

Charakterisierung monomolekularer Schmierstoffschichten

R. Kolm^a, C. Jogl^{b,c}, R. Kleiner^b, I. Gebeshuber^{a,b}, W. Werner^b und H. Störi^b

^aAC²T Research GmbH, Viktor Kaplan-Straße 2, A-2700 Wr. Neustadt, Austria

^bInstitut für allgemeine Physik, Vienna University of Technology, Wiedner Hauptstraße 8-10, A-1040 Vienna, Austria

^cECHEM Kompetenzzentrum für angewandte Elektrochemie GmbH, Viktor Kaplan-Straße 2, A-2700 Wr. Neustadt, Austria

Einführung:

Im Zuge der steigenden Anforderungen [1] an Schmierstoffe werden Additive bei der Formulierung [2] neuer Schmiermittel immer wichtiger. Sie verbessern nicht nur die Qualität der Grundöle, sondern verleihen ihnen zusätzliche, den Erfordernissen angepasste, Eigenschaften, die Grundöle nicht oder nicht in ausreichendem Maß besitzen [3]. Eine Gruppe dieser Additive sind die Anti-Wear und Extreme-Pressure Additive (AW/EP Additive), die im Bereich der Grenz- und der Misch-Reibung eingesetzt werden. Die Moleküle dieser Additive werden auf der Oberfläche der aneinander reibenden Festkörper physi- oder chemisorbiert und bilden dort reibungsmindernde Schichten. Bei der Adsorption unterscheiden sich diese Substanzen in der Bedeckungsdichte der Oberfläche, der Bindungsstärke zum Substrat, der Orientierung der Moleküle auf der Oberfläche und die Verteilung der Elemente in der Adsorbat-Schicht. Deshalb ist es für die Vorhersage von tribologischen Eigenschaften dieser Schichten notwendig, die Adsorption der Additive auf tribologischen Oberflächen zu untersuchen und zu verstehen.

Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) ist eine oberflächenspezifische Analysenmethode, die eine zerstörungsfreie Untersuchung der meisten organischen Materialien erlaubt. Sie dient der Elementanalyse, liefert Informationen über den Bindungszustand eines Elements und erlaubt die Bestimmung der Oberflächenbedeckung. Winkelaufgelöste ESCA ermöglicht darüber hinaus die Erstellung von Tiefenprofilen der Konzentration der Elemente. Dabei können Tiefenprofile [4] für jede einzelne chemisch unterschiedlich gebundene Spezies erstellt werden, sofern die chemische Verschiebung so unterschiedlich ist, dass man die Signale getrennt quantifizieren kann.

Diese Arbeit setzt sich mit der Adsorption von Ricinolsäure und 8-Hydroxychinolin [5, 6], das als AW/EP Additiv bekannt ist, auf Kupfer auseinander. Da aus anderen Studien bekannt ist, dass bereits vorhandene Adsorbate die Eigenschaften und die Topographie [7] der Oberfläche des Substrates verändern, wurde eine spezielle, direkt an das Spektrometer angebaute Apparatur für die Adsorption verwendet. Das Substrat wurde im UHV von etwaigen Adsorbaten, wie Sauerstoff oder organischen Substanzen gereinigt. Die Adsorption selbst wurde in einer Lösung der Additive unter Inertgas Atmosphäre durchgeführt, um den Einfluss von Luftbestandteilen auf die Adsorption auszuschließen.

Probenpräparation:

Es wurden 8 x 12 mm große Kupferstücke aus einem Kupferblech geschnitten, die als Substrat verwendet wurden. Diese wurden mit Siliziumkarbid Schleifpapieren mit Körnungen von 150 bis 4000 auf einer Struers LaboPol-4 Schleifmaschine geschliffen. Nach dem Schleifen wurden die Kupferstücke auf dieser Maschine mit einem MD-Dac Fliess, das mit DP-Spray P, der polykristalline Diamantsplitter mit einer Korngröße von 1 μm enthielt, behandelt wurde, poliert. Dann wurden die Substrate mit deionisiertem Wasser abgespült und in das Spektrometer transferiert. Im UHV des Spektrometers wurden die restlichen Verunreinigungen, wie adsorbiertes Wasser, Sauerstoff und organische Adsorbate, durch Ionenätzen mit Argon-Ionen entfernt. Das Ionenätzen wurde solange wiederholt bis keine Verunreinigungen im Photoelektronenspektrum sichtbar waren.

Es wurden Lösungen von Ricinolsäure und 8-Hydroxychinolin, die beide von der Schmiermittelabteilung von AC²T Research GmbH bereitgestellt wurden, in Toluol in einer Konzentration von 5 $\mu\text{mol/ml}$ hergestellt. Diese Lösungen wurden in die für die Adsorption an das Spektrometer angebaute Apparatur gebracht.

Diese Apparatur ist direkt an das Spektrometer angebaut, sodass ein Transfer zwischen dem Spektrometer in dem UHV herrscht und dem Adsorptionsgefäß, das unter einem Druck, der etwas höher als der Luftdruck ist, steht, ohne Kontakt mit der Atmosphäre möglich ist. Die Apparatur besteht aus zwei Vorratsbehältern, zwei weiteren kleineren Gefäßen, die zwischen den Vorratsgefäßen und dem Adsorptionsgefäß liegen, und dem Adsorptionsgefäß. Der Transport der Flüssigkeiten zwischen den Gefäßen wird mit dem Anlegen einer Druckdifferenz bewerkstelligt. Von einem Gasrechen führen Gasleitungen zu den einzelnen Gefäßen die abwechselnd unter Überdruck gesetzt werden. So werden die Flüssigkeiten aus einem Gefäß in das nächste gepresst. Zum Erzeugen des Überdrucks wird Helium 6.0 verwendet. Zuerst wird die Apparatur mit den Lösungen gefüllt. Dann wird sie mit Helium gespült, um die Luft zu entfernen. Danach wird die Adsorptionslösung in das Adsorptionsgefäß gedrückt und die Adsorption durchgeführt.

Die gereinigten Kupferstücke wurden aus dem Spektrometer in das Adsorptionsgefäß geschleust und in die Lösungen der Additive getaucht. Die Adsorption wurde unter Helium Atmosphäre durchgeführt. Die Eintauchdauer betrug 20 Minuten. Danach wurden die Proben in das Spektrometer zurückgeschleust.

Messungen:

Die Messungen wurden mit einem Vacuum Generators Microlab Mk 2 unter Verwendung von Aluminium $K\alpha$ Strahlung durchgeführt. Die Anodenleistung betrug bei den Messungen 795 Watt. Die Anodenposition wurde auf maximales Photoelektronensignal justiert. Die Öffnung der Eintrittsblende des Analysators betrug 20 mm. Bei der Aufnahme von Übersichtsspektren betrug die Winkelakzeptanz des Analysators 22° und bei der Aufnahme der winkelaufgelösten Spektren 10° . Der Winkel zwischen der Probennormalen und dem Analysator (Analysatorwinkel) betrug bei Übersichtsspektren 15° . Die winkelaufgelösten Messungen erfolgten bei 15° , 28° , 48° , 61° , 70° und 75° . Es wurde der Bereich der Kohlenstoff 1s Photoelektronen, der Sauerstoff 1s Photoelektronen und der Kupfer 2p Photoelektronen aufgenommen. Bei den Messungen der 8-Hydroxychinolin Probe wurde zusätzlich der Bereich der Stickstoff 1s Photoelektronen aufgezeichnet. Die

Messungen erfolgten in der Analysenkammer des Photoelektronenspektrometers bei einem Druck von circa $5 \cdot 10^{-10}$ mbar.

Resultate:

Durch den Anbau der Glasapparatur an das Elektronenspektrometer ist es gelungen unter kontrollierten Bedingungen Additive aus ihren Lösungen abzuscheiden. Die Oberfläche des Substrates war durch das Ionenätzen frei von organischen Verunreinigungen, Wasser und Sauerstoff, Substanzen, welche die Eigenschaften von Oberflächen modifizieren und die Adsorption auf eben diesen beeinflussen. Des weiteren erfolgte die Adsorption von 8-Hydroxychinolin und Ricinolsäure unter Inertgas Atmosphäre, um den Einfluss von Sauerstoff auf den Adsorptionsvorgang auszuschließen. Der Transport der Proben direkt aus der Inertgas Atmosphäre in das Vakuum des Spektrometers verhindert außerdem eine nachträgliche Verschmutzung der Adsorbat Schicht oder Reaktionen mit Bestandteilen der Luft.

Das Spektrum von 8-Hydroxychinolin (Abbildung 1) zeigt keinerlei Verunreinigungen. Die Positionen der Photoelektronen-Peaks wurden mithilfe von Peakfits bestimmt. Es wurde eine Kombination aus Lorentz- und Gauß Peaks verwendet, sodass die Quadrate der Abweichungen der Messwerte von den gefitteten Peaks minimal wurden.

Der Kohlenstoff 1s Photoelektronenpeak liegt bei einer Bindungsenergie von 286 eV. Die chemische Verschiebung der C1s Core-Elektronen ist typisch für Alkohole, Ether und organische Stickstoff Verbindungen. Es ist kein weiterer Kohlenstoff Peak erkennbar, der auf kohlenstoffhaltige Verunreinigungen hindeuten würde.

Die Bindungsenergie der Stickstoff 1s Elektronen gemessen bei 75° Austrittswinkel beträgt 399,9 eV, welche für Stickstoff in organischer Matrix gefunden wird. Die gefundene Bindungsenergie stimmt recht gut mit dem in Referenz 5 angegebenen Wert (399,6 eV) überein.

Der Sauerstoff 1s Peak liegt bei 533,6 eV Bindungsenergie gemessen bei 75° Austrittswinkel. In diesem Bereich liegen unter anderem aromatische Ether und Alkohole.

Das Kupfer $2p_{3/2}$ Signal liegt bei 953,6 eV Bindungsenergie und das $2p_{1/2}$ Signal bei 933,7 eV. Bei den winkelaufgelösten Spektren (Abbildung 2) erkennt man, dass das Kupfer Signal aus zwei Peaks besteht. Das Maximum der Summe der Kupfer $2p_{1/2}$ Peaks liegt bei 933,7 eV bei einem Austrittswinkel von 75° und verschiebt sich nach 934,6 eV bei 15° . Desgleichen verschiebt sich das Maximum der Summe der Kupfer $2p_{3/2}$ Peaks von 953,6 eV nach 954,6 eV. Da in den winkelaufgelösten Spektren das Signal der oberen Schichten mit Abnahme des Austrittswinkels in Relation zu dem der unteren Schichten zunimmt, sieht man deutlich, dass die Kupferatome an der Oberfläche eine Bindung mit dem Adsorbat eingehen.

Der Peak der Kohlenstoff 1s Elektronen der adsorbierten Ricinolsäure gemessen bei 75° Austrittswinkel ist bei 287 eV. Das Maximum des Peaks verschiebt sich bei kleiner werdenden Einfallswinkel zu niedrigeren Bindungsenergien. Bei 15° Austrittswinkel liegt es bei einer Bindungsenergie von 286,7 eV. Das lässt sich durch den geringer werdenden Beitrag der Kohlenstoffatome der Säuregruppe erklären.

Der Sauerstoff 1s Peak liegt bei 534,7 eV bei 75° . Das Maximum verschiebt sich nur leicht nach 534,4 eV bei 15° Austrittswinkel.

Das Maximum der Kupfer 2p Photoelektronen Signale verschiebt sich kaum bei der Änderung des Austrittswinkel (Abbildung 3). Der $2p_{1/2}$ Peak liegt bei 933,9 eV, der $2p_{3/2}$ Peak bei 953,8 eV. Die geringe Abhängigkeit der Peakposition vom

Austrittswinkel ist der Dicke der Adsorbat Schicht zuzuschreiben. Wie man an dem Hintergrund des Kupfer $2p_{3/2}$ Signals, der beim Ricinolsäure Adsorbat durch die häufigeren inelastischen Wechselwirkungen deutlich steiler ansteigt, und der Abnahme der Intensität des Kupfersignals mit dem Austrittswinkel deutlich sehen kann, ist die Dicke der Schicht der Ricinolsäure Probe viel größer als diejenige der 8-Hydroxychinolin Probe. Durch die deutlich dickere Schicht dringt viel weniger Signal von den tieferen Regionen des Kupfersubstrates hindurch. Deshalb liegt das Maximum der Peaks schon bei großem Austrittswinkel bei einer höheren Bindungsenergie.

Eine quantitative Aussage über die Schichtdicke kann man mit Hilfe der Straight-line-Approximation machen. Diese Näherung beachtet nur diejenigen Photoelektronen eines Peaks, die ohne Richtungsänderung zum Detektor gelangen. Sie gilt mit guter Näherung für Schichten, die Elemente niedriger Ordnungszahl enthalten, wie z.B.: organische Polymere oder organische Adsorbate. Der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke des Adsorbats und der Intensität des darunter liegenden Substrates ist durch die Gleichung $I_{\text{Sub}} = K * e^{-d/\lambda \cos \alpha}$ gegeben. Worin I_{Sub} die Intensität des Signals des Substrates, K eine Konstante, d die Dicke der Schicht, λ die inelastische mittlere freie Weglänge und α der Analysatorwinkel ist. Die Dicke der Schicht in Einheiten der mittleren inelastischen freien Weglänge lässt sich damit aus der Steigung der Geraden in einem Diagramm (Abbildung 4), in dem der Logarithmus der Intensitäten bei verschiedenen Analysatorwinkeln gegen $1/\cos \alpha$ aufgetragen wird, ermitteln [8]. Um den Einfluss geometrischer Artefakte aus den Messungen zu vermeiden, verwendet man das Intensitätsverhältnis der Signale zweier Elemente, von denen das eine in der Schicht und das andere im Substrat ist, statt nur die Intensität des Substrates zu verwenden.

Die Bestimmung der Dicke in absoluten Einheiten ist sehr schwierig, da dafür die inelastische mittlere freie Weglänge der Photoelektronen, die nur für wenige organische Adsorbate bekannt ist, und die atomare Dichte der Elemente in der Schicht, die von diesen Adsorbat-Schichten ebenfalls unbekannt ist, benötigt wird. Nach Seah und Dench [9] kann die inelastische mittlere freie Weglänge λ , in nm, von Photoelektronen einer bestimmten kinetischen Energie in organischen Materialien mit Hilfe der Gleichung $\lambda = (49/\rho/E^2 + 0,11 * E^{0,5}/\rho)$ näherungsweise berechnet werden. ρ ist die Dichte des Materials in g/cm^3 und E die kinetische Energie der Elektronen in eV. Wenn man für die Dichte der Ricinolsäure, diejenige der Flüssigkeit bei einer Temperatur von 25° einsetzt, ergibt sich für die inelastische mittlere freie Weglänge der C 1s Photoelektronen 4,05 nm. Die daraus errechnete Schichtdicke beträgt 1,4 nm.

Bei der Bestimmung der Schichtdicke des 8-Hydroxychinolin auf Kupfer zeigt sich, dass die Messwerte der winkelabhängigen Messungen aufgetragen im logarithmischen Diagramm keine Gerade darstellen. Daraus kann man schließen, dass sich keine geschlossene Schicht des Adsorbates auf dem Substrat gebildet hat. Deshalb muss in der Gleichung, welche die Abhängigkeit der Intensität von der Schichtdicke des Adsorbates wiedergibt, der Bedeckungsgrad berücksichtigt werden. Die Gleichung nimmt dann die Form $I_{\text{Sub}} = \theta * K * e^{-d/\lambda \cos \alpha} + K * (1 - \theta)$ [10] an, worin θ der Bedeckungsgrad ist. Wie man sieht geht die Intensität des Substrates, nicht mehr gegen Null, wenn der Austrittswinkel gegen 0° geht (Abbildung 5).

Fazit:

Wir haben zwei EP/AW Additive auf sauberen Kupfer unter Inertgas Atmosphäre aus einem Lösungsmittel abgeschieden. Diese wurden ohne sie zu kontaminieren oder der Atmosphäre auszusetzen in das Vakuum des Elektronenspektrometers überführt. Aus den XPS Spektren konnten die adsorbierten Additive identifiziert werden. Des Weiteren waren keine Verunreinigungen festzustellen, welche die Adsorption beeinflusst hätten. Diese Methode der Probenpräparation hat den Vorteil, dass man mit sehr sauberen und genau definierten Adsorbens und Adsorbat unter Ausschluss von den Adsorptionsvorgang beeinflussenden Reagenzien arbeiten kann. Dabei können die Einflüsse des Lösungsmittels berücksichtigt werden und eine breite Palette von Substanzen untersucht werden.

Die winkelaufgelösten Messungen zeigten, dass eine Bindung zwischen Ricinolsäure und Kupfer besteht. Die Dicke der Adsorbat Schicht der Ricinolsäure betrug in erster Näherung 1,4 nm. Außerdem konnte eine qualitative Aussage über den Bedeckungsgrad beider Proben gemacht werden.

Acknowledgement:

Die Forschungsergebnisse wurden aus dem österreichischen Kplus-Programm gefördert und sind im "Österreichisches Kompetenzzentrum für Tribologie" entstanden.

Referenzen:

- [1] W. J. Bartz: Erdöl und Kohle, 34, (1981), 156-171.
- [2] R. Landells: Modern Petroleum Technology (6th Edition) (2000), 2 307-322.
- [3] W. J. Bartz: Additive für Schmierstoffe 15-25, expert verlag, Renningen-Malmsheim, 1994.
- [4] P. J. Cumpson: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 73 (1995) 25-52.
- [5] Laigui Yu , Yafeng Lian, Qunji Xue : Wear 214 (1998) 47-53.
- [6] C. Kajdas: Tribology Trans. 31 (4) (1987) 476-481.
- [7] T. Schneider, G. Meier zu Köcker, E. Santer: Surface and Interface Analysis, Vol. 24 (1996) 7-14.
- [8] M. Hoshino, Y. Kimachi: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 81 (1996) 79-85.
- [9] M.P. Seah and W.A. Dench: Surf. Interface Anal.,1 (1979) 2.

[10] Y. Kimachi, F. Yoshimura, M. Hoshino, A. Terada: IEEE Trans. Magn., MAG-23 (5) (1987) 2392-2394.

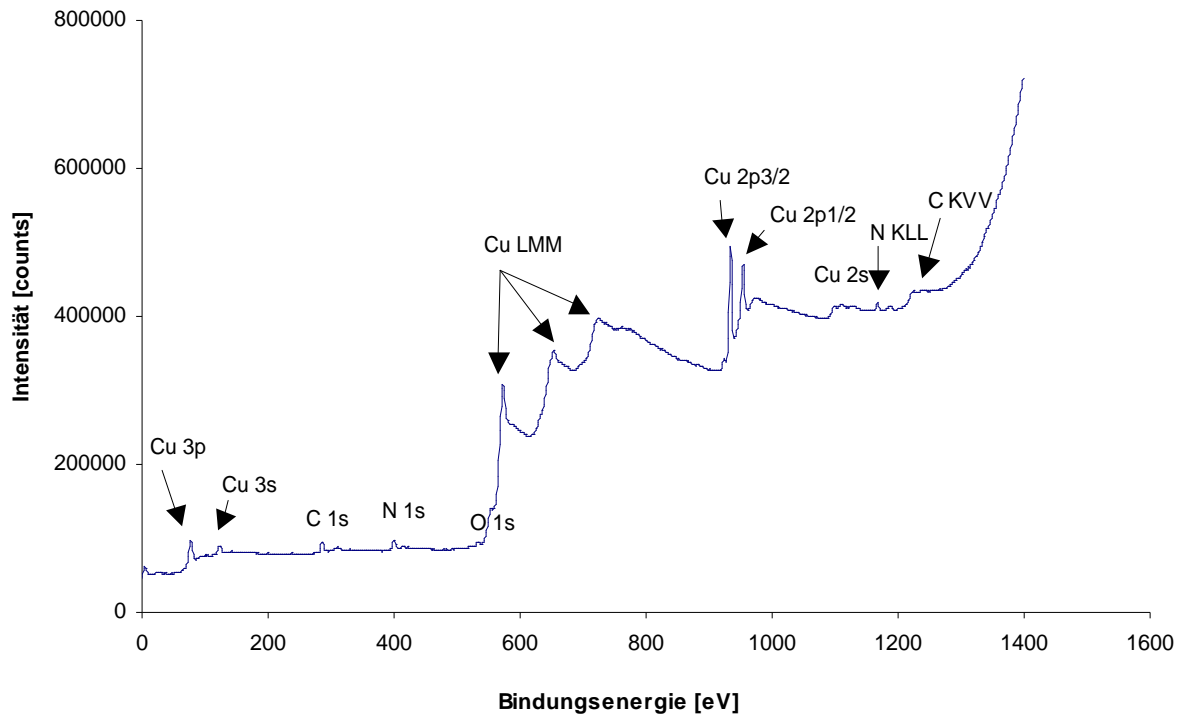


Abbildung 1: Übersichtsspektrum der 8-Hydroxychinolin Probe.

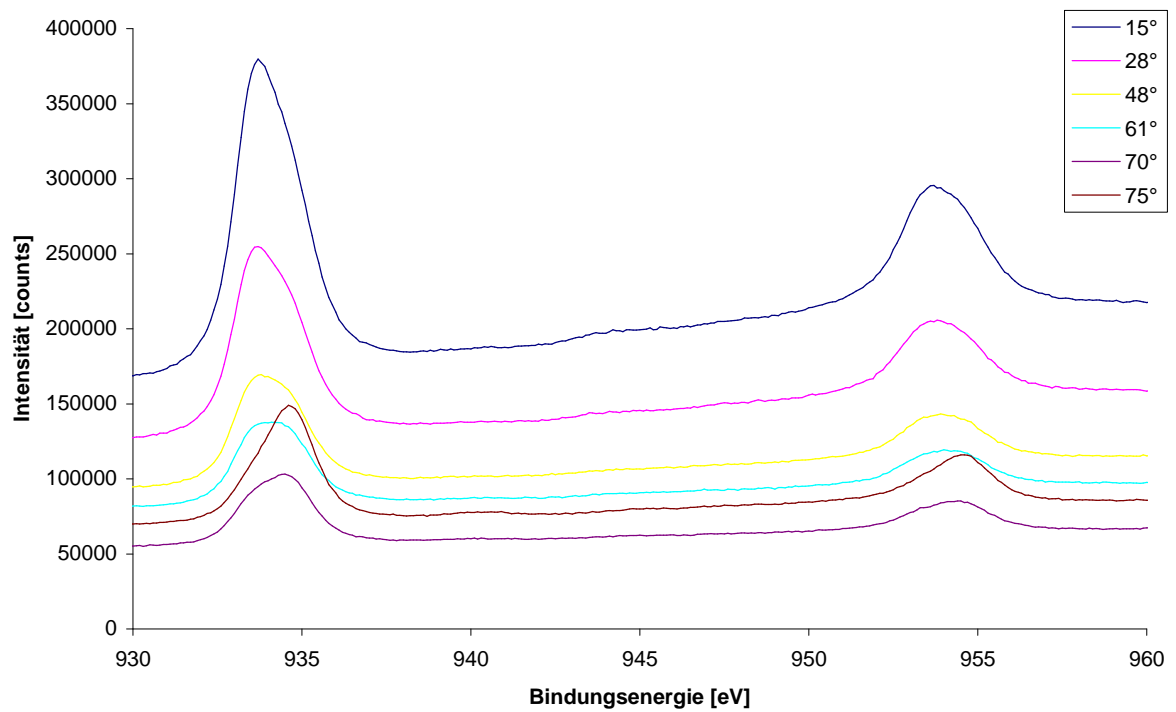


Abbildung 2: Winkelaufgelöstes Spektrum der 8-Hydroxychinolin Probe.

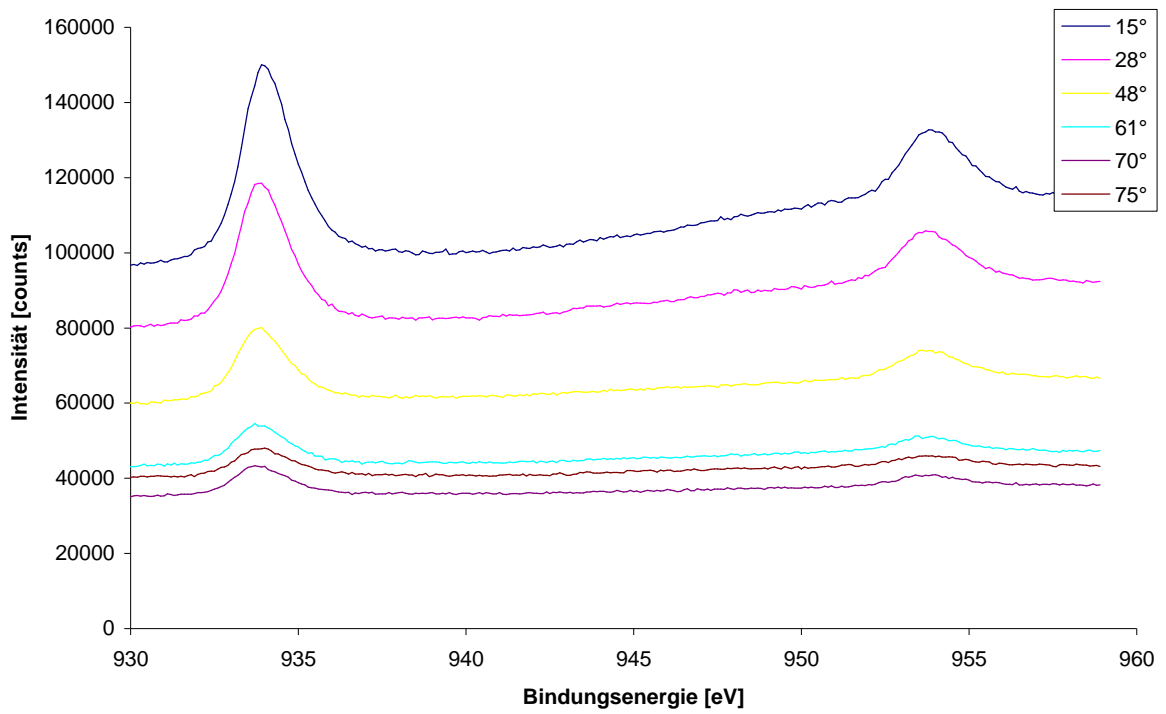


Abbildung 3: Winkelaufgelöstes Spektrum der Ricinolsäure Probe.

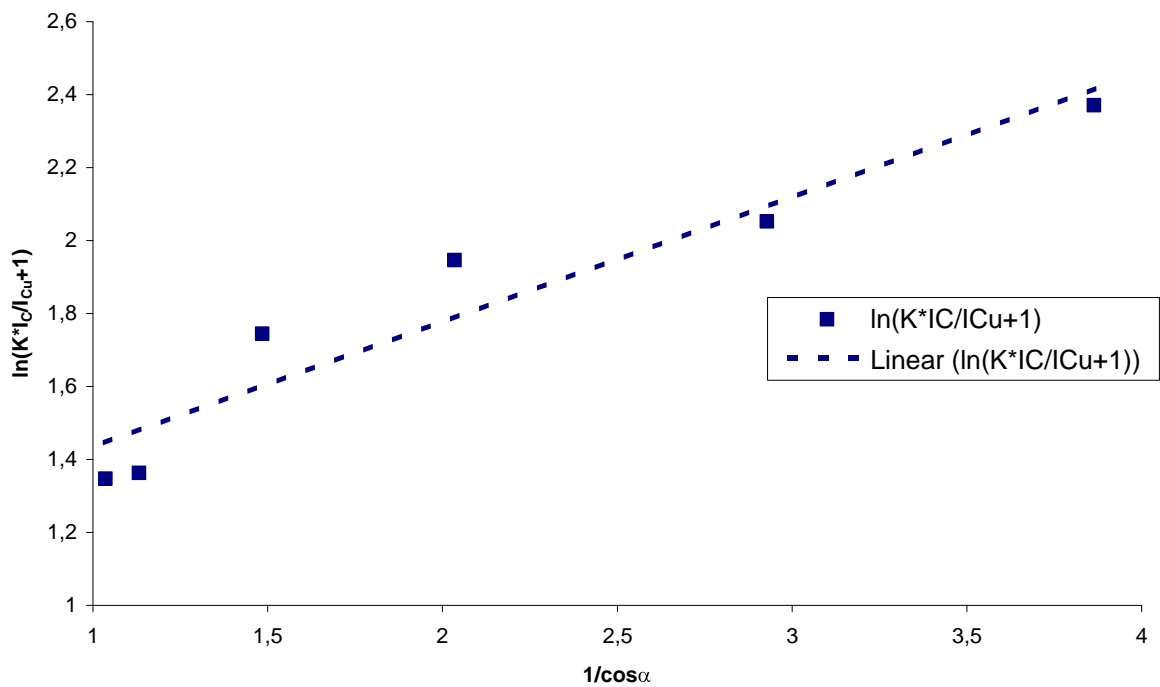


Abbildung 4: Logarithmisches Diagramm zur Bestimmung der Schichtdicke der Ricinolsäure Probe.

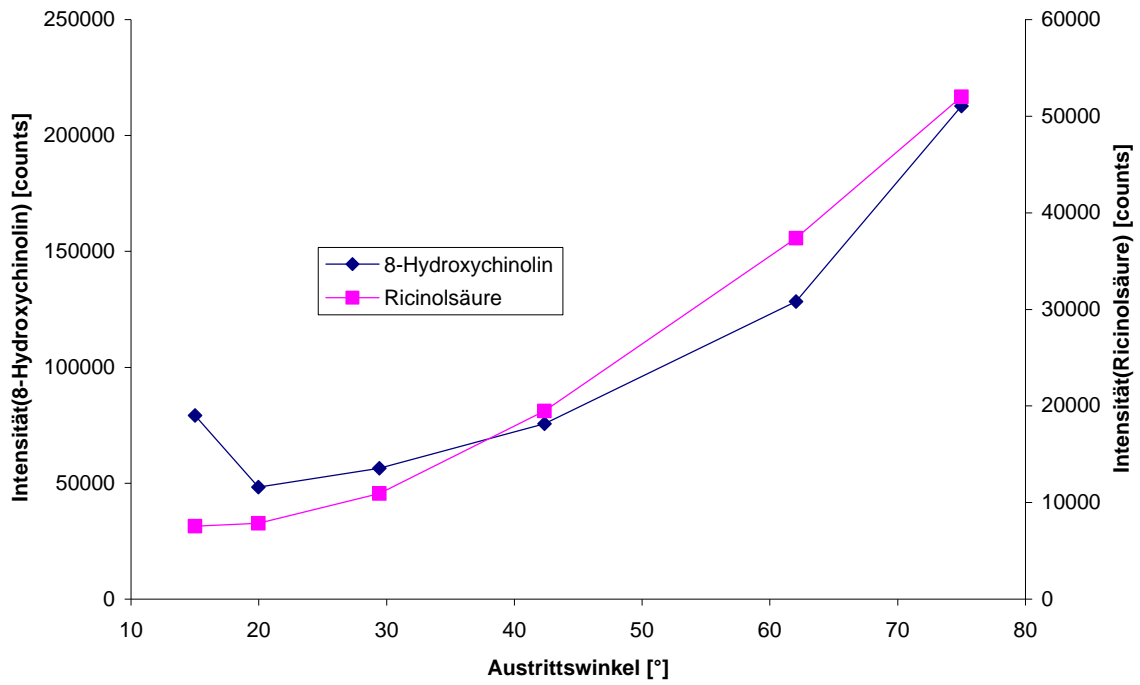


Abbildung 5: Änderung des Cu 2p_{3/2} Signals der Ricinolsäure Probe und der 8-Hydroxychinolin Probe mit dem Austrittswinkel.