

Zum Einfluss struktureller Eigenschaften auf das tribologische und rheologische Verhalten geschmierter Reibkontakte am Beispiel von ionischen Flüssigkeiten

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

von der

Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Ing. Christian Dold

aus

Freiburg i. Brsg.

Tag der mündlichen Prüfung:

21. Juli 2016

Hauptreferent:

Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Scherge

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans Jürgen Seifert

„Gott schuf das Volumen, der Teufel die Oberfläche.“

- *Wolfgang Pauli* -

Abkürzungen und physikalische Größen

α	Druckviskositätsindex
β	Kontaktwinkel
Δh	Höhendifferenz
Δd_{corr}	Korrosionsrate in mm/Jahr
Δm_{corr}	Korrosionsrate in g/Jahr
$(\dot{\quad})$	Ableitung nach der Zeit
$\dot{\gamma}$	Scherrate
η	dynamische Viskosität
η_0	präexponentieller Faktor
γ_{el}	elastische Deformation
γ_{visk}	viskose Deformation
κ	elektrische Leitfähigkeit
Λ_{m}	molare Leitfähigkeit
μ	Reibungskoeffizient
μ_0	Reibungskoeffizient bei vollständigem Gleiten
μ_{G}	Gleitreibungskoeffizient
μ_{H}	Haftreibungskoeffizient
μ_{v}	geschwindigkeitsabhängiger Reibungskoeffizient
∇	Nablaoperator
ν	Poissonzahl
ω	Kreisfrequenz
ρ	Dichte
σ	Spannung im Fluid
σ_1	Oberflächenspannung
$\tan(\delta)$	Verlustfaktor
τ	Scherspannung
τ'	Speicherscherspannung
τ''	Verlustscherspannung

τ^*	komplexe Scherspannung
τ_{el}	elastische Schubspannung
τ_{vis}	viskose Schubspannung
dx	Verschleißweg
Θ	Zustandsvariable - mittleres Alter der Mikrokontakte
θ	Wassergehalt
φ	elektrische Potentialdifferenz
\vec{F}_G	Gleitkraft
\vec{v}	Geschwindigkeitsvektor
\vec{v}_{rel}	vektorielle Darstellung der Relativgeschwindigkeit
\rightarrow	vektorielle Darstellung
$\{ \}$	Dimension
A_{geo}	geometrische Kontaktfläche
a_i	Aktivität der Komponente i
A_{real}	reale Kontaktfläche
d	Eindringtiefe
D_c	charakteristische Gleitlänge eines Kontaktes
E	Elastizitätsmodul
E^0	Standardpotential
E_0	Gleichgewichtspotential
E_A	Aktivierungsenergie
E_{corr}	Korrosionspotential
E_{el}	Elektrodenpotential von geladenen Teilchen
E_i	Elektrodenpotential von Neutralteilchen
E_{pa}	Maximalpotential im Oxidationshalbzyklus eines ZVs
E_{pk}	Maximalpotential im Reduktionshalbzyklus eines ZVs
E_{Start}	Startpotential eines ZVs
E_{φ_E}	Elektrodenpotential des Elektrodeninneren
E_{φ_L}	Elektrodenpotential im Elektrolytinneren
E_{φ}	Elektrodenpotential
F_A	Adhäsionskraft
F_C	Coulombkraft
F_N	Normalkraft
F_R	Reibkraft
F_T	Tangentialkraft
G'	Speichermodul
G''	Verlustmodul
h_0	Schmierspalt Dicke
h_s	Scherspalthöhe

i_{pa}	Maximalstrom im Oxidationshalbzyklus eines ZVs
i_{pk}	Maximalstrom im Reduktionshalbzyklus eines ZVs
i_p	Spitzenstrom
j_{corr}	Korrosionsstromdichte
k	Bildungs- und Relaxationsrate
k_V	Verschleißkoeffizient
L	Berührlänge eines Zylinders
M	molare Masse
m	korrosionsbedingter Massenverlust
P	Pressung
p	Druck
P_M	Leistungseintrag durch physikalisch-chemische Veränderungen der Oberflächen
P_Q	dissipierte thermische Leistung
P_R	Reibleistung
P_W	Leistungseintrag durch Verschleißpartikel
p_{vap}	Dampfdruck
p_{max}	initiale maximale Hertzsche Kontaktpressung
R	universelle Gaskonstante
r	Kugelradius
R_a	Mittenrauwert
r_M	Molekülmittelpunktsabstand
T	Temperatur
t	Dauer
T_d	Zersetzungstemperatur
T_V	Vogeltemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_{abs}	absolute Temperatur
v	Geschwindigkeit
v^*	charakteristische Gleitgeschwindigkeit
v_0	Gleitgeschwindigkeit
v_{mom}	momentane Gleitgeschwindigkeit
v_{gleit}	Gleitgeschwindigkeit
W_R	Reibungsarbeit
x	Weg
z	Wertigkeit der Ionen
z_i	Anzahl der Elektronen der Komponente i
(111)	Gitterebenenkonfiguration
C_n	Substituent
A	Integrationskonstante

AES	Augerelektronenspektroskopie
AFM	Rasterkraftmikroskop
ARXPS	Winkelaufgelöste Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie
B	Integrationskonstante
D	Substratabstand
ECW	electrochemical window; dt. elektrochemisches Fenster
EDS	Elektrochemische Doppelschicht
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EHD	elastohydrodynamische Schmierung
ETMZ	Elektrotribologische Messzelle
FTIR	Fourier-Transformierte-Infrarot-Schwingungs-Spektroskopie
ILs	Ionic Liquids; dt. ionische Flüssigkeiten
IM	Imidazolium
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie
k. A.	keine Angaben
MAC	multialkyliertes Cyclopentan
MEMS	mikroelektromechanische Systeme
MIR	mittlerer Infrarotbereich
NEMS	nanoelektromechanische Systeme
OCP	open circuit potential; dt. Leerlaufspannung
REM	Rasterelektronenmikroskop
RTIL	Room Temperatur Ionic Liquid, dt. Ionische Flüssigkeiten die bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase vorliegen
RTM	Rastertunnelmikroskopie
SFA	Surface Force Apparatus, dt. Rasterkraftmikroskop
SRV	Schwingungs- und Reibverschleißprüfgerät
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TMZ	Tribologische Messzelle
ToF-SIMS	Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, dt. Sekundärionenmassenspektroskopie
TSIL	Task Specific Ionic Liquid; Anwendungsspezifische ionische Flüssigkeit
WCAs	weakly coordinating anions; dt. schwachkoordinierende Anionen
WLI	Weißlichtinterferometer
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie

Nomenklatur der ionischen Flüssigkeiten

Eine allgemeingültige Empfehlung der IUPAC^I hinsichtlich einer Nomenklatur ionischer Flüssigkeiten (ILs) (engl. Ionic Liquids - ILs) ist nicht existent. Gleichwohl finden in der IL-Gemeinschaft mehr oder weniger gleiche Abkürzungen für die ILs Anwendung. Die Abkürzungen für die meisten Kationen sind aussagekräftig, wie beispielsweise "IM" für Imidazolium. Für die Methylgruppe eines Kations wird meistens C₁ als Abkürzung verwendet. Bei der Verwendung eines weiteren Substituenten wird dieser durch die Abkürzung C_n dargestellt. Der in dieser Darstellung verwendete Index n beschreibt die Länge der Alkylkettenlänge (C₆ - Hexylkette). In Anlehnung an diese Schreibweise ist eine kurze Schreibweise der ILs 1-Butyl-3-methylimidazolium und 1-Butyl-2,3-methylimidazolium durch [C₄C₁IM]⁺ und [C₄C₁C₁IM]⁺ möglich. Kationen von phosphoniumbasierten ILs sind durch P_{x,x,x,x} abzukürzen, hierbei bezeichnet der Index x die Anzahl der Atome der Alkylketten. Hingegen ist die Schreibweise der Anionen weniger einheitlich, so ist beispielsweise Bis(trifluormethylsulfonyl)imide als [Tf₂N]⁻, [NTf₂]⁻ oder [BTA]⁻ in der Literatur vorzufinden. Alle in dieser Arbeit zur Anwendung gekommenen ILs sowie einige gängige Abkürzungen weiterer ILs sind samt ihrer Abkürzungen in Tab. 1 abgebildet.

^IInternationale Union für reine und angewandte Chemie - Engagiert sich für die Förderung der einheitlichen Kommunikation der weltweiten Chemiker durch die Bestimmung von standardisierten Ausdrücken.

Tab. 1: Gängige Abkürzungen für Ionennamen, die in Verbindung mit ILs verwendet werden.

Abkürzung	Bezeichnung
$[\text{C}_n\text{C}_1\text{IM}]^+$	1-n-3-methylimidazolium
$[\text{C}_n\text{C}_1\text{C}_1\text{IM}]^+$	1-n-2,3-methylimidazolium
$[\text{AllylC}_1\text{IM}]^+$	1-Allyl-3-methylimidazolium
$[\text{P}_{x,x,x,x}]^+$	Phosponium
$[\text{Cl}]^-$	Chlorid
$[\text{Br}]^-$	Bromid
$[\text{BF}_4]^-$	Tetrafluorborat
$[\text{PF}_6]^-$	Hexafluorphosphat
$[\text{Tf}_2\text{N}]^-$	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
$[\text{TFES}]^-$	Tetrafluorethansulfat
$[\text{FAP}]^-$	Trifluoro-tris(pentafluorethyl)phosphat

Kurzfassung

Im Fokus dieser Arbeit steht die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Zwischenmedien in geschmierten tribologischen Kontakten. Insbesondere die hiermit einhergehenden unterschiedlichen Mechanismen der Wechselwirkungen an den Grenzflächen und dem Flüssigkeitsinneren sowie in dem Volumen des Festkörpers sind von zentralem Interesse. Hierzu wurden die Untersuchungen der tribologischen Systeme in unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereichen durchgeführt. Als Ziel wurden verbesserte Reibungs- und Verschleißigenschaften auf der Basis unterschiedlicher Strukturmerkmale der ionischen Flüssigkeiten angestrebt.

In dieser Arbeit wurden Grundcharakterisierungen und Untersuchungen zum besseren Verständnis der Reibungs- und Verschleißmechanismen von imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Die Zwischenmedien wurden in einer Stahl-Stahl-Paarung untersucht und die Strukturen der Kationen und der Anionen variiert. Bei den imidazoliumbasierten Kationen wurde die Alkylkettenlänge variiert, wobei in diesem Zusammenhang ausschließlich das Anion $[\text{PF}_6]^-$ zum Einsatz kam. Eine weitere Variationsreihe beschäftigte sich mit unterschiedlichen Strukturen der Anionen. Hierbei wurde ein gleichbleibendes Kation $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+$ verwendet. Um ein erweitertes Verständnis der verwendeten Fluide zu erlangen, wurde neben dem tribologischen Verhalten der für ionische Flüssigkeiten immanent wichtige Wassergehalt (Titration), die grundlegenden Wechselwirkungseigenschaften (Adhäsion), die Fließeigenschaften (u. a. Fließkurven), die Verschleißigenschaften sowie die chemischen Veränderungen der festen und flüssigen Phase untersucht. Angesichts des ionischen Charakters der verwendeten Fluide, ist es möglich die zuvor genannten Untersuchungen zu einem Großteil auch unter Verwendung von externen elektrischen Potentialen durchzuführen. Somit ist eine Beeinflussung des Systemverhaltens durch das Erzwingen von Grenzflächenzuständen möglich.

Durch eine gezielte Variation unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten konnten die Grenzflächenwechselwirkungen als signifikante Größe für das Reibungs- und Verschleißverhalten identifiziert werden. Es handelt sich hierbei um adhäsive Bindungen der Moleküle an den Grenzflächen, die infolge von mechanisch induzierter Energie wieder aufgebrochen werden können. Liegen vorwiegend nicht adhäsiv dominierte Wechselwirkungen der Systeme an den Grenzflächen vor, dann können thermische Fluktuationen im Kontakt das Systemverhalten dominieren. Sowohl das Reibungs-, als auch das Verschleißverhalten der unterschiedlichen Systeme sind auf dieser Basis zu verstehen.

Abstract

Intermediate media on the basis of ionic liquids in tribological systems are focussed in this thesis. Of central interest are the different mechanisms of interactions at the interface and the bulk-material of the systems. To this purpose diverse relative velocities of the tribological contacts were used. As an aspired goal the reduction of friction and wear of the ionic liquid lubricated systems were selected.

In this thesis various characterisations and experimental investigations were conducted to provide a better understanding of the friction and wear mechanisms by using ionic liquids as lubricants within a steel-steel-contact. Concerning this a variation of different fluid structures were investigated. On the one hand the alkyl chain length of the imidazolium-based ionic liquid was varied with the application of the anion $[\text{PF}_6]^-$. On the other hand different structures of the anion were used with a single cation $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+$. For a greater insight to the ionic liquids the important dimensions of the water content, the surface interactions (e. g. adhesion), the electrochemical behaviour (e. g. electrochemical window), the flow behaviour, the wear behaviour as well as the chemical alterations of the fluids and the solids of the various systems were determined. Due to the ionic character of these fluids the above mentioned investigations were as well conducted by using an external electrical potential. The obtained results show that all investigated variables were influenced as a consequence of the variation of the fluid structure. As a significant quantity the interface interactions turned out for the tribological behaviour of the different systems.

By means of the received and in literature published results it could be concluded that the transition for the friction and wear mechanisms are caused by varying interfacial interactions. Based on adhesive interactions mechanically caused decompositions at the interface may be induced. Dominate predominantly non adhesive interactions, thermodynamical fluctuations can be held responsible for the system behaviour. In this manner the friction and wear behaviour of the different systems is to understand.

Vorwort

An dieser Stelle möchte ich all jenen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 2011 bis 2015 während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik IWM im Rahmen des DFG geförderten Schwerpunktprogramms SPP 1191: Ionische Flüssigkeiten (Projekt-Nr.: KA 2745/3-1).

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Matthias Scherge für seine Unterstützung und die Ermöglichung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Hans Jürgen Seifert für das Interesse an dieser Arbeit und die Übernahme des Korreferenten. Bei Herrn Dr. rer. nat. Andreas Kailer bedanke ich mich für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und die stets hilfreichen fachlichen Diskussionen.

Meinen Bürokollegen Herrn Dr.-Ing. Dominik Kürten und Herrn Dipl.-Ing. Christian Schröder möchte ich für intensive Diskussionen auf diversen Gebieten bedanken. Ein ganz besonderer Dank gilt Frau Dr. rer. nat. Bernadette Schlüter und Herrn Dr.-Ing. Christof Koplín für die unermüdliche Diskussionsbereitschaft und die Durchsicht meiner Arbeit. Herrn B. Eng. Patrick Bäuerle danke ich für die stets perfekten Messaufbauten sowie Herrn Dipl.-Chem. Eberhard Nold für die zahlreichen XPS-Messungen und den damit verbundenen wichtigen Diskussionen. Ferner möchte ich die angenehme Atmosphäre am Institut respektive in der Arbeitsgruppe loben.

Ein ganz besonderes Dankeschön gebührt meiner Partnerin, die mir immer eine große Unterstützung zukommen ließ und ohne die ich dieses Ziel nicht erreicht hätte.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die mir stets Ihre bedingungslose Unterstützung und Fürsorge auf meinem gesamten Lebensweg zukommen ließen. Für dies bin ich Ihnen zutiefst dankbar.

Inhalt

Abkürzungen und physikalische Größen	iii
Nomenklatur der ionischen Flüssigkeiten	vii
Kurzfassung	ix
Abstract	x
Vorwort	xi
1 Einleitung	1
1.1 Technologische Bedeutung	1
1.2 Wissenschaftliche Motivation	1
1.3 Thema und Gliederung der Arbeit	3
2 Stand der Wissenschaft	6
2.1 Ionische Flüssigkeiten	6
2.1.1 Definition und Historie	6
2.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften	8
2.1.3 Oberflächenorientierung	10
2.1.4 Wechselwirkungen an Phasengrenzen	12
2.1.5 Tribochemie	12
2.1.6 Synthese von ionischen Flüssigkeiten	13
2.1.7 Anwendungen ionischer Flüssigkeiten	13
2.2 Grundbegriffe der Rheologie	16
2.2.1 Definition	16
2.2.2 Grundlegende Größen	16
2.3 Grundbegriffe der Tribologie	19
2.3.1 Definition und Historie	19
2.3.2 Tribologisches System	20
2.3.3 Kontakttheorien	21
2.3.4 Reibung	22

2.3.5	Grenzflächenwechselwirkungen	29
2.3.6	Verschleiß	30
2.4	Grundlagen der Elektrochemie	31
2.4.1	Definition	31
2.4.2	Grundlegende Begriffe	32
3	Materialien und experimentelle Untersuchungen	38
3.1	Materialien	38
3.1.1	Ionische Flüssigkeiten	38
3.1.2	Vergleichsschmierstoffe	39
3.1.3	Werkstoffe	40
3.2	Experimentelle Untersuchungen	42
3.2.1	Bestimmung des Wassergehalts	42
3.2.2	Tensiometrie	42
3.2.3	Rheologische Untersuchungen	42
3.2.4	Tribologische Untersuchungen	43
3.2.5	Elektrochemische Untersuchungen	48
3.2.6	Tastschnittverfahren	49
3.2.7	Weißlichtinterferometer (WLI)	49
3.2.8	Rasterelektronenmikroskop (REM)	49
3.2.9	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)	49
3.2.10	Fourier-Transformierte-Infrarot-Schwingungs-Spektroskopie (FTIR)	50
4	Ergebnisse der potentialfreien Systeme	51
4.1	Kationenvariation von $[C_n C_1 IM][PF_6]$	51
4.1.1	Bestimmung des strukturabhängigen Wassergehalts	52
4.1.2	Charakterisierung der Grenzflächenwechselwirkungen	53
4.1.3	Charakterisierung des Fließverhaltens	53
4.1.4	Charakterisierung des tribologischen Verhaltens	56
4.1.5	Charakterisierung des Verschleißverhaltens	62
4.1.6	Charakterisierung der Oberflächenveränderungen	63
4.1.7	Charakterisierung der Schmiermittelveränderungen	65
4.1.8	Zusammenfassung	66
4.2	Anionenvariation von $[C_2 C_1 IM][A]$	67
4.2.1	Bestimmung des strukturabhängigen Wassergehalts	68
4.2.2	Charakterisierung der Grenzflächenwechselwirkungen	68
4.2.3	Charakterisierung des Fließverhaltens	69
4.2.4	Charakterisierung des tribologischen Verhaltens	71
4.2.5	Charakterisierung des Verschleißverhaltens	74
4.2.6	Charakterisierung der Oberflächenveränderungen	75

4.2.7	Charakterisierung der Schmiermittelveränderungen	78
4.2.8	Zusammenfassung	78
5	Ergebnisse der potentialbeeinflussten Systeme	80
5.1	Kationenvariation von $[C_n C_1 IM][Tf_2 N]$	80
5.1.1	Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens	81
5.1.2	Charakterisierung des tribologischen Verhaltens	82
5.1.3	Charakterisierung des Verschleißverhaltens	85
5.1.4	Charakterisierung der Oberflächenveränderungen	86
5.1.5	Zusammenfassung	89
5.2	Anionenvariation von $[C_2 C_1 IM][A]$	89
5.2.1	Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens	90
5.2.2	Charakterisierung des tribologischen Verhaltens	91
5.2.3	Charakterisierung des Verschleißverhaltens	93
5.2.4	Charakterisierung der Oberflächenveränderungen	94
5.2.5	Zusammenfassung	97
6	Zusammenfassende Ergebnisdarstellung	98
6.1	Kationenvariation	98
6.2	Anionenvariation	100
7	Diskussion	102
7.1	Inhalt	102
7.1.1	Statische Reibung	105
7.1.2	Quasistatische Reibung	107
7.1.3	Gleitreibung	109
7.2	Einordnung	114
8	Ausblick	117
8.1	Technische Relevanz	117
8.2	Weitere wissenschaftliche Arbeiten	117
	Literaturverzeichnis	118

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Technologische Bedeutung

Reibung und die damit einhergehenden Phänomene sind technologisch von hoher Relevanz, da sie die Leistungsfähigkeit, die Lebensdauer und den Wirkungsgrad von mechanischen Systemen wesentlich beeinflussen.

Aufgrund einer stetig fortschreitenden Ressourcenknappheit gewinnen die Aspekte der Energieeffizienz und -einsparung, vor allem für technische Systeme, einen immer höheren Stellenwert. Unmittelbar verbunden mit dem Begriff der Energieeffizienz ist der CO₂-Ausstoß. Vor diesem Hintergrund ist sowohl eine effiziente Nutzung von Rohstoffen als auch eine Substitution von Materialien notwendig. Ein mechanismenbasiertes Verständnis von Reibung und Verschleiß soll es ermöglichen, Vorgänge in geschmierten Kontaktsystemen besser zu verstehen und damit zu optimieren.

Geschmierte tribologische Systeme sind stetig komplexer werdenden Anforderungen unterworfen. Folglich müssen die hierzu verwendeten Zwischenmedien immer restriktiveren Randbedingungen Genüge leisten, wie beispielsweise längeren Serviceintervallen, geringeren Volumina an Schmierstoffen und reduzierten Emissionen. Aktuell verwendete synthetische Hochleistungsschmierstoffe (z. B. auf Basis von PAO und Ester) und deren Additivpakete (u. a. Zink-Dialkyldithiophosphat (ZDDP) gelangen daher an die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit. In diesem Zusammenhang stellen ionische Flüssigkeiten (Ionic Liquids - ILs), nicht zuletzt durch ihre außergewöhnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften, eine Möglichkeit dar, konventionelle Additive zu ersetzen. Aus tribologischer Sicht vorteilhafte Eigenschaften von Zwischenmedien bzw. Additiven sind Flüssigkeitsfenster über einen weiten Temperaturbereich, hohe thermische und chemische Stabilität sowie gute Wechselwirkungen mit vielerlei Grenzflächen.

1.2 Wissenschaftliche Motivation

Bewegen sich zwei in Kontakt stehende Körper relativ zueinander, folgt daraufhin eine Systemantwort, die als Reibung bekannt ist^{1,2}. In diesem Zusammenhang sind besonders geschmierte Kontaktsysteme von Bedeutung. Durch das Zusammenspiel der äußeren Reibung der Grenzflächen von

Festkörpern³ wie auch durch die innere Reibung eines Zwischenmediums⁴ ergibt sich die Komplexität des Problems. Wichtig bei der Verwendung von Schmierstoffen ist die Minimierung von Reibung und Verschleiß. Aus wissenschaftlicher Sicht sind die hierbei auftretenden Grenzflächenwechselwirkungen als wichtige Mechanismen zu verstehen. Weiterhin ist die Struktur im Inneren des Zwischenmediums für dessen Verhalten ausschlaggebend. Bis heute besteht jedoch keine einheitliche Theorie, die sowohl die Flüssigkeits- wie die Grenzflächenstruktur von Fluiden beschreibt⁵. In Verbindung mit ILs existieren allerdings zunehmende Belege, dass geordnete Strukturen in der flüssigen Phase sowie an den Grenzflächen auftreten und infolge dessen Einfluss auf das Systemverhalten ausüben⁶. Wechselwirkungen wie diese sind für das Verhalten von Fluiden wichtig, wenn diese als Schmierstoffe eingesetzt werden⁷. Die in diesem Zusammenhang maßgeblichen Effekte sind durch Physisorption und Chemisorption beeinflusst.

Ein Einsatz von ILs als gänzlich neue Klasse an Zwischenmedien in geschmierten Kontaktsystemen bietet die Möglichkeit diesen Forderungen nachzukommen⁸. Schätzungen zufolge können etwa 10^{18} verschiedene Kombinationen von Ionen eine IL⁹⁻¹² ergeben. Wichtige Mechanismen für das physikalisch-chemische Verhalten zwischen den Ionen und den unterschiedlichen Grenzflächen sind deren Wechselwirkungseigenschaften. Bereits geringste Veränderungen der chemischen Struktur können deutliche Unterschiede der physikalisch-chemischen Eigenschaften der ILs hervorrufen. Insbesondere mit der Polymorphie verbunden sind unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften einiger Ionen¹³. Eine allgemeingültige Aussage zu den hierzu maßgeblichen Mechanismen ist in diesem Zusammenhang schwierig¹⁴. Vor allem für fluoridierte ILs ist eine definierte Strukturierung des Flüssigkeitsinneren als auch der grenzflächennahen Phase bekannt^{15,16}. Für das Auftreten dieser Strukturierungen ist es nicht von Bedeutung, ob es sich um protische oder aprotische ILs handelt.

Anhand einer grundlegenden Betrachtung von tribologischen Systemgrößen¹⁷ können Parameter aufgezeigt werden, die auf Struktureigenschaften (u. a. Oberflächenenergie und Aktivierungsenergie) zurückführbar sind¹⁸⁻²⁰. Grenzflächenwechselwirkungen (Chemisorption) zwischen den ILs und dem Substrat, konnten bereits bei den ersten tribologischen Untersuchungen durch YE *et al.*²¹ identifiziert werden. Jedoch ist es bis heute nicht möglich, eine verallgemeinerte Aussage in diesem Zusammenhang mit den sich im Reibspalt abspielenden Grenzflächenwechselwirkungen IL geschmierter Kontaktsystemen zu treffen. Infolge des ionischen Charakters der ILs können Physisorption und Chemisorption durch externe elektrische Felder beeinflusst werden²²⁻²⁵.

Somit lässt sich festhalten, dass trotz aktuell vorhandener Ergebnisse keine verallgemeinernden Aussagen über das Verhalten von ILs als Schmierstoffe möglich sind. Dies verlangt nach einer vertieften thematischen Durchdringung und somit nach einer grundlegenden Untersuchung. Um dieser Sache nachzugehen, ist es notwendig, ein komplexes Gesamtsystem auf die Modellebene zu transferieren. Hierzu werden Untersuchungen auf der Modellebene mit den in Abb. 1.1 dargestellten wissenschaftlichen Disziplinen durchgeführt.

Auf der Basis der Einzeldisziplinen Rheologie⁴, Tribologie³ und Elektrochemie²⁶ ist es möglich, Grenzflächenwechselwirkungen unter Verwendung unterschiedlichster Versuchsführungen zu identi-

fizieren. Die sich hieraus ergebenden Schnittmengen zeigen neuartige Disziplinen, wie beispielsweise die Elektrotribologie.

Systematische Variationen der Ionenstruktur von ausgewählten ILs sollen eine Ableitung quantitativer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen der Zwischenmedien anhand von Untersuchungsergebnissen ermöglichen.

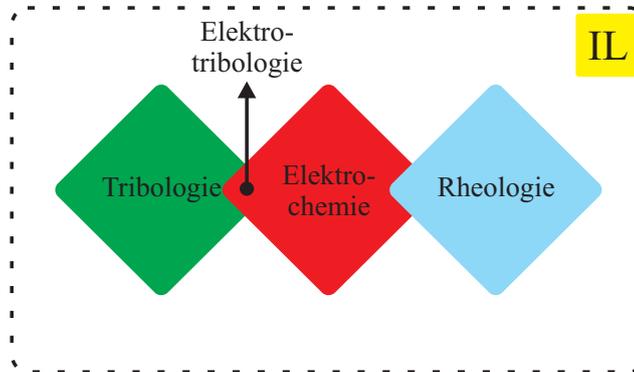


Abb. 1.1: Graphische Darstellung der einzelnen Disziplinen (Tribologie, Rheologie und Elektrochemie) und des sich aus der Schnittmenge ergebenden interdisziplinären Themenschwerpunkt Elektrotribologie.

1.3 Thema und Gliederung der Arbeit

Abstrakt betrachtet handelt es sich bei einem geschmierten Kontaktsystem um Kontinua, die gekennzeichnet sind durch reibungsbedingte Veränderungen der Grenzflächen und insbesondere der Zwischenmedien infolge von Energieströmen²⁷.

Eine Betrachtung der ILs auf molekularer Ebene zeigt, dass diese ausschließlich aus positiv (Kation) und negativ (Anion) geladenen Ionen bestehen. Aufgrund des ionischen Charakters ist es möglich, einen Ionentransport durch ein externes elektrisches Feld zu erzeugen^{28,29}. Weiterhin weist diese Klasse an Fluiden ein außergewöhnliches Verhalten bei mechanischer Belastung auf, wie beispielsweise die Selbstorganisation der Moleküle an einer Grenzfläche³⁰.

Gegenstand dieser Arbeit ist die grundsätzliche Betrachtung des physikalisch-chemischen Verhaltens von ILs in tribologisch belasteten Reibkontakten. Ein besonderes Augenmerk liegt auf der Variation der strukturellen Eigenschaften der Ionen. Anhand der durchgeführten Strukturvariationen sollen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen festgestellt werden. Transporteigenschaften, wie beispielsweise die dyn. Viskosität η , spielen hier eine wichtige Rolle. Wie sich die Struktureigenschaften auf scherinduzierte Effekte auswirken, soll anhand von tribologischen Experimenten in unterschiedlichen Geschwindigkeitsregimen untersucht werden. Eine Verwendung von bereits zum Einsatz kommenden Schmierstoffen ist unerlässlich, da ansonsten keine Einordnung der Ergebnisse mit ILs möglich wäre. Angesichts von Vorarbeiten^{31,32} stellte sich die Klasse der imidazoliumbasierten ILs, in Zusammenhang mit tribologischen Kontaktsystemen, als besonders interessante

Stoffklasse heraus. Aufgrund dessen wurden ausschließlich ILs aus dieser Stoffklasse gewählt. Neben den strukturellen Eigenschaften ist der ionische Charakter der ILs von Interesse. Externe elektrische Potentiale finden Verwendung, um das Verhalten (u. a. Oberflächenwechselwirkungen und Orientierungen im Flüssigkeitsinneren) der ILs unter dieser zusätzlichen Beanspruchung zu untersuchen. Grundlegend unterteilen lässt sich das Beanspruchungskollektiv in potentialfreie- und potentialbeeinflusste Systeme. Diese Unterteilung liegt vor, um die Einflüsse struktureller Eigenschaften der Ionen hinsichtlich des physikalisch-chemischen Verhaltens in tribologischen Kontakten näher zu beleuchten, siehe Kapitel 4 und 5.

Ausgewählte ILs wurden für die Untersuchungen der potentialbeeinflussten Systeme verwendet. Für diese Charakterisierung sind die Reinheit (Gehalt an Wasser θ und Halid) der ILs und der strukturelle Aufbau der Ionen von besonderem Interesse. Da die elektrochemischen Methoden sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen der untersuchten Proben (Festkörper und Elektrolyt) sind, wurden für die potentialbeeinflussten Untersuchungen ILs verwendet, die ein besonders hohes Maß an Stabilität gegenüber Wasser und Luft aufweisen. Nach der von ROLING *et al.*³³ vorgeschlagenen Reinigungsprozedur wurden die Prüfkörper vorbehandelt. Zusätzlich ist der Einfluss elektrischer Potentiale auf die sich hieraus ergebenden rheologischen und tribologischen Eigenschaften von Interesse. In dieser Arbeit werden vornehmlich ILs charakterisiert. Infolge der Neuheit dieser Stoffklasse, werden diese detailliert eingeführt. Einzeldisziplinen wie u. a. die Tribologie und Rheologie kommen für die Charakterisierung jeder Variation der Ionenstruktur zum Einsatz.

Folgende Strukturvariationen der Ionen wurden durchgeführt:

- Homologe Variation der Alkylkettenlänge einer imidazoliumbasierten IL mit $[\text{PF}_6]^-$ als Gegenion.
- Variation der Anionen bei Verwendung von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+$ als Kation.

Anhand der erhaltenen Ergebnisse sollte ein phänomenologisches Modell erstellt werden, um maßgebliche Systemparameter zu extrahieren. Eine detaillierte Analyse des Standes der Wissenschaft wird dem experimentellen Teil der Arbeit vorangestellt. Innerhalb dieses Abschnitts sind die Erfordernisse für die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen abzuleiten. Im Folgenden sind die wichtigsten Aspekte dargestellt:

Rheologische Charakterisierung der ausgewählten ILs:

Der molekulare Aufbau der ILs ermöglicht die Ausbildung geordneter Strukturen im Inneren der Flüssigkeit. Dieser kann die Transporteigenschaften nachhaltig beeinflussen. Aufgrund der Tatsache, dass diese Eigenschaften für tribologische Systeme eine Rolle spielen, ist der Einfluss zu untersuchen. Ziel soll es sein, das tribologische Verhalten der ILs durch rheologische Messungen besser beschreiben zu können. Bei komplexen Fluiden ist davon auszugehen, dass die dyn. Viskosität η vom Beanspruchungskollektiv (z. B. Druck p und Scherspannung τ) abhängt. Einfache Schmierstoffe auf Basis von Mineralölen weisen dieses Verhalten nicht auf.

Einfluss des Beanspruchungskollektivs auf das Reibungsverhalten von ILs:

Die Eigenschaften eines tribologischen Systems sind das Resultat des ihm aufgezwungenen Beanspruchungskollektivs. Daher werden die Randbedingungen des Versuchs (u. a. Temperatur T , Wassergehalt θ , Geschwindigkeit v) und die Kontaktgeometrien (z. B. Punktkontakt, Linienkontakt und Flächenkontakt) variiert. Basierend auf diesen Ergebnissen ist ein Parameterraum zu identifizieren, in dem sich die verwendeten ILs als günstig erweisen.

Untersuchung quantitativer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen:

Infolge der chemischen Struktur der ILs, ergeben sich die physikalisch-chemischen Eigenschaften (z. B. Schmelztemperatur T_m und dyn. Viskosität η). Anhand einer systematischen Variation der Ionenstruktur sollen Auswirkungen auf das tribologische Verhalten untersucht und Struktur-Eigenschafts-Beziehungen identifiziert werden.

Grenzflächenwechselwirkungen der ILs mit den Reibpartnern:

Eine Verbesserung des tribologischen Systemverhaltens lässt sich durch die Wechselwirkungen von speziellen Stoffen (oberflächenaktive Substanzen) an einer Grenzfläche hervorrufen. Mögliche Stoffe hierfür können ILs sein. Da eine tribologische Grenzfläche verändert werden kann, ist der Einfluss tribochemischer Reaktionen auf das tribologische Verhalten zu untersuchen. Neben Wechselwirkungen auf der Basis von Chemisorption sind Wechselwirkungen mit den Substraten auf der Basis von Physisorption von Interesse.

Einfluss externer elektrischer Potentiale auf das Systemverhalten:

Durch den ionischen Charakter der ILs ist analog zu herkömmlichen Elektrolyten eine Beeinflussung durch externe elektrische Potentiale möglich. Zusätzlich zu der spontanen Orientierung der Ionen an einer Grenzfläche ist deren erzwungene Orientierung denkbar. Zusätzlich können die Ionen einer IL durch elektrische Potentiale nachhaltig beeinflusst werden. Beide Vorgänge können auf das tribologische Verhalten eines Systems Einfluss nehmen. Demnach ist der Zusammenhang zwischen den elektrischen Potentialen und dem veränderten rheologischen sowie tribologischen Verhalten zu untersuchen.

Kapitel 2

Stand der Wissenschaft

2.1 Ionische Flüssigkeiten

2.1.1 Definition und Historie

Im Allgemeinen haben ionisch aufgebaute Stoffe (Salze) eine sehr hohe Schmelztemperatur T_m . Dieser Umstand ist als Folge von Strukturmerkmalen (z. B. Ionengröße), dem Gleichgewichtsabstand der Ionen sowie den Wechselwirkungen zwischen den Ionen zu verstehen³⁴. Bei ILs werden niedrige Symmetrien der Ionen (u. a. $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}]^+$), geringe intermolekulare Wechselwirkungen und eine hohe Ladungsverteilung in Zusammenhang mit geringen Schmelztemperaturen diskutiert^{35–37}. Dies liegt an den damit einhergehenden geringen Anziehungskräften zwischen den Anionen und den Kationen³⁸. Asymmetrische Ionen weisen eine geringe Packungsdichte auf, so dass diese Salze bereits unter 100 °C in der flüssigen Phase vorliegen können³⁵. Fluide, die diese Eigenschaften aufweisen, gehören der Stoffklasse der ILs^{8,39} an.

In Abb. 2.1 sind die Kationen und Anionen dargestellt, die in tribologischen Untersuchungen die meiste Anwendung gefunden haben^{31,32}. Bei den Kationen handelt es sich in der Regel um große organische heteroatomare Strukturen des Typs Imidazolium, Pyridinium, Ammonium oder Phosphonium, während die Anionen sowohl organisch als auch anorganisch aufgebaut sein können. Liegen ILs bereits bei Raumtemperatur in einem flüssigen Zustand vor, dann ist der Begriff “Room Temperature Ionic Liquids” (RTIL) zielführend. Erfüllen gezielte Modifikationen an einem Ion der IL einen besonderen Zweck, so ist in diesem Zusammenhang von einer “Task Specific Ionic Liquid” (TSIL) die Rede^{40,41}.

Schwach koordinierende Anionen⁴² (engl. weakly coordinating anions - WCAs) sind eine besondere Klasse von Anionen. Diese weisen eine schwache Wechselwirkung mit anderen Molekülen oder Ionen auf, so dass die Ionen fast unabhängig voneinander zu betrachten sind. Sie wurden ursprünglich entwickelt, um bestimmte Kationen grundlegend untersuchen zu können⁴². Hierzu müssen WCAs ein hohes Maß an Ladungsdelokalisierung aufweisen, um eine Polarisierbarkeit zu vermeiden. Eine Koordination an ein Kation ist dadurch geschwächt. Durch den Austausch von C–H Gruppen durch C–F Gruppen (Perfluoralkylgruppen) des Anions ist eine derartige Ladungsdelokalisierung mög-

lich. Die Koordinationsfähigkeit der Anionen sinkt aufgrund eines zunehmenden Ionenvolumens.

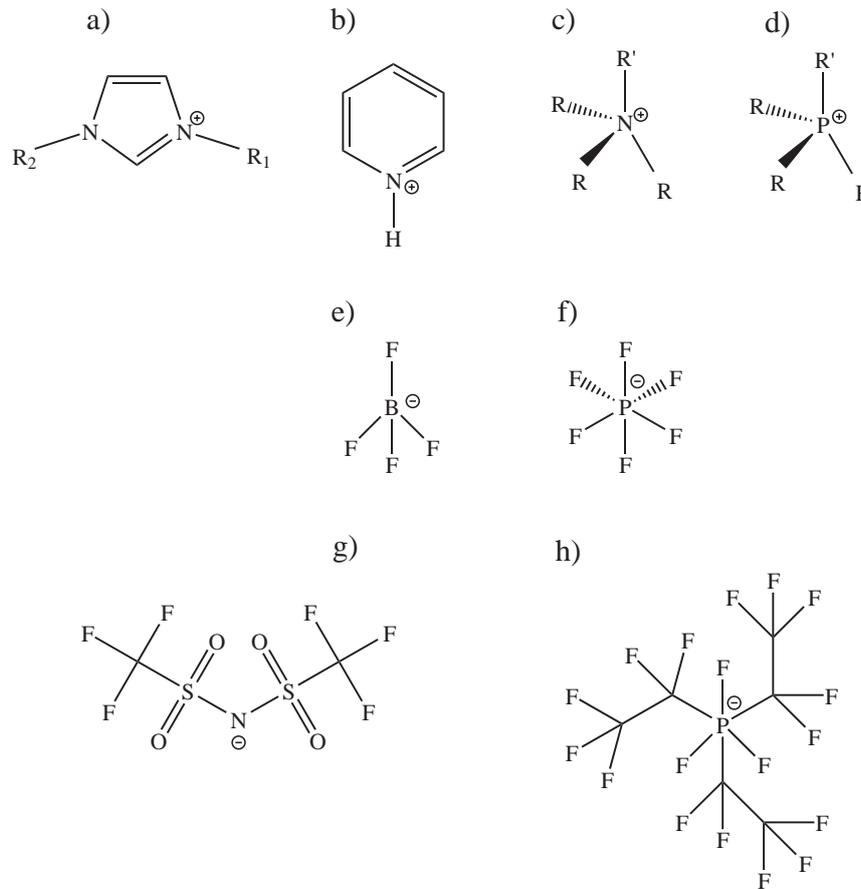


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der am häufigsten verwendeten Ionenklassen; a) Imidazolium [C_nC₁IM]⁺, b) Pyridinium [C_nPy]⁺, c) Ammonium [N_{x,x,x,x}]⁺, d) Phosphonium [P_{x,x,x,x}]⁺, e) Tetrafluoroborate [BF₄]⁻, f) Hexafluorphosphat [PF₆]⁻, g) Bis(trifluoroethylsulfonyl)imide [Tf₂N]⁻ und h) Trifluoro-tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat [FAP]⁻.

Als Folge ergibt sich ein größerer Molekülabstand, wodurch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation nach COULOMB abnehmen. In Gleichung 2.1 ist der Zusammenhang zwischen dem Abstand r_M der Molekülmittelpunkte und der Coulombkraft F_C dargestellt

$$F_C \propto \frac{1}{r_M^2}. \quad (2.1)$$

Historisch gesehen gehen die Anfänge von ILs auf WALDEN⁴³ zurück, der eine Salzschnmelze (Ethylammoniumnitrat) mit einem Schmelzpunkt von 12°C beschrieb. Jedoch erst 1983 wurde der Nutzen erkannt⁴⁴. Erst durch die Synthese hydrolysestabiler ILs wurden diese für die Anwendung interessant⁴⁵. Ionische Flüssigkeiten kommen z. B. in der Synthese als Lösungsmittel^{9,46,47}, als Materialien in der Elektrochemie (Elektrolyte etc.)⁴⁸ und seit 2001 auch erfolgreich als Schmiermedien zum Einsatz^{21,31,32}.

2.1.2 Physikalische und chemische Eigenschaften

Ionische Flüssigkeiten weisen eine Vielzahl von außergewöhnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften auf. Infolgedessen sind diese potentielle Substitutionskandidaten von bereits verwendeten Lösungsmitteln oder Öladditiven. Durch die Variation und Modifikation der Struktur von Kation und Anion ist eine Veränderung von u. a. der Schmelztemperatur⁸ T_m , der dyn. Viskosität⁴⁹ η , der elektrischen Leitfähigkeit⁵⁰ κ und der thermischen Stabilität⁴¹ über einen weiten Bereich möglich. Weitere interessante Eigenschaften von ILs bestehen darin, dass sie unterhalb ihrer Zersetzungstemperatur T_d einen kaum messbaren Dampfdruck^{51–54} p_{vap} aufweisen, thermisch stabil und über einen weiten Temperaturbereich flüssig^{37,41} sind. Des Weiteren weisen sie eine hohe chemische Stabilität⁵⁵ auf. Wie bereits eingehend erwähnt, führen sterische Hinderung, Asymmetrie und relativ große Abstände zwischen den Ionen zu einer geringen Schmelztemperatur. Niedrige Dampfdrücke stehen in einem engen Zusammenhang mit dem ionischen Charakter der ILs und den sich hieraus ergebenden intermolekularen Wechselwirkungen⁵⁶. Für $[\text{C}_n\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2-8$) wurden im Bereich von 450 bis 550 K Dampfdrücke von 10^{-3} Pa bis 10^{-2} Pa gemessen. Hinsichtlich einer ausgeprägten Ladungsdelokalisierung innerhalb des Ionenvolumens, führen chemische Bindungen der einzelnen Ionen zu einer hohen thermischen Stabilität. Neben der Stabilität ist das Fließverhalten hiervon beeinflusst. Elektrostatische, induktive und van-der-Waals-Wechselwirkungen (vdW) bilden die Summe aller Wechselwirkungspotentiale. Zudem sind die Wechselwirkungen oft durch spezifische Größen wie $\pi - \pi$ Wechselwirkungen aromatischer Ringe erweiterbar. Ein grundlegendes Verständnis dieser Wechselwirkungen (Coulombkräfte, Wasserstoffbrücken und disperse Kräfte) ermöglicht es, lokale Strukturen von ILs besser zu verstehen. Darüber hinaus liefern sie Hinweise zu strukturabhängigen Transporteigenschaften, wie sie beispielsweise bei rheologischen bzw. tribologischen Experimenten auftreten können. Aufgrund des ionischen Charakters weisen ILs eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf.

Damit die oben genannten Eigenschaften der ILs so vorliegen, bedingt dies gewisse physikalisch-chemische Wechselwirkungen⁵⁷. Resultate der Geometrie der Ionen und die elektrostatischen Wechselwirkungen (Coulombkräfte) sind in Abb. 2.2 veranschaulicht.



Abb. 2.2: Veranschaulichung des Unterschiedes zwischen einem NaCl-Typ (links) und einer ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_n\text{C}_m\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (rechts); verändert nach⁵⁸.

Sterische Hinderung und Ladungsdelokalisierung erschweren die Bildung eines Kristallgitters. Git-

terenergien³⁵, die in diesem Zusammenhang erreicht werden, sind klein. Somit ist schon ein geringes Maß an thermischer Energie ausreichend, damit das Material in flüssiger Form vorliegt. Eine weitere makroskopische Größe neben der dyn. Viskosität ist das Schmelzverhalten bzw. das Flüssigkeitsfenster. In Abhängigkeit stärker werdender vdW-Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten können sich angesichts der verwendeten Anionen höhere Schmelztemperaturen ergeben. Hauptsächlich trifft dieser Zusammenhang für imidazoliumbasierte ILs zu⁵⁹. Hier ergeben sich für kurze Alkylketten $[C_n C_1 IM]^+$ ($n \leq 3$) kristalline Phasen mit deutlich erhöhter Schmelztemperatur, während mittlere Kettenlängen ($4 \leq n \leq 12$) einen weiten Flüssigkeitsbereich aufweisen. Imidazoliumbasierte ILs mit großen Kettenlängen ($n \geq 12$) können in Abhängigkeit des jeweils verwendeten Anions feste wie auch flüssigkristalline Phasen^{60,61} bilden. Aufgrund von ionischen Wechselwirkungen weisen ILs höhere Viskositäten als herkömmliche Lösungsmittel auf⁶². Das physikalisch-chemische Verhalten von Anionen infolge unterschiedlicher Strukturen ist deutlich komplexer, als dies bei den Kationen der Fall ist⁶³. Grundlegende Einblicke in die verschiedenen Beiträge des Schmelzprozesses von ILs sind durch den Born-Haber-Fajans Prozess vermittelbar³⁵. Darüber hinaus kann hiermit eine quantitative Bestimmung der ionischen Wechselwirkung erfolgen. Eine der zentralen Eigenschaften der ILs ist die schon angesprochene dyn. Viskosität^{49,64,65}. Neben Syntheseprozessen kommt der dyn. Viskosität in der Tribologie eine maßgebliche Rolle zu. Dargestellt werden kann dies durch den von STRIBECK aufgezeigten Zusammenhang von Reibungskoeffizient μ , dyn. Viskosität η , Gleitgeschwindigkeit v_{gleit} und Normalkraft F_N ⁶⁶. Einfache Flüssigkeiten verhalten sich gemäß dem Zusammenhang nach ARRHENIUS-ANDRADE^{67,68}. Anhand dieses Zusammenhangs ist das Verhältnis zwischen der dyn. Viskosität η und der Temperatur T beschrieben, siehe Gleichung 2.2

$$\eta = \eta_0 e^{\frac{E_A}{R T_{\text{abs}}}}. \quad (2.2)$$

Die Größe η_0 beschreibt eine Materialkonstante, E_A die Aktivierungsenergie, die das viskose Fließen kennzeichnet, R die universelle Gaskonstante und T_{abs} die absolute Temperatur. Weist der Kurvenverlauf in der Auftragung η über der normierten reziproken absoluten Temperatur $\frac{T_G}{T_{\text{abs}}}$ einen linearen Verlauf auf, dann kann die Auftragung nach ARRHENIUS gewählt werden. Für hiervon abweichende Kurvenverläufe hiervon ist die von VOGEL-FULCHER-TAMMANN⁶⁹⁻⁷¹ beschriebene Gleichung

$$\eta = A e^{\frac{B}{T-T_V}} \quad (2.3)$$

zu verwenden. Hierin enthalten sind die temperaturabhängigen Materialparameter A und B sowie die Vogeltemperatur T_V . Bei der Vogeltemperatur weist η eine Singularität auf. Anhand der mit den Gleichungen 2.2 und 2.3 erhaltenen Informationen ist es möglich, ein grundlegendes Verständnis bzgl. des Fließverhaltens in Zusammenhang mit den jeweiligen geometrisch bedingten intermolekularen Wechselwirkungen zu erlangen.

Ionische Flüssigkeiten weisen, aufgrund ihres ionischen Charakters, bereits bei Raumtemperatur besonders gute elektrische Leitfähigkeiten ($\kappa \approx 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) auf⁷². Hierbei korreliert die elektrische Leitfähigkeit mit der dyn. Viskosität. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen wird mit

der WALDENschen Regel beschrieben:

$$\eta \Lambda_m = \text{konst.}, \quad (2.4)$$

wobei Λ_m die molare Leitfähigkeit ist^{43,73,74}, siehe Abb. 2.3.

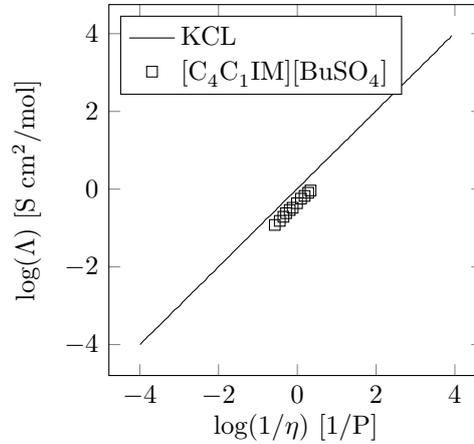


Abb. 2.3: Darstellung der molaren Leitfähigkeit nach WALDEN mit einer 0,01M KCl-Lösung als Bezugsgerade⁷⁵ und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{IM}][\text{BuSO}_4]$; verändert nach BULUT⁷⁶.

Verhält sich ein Elektrolyt ideal, dann resultiert hieraus ein diagonalen Verlauf mit Nulldurchgang⁷⁴. Dieser Verlauf entspricht dem einer 0,01 M KCl-Lösung, siehe Abb. 2.3. Ein solches Verhalten ist von getrennten, sich individuell bewegenden Ionen bekannt. Allen ILs gemeinsam ist die Lage der Punkte unterhalb der KCl-Linie. Mit der Abweichung von der idealen Linie ist eine unvollständige Trennung der Ionen zu implizieren. Als Folge hieraus liegt eine höhere dyn. Viskosität und demnach eine geringere elektrische Leitfähigkeit vor⁷⁶.

2.1.3 Oberflächenorientierung

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die möglichen Grenzflächenwechselwirkungen der ILs mit Oberflächen im Reibkontakt. Sie beruhen sowohl auf Physisorption als auch auf Chemisorption.

Fundamentale Arbeiten auf dem Gebiet der Oberflächenwechselwirkungen an Grenzflächen der ILs wurden u. a. von CREMER^{77,78}, ENDRES⁷⁹ und ATKIN^{22,30,80–88} durchgeführt. Die Lokalisierung der Ionen an der Grenzfläche kann spontan oder induziert (z. B. durch Anlegen eines externen elektrischen Potentials) erfolgen. Untersucht wurde die spontane Lokalisierung mit den Methoden der Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS), der Rasterkraftmikroskopie (AFM) und der Oberflächenkraftmessung (SFA)^{89,90}.

CREMER^{77,78} untersuchte die spontane Lokalisierung unterschiedlicher ILs auf zwei Substraten (Gold (Au) und Nickel (Ni)) mit Winkelaufgelöster Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (engl. angle-resolved XPS (ARXPS)). Für die Goldoberfläche (Au(111)) zeigte sich, dass Anionen und Kationen die Oberfläche abwechselnd bedecken, so dass diese nebeneinander in Form eines Schachbrettmusters vorliegen. Diese Organisation der Ionen führt zu einem schichtartigen Aufbau, wo-

bei Anionen und Kationen wechselnd nebeneinander angeordnet sind. Bei der Nickeloberfläche (Ni (111)) ordnen sich die Anionen über den Kationen an. Erst ab mehreren Lagen ergibt sich auch für die Nickeloberfläche ein Schachbrettmuster, wie dies für Au der Fall ist. In Abb. 2.4 sind diese beiden unterschiedlichen Anordnungen dargestellt.

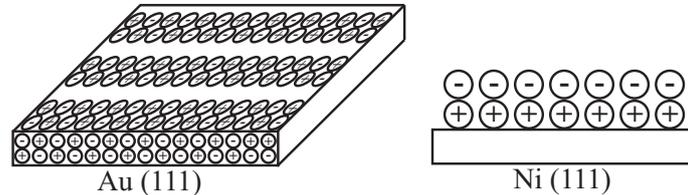


Abb. 2.4: Veranschaulichung der unterschiedlichen Anordnungen der Ionen von $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ auf unterschiedlichen Substraten; Goldoberfläche (Au (111))⁷⁸ und Nickeloberfläche (Ni (111))⁷⁷.

ATKIN untersuchte die Orientierung von ILs mit AFM im intermittierenden Modus^{30,80,84,85,87,88,91}. Anhand von Kraftabstandsmessungen konnte herausgefunden werden, dass sich sogenannte “solvation layers”¹ bilden können, bei denen es sich um Schichten handelt, die aus orientierten Molekülen bestehen. Auf diese Weise bilden Anion und Kation einen schichtartigen Aufbau. Je nach Struktur des Ions kann dieser schichtartige Aufbau verhindert werden.

Die Arbeitsgruppe um PERKIN untersuchte mit SFA die Anordnung verschiedener ILs zwischen mehreren Oberflächen in Abhängigkeit der Substratabstände D ⁹²⁻⁹⁴. Es stellte sich heraus, dass sich der Schichtaufbau der ILs in Abhängigkeit des Substratabstands D von Anion-Kation-Anion-Kation hin zu Anion-Kation-Kation-Anion verändert.

Oberflächenwechselwirkungen zwischen einer IL und der Grenzfläche des Festkörpers können durch das Anlegen eines elektrischen Potentials (induzierte Orientierung) verstärkt werden⁹⁵.

Untersucht werden kann dies mit AFM, Rastertunnelmikroskopie (RTM) und mit einem erweiterten Oberflächenkraftmessgerät (eSFA).

ISRAELACHVILI *et al.*⁹⁶ wiesen mit eSFA die durch elektrische Potentiale verstärkten Oberflächenorientierungen nach. Dabei hängt die Orientierung der Ionen vom angelegten Potential, dem Substrat und dessen Oberflächenbeschaffenheit ab^{23,84,88,95,97-102}. Zusätzlich konnte mit RTM gezeigt werden, dass Unreinheiten (u. a. Wasser, zusätzliche oberflächenaktive Substanzen, etc.) die Orientierung der Ionen einer IL an der Grenzfläche eines Festkörpers beeinflussen, so dass ein geordneter Schichtaufbau nicht mehr möglich ist.

SWEENEY *et al.*¹⁰³ untersuchten als erste mit AFM die Oberflächenstrukturierung bei verschiedenen elektrischen Potentials. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde der Einfluss des angelegten Potentials auf das Verhalten der Reibkraft untersucht. Für die Kombination Goldoberfläche (Au) in der Gitterebenenkonfiguration (111) und $[Py_{1,4}][FAP]$ zeigte sich, dass ausgehend von der Leerlaufspannung (engl. Open-Circuit-Potential, OCP) innerhalb einer zykovoltammetrischen Messung die Reibkraft vom anliegenden Potential abhängt. Bei der Leerlaufspannung handelt es sich um das elektrische Potential eines offenen Stromkreises.

2.1.4 Wechselwirkungen an Phasengrenzen

Insgesamt ist die Anzahl an Arbeiten auf dem Gebiet der Tensiometrie an der Phasengrenze fest/flüssig für ILs begrenzt. Im Folgenden werden daher Grenzflächenwechselwirkungen (Kontaktwinkel und Oberflächenspannung) von ILs betrachtet.

MAIER *et al.* untersuchten die Oberflächenwechselwirkungen von ILs an der Phasengrenze IL/Luft. Anhand der erhaltenen Ergebnisse für eine Variation der Alkylkettenlängen, bei der Verwendung von imidazoliumbasierten ILs und $[\text{NTf}_2]^-$ als Gegenion, besteht ein Hinweis auf eine Abschwächung der intermolekularen Wechselwirkungen bei zunehmender Alkylkettenlängen aufgrund geringer werdender Oberflächenspannungen¹⁰⁴.

RESTOLHO weist in seiner Arbeit darauf hin, dass durch eine Zunahme der Oberflächenspannung der Kontaktwinkel ebenfalls zunimmt¹⁰⁵. Durch eine längere Alkylkette nimmt der disperse Anteil der Gesamtenergie zu und somit die Oberflächenspannung ab, was sich in einer besseren Benetzbarkeit äußert. Während andere Arbeiten, z. B. von BATCHELOR *et al.*¹⁰⁶ oder FREIRE *et al.*¹⁰⁷ ausschließlich eine Bewertung der Kontaktwinkel und der Gesamtoberflächenspannungen¹⁰⁸ betrachten, ist in dieser Arbeit zusätzlich die Adhäsionsarbeit berücksichtigt.

2.1.5 Tribochemie

Neben den Oberflächenwechselwirkungen sind chemische Reaktionen an den Grenzflächen für das tribologische Verhalten von Interesse. Hiermit in Verbindung stehende Reaktionsprodukte (tribologische Schutzschichten) können sich vorteilhaft auf das tribologische Verhalten auswirken³².

Grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der chemischen Reaktionen an Grenzflächen von ILs wurden von MORI¹⁰⁹, MINAMI^{110–113} und PHILIPS¹¹⁴ durchgeführt. Für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer tribologisch belasteten Grenzfläche wurden die Methoden XPS, Augerelektrovenspektroskopie (AES), Mössbauerspektroskopie und Massenspektrometrie (ToF-SIMS) verwendet.

Zerfallsprodukte der Anionen konnten durch die Arbeitsgruppen MORI¹⁰⁹ und MINAMI^{32,110–113} mit XPS identifiziert werden. Neben reinen Fluoriden und Phosphaten wurden deren metallische Verbindungen nachgewiesen. Zerfällt das Anion, ist ebenfalls von einem Zerfall des Kations auszugehen. Diese Zerfälle der Ionen können durch eine gezielte Variation beeinflusst werden. Somit ist die Zerfallsstabilität eines Anions durch eine Verlängerung der Alkylkettenlänge eines imidazoliumbasierten Kations möglich. Mit AES konnten lateral aufgelöst organische und anorganische Reaktionsprodukte der verwendeten fluorhaltigen ILs detektiert werden. Zusätzlich zu den Fluorreaktionsprodukten wurden Schwefeloxide nachgewiesen¹¹¹.

Anhand von Messungen mit der Mössbauerspektroskopie¹¹⁴ ist es möglich, Unterschiede der Reaktivität verschiedener Anionen mit einem eisenbasierten Substrat zu identifizieren. Um die Reaktivität zu quantifizieren, wurden die jeweiligen Anteile des entstehenden Eisenfluorids miteinander verglichen.

Die Arbeitsgruppe um MORI untersuchte mit ToF-SIMS auf der Basis von tribochemischen Prozes-

sen die hierbei erzeugten Reaktionsprodukte. Chemische Reaktionen des Substrats mit dem Anion können anhand von Zerfallsreaktionen der Kationen zurückgeführt werden. Darüber hinaus zeigt sich, dass bei den Zerfallsreaktionen der Kationen hauptsächlich die aliphatischen Reste beteiligt sind und nicht die imidazoliumbasierten Ringe.

2.1.6 Synthese von ionischen Flüssigkeiten

Obwohl eine Vielzahl an Syntheserouten für unterschiedliche ILs denkbar sind, lassen sich die in Abb. 2.5 dargestellten Syntheseschritte unterscheiden:

1. Bildung des gewünschten Kations und
2. Anschließender Anionentausch.

Der Aufbau eines gewünschten Kations ist beispielsweise durch die Quaternisierung von Aminen oder Phosphaten möglich. Eine Quaternisierung ist eine organisch-chemische Reaktion. Hierbei wird die Anzahl organischer Reste an einem Atom auf vier erhöht¹¹⁵. Diese Reaktion ist in Gleichung 2.5 dargestellt.

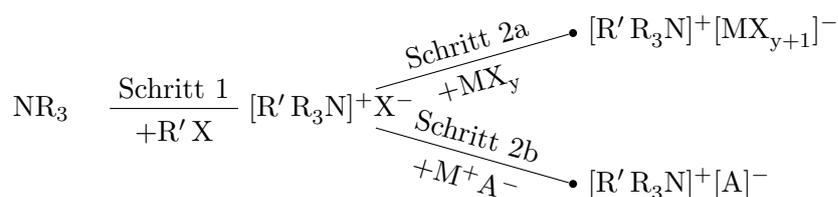


Abb. 2.5: Darstellung des Synthesewegs einer IL am Beispiel eines Ammoniumsalzes; verändert nach WASSERSCHEID³⁷.

Am Beispiel dieses hier erhaltenen Ammoniumhalogenids zeigt sich, dass bereits nach diesem Syntheseschritt 1 die gewünschte IL entstanden sein kann.

Je nach verwendetem Pfad resultieren unterschiedliche ILs, siehe Abb. 2.5. Die Aufreinigung der IL durch Destillation nach der Synthese ist aufgrund des nichtflüchtigen Charakters nur sehr schwer möglich. Daher ist eine hohe Reinheit bereits bei der Synthese von äußerster Wichtigkeit.

2.1.7 Anwendungen ionischer Flüssigkeiten

Allgemein

Aufgrund ihrer Kombinationsvielfalt sind ILs in vielerlei Anwendungsgebieten vorzufinden. Die meisten Arbeiten zu ILs beschäftigen sich mit der Synthese, den physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie der allgemeinen Charakterisierung. Ionische Flüssigkeiten kommen u. a. als Lösungsmittlersatz¹¹⁶, als Medien für die Gasreinigung¹¹⁷, als Reagenzien für die homogene und

heterogene Katalyse³⁷, als Elektrolyte für Batterien^{33,118}, als Trägersubstanzen für Analytik¹¹⁹, als Wärmeträgerfluide¹²⁰ und als Schmiermedien^{121–123} zum Einsatz. Übersichtsartikel zu etwaigen Anwendungsgebieten und zum Stand der Forschung wurden von PANDEY¹²⁴ und KESKIN¹²⁵ veröffentlicht.

In der Tribologie

In der Wissenschaft sind ILs schon seit mehreren Jahrzehnten bekannt und intensiv untersucht. Seit 2001 bis heute (Stand: Januar 2016) sind 42555 Artikel (Quelle: Web of Science, Januar 2016) erschienen, die sich umfangreich mit ILs beschäftigten. Erste tribologische Experimente wurden 2001 durchgeführt²¹. Der Veröffentlichungsstand bis Dez. 2015 ist in Abb. 2.6 veranschaulicht. Bei der tribologischen Charakterisierung liegt das Hauptaugenmerk auf den Untersuchungen der Eigenschaften von ILs als Verschleiß- und Reibungsminderer. Anwendung finden ILs entweder als Schmiermittel oder durch eine äquivalente Verwendung als Additive, wobei Grenzflächenwechselwirkungen hierbei im Vordergrund stehen.

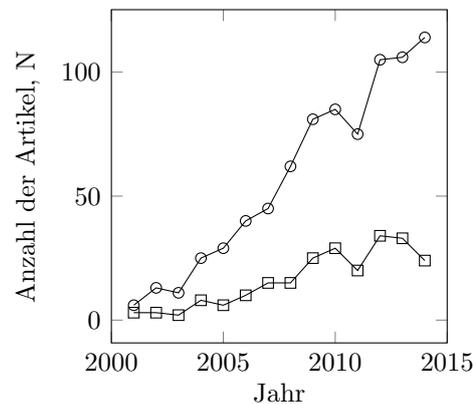


Abb. 2.6: Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema ionische Flüssigkeiten in der Tribologie; Web of Science Suchbegriffe: Ionic Liquids & Friction (Kreis) und Ionic Liquids & Tribology (Viereck).

Eine Zusammenfassung zum derzeitigen Stand der Forschung von ILs in tribologischen Anwendungen wurde von SOMERS *et al.*³¹ angefertigt. Durch die Vielzahl an Arbeiten auf diesem Gebiet konnten neben der Verwendung von ILs als Reinsubstanzen die folgenden Anwendungsgebiete identifiziert werden.

Mineralöle und synthetische Öle¹²⁶ können mit ILs additiviert werden. Des Weiteren ist es möglich, zwei unterschiedliche ILs miteinander zu kombinieren¹²⁷. Als eine weitere Variante ist die Wasseradditivierung mit ILs¹²⁸ bekannt. Allerdings ist diese auch als kritischste Variante anzusehen, denn die Langzeitstabilität der Ionen (Zersetzung⁴⁸) ist noch nicht nachgewiesen. Somit liegen unbekannte Spaltprodukte vor, die ihrerseits nicht vorhersehbare Eigenschaften haben können. Der Einsatz von ILs als Additive in mineralischen^{129,130} und synthetischen^{126,131} Basisölen erwies sich als besonders hilfreich bei der Reduzierung von Reibung und Verschleiß. In Abhängigkeit von der Ionenstruktur konnte der Verschleiß um bis zu einer Größenordnung minimiert werden, wobei eine Reduzierung des Reibungskoeffizienten um bis zu 30 % ermöglicht wurde. Dikationische Strukturen ließen sowohl

für die Reibung als auch für den Verschleiß eine Minimierung zu¹³². Neben den Eigenschaften der Reibungs- und Verschleißminimierung sind die Schmiermedien für den Korrosionsschutz einer Kontaktpaarung verantwortlich. Ionische Flüssigkeiten sind dafür bekannt, unter bestimmten Umgebungsbedingungen Korrosion³² hervorzurufen. Um Korrosion zu unterdrücken ist es beispielsweise möglich, zwei oder mehrere ILs zu mischen, wodurch Synergieeffekte erzielbar sind¹³³. Eine dieser ILs weist dabei gute tribologische Eigenschaften auf, während die zweite IL entweder eine verschleißminimierende oder eine korrosionsinhibitorische Eigenschaft hat. Beiden "Additiven" gemein ist die Tatsache, dass der Wirkmechanismus auf der Nutzung eines entstehenden Schutzfilms^{112,134,135} basiert. Anhand von XPS-Messungen wurde die Entstehung dieser Schutzfilme nachgewiesen. Darüber hinaus existieren Arbeiten auf den Gebieten der Mikroelektromechanischen Systeme (MEMS) sowie der Nanoelektromechanischen Systeme (NEMS)¹³⁶, der Dünnschichtschmierung¹³⁷, der Synthese von IL modifizierten Nanopartikeln^{39,138,139} und von Polymeranokompositen¹⁴⁰⁻¹⁴². Aufgrund der außergewöhnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften (kleinste Dampfdrücke und hohe thermische Stabilität) können ILs unter Umgebungsbedingungen eingesetzt werden, die für gewöhnliche Zwischenmedien nicht mehr möglich sind. Solche Bedingungen liegen beispielsweise bei Anwendungen unter extremen Temperaturen ($T > 200\text{ °C}$) oder unter Ultrahochvakuum vor. Gegenüber konventionellen Vakuumölen (MAC - multialkyliertes Cyclopentan) zeigen ILs ein deutlich verbessertes Reibungs- und Verschleißverhalten. Zurückzuführen ist dieses verbesserte tribologische Verhalten auf Grenzflächenwechselwirkungen^{109,143}. Thermogravimetrische Analysen (TGA) zeigten Zersetzungstemperaturen, die eine Temperatur von $T_d > 400\text{ °C}$ überschreiten. Derart hohe Zersetzungstemperaturen prädestinieren gewisse ILs (u. a. funktionalisierte imidazoliumbasierte Dikationen) als Hochtemperaturschmierstoffe^{144,145}. Andererseits ist bekannt, dass diese sich unterkühlen lassen^{36,49}. Ionische Flüssigkeiten weisen gegenüber Mineralölen und synthetischen Ölen deutliche Vorteile im Hinblick auf Reibung und Verschleiß in diesem Temperaturspektrum¹⁴⁶ auf. Adsorption und tribochemische Effekte an den Grenzflächen sind in diesem Zusammenhang für das tribologische Verhalten verantwortlich. Aufgrund der Wechselwirkungen von ILs mit den metallischen Kontaktpartnern und dem hieraus folgenden Systemverhalten ist es unerlässlich, diese zu berücksichtigen. Um die Effekte zu quantifizieren, wurde u. a. die oberflächensensitive Methode XPS verwendet. Hierdurch ist es möglich, chemisch-, tribochemisch- und thermochemisch induzierte Reaktionen zu identifizieren. Infolge tribologischer Experimente ist ein deutlicher Unterschied der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche in Abhängigkeit der Ionenstruktur nachweisbar. Bei den für die Entstehung einer Triboschicht verantwortlichen Reaktionen ließen sich sowohl Komponenten der verwendeten Anionen als auch der Kationen nachweisen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass nicht nur eine Spezies an Ionen für das Grenzflächenverhalten verantwortlich ist, sondern stets das Gesamtmolekül^{147,148} relevant ist.

Die Verwendung der ILs als leitfähige Schmierstoffe ist die neueste Anwendung^{103,121,149}. Zuvor wurden sogenannte intelligente tribologische Systeme vorwiegend unter Verwendung von wässrigen Elektrolyten untersucht^{150,151}. Verglichen mit herkömmlichen Elektrolyten (auf Wasserbasis) weisen ILs ein deutlich größeres elektrochemisches Fenster³³ auf, was letztlich in einem vergrößerten

ten Beeinflussungsbereich resultiert. Neben Orientierungseffekten^{23,25} an den Grenzflächen, sind elektrochemische bzw. -tribologische Effekte¹²¹ für das infolge externer elektrischer Potentiale beeinflusste Systemverhalten verantwortlich. Darüber hinaus müssen Variationen der grenzflächen-nahen Viskosität^{152,153} sowie der Benetzung¹⁵⁴ berücksichtigt werden. Neuste Arbeiten auf dem Gebiet der Elektrotribologie in Verbindung mit ionischen Flüssigkeiten beschäftigen sich mit der Verwendung dieser als Additive in Basisölen von der Nanotribologie¹⁵⁵, bis hin zu makroskopischen Untersuchungen¹⁵⁶.

2.2 Grundbegriffe der Rheologie

2.2.1 Definition

Die Rheologie (griechisch rhei - fließen, logos - Lehre) ist gemäß ihrem Wortlaut die Lehre des Fließens¹⁵⁷. Im Fokus der Rheologie stehen die Transporteigenschaften von Flüssigkeiten, die sich aufgrund von einwirkenden Kräften auf das Fluid ergeben. Einordnen lassen sich die rheologischen Methoden in die Klasse der Relaxationsspektroskopie. Hierbei handelt es sich um eine Methode, die sich mit Eigenschaften von Systemen beschäftigt, die anhand einer Veränderung um deren Ruhelage charakteristische Merkmale aufweist. Daher sind die rheologischen Methoden auch als mechanische Spektroskopie bekannt. Darüber hinaus ist es das Ziel, durch rheologische Experimente zeitliche Kausalitäten mit konstitutiven Gleichungen zu beschreiben.

2.2.2 Grundlegende Größen

Eine auf eine äußere Kraft folgende Systemantwort lässt sich mit der Eulergleichung beschreiben

$$\frac{\partial v}{\partial t} + (\vec{v} \nabla) \vec{v} = -\frac{\nabla p}{\rho}, \quad (2.6)$$

wobei es sich bei \vec{v} um den Geschwindigkeitsvektor, bei ρ um die Dichte und bei p um den Druck handelt. Unter Verwendung von "rheologischen Modellen" sind diese Systemantworten beschreibbar. Dabei gilt der konstitutive Zusammenhang zwischen der Spannung σ und der Scherrate $\dot{\gamma}$

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}. \quad (2.7)$$

Aus der Division von σ und $\dot{\gamma}$ resultiert η die dyn. Viskosität, siehe Gleichung 2.8

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}. \quad (2.8)$$

Es ist möglich, den in Gleichung 2.7 dargestellten Zusammenhang von Spannung und Dehnung durch rheologische Materialfunktionen abzubilden. Weisen Fluide ein viskoses als auch elastisches Fließverhalten auf, dann wird dies auch als "viskoelastisch" bezeichnet. Im einfachsten Fall gleitet bei sogenannten Scherexperimenten eine Platte über einer weiteren, sich in Ruhe befindenden, Platte ab. Aufgrund der Relativbewegung der beiden Platten liegt ein Schergefälle zwischen diesen vor, das

in Abb. 2.7 dargestellt ist. Für die Scherrate ergibt sich der folgende mathematische Zusammenhang zu

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta h}, \quad (2.9)$$

wobei es sich bei Δv um die Differenz der Geschwindigkeiten über der Scherspalthöhe h_s handelt. Wird ein Fluid geschert, dann ruft dies auf der Basis von einhergehenden Deformationen Schubspannungen τ hervor. Diese weisen entgegen der Vorzugsrichtung der Deformation und stellen somit einen Widerstand dar. Für ein idealviskoses Fluid gilt

$$\tau = \eta \dot{\gamma}. \quad (2.10)$$

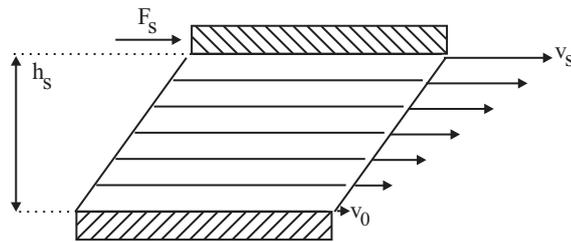


Abb. 2.7: Schematische Darstellung eines Schergefälles in einer Platte-Platte-Anordnung.

Aufgrund eines molekular unterschiedlichen Aufbaus ist das Fließverhalten der Fluide beeinflusst, siehe Abb. 2.8.

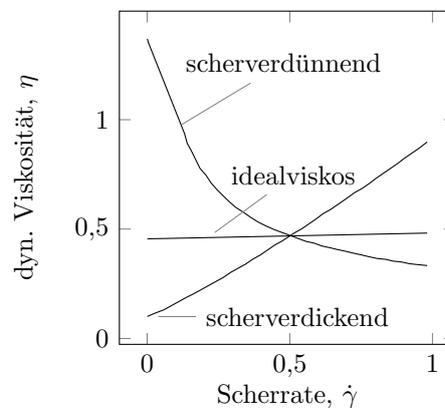


Abb. 2.8: Darstellung des unterschiedlichen Fließverhaltens von Fluiden; a) idealviskos, b) scherverdünnendes Verhalten und c) scherverdickendes Verhalten⁴.

Ionische Flüssigkeiten können ein nichtlineares Fließverhalten aufweisen¹⁵⁸.

Neben einer Scherratenabhängigkeit weisen viele Fluide auch ein zeitabhängiges Fließverhalten auf. Nimmt während des Experiments (konstante Scherrate) die dyn. Viskosität ab, dann ist dieses Systemverhalten als thixotrop (z. B. Zahncreme oder Ketchup) bekannt. Eine Viskositätszunahme (Strukturaufbau) kann als rheopexes Verhalten (Oxidsuspensionen, Seifensolen, etc.) bezeichnet werden. Dieser Zusammenhang bedingt in endlicher Zeit eine vollständige Rückkehr der dyn. Viskosität zu dem des Ausgangszustandes, nachdem die Belastung nicht mehr anliegt. Sollte dies nicht

der Fall sein, liegt partielle Rheopexie oder Thixotropie vor.

Eine weitere wichtige Materialeigenschaft ist die Relaxation (Erholung) einer Substanz. Hierzu sind zwei unterschiedliche Vorgehensweisen bekannt, wobei stets das viskoelastische Fließverhalten Verhalten im Vordergrund steht. Einerseits handelt es sich um einen Relaxationsversuch (deformationsgesteuerte), andererseits wird ein Kriechversuch (spannungskontrollierte) durchgeführt⁴. Anhand der hieraus resultierenden Ergebnisse ist es möglich mit Ersatzmodellen, wie beispielsweise dem Maxwell-Modell¹⁵⁹ oder dem Kelvin-Voigt-Modell¹⁶⁰, das Systemverhalten abzubilden, siehe Abb. 2.9.

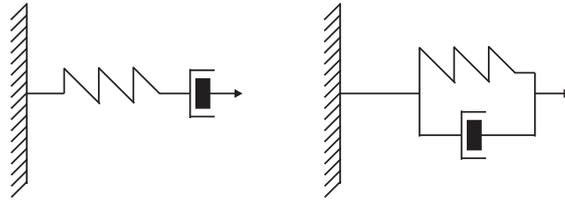


Abb. 2.9: Darstellung der unterschiedlichen rheologischen Modelle; links: Maxwell-Modell mit einer Feder und einem Dämpfer in Reihe geschaltet, rechts: Kelvin-Voigt-Modell mit einer Parallelschaltung aus Feder- und Dämpferelement.

Diese Modelle basieren auf den Grundelementen nach HOOKE (Feder) für ideal elastische oder nach NEWTON (Dämpfer) für idealviskose Materialien. Modelle nach MAXWELL und KELVIN-VOIGT unterscheiden sich in der Anordnung der jeweiligen Grundelemente. Allgemeingültige Aussagen des Materialverhaltens im gesamten Frequenzbereich können jedoch nicht getroffen werden, weshalb verallgemeinerte Modelle verwendet werden. Hierfür kann beispielsweise ein Maxwell-Modell mit zusätzlichen Elementen (Reihen- oder Parallelanordnung) erweitert werden.

Die Deformation einer viskoelastischen Substanz kann durch die Summe der Einzelbeiträge der elastischen γ_{el} und viskosen γ_{visk} Deformation dargestellt werden, siehe Gleichung 2.11.

$$\gamma = \gamma_{el} + \gamma_{visk} \quad (2.11)$$

Eine Untersuchung des Materialverhaltens ist durch ein dynamisches Scherexperiment möglich. Hierzu wird das System mit einer nicht kontinuierlichen Deformation (sinusförmig) angeregt. Ein mathematischer Zusammenhang für den zeitlichen Verlauf der Deformation und der Anregung ist durch Gleichung 2.12 gegeben

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t). \quad (2.12)$$

Der Zusammenhang zwischen Spannung und Deformation lässt sich wie folgt darstellen

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \gamma_0 \sin(\omega t + \delta), \\ &= ((G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)), \end{aligned} \quad (2.13)$$

wobei es sich bei ω um die Kreisfrequenz handelt, mit der die Anregung erfolgt. Die beiden enthaltenen Moduln G' und G'' beschreiben das Speicher- und das Verlustverhalten von Substanzen.

Während G' das Energiespeichervermögen und die Formbeständigkeit beschreibt, ist G'' ein Maß für die in Wärme dissipierte Energie.

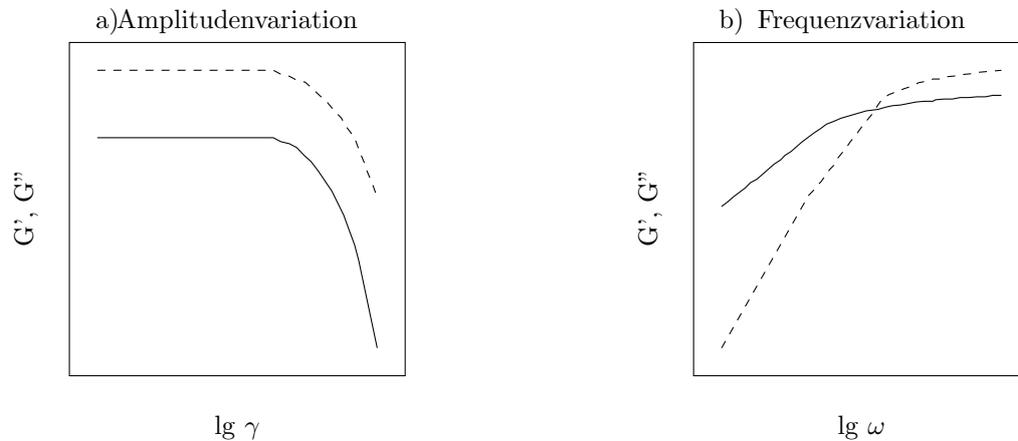


Abb. 2.10: Darstellung des unterschiedlichen Fließverhaltens von Fluiden mit Speichermodul G' und Verlustmodul G'' ; a) Amplitudenvariation, b) Frequenzvariation.

Untersuchungen von G' und G'' basieren auf einer Variation der Anregungsamplitude sowie der -frequenz, siehe Abb. 2.10. Gemäß Abb. 2.10 a) wird der linear viskoelastische Bereich (Variation der Anregungsamplitude) einer Substanz identifiziert. Hierzu ist eine stetige Erhöhung der Deformation (Frequenz konstant) notwendig. Für ein linear viskoelastisches Verhalten verlaufen Speicher- und Verlustmodul parallel. Im Bereich dieses Systemzustands ist eine Deformationsamplitude auszuwählen. Durch die Variation der Frequenzen lässt sich das zeitabhängige Scherverhalten untersuchen, siehe Abb. 2.10 b). Im Bereich kleiner Frequenzen dominieren die viskosen Eigenschaften und das Medium fließt. Bei hohen Frequenzen sind die elastischen Eigenschaften eines Mediums dominierend, die Kurvenverläufe von G' und G'' kreuzen sich.

2.3 Grundbegriffe der Tribologie

2.3.1 Definition und Historie

Die Tribologie (griechisch: *tribein* - reiben, *logos* - Lehre) ist gemäß ihrem Wortlaut die Lehre der Reibung. Anhand interdisziplinärer Ansätze werden Reibung und Verschleiß erforscht. Als Pionier in diesem Gebiet¹⁶¹ gilt DAVINICI (1495). Fundamentale Arbeiten im Bereich der Reibungsphysik leisteten AMONTON (1699), EULER (1750) und COULOMB (1781), die sich mit der mathematischen Beschreibung des Problems der trockenen Reibung und der Einführung des Reibungskoeffizienten μ beschäftigten¹⁶². Besonders der Beitrag zur trockenen Reibung (infolge adhäsionsbedingter Phänomene) ist diesen Arbeiten zu verdanken. Grundlegende Untersuchungen in Zusammenhang mit geschmierten Reibkontakten wurden von PETROV (1883) und REYNOLDS (1886) durchgeführt. Letzterer formulierte die bis heute verwendeten Berechnungsgrundlagen für die hydrodynamische Schmierung (Reynoldsgleichung)¹⁶³. Für geschmierte Systeme wurde von STRIBECK (1902) das

geschwindigkeitsabhängige Verhalten des Reibungskoeffizienten untersucht und die bis heute angewandte Stribeckkurve⁶⁶ ermittelt. BOWDEN und TABOR^{90,164} gelten als Initiatoren neuerer Theorien in der Kontaktmechanik von rauen Oberflächen. Inspiriert durch deren Arbeiten kam es zu den wichtigen Beiträgen von GREENWOOD und WILLIAMSON¹⁶⁵ (1966) sowie BUSH¹⁶⁶ (1975). Einen Beitrag aus dem Jahr 2000 lieferte PERSSON¹⁶⁷. Diesen Ansätzen gemein ist die Tatsache, dass die reale Kontaktfläche A_{real} berücksichtigt wurde, die makroskopisch in erster Näherung proportional zur Normalkraft ist. Mikroskopisch betrachtet besteht nur noch ein schwacher Zusammenhang zwischen der Normalkraft und der wahren Kontaktfläche. Mit der klassischen Kontaktmechanik — und den damit einhergehenden Kontaktmodellen — ist der Name HERTZ¹⁶⁸ (1881) eng verknüpft.

2.3.2 Tribologisches System

Um einen grundlegenden Zugang zu einer tribologisch belasteten Kontaktpaarung zu erlangen, ist eine systematische Betrachtung unerlässlich. Systemantworten sind niemals einem intrinsischen Verhalten, sondern stets einem Systemverhalten zuzuordnen.

Allgemein handelt es sich nach FÖLLINGER¹⁶⁹ bei einem System um ein Konstrukt, das sich aus Eingangsgrößen, Ausgangsgrößen und Störgrößen zusammensetzt, siehe Abb. 2.11.

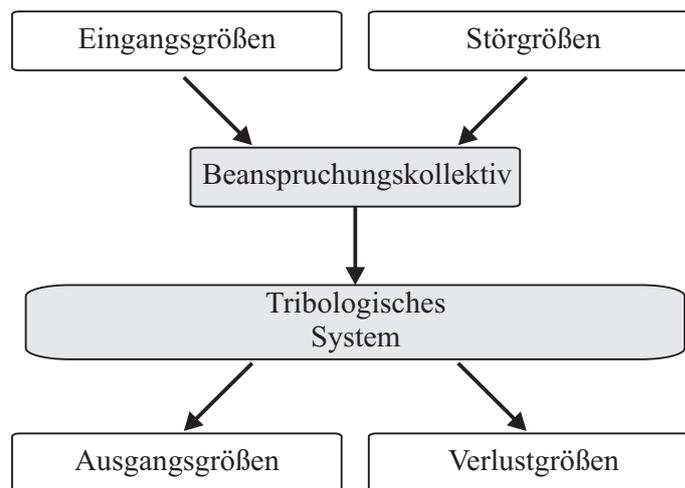


Abb. 2.11: Veranschaulichung eines tribologischen Systems.

Bei einem tribologischen System setzen sich die Einzelgrößen wie folgt zusammen:

- Eingangsgröße
Das Beanspruchungskollektiv besteht aus den operativen Größen wie z. B. Temperatur T , Dauer t , Normalkraft F_N oder Geschwindigkeit v .
- Ausgangsgröße
Hierbei handelt es sich um systemabhängige Variablen (Verlust- und Nutzgrößen). Verlustgrößen können Verschleiß sowie damit einhergehende Phänomene (u. a. Körper- und Luftschall etc.) sein. Als Nutzgröße kann u. a. eine Kraftübertragung angesehen werden.

- Störgröße

Diese resultieren aus den Interaktionen eines Systems mit seiner Umgebung. Temperaturschwankungen oder das Auftreten von Lastspitzen der Betriebskraft können Störgrößen sein.

Das für die Tribologie maßgebliche Belastungskollektiv beinhaltet neben den operativen Größen (u. a. T , t und F_N) die kinematischen Größen (u. a. F_T und \vec{v}_{rel}).

2.3.3 Kontakttheorien

HERTZ formulierte 1881 in allgemeiner Form den elastischen Kontakt zwischen zwei sphärischen Körpern. Für den Kontakt eines starren Zylinders und einem elastischen Halbraum gilt nach HERTZ

$$F_N = \frac{\pi}{4} E^* L d \quad \text{mit } E^* = \frac{E}{1 - \nu^2}, \quad (2.14)$$

wobei es sich bei F_N um die Normalkraft, bei E um den Elastizitätsmodul, bei ν um die Poissonzahl sowie bei E^* um den reduzierten Modul handelt. Beschrieben wird dieser durch die Größen E und ν , siehe Gleichung 2.14. Die Größe L beschreibt die Länge des Zylinders und d die Eindringtiefe des Zylinders in den elastischen Halbraum. Nachdem HERTZ seine Kontakttheorie zweier elastischer gekrümmter Oberflächen veröffentlichte, erweiterte ARCHARD¹⁷⁰ (1953) die Theorie auf Festkörper mit Oberflächenrauheiten. Damit berücksichtigte er den Unterschied zwischen der geometrischen und der realen Kontaktfläche A_{real} . Um die reduzierten Kontaktpunkte bzw. die Rauheit abbilden zu können, wurden diese durch Rauheitshügel mit unterschiedlichen Radien angenähert. JOHNSON, KENDALL und ROBERTS (JKR)¹⁷¹ (1971) und DERJAGIN, MULLER und TOPOROV (DMT)¹⁷² (1975) konnten für ihre erweiterten Theorien Lösungen für adhäsive Kontakte darlegen. Vor allem bei sehr kleinen Längenskalen ist die Adhäsion von großer Bedeutung. Die Theorie nach JKR beruht auf der Kontaktpaarung aus einer elastischen Kugel und einer ebenen starren Oberfläche. Nach JKR gilt für den Betrag der Adhäsionskraft $|F_A|$ der folgende Ausdruck

$$|F_A| = \frac{3}{2} \gamma_0 \pi r, \quad (2.15)$$

wobei γ_0 die Oberflächenenergie der beiden Kontaktpartner und r den Radius der Kugel beschreiben.

DERJAGIN, MULLER und TOPOROV (DMT) stellten 1975 eine zu JKR alternative Adhäsionstheorie vor. Der Betrag der Adhäsionskraft $|F_A|$ ist durch folgenden Zusammenhang gegeben

$$|F_A| = 2 \pi \gamma_0 r. \quad (2.16)$$

Den Modellen nach JKR und DMT ist gemein, dass es sich um Extreme in der Kontaktmechanik handelt und reale Kontaktbedingungen keinem der beiden Fälle entsprechen. MAUGIS¹⁷³ löste 1992 dieses Problem mit einem analytischen Ansatz. In diesem Ansatz beschreibt MAUGIS den Übergang zwischen den Modellen nach JKR und DMT, hierdurch ist die genaueste Beschreibung des Kontaktproblems möglich.

2.3.4 Reibung

Im Allgemeinen handelt es sich bei Reibung um einen Widerstand entgegen der Vorzugsrichtung einer tangentialen Relativbewegung sich berührender Kontakte. Aufgrund der räumlichen Lage (entgegengesetzt zur Vorzugsrichtung) handelt es sich bei der Tangentialkraft F_T um einen Widerstand. Die unterschiedlichen Reibungszustände (Haft- und Gleitreibung) werden durch die zugehörigen Reibungskoeffizienten μ_H für Haftreibung und μ_G für Gleitreibung unterschieden. Für die beiden Koeffizienten gilt in der Regel $\mu_H > \mu_G$.

Bei der Gleitkraft \vec{F}_G handelt es sich um eine eingeprägte Kraft. Im Gegensatz zu den Zwangskräften sind eingeprägte Kräfte unabhängig von ihrer Lage und leisten einen Beitrag zur Energiebilanz eines Körpers. Der Betrag der Gleitkraft $|F_G|$ ist proportional zum Betrag der Normalkraft $|F_N|$, wobei unter Berücksichtigung des Reibungskoeffizienten μ_G gilt

$$|F_G| = \mu_G |F_N| \frac{|\vec{v}_{\text{rel}}|}{|\vec{v}_{\text{rel}}|}. \quad (2.17)$$

Hierin beschreibt \vec{v}_{rel} die Relativgeschwindigkeit der beiden Kontaktpartner. Weiterhin ist die Gleitkraft F_G unabhängig von der geometrischen Kontaktfläche A_{geo} , was zusammen mit $|F_G| \propto |F_N|$ auf AMONTONS¹⁶² zurückzuführen ist.

Die Haftkraft F_H ist eine Zwangskraft, die nur einen Beitrag zur Beibehaltung der Lage eines Körpers liefert. Der in Gleichung 2.18 dargestellte Zusammenhang ist auch als Haftgrenze bekannt

$$|\vec{F}_H| \leq \mu_H |\vec{F}_N|. \quad (2.18)$$

Haft- und Gleitreibung (μ_H , μ_G) sind keine Materialkonstanten. Ferner hängen diese Reibungskoeffizienten von dem betrachteten tribologischen System ab. Phänomene die aufgrund von Reibung und Verschleiß auftreten, können nicht nur durch die Eigenschaften der einzelnen Kontaktkörper beschrieben werden. Vielmehr ist die Kombination der beteiligten Körper, Werkstoffeigenschaften, Geometrien und des Beanspruchungskollektivs für die Charakterisierung des jeweiligen Vorgangs wichtig.

Aus physikalischer Sicht lässt sich Reibung infolge einer Relativbewegung von Kontakten in innere und äußere Reibung unterteilen, wobei die letztere im Fokus der folgenden Ausführungen steht. In Verbindung mit der Reibung verantwortliche Mechanismen sind die Adhäsion, das Scheren, die plastische Deformation, die elastische Hysterese und die Dämpfung. Relevante Messgrößen sind die Reibkraft F_R , die Reibungsarbeit W_R , und die Reibleistung P_R . Die Reibungsarbeit folgt aus der Multiplikation der Reibkraft mit einem Weg x , somit gilt

$$W_R = \int_a F_R dx. \quad (2.19)$$

Für die Reibleistung folgt demnach

$$P_R = \frac{W_R}{t} = \frac{F_R x}{t} = \mu F_N v. \quad (2.20)$$

Die in Gleichung 2.20 erhaltenen Zusammenhänge für die Reibleistung verdeutlichen, dass Reibungsvorgänge einen gewissen Energieaufwand erfordern. Für einen Kontakt treten die folgenden

Energiebeiträge sowie die -einleitung, die -umsetzung und die -dissipation²⁷ in Erscheinung. Um einen Zusammenhang zwischen der eingeleiteten Energie und der realen Verschleißfläche herzustellen, ist die Reibleistung auf die reale Kontaktfläche zu beziehen

$$P'_R = \frac{P_R}{A_{\text{real}}}. \quad (2.21)$$

Der induzierte Energiefluss ($\dot{E} = P$) kann als Summe verschiedener Teilbeiträge dargestellt werden

$$P_R = P_Q + P_W + P_M. \quad (2.22)$$

Es handelt sich hierbei um die Leistungsbeiträge, die aufgrund von dissipierter thermischer Leistung P_Q , von Verschleißpartikeln P_W und Veränderungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften des Materials P_M in oberflächennahen Bereichen eines Kontaktes zustande kommen. In Abb. 2.12 sind die unterschiedlichen Energieflüsse in einem tribologischen Kontakt dargestellt.

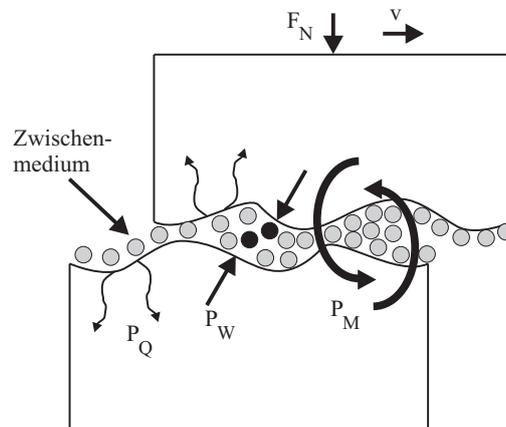


Abb. 2.12: Schematische Darstellung der Energieflüsse in einem Reibkontakt; nach SHAKHVOROSTOV²⁷.

Ein grundlegendes Unterscheidungsmerkmal für tribologische Systeme ist die Art und Weise der Energieeinleitung. Werden keine Zwischenmedien verwendet, dann werden diese Kontakte als trocken bezeichnet. Kommt ein Zwischenmedium zum Einsatz, liegt ein geschmierter Kontakt vor. Beide Systeme unterscheiden sich hinsichtlich der durch die unterschiedlichen Kontaktsituationen hervorgerufenen Effekte.

Infolge trockener Reibung liegen elastische und plastische Deformationen der Oberflächen, Anregung von Elektronen und chemischen Reaktionen vor. Gemäß COULOMB gilt der einfache Zusammenhang, dass die Reibkraft F_R proportional zur Normalkraft F_N ist, siehe Gleichung 2.23.

$$F_R \propto F_N \quad (2.23)$$

Für trockene Kontakte gibt es nur eine schwache Abhängigkeit zwischen der Reibkraft und der Normalkraft, so dass in erster Näherung von $\mu_G \approx \mu_S$ auszugehen ist. Eine Zunahme der Haltezeit eines statischen Kontaktes führt zu einem logarithmischen Anstieg des Reibungskoeffizienten. Bei metallischen Werkstoffen ist dies auf anhaltende Kriechprozesse zurückzuführen, wobei die Bildung

adhäsiver Bindungen zudem begünstigt sind. Während der Zusammenhang aus Gleichung 2.23 für Kontaktpartner gleicher Härte in erster Näherung gut erfüllt ist, ist dies bei ungleich harten Materialien nicht mehr der Fall. Hier sinkt die Reibkraft infolge einer zunehmenden realen Kontaktfläche ab. Gleiches gilt für die Oberflächenrauheit und die Temperatur¹⁷⁴.

In Abb. 2.13 ist ein phänomenologisches Modell möglicher physikalischer und chemischer Effekte dargestellt.

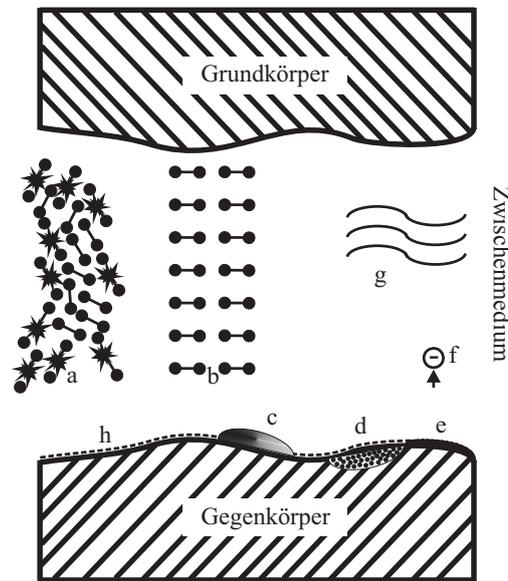


Abb. 2.13: Modell möglicher Prozesse in einem geschmierten Kontaktsystem; a) Scherinduzierte Bindungszerstörung, b) Orientierung der Moleküle/Ionen, c) Wechselwirkungen (Physisorption) mit der Oberfläche, d) Wechselwirkungen (Chemisorption) mit der Oberfläche, e) Wechselwirkungen mit der aktivierten Oberfläche, f) Entstehung von Exoelektronen, g) Reibungswärme, h) Oxidschicht.

Die hierin enthaltenen Effekte sind als Folge des verwendeten Belastungskollektivs (u. a. Temperatur, Gleitgeschwindigkeit und Normalkraft) zu verstehen.

Orientierung der Moleküle in der flüssigen Phase:

Aufgrund einer scherinduzierten Belastung im Kontakt, können sich die Moleküle in der flüssigen Phase orientieren, siehe Abb. 2.13 b). Hiermit einhergehen können deutlich unterschiedliche Viskositäten der Fluide^{122,175–178}. Letztlich ist es möglich, dass das tribologische Verhalten eines Systems durch diese Eigenschaft beeinflusst werden kann¹²².

Zusätzlich zu einer rein mechanisch induzierten Orientierung, ist eine durch ein externes elektrisches Potential überlagerte Orientierung der Moleküle möglich, siehe Abb. 2.13 b). Als Folge einer gezielten Orientierung und Scherung der Moleküle kann das Systemverhalten durch elektrokinetische Abstoßung gleich geladener Teilchen dominiert sein¹⁷⁹. Somit ist eine Veränderung der Viskosität in der Nähe der Grenzfläche möglich.

Orientierung der Moleküle an einer Grenzfläche:

Infolge von Wechselwirkungen basierend auf Physisorption können die Moleküle in Abhängigkeit der Struktur bestimmte Orientierungen an einer Grenzfläche vorweisen^{49,78,104,105,180}, siehe Abb. 2.13 c). Für die Art und Weise wie sich die Moleküle anordnen ist weiterhin die Beschaffenheit der Grenzfläche von Bedeutung^{77,181}, siehe Abb. 2.13 e) und h).

Werden ILs als Additive verwendet, dann sind Interaktionen mit der Grundölbasis und der Grenzfläche möglich³².

Liegen Schmierspaltabstände im Bereich einiger Moleküldurchmesser vor, dann können die in diesem Spalt eingeschlossenen Moleküle strukturabhängige Orientierungen an der Grenzfläche und über dem Schmierspalt hinweg^{91,92} aufweisen.

Diffusion der Moleküle an einer Grenzfläche:

Treten für geringe Kontaktpressungen geringfügige Relativgeschwindigkeiten im Kontakt auf, dann besteht die Möglichkeit, dass durch die Überwindung einer Aktivierungsenergie diffusionsgesteuerte Gleitprozesse in Verbindung mit den an einer Grenzfläche vorhandenen Molekülen auftreten können. Folglich können Relativbewegungen eines Systems initiiert werden^{17,167,182}, siehe Abb. 2.13 c).

Reaktionen im tribologischen Kontakt:

Innerhalb der sogenannten Reaktionszone ist das Zwischenmedium größten Belastungen ausgesetzt, eine Zersetzung durch Druck, Temperatur, Scherung und der Entstehung von Exoelektronen ist möglich^{31,32}. Speziell durch die Scherung des Zwischenmediums ist es möglich, dass die Bindungen der Moleküle zerstört werden können, siehe 2.13 a). Reibungswärme (reibungbedingter Energieumsatz) kann aufgrund der Relativbewegung zweier Kontakte entstehen, siehe Abb. 2.13 g). Ein Überschreiten eines gewissen Energieniveaus (Aktivierungsenergie) kann zur Folge haben, dass chemische Reaktionen des Zwischenmediums aktiviert werden können^{27,183}. Hierdurch entstandene Spaltprodukte können mit aktivierten Grenzflächen chemische Reaktionen (Chemisorption) eingehen, woraufhin eine *in situ* chemische Modifikation der Grenzfläche denkbar ist, siehe Abb. 2.13 d) und e)⁸². Elektrochemische Reaktionen, die entweder spontan (Exoelektronen) oder erzwungen (externe elektrische Potentiale) hervorgerufen werden, können die Bildung von tribochemischen Reaktionsschichten beeinflussen, siehe Abb. 2.13 c) und f)^{121,184,185}.

Verunreinigungen (u. a. Wasser und Halide) aus der Synthese bzw. durch die Umgebung, können die Reaktionen (u. a. Zersetzung) an der Grenzfläche signifikant beeinflussen.

Durch die Bildung tribochemischer Reaktionszonen entstehen Festkörperbereiche, die mechanisch abweichende Materialparameter gegenüber dem initialen Material aufweisen können. Tribochemische Reaktionen beeinflussen das in diesem Zusammenhang vorliegende Verschleißverhalten stark¹⁸⁶, siehe Abb. 2.13 d).

Die vorgestellten Mechanismen bilden durch deren Gesamtheit und jeweiligen Interaktionen das Systemverhalten eines geschmierten tribologischen Kontakts ab. Orientierungs- und Adhäsionsef-

fekte werden in einem von BOWDEN¹⁶⁴ postulierten Modell berücksichtigt. Hiernach orientieren und adsorbieren polare Kopfgruppen von Molekülen direkt an der Grenzfläche, während der unpolare Rest orthogonal von der Grenzfläche weg zeigt. Diese frei stehenden Reste interagieren miteinander und können das Systemverhalten beeinflussen. Im Bereich der Grenzreibung und für geringste Geschwindigkeiten $v \leq 100 \text{ } \mu\text{m/s}$ sind thermodynamische Aktivierungsmodelle bekannt, die auf ARRHENIUS¹⁸⁷ zurückgehen und durch EYRING¹⁸⁸ erweitert wurden. Zusätzlich ist das Verhalten durch das aktivierte Festkörpervolumen und die Grenzflächenenergien beeinflusst. Wird über einen längeren Zeitraum der Kontakt tribologisch belastet, dann kann es zu einer tribochemischen Umwandlung der Randzone des Festkörpers kommen. Eine hierzu vorhandene Modellvorstellung nach GODET besagt, dass eine derart veränderte Randzone gegenüber der initialen Randzone ein verändertes mechanisches Verhalten aufweisen muss^{186,189}.

Grundlegend betrachtet können geschmierte Kontakte als Strömungsprobleme (Navier-Stokes-Gleichung) beschrieben werden. Allgemein gilt der in Gleichung 2.24 dargestellte Zusammenhang

$$\rho \frac{d\vec{v}}{dt} = -\nabla p + \eta \Delta \vec{v}, \quad (2.24)$$

hierbei ist ρ die Dichte und p der Druck der Flüssigkeit. Als Resultat dieser Darstellung lässt sich die Geschwindigkeitsverteilung des Zwischenmediums im Schmierpalt bestimmen. Für den hydrodynamischen Fall kann der Reibungskoeffizient aus der Geschwindigkeitsverteilung unter Verwendung der dyn. Viskosität und dem Druck berechnet werden. Dieser Reibungskoeffizient ist von dem Produkt $\eta v_0 P^{-1}$ abhängig, wobei dieser Zusammenhang als Stribeckkurve⁶⁶ bekannt ist. Sie beschreibt die Abhängigkeit eines geschmierten Kontaktsystems von der Gleitgeschwindigkeit v_0 und hat die Dimension einer Länge $\{L\}$. Diese Länge entspricht der Spaltdicke h_0 , wobei sich nach POPOV der folgende Zusammenhang ergibt¹⁹⁰

$$h_0 = \sqrt{\alpha L \frac{\eta v_0}{P} r}, \quad (2.25)$$

mit α dem Druckviskositätsindex, L der Berührlänge, der dyn. Viskosität η , v_0 der Gleitgeschwindigkeit und P der Pressung. In Abb. 2.14 werden die vorgestellten Reibungszustände Grenz-, Misch- und Flüssigkeitsreibung dargestellt.

Grenzreibung tritt bei geringen Geschwindigkeiten auf. Hierbei stehen zwei Körper in direktem Kontakt zueinander, nur wenige Monolagen des Zwischenmediums bedecken die Oberflächen³. Eine Vielzahl an Teilmechanismen (z. B. Adhäsion, Elektrostatik, plastische Deformation) treten in reibungsbehafteten Systemen in diesem Geschwindigkeitsbereich in Erscheinung. Insbesondere im Grenzreibungsbereich ist der Zusammenhang zwischen dem Systemverhalten und dem Aufbau der Moleküle und den hiermit verbundenen Effekten besonders gut zu untersuchen¹⁹¹. Im Folgenden werden die hierfür möglichen Effekte und Zusammenhänge beschrieben. Für den Zusammenhang zwischen der Reibungskraft F_R und den Schubspannungen τ gilt nach dem Ansatz von BOWDEN und TABOR¹⁶⁴

$$F_R = A_{\text{real}} \tau. \quad (2.26)$$

Scherinduzierte Effekte an einer Oberfläche, spielen beim Verständnis reibungsbehafteter Systeme eine wichtige Rolle. Nach TYSOE und SPENCER können Struktureigenschaften der verwendeten Zwischenmedien besonders gut im Bereich kleiner Geschwindigkeiten ($v \leq 1 \mu\text{m/s}$) abgebildet werden¹⁹¹. Untersuchungen im Bereich kleiner Gleitgeschwindigkeiten, wie sie beispielsweise bei Gesteinen vorliegen, zeigten, dass eine Unterscheidung in Haft- und Gleitreibung nur bedingt angewendet werden kann. In erster Näherung können Effekte im Bereich der Grenzreibung allgemein durch thermisch aktivierte Prozesse betrachtet werden.

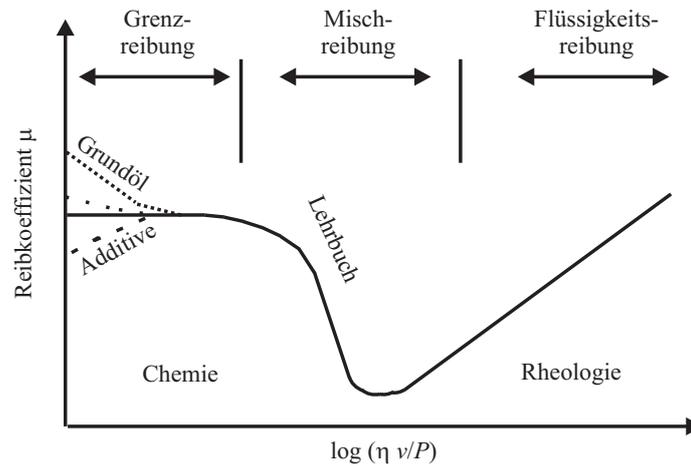


Abb. 2.14: Geschwindigkeitsabhängiger Reibwertverlauf nach STRIBECK und die unterschiedlichen Reibungsbereiche sowie dem strukturellen Einfluss unterschiedlicher Zwischenmedien auf das Reibwertverhalten bei kleinsten Gleitgeschwindigkeiten; verändert nach TYSOE¹⁹¹.

Hierfür gilt der nach ARRHENIUS bekannte Zusammenhang für die Bildungs- und Relaxationsrate k möglicher Anbindungen von Ionen an einer Grenzfläche, der durch SCHALLAMACH und EYRING erweitert wurde^{188,192}. Eine Erweiterung um den Energieeintrag durch externe elektrische Potentiale ermöglicht es zusätzlich diese Größe zu berücksichtigen

$$k = e^{\frac{E_A + \Delta\gamma + \sigma\epsilon + \varphi q}{R T}}, \quad (2.27)$$

mit $\Delta\gamma$ der Oberflächenenergie, $\sigma\epsilon$ der mechanisch eingeleiteten Energie und φq der Energie des elektrischen Potentials. Weiter Konzepte wurden entwickelt, die einen geschwindigkeits- und zustandsabhängigen Reibungskoeffizienten ("rate and state") beschreiben¹⁹³. Berücksichtigt werden hierbei beispielsweise zeitabhängige Zustände der Mikrokontakte. Weiterhin unterscheiden diese Modelle zwischen elastischen und viskosen Anteilen der Schubspannungen und unterschiedlichen Geschwindigkeitsregimen. Daher gilt für den Reibungskoeffizienten

$$\mu = \frac{\tau}{\sigma} = \frac{1}{\sigma}(\tau_{\text{el}} + \tau_{\text{vis}}), \quad (2.28)$$

wobei hier unterschieden wird zwischen deformationsbedingten elastischen Schubspannungen τ_{el} an den Asperiten und viskosen Spannungszuständen τ_{vis} . Der Quotient der dissipierten und der gespeicherten Deformation wird als Verlustfaktor $\tan \delta$ bezeichnet

$$\tan \delta = \frac{\tau_{\text{vis}}}{\tau_{\text{el}}}. \quad (2.29)$$

Unter der Berücksichtigung des Ratenprozess kann der Reibungskoeffizient^{193,194} wie folgt beschrieben werden

$$\mu = \mu_0 - a \ln \left(\frac{v^*}{|v_{\text{mom}}|} + 1 \right) + b \ln \left(\frac{v^* \Theta}{D_c} + 1 \right). \quad (2.30)$$

Die den Reibungskoeffizient μ beschreibenden Größen sind a und b zwei Materialkonstanten, die momentane Gleitgeschwindigkeit v_{mom} , die charakteristische Gleitgeschwindigkeit v^* , die Zustandsvariable Θ , die charakteristische Gleitlänge eines Kontaktes D_c sowie der Reibungskoeffizient μ_0 bei vollständigem Gleiten.

Eine Beschreibung der zeitlichen Veränderung der Mikrokontakte ist in Gleichung 2.31 dargestellt

$$\dot{\Theta} = 1 - \frac{v^* \Theta}{D_c}. \quad (2.31)$$

Zusätzlich beschreibt D_c eine Gleitlänge, die innerhalb der Mikrokontakte getrennt wird und durch Relaxation neue Kontakte bildet.

Anhand einer Fallunterscheidung, bei der zwischen stationären und nicht stationären Zuständen unterschieden wird, kann ein Reibungsvorgang beschrieben werden. Im Fall des stationären Gleitens verändert sich Gleichung 2.30 zu

$$\mu = \mu_0 - (a - b) \ln \left(\frac{v^*}{|v_{\text{mom}}|} + 1 \right), \quad (2.32)$$

während für den nicht stationären Zustand —für den Fall einer abrupten Änderung der Gleitgeschwindigkeit— Gleichung 2.30 wie folgt dargestellt werden kann

$$\mu = \mu_0 - a \ln \left(\frac{v^*}{|v_{\text{mom}}|} \right) + b \ln \left(\frac{v^* \Theta}{D_c} \right). \quad (2.33)$$

Mit diesen Ansätze ist es möglich, zwischen stationärem Gleiten und Alterungsphasen (strukturabhängige Kriechzustände) zu unterscheiden. Während bei steigenden Geschwindigkeiten stationäres Gleiten vorliegt, kann für geringste Geschwindigkeiten von Alterung der Kontakte ausgegangen werden¹⁹⁵. Stationäres Gleiten und speziell der Übergang hierzu wird durch thermodynamisch motiviertes Lösen von Grenzflächenkontakten beschrieben¹⁷. Um solche Zustände zu beschreiