für die Untersuchung der Reibprozessen II Sympozjum R.S u V. Schloß Reinhardsbrunn Thüringen 1983,

⁷⁴ D.Klamm: „Schmierstoffe und verwandte Produkte Herstellung Eigenschaften-Anwendung“ Basel Chem 1982,

Ausgangspunkt für die Auswahl der Ferrocenderivate zur Untersuchungen genommen. Es wurde festgenommen, daß die Anwesenheit von Eisenatom im Ferrocen-Molekel die Prozesse der Bildung der regenerierten Verbindungen und Schichten katalysieren sollte. Als nächste Schritte sollen die Bildung der Grenzfilme, sowie die effektive Erniedrigung des Verschleißes der Reiboberfläche folgen. In derselben wurde genommen, daß ausgewählte Gruppen der Ferrocenverbindungen die typhische Aufgaben wie Modyfikatoren der Schmiereigenschaften der allgemein angewandten Öle erfüllen soll Es wurden die Ferrocenderivate mit Heteroatomen Sauerstoff und/oder Schwefel mit folgender allgemeinen Formel auswählt :



. Es wurden nur unterschiedliche Alkylradikale sowie Heteroatome angewendet.

Als Ergebniss der durchgeführten Arbeiten wurde die Bestimmung der tribologischen Eigenschaften von den gesuchten Ferrocenderivaten als potentielle Zusätze in der Anwendungstechnik. Es entstanden gleichzeitig die Elemente mit einem wissenschaftlichen Charakter. Das war die Notwendigkeit der Vorstellung (Aufklärung) des Mechanismus der Einwirkung dieser Verbindungen in Reibprozesse auf der Basis der Analytischen Untersuchungen.

4.2 Diskussion der Versuchsergebnisse

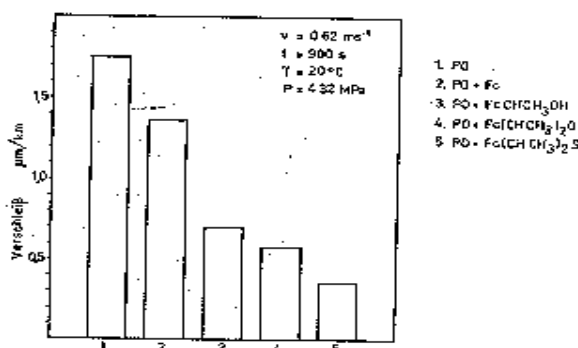
. Die Ergebnisse der nach normalisierten Methoden durchgeführten Untersuchungen zeigen auf die große Abhängigkeit der Antiverschleiß- und Antireibungseigenschaften der untersuchten Verbindungen vom chemischen Aufbau, dass heißt von der Art des Radikals beim Ferrocenskelett. Ausgewählte Untersuchungsergebnisse wurden in Tab.5.2.1 und als Histogramm auf dem Bild 5.2.1. vorgestellt.

. Tab.5.2.1 Ferroceneisenmenge Verlust in versuchten Lösungen nach Pt-1p Test bei der Belastung 1236 N (Messung AAS-Methode)

Verbindungsart	Verschleißkalotte in mm	Eisenverlust in ppm
$\text{Fc}(\text{CH}_2)_2\text{S}$	2,50	2,5
$\text{Fc}(\text{CHCH}_3)_2\text{S}$	1,92	4,3
$\text{Fc}(\text{CHC}_2\text{H}_5)_2\text{S}$	1,43	6,8
$\text{Fc}(\text{CHC}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	2,20	1,2

. Bild 5.2.1

. Histogramm des Verschleißes in $\mu\text{m}/\text{km}$ für Paraffinöl und Ferrocenderivate ($c = 0,025 \text{ mol}/\text{dm}^3$) nach eine Isotopenmethode.

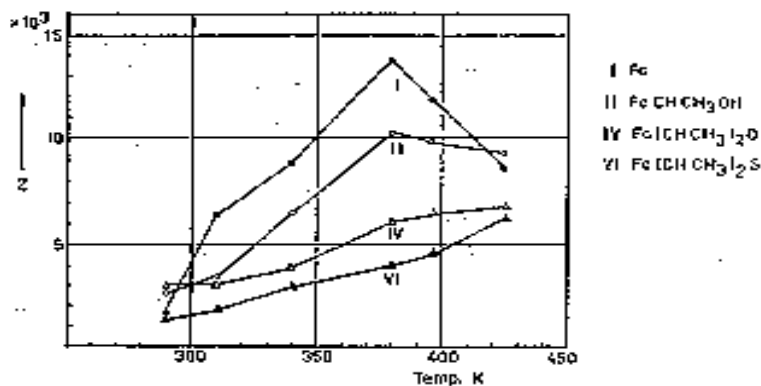


Die Effektivität der Wirkung der Ferrocenverbindungen ist in folgender Reihe vorstellbar:



Die auf dem Bild 5.2.2 vorgestellte Abhängigkeit der Schwefelmenge auf der Oberfläche als Funktion der Temperatur stellt folgende Reihe fest.

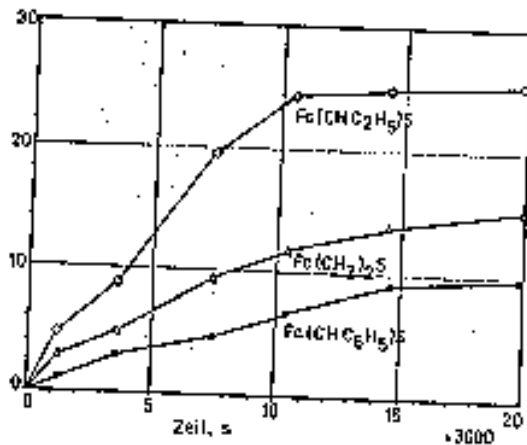
. **Bild 5.2.2**



Nimmt man die Menge des Schwefels auf der Oberfläche als Maß der Schutzmöglichkeiten der geprüften Verbindungen, so schätzt man Ferrocenderivate von Typ $\text{Fc}(\text{CHR})\text{S}$ als die Verbindungen, die große Reaktivität mit der Oberfläche anzeigen. Die Effektivität der Wirkung der untersuchten Verbindungen ist eine Funktion ihrer Konzentration in Ölkombiosition. Die auf dem Bild 4 vorgestellte Charakteristiken zeigen auf die größte Wirkungseffektivität über der Konzentration von $0,025 \text{ mol/dm}^3$. Man muß zusätzlich unterstreichen, daß bei reinem Ferrocen die Vergrößerung des Konzentration keine deutige Änderung der Effektivität verursacht. Nach vielstündigen tribologischen Testen der Lösungen der Ferrocenschwefelderivate wurde festgestellt, daß die deutige Änderungen in oberer Schicht der Elemente der Reibpaarungen in einer Anfangsetappe vorgehen (bis zur 2-ten Minute der Arbeit der Einrichtung). In dieser Zeit ändert sich eindeutig das Reibmoment und der Verschleiß der reibenden Elemente. Ein dynamisches Gleichgewicht kommt nach 11 bis 14 Stunden der Einrichtung in Abhängigkeit von der Art der Verbindung (Bild 5.2.3).

. Bild 5.2.3

. Die Änderung des Gehaltes der 35S aus der Ferrocensulphide auf der Reiboberfläche als Funktion der Zeit (Stift-Scheibe Apparat)



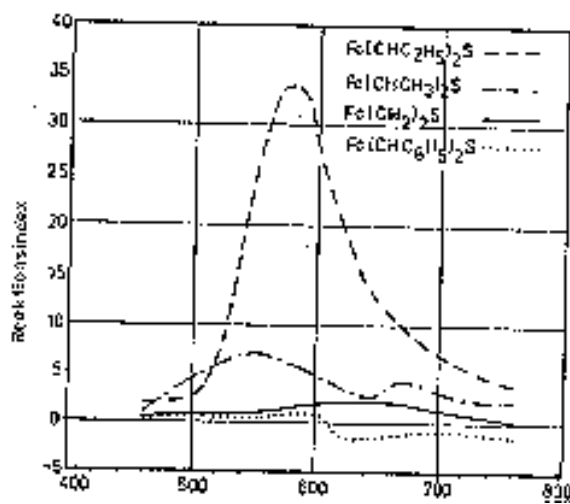
. Die Anwendung der Isotopentechniken ermöglicht die Selektion der Verbindungen vom Gesichtspunkt der Effektivität ihrer Wirkung, sowie die Bestimmung der Änderungen der Konzentration der untersuchten Sulphide sowie in den Lösungen als auch an der Oberfläche arbeitenden kinematischen Systemen (Tab.5.2.1, Bild 5.2.3).

In den Ölkompositionen mit bester Antiverschleißwirkung beobachtete man die größte Erniedrigung der Konzentration der untersuchten Verbindungen in den Lösungen und Ablagerung des Ferroceneisens auf den Reibpaarungselementen. Für die Bestimmung dieser Ergebnisse wurden die Modellversuche durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ermöglichen die Beschreibung der Bildungsart der Grenzfilme. Ausgehend von der Literaturdaten könnte man glauben, daß diese Schichten nur aus dem Schwefel von Verbindungen und von Eisen aus Metallelementen entstehen können. Im Gegensatz dazu wurde festgestellt, daß diese Schichten aus Ferrocenschwefel und Ferroceneisen (statt Metallelementeisen) entstehen können. Mit Hilfe der Analyse der Oberflächenprofile (AES Methode) wurde festgestellt, daß sich in den oberen Schichten große Mengen von Sauerstoff befinden (Bild 5.2.4).

Also die Oberfläche der Reibelemente hat einen

katalytischen Einfluß auf die Durchführung von tribochemischen Reaktionen. Als Ergebnis dieser Reaktionen bilden sich auf den Modelloberflächen neue Schutzschichten mit ganz anderen Eigenschaften im Vergleich zu reinen nicht geprüften Oberflächen. Die Verläufe der auf dem Bild 5.2.5 vorgestellten Kurven zeigen auf die effektive Einwirkung der Impulse des "Hitz Drath Testes" und auf die Verläufe der chemischen Reaktionen der untersuchten Ferrocensuphide.

. **Bild 5.2..5**



Als Ergebnis dieser Reaktionen beobachtete man die Änderungen auf der Drathoberfläche. Es änderte sich auch die chemische Zusammensetzung der Oberschichten sowie Unterflächenschichten.

. Bild 5.2.6



Die größte Reaktivität in folgenden Bedingungen zeigt ein Sulphid $\text{Fc}(\text{CHC}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, das sich charakterisiert mit der größten Änderung des Reaktionsindex. Die Ergebnisse der Röntgenmikroanalyse stellen die Anwesenheit des Ferrocenschwefels sowie Ferroceneisens in den Reaktionsschichten fest, die auf den Oberflächen von geprüften Drähten entstehen. Auf der Basis der Ergebnisse der Oberflächenanalyse und Oberschichtenanalyse sowie der Durchführung der Reibprozesse als Funktion der Temperatur (Bild 6.2.7, 6.2.8) wurden Relationen zwischen dem Aufbau der untersuchten Verbindungen und ihren tribologischen Eigenschaften hergestellt.

. Bild 5.2.7

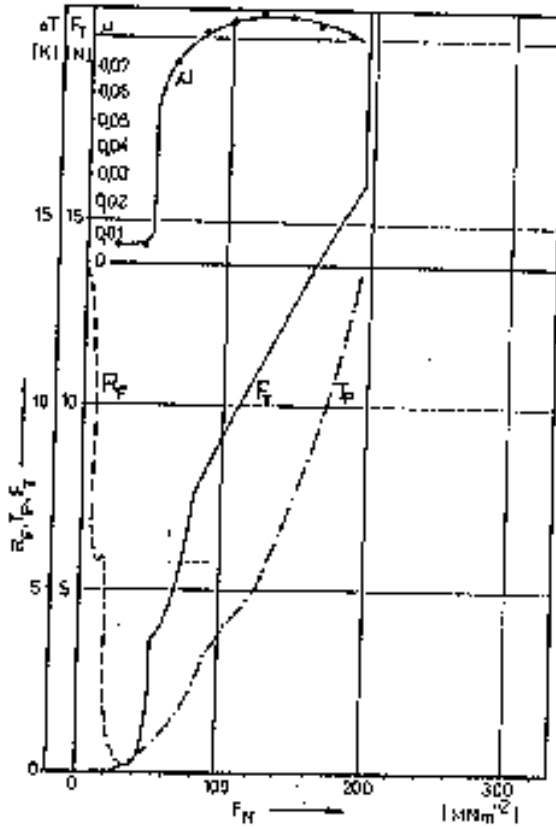
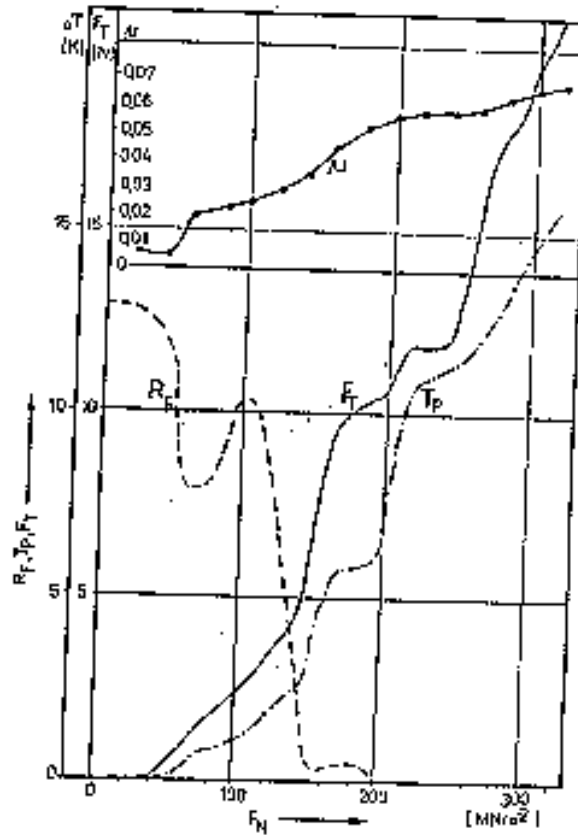


Bild. 7a

. Bild 5.2.8



Es wurde festgestellt, daß die tribologischen Eigenschaften eine Funktion der chemischen Reaktivität sind, die als Möglichkeit zur Bildung der Schutzschichten auf der Reiboberflächen zu verstehen ist. Diese Schichten modifizieren die Oberflächen und haben einen großen Einfluß auf die Verläufe der Reib- und Verschleißprozesse. Die Untersuchungen mit dem USBS-2 haben die Bestimmung der Schutzwirkung der Schmierfilme im Bereich von hydrodynamischer Reibung bis zur Grenzreibung ermöglicht. Untersuchte Lösungen der Ferrocenderivate erhöhten die Grenzbeständigkeit des Schmierfilms von 190MN/mm (bei Paraffinöl) bis über 300NN/mm für die Lösung von $\text{Fc}(\text{CHC}_2\text{H}_5)_2\text{S}$ (Bild 7). Die Verläufe der Reibungszahl μ als Funktion der Temperatur (TTM-1) zeigen einen stimulierenden Einfluss der

Temperatur auf die Verläufe der tribologischen Prozesse (Bild 6.2.9). Bei der Temperatur von 370 K beobachtete man deutige Änderungen der Charakteristiken. Über der Temperatur von 480K beobachtete man ein Minimum der Reibungszahl Diese Temperatur ist nach Matwijejewski als Temperatur der chemischen Modifikation der Oberflächen durch chemisch aktive Zusätze zu betrachten.

. Bild 5.2.9

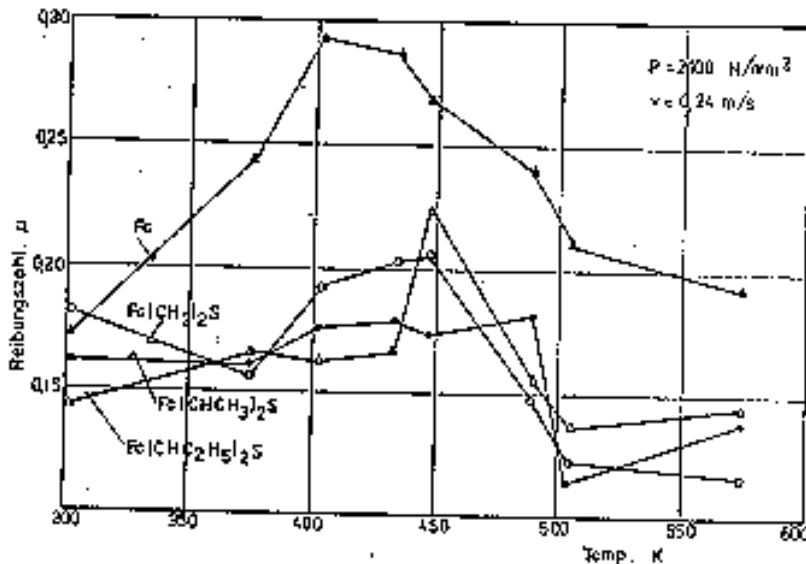
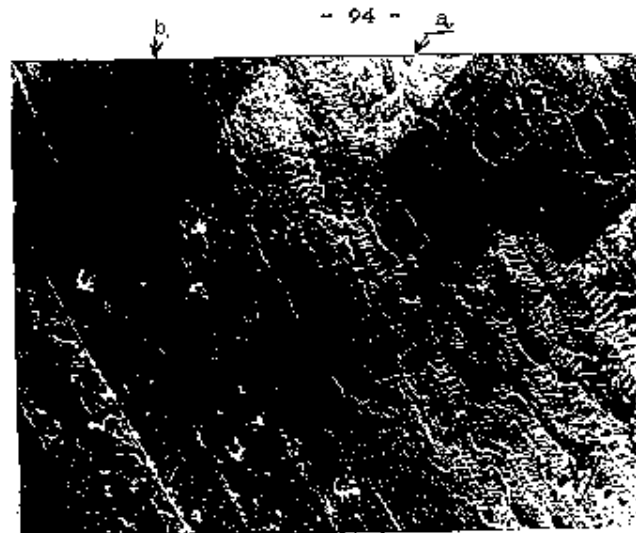


Bild. 6

Die Analyse der Ergebnisse, die mit Hilfe von Drähten und Metallpulver durchgeführten Modelluntersuchungen, zeigen in Verbindung mit der Analyse der Ergebnisse der Isotopenmethode, daß die thermische Energie in einem System Metall- Schmierstoff mit Zusätzen die chemischen Änderungen stimuliert. Diese Änderungen verlaufen auf der Phasengrenze in einem Schmierfilm sowie in einer Oberschicht. Als Ergebnis der chemischen Reaktionen unter den Bedingungen der durchgeführten Experimente beobachtete man auf den Metallflächen die Bildung der Schichten, die Antiverschleiß sowie Antireibungswirkung modifizierten. Auf den untersuchten Oberflächen beobachtete man gleichmäßige Schichten der chemischen Verbindungen. Die auf dem Bild 6.2.10 vorgestellte REM Aufnahme zeigt folgende Schichten: Neben der dunklen mit Hilfe von Elektronenstrom

gereinigten Metallfläche (b) beobachtet man die eindeutige helle Schicht der Reaktionsprodukte (a).

. **Bild 5.2.10**



- a / powierzchnia
oczyszczona
strumieniem
elektronów
- b / warstwa pro-
duktów reakcji
trybochemicznej

34g/ powiększenie 1000 x , związek XVII , obciążenie 2000 N ,
średnica skazy zużycia - 2,5 mm ,



b/ powiększenie 1000 x , związek XXII , obciążenie 2000 N ,
średnica skazy zużycia - 3,1 mm

Fotografie REM powierzchni skaz zużycia, test
czterokulowy, trybometr PT-1p, roztwory związków :
XVI - XIX i XXII, c = 0,025 mol/dm³ .

Die Analyse des MS-Spektrums (Energie der Elektronen 70 eV) weist auf folgenden Verlauf der Zerspaltung der Ferrocenschwefelderivate

unter den Arbeitsbedingungen mit dem Massenspektrometer :

I



II

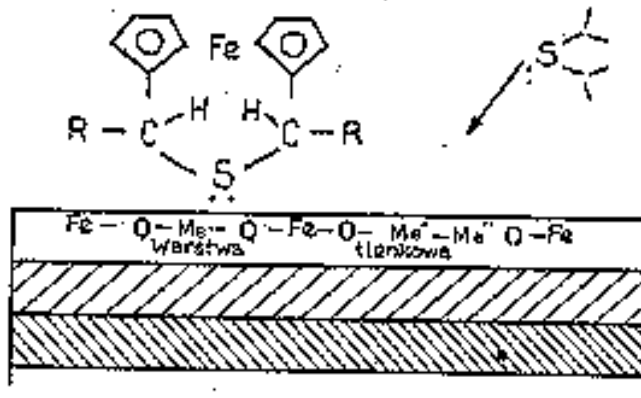


$$M/e = 88 \qquad = 92 (R = CH_3)$$

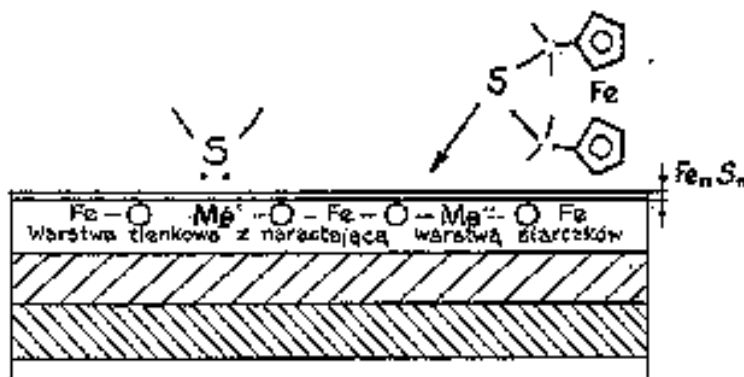
Der vorgestellte Mechanismus der Fragmentation von Ferrocensulphiden ist gültig unter den Bedingungen mit dem Massenspektrometer, führt aber neue Informationen in die Diskussion des Wirkungsmechanismus der Ferrocenderivate in realen Reibungsknoten ein. Man beobachtete eine größere Effektivität der Wirkung der Ferrocensulphide im Vergleich mit den Dibenzildisulphiden. Diese so effektive Einwirkung steht im Widerspruch mit bisher publizierten Meinungen, die in Arbeiten über Untersuchungen von organischen Sulphiden und Disulphiden veröffentlicht wurden. Es ist allgemein die Annahme, daß organische Disulphide größere tribologische Einwirkung als Monosulphide anzeigen. Die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen der Ferrocensulphide zeigen auf ihre größere tribologische Effektivität im Reibprozess im Vergleich mit Dibenzildisulphid. Wie sieht man den Mechanismus der Wirkung der Ferrocenverbindungen im Reibprozeß? Auf der Basis der Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen und analytischen Untersuchungen stellte man sich den Mechanismus der Wirkung der Ferrocensulphide im Reibprozess vor:

1- Etappe

Die Moleküle der Ferrocensulphide in der Schmiermischung absorbieren sich - (eine physikalische Sorption auf der Metallfläche). Die Moleküle orientieren sich zur Fläche über dem Schwefelatom

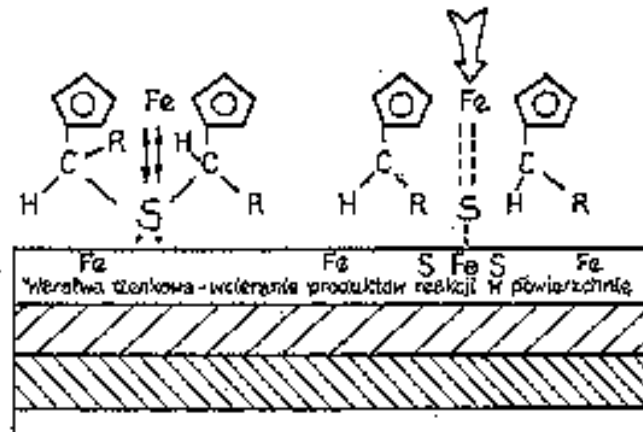


2- Etappe



Die durch die katalytische Einwirkung der Metallfläche aktivierten Schwefelatome reagieren mit Eisen. Das auf der Metallfläche entstehende Eisensulphid FeS ist ein Produkt der Reaktion aus des Schwefels und Eisens von der Metallfläche sowie Ferroceneisen - dieses bestätigen Schlußfolgerung die Ergebnisse der Isotopenversuche MS-Spektren (Maximum $M/e=88$ typisch für FeS), sowie die Ergebnisse der Analyse von Profile AES - Methode (eine charakteristische Maximum für Eisen $Fe-M M M 47eV$).

3- Etappe



Auf der Reiboberfläche haben sich die neuentstehenden Eisensulphide angelegt oder abgerieben, die als Ergebniss der Änderungen metallorganischer Ferrocensulphide entstehen. Diese Änderungen und Reaktionen können bei hohen Temperaturen in Kontaktzonen in Flächenrauigkeit (Temperaturblitzen) vorkommen. Gleichzeitig reiben sich in Oberflächenschichten die Produkte der Polymerisation der Ferrocensulphide und die Produkte der Polymerisation der im Reibprozess entstehenden Alkylferrocene.

4-Etappe

Die Vergrößerung der Belastung der Reibpaarung verursacht das Abreiben der Produkte der tribochemischen Reaktionen aus den Reibflächen. Die Sulphide und Polymere sind planiert und in die Verschleißzone gedrängt. Die Schutzschicht ist weggenommen und die freie Metallfläche erhitzt sich bis zum Erweichungspunkt. Hinzukommen kräftige Oberflächendefekte, sehr schneller Anstieg der Adhensionsprozesse und als Kosequenz der Verschweiß.

Der oben vorgestellte Mechanismus klärt die Phänomene auf, die bei durchgeführte tribologischen Experimenten beobachtet wurden.

6.3. Beschreibung von Versuchsmaterial und Prüfmethode

5. Schlußfolgerungen

5.1 Allgemeine Abschätzung

. Schmieröle sind eine Mischung von zahlreichen chemischen Verbindungen. Heutige legierte Öle enthalten außer der so genannten Basis (das heißt Basisöl) auch viele Zusätze - zusätzliche Verbindungen. Solche Verbindungen sichern viele Funktionen wie:

- Viskositätsstabilität
- Reibminderung
- Antiverschleiß und Antiverschweiß-Wirkung

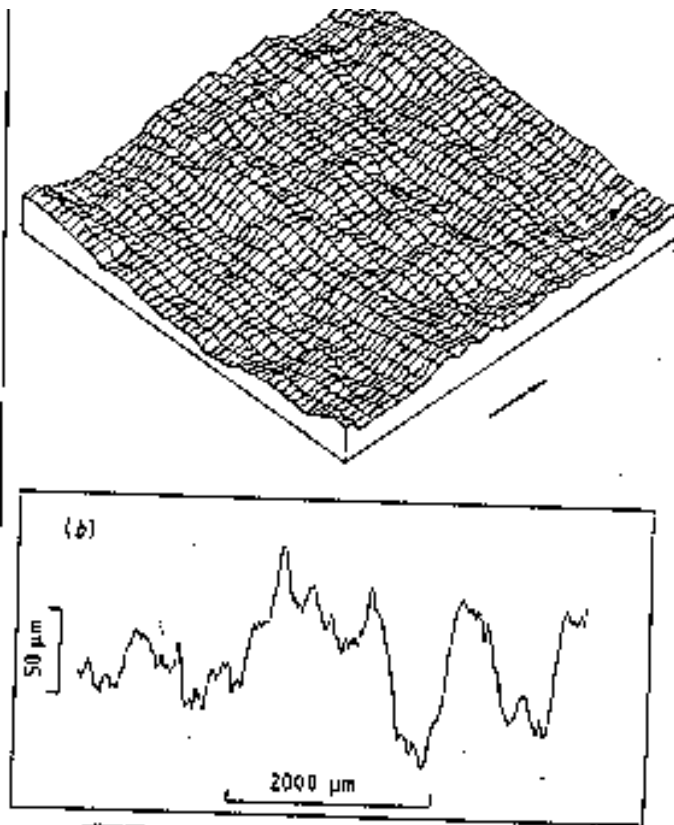
Die Ergebnisse von Literaturdaten sowie unsere Untersuchungen zeigen deutlich, daß Grenzreibung sehr oft in realen Reibungsknoten vorgeht. Die chemische Zusammensetzung von Schmierölen spielt in solchen Fällen die große Rolle. Chemische Zusammensetzung und der Zustand der Reiboberfläche steht mit obigem im Zusammenhang und verursacht die Dauerfähigkeit von Reibpaarungen. Man zeigte (teilweise) im theoretischen Teil wie kompliziert das Problem der Grenzschnmierung ist. Die Meinungen und Theorien sind in diesem Bereich sehr geteilt und oft widersprüchlich. Die Mechanismen und die Art und Weise von Deckschichtenänderungen durch viele aktive Zusätze sind bis heute nicht geklärt. Die Änderungen im Ölvolumen sind auch noch nicht ganz bis zu Ende geklärt. Solche eine Analyse zeigt deutlich auf die große Notwendigkeit der Untersuchungen immer neuer Schmiermittel und Zusätze.

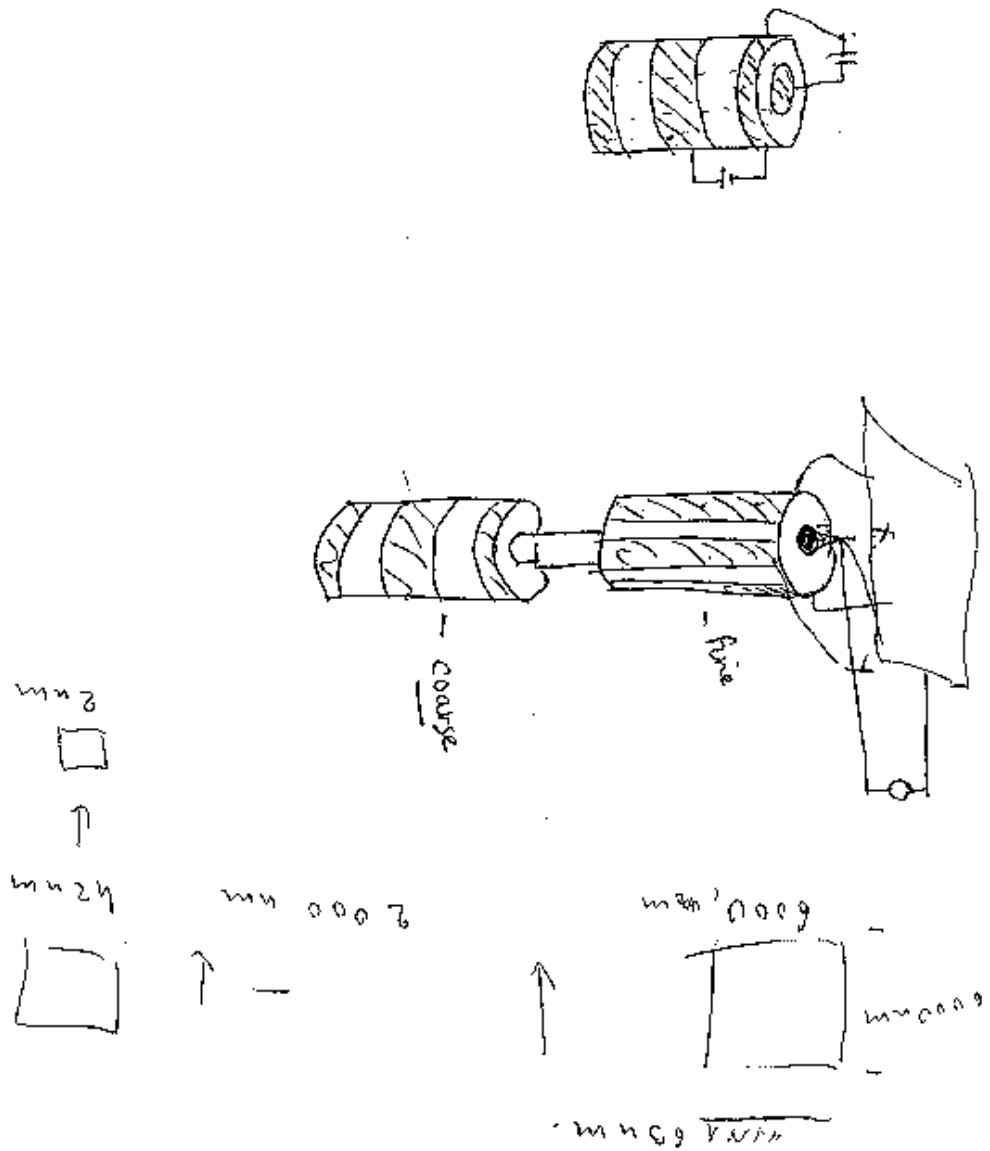
6. Zusammenfassung

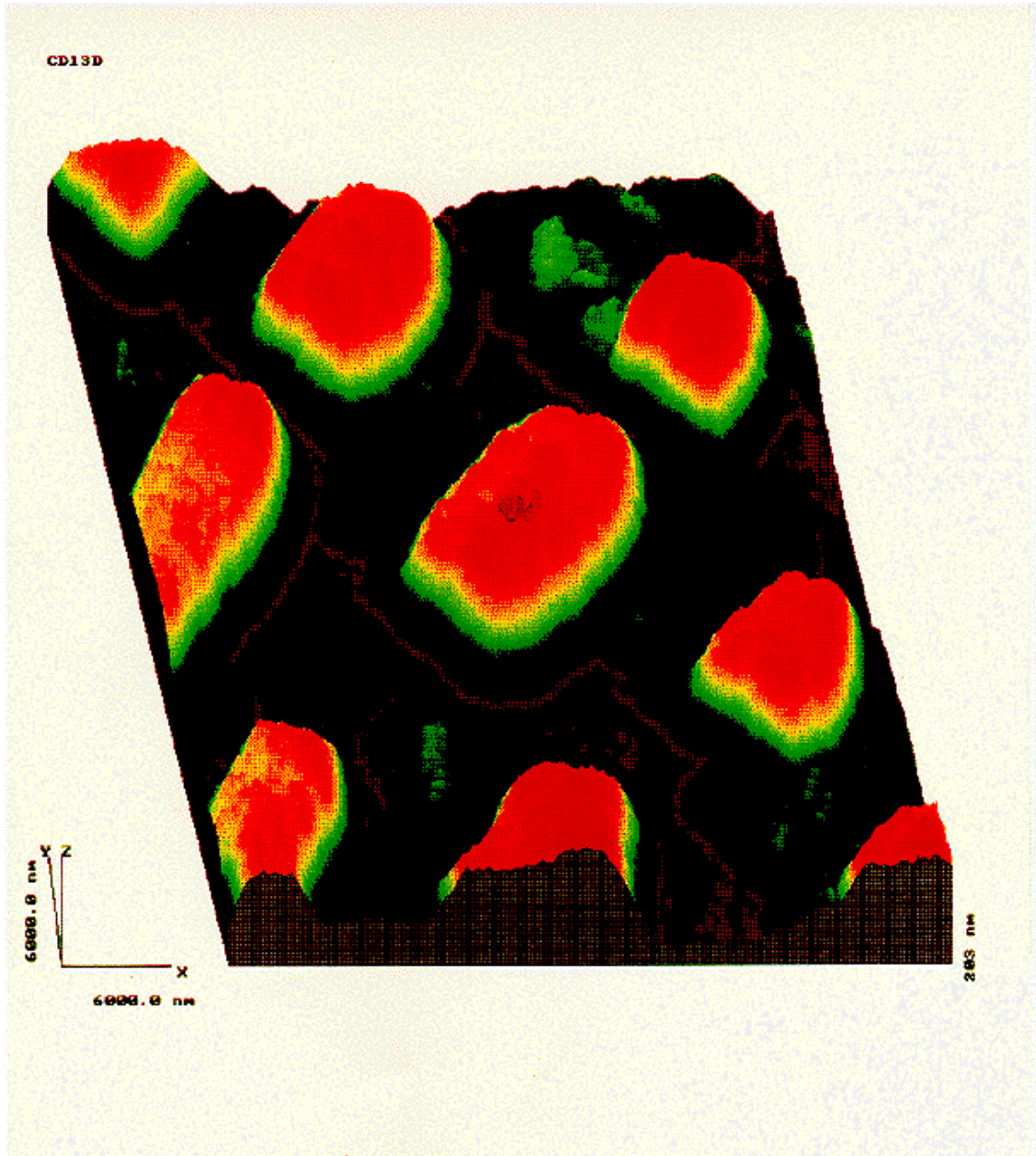
6.1 Mechanismus

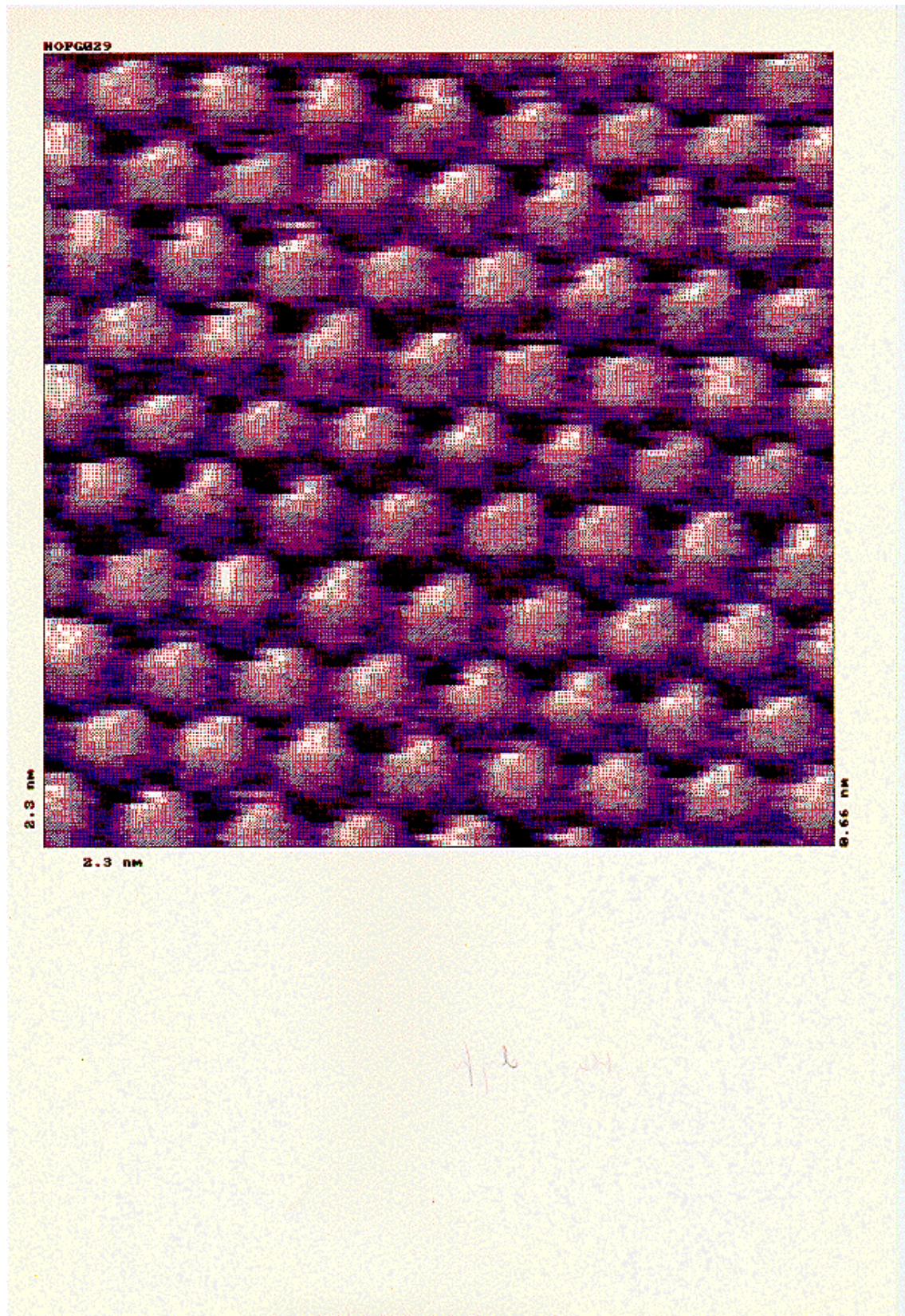
Die durchgeführten Untersuchungen haben bestätigt, daß Ferrocenderivate die tribologischen Eigenschaften von Schmiersubstanzen modifizieren. Es bestehen deutliche Abhängigkeiten zwischen Antiverschleiß und Antireibungseigenschaften und der Struktur dieser Verbindungen. Ferrocensulfide von der Gruppe 2-thia/3/ferrocenophane haben eine gute Antiverschleißwirkung in einem breiten Bereich der Gleitgeschwindigkeit und Temperatur gezeigt. Die Antireibungseigenschaften dieser Verbindungen steigern sich mit der Erhöhung der Konzentration. Die Einführung von Ferrocenschwefelderivaten zum Basisöl verursacht die Verschiebung der Maximalen Arbeitsbedingungen von Reibungsknoten zum Bereich höherer Belastungen. Dieses Phänomen ist eindeutig abhängig von der Struktur der untersuchten Verbindungen. Die "in situ" entstehenden Schutzschichten, gebildet aus Ferroceneisen und Ferrocenschwefel sowie Eisen von den Elementen der Reibpaarungen regenerieren die Reibfläche, erniedrigen den Verschleiß und wirken aktiv gegen Verschweißprozesse. Die Diskussion der Ergebnisse ermöglicht die Vorstellung des Umwandlungsmechanismus von Ferrocensulphide in der Reibungszone. Dieser Mechanismus erklärt gut die Rolle und Aufgabe dieser Verbindungen im Bereich der Antireibungswirkung.

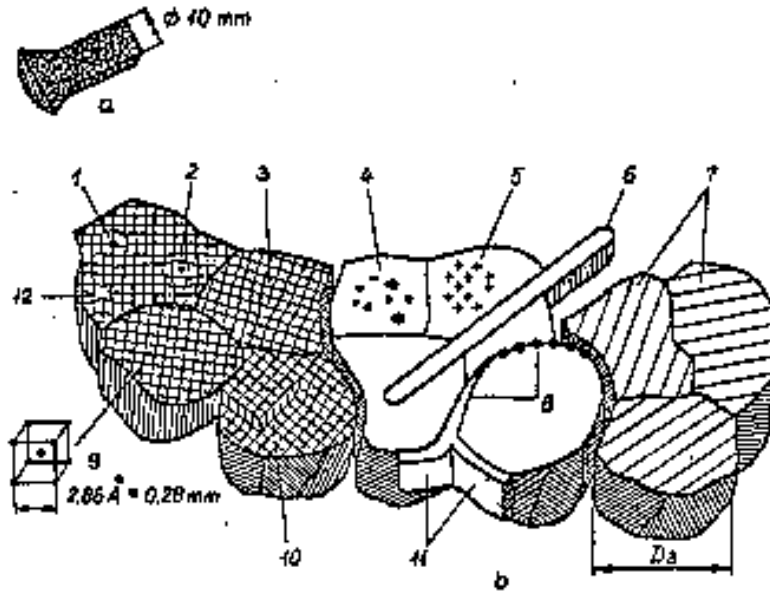
7. Supplement





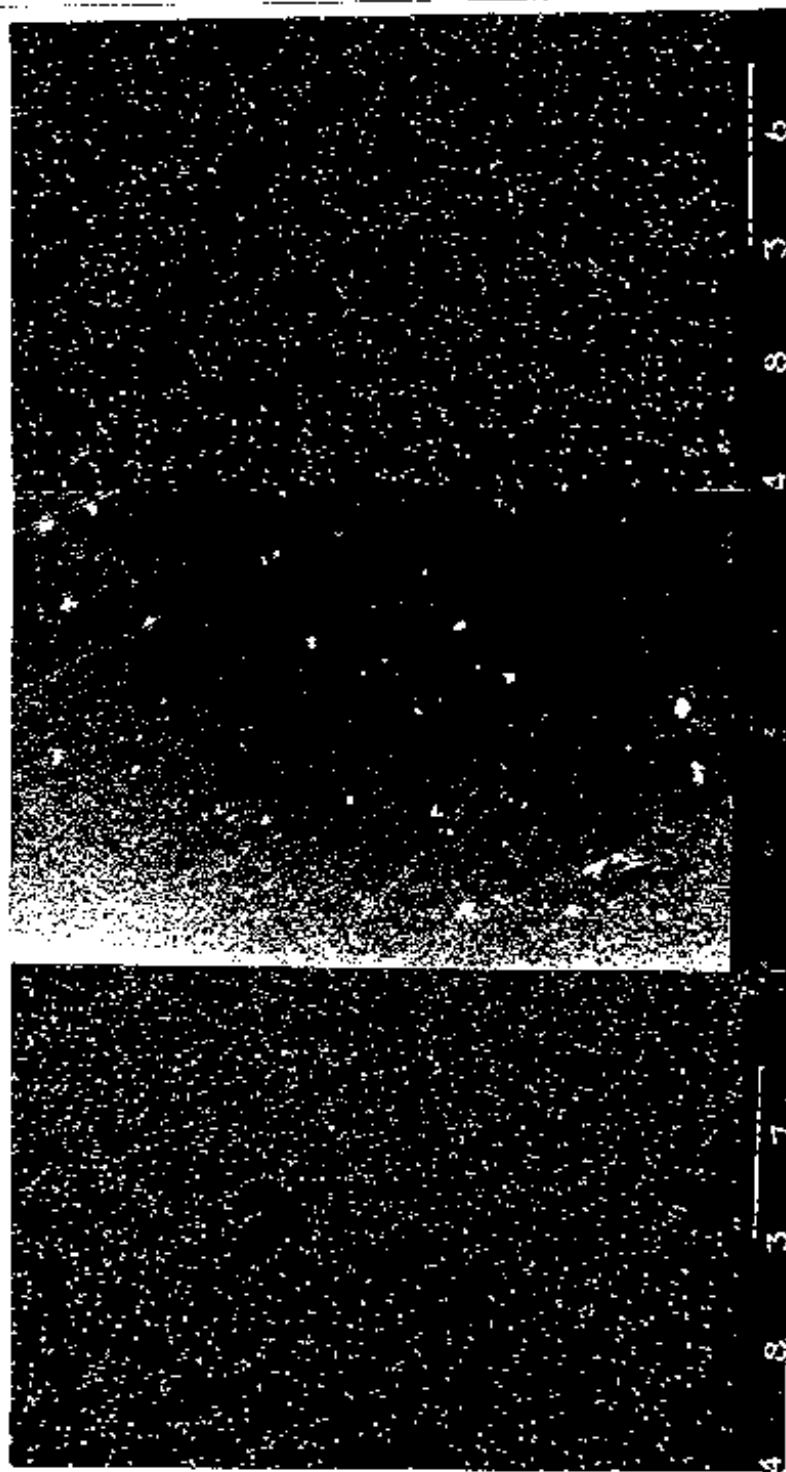


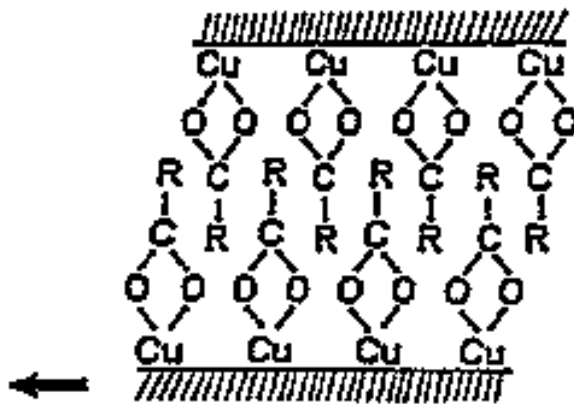




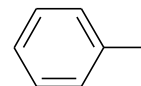
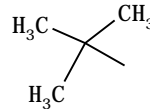
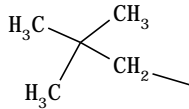
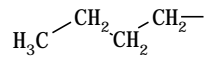
Rysunek 10 Obraz REM Stall LH - 15

EPMA Cr
Obraz Pow.
EPMA O



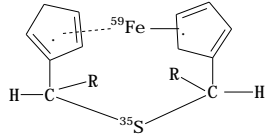
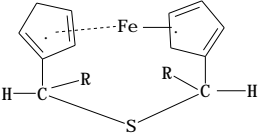
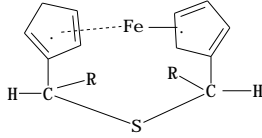


diphenyl < di-n-butyl < di-sec-butyl < di-tert-butyl < dibenzyl



Untersuchungsprogramm

Literaturübersicht → Auswahl geeigneten Verbindungen → Synthese →

→		→
		
Isotopenuntersuchungen	Tribologische Untersuchungen	Chemische Thermische (DTA) Reaktivitätsuntersuchungen
$J=f(T)$	$R_Z=f(t)$	$I_{\otimes}=f(T)$
$J=f(t)$	$R_Z=f(T)$	
$C=f(T)$	Bestimmung der Produkten auf den Reiboberflächen	
$C=f(t)$		
	Instrumentalanalyse	
	REM	
	EDS	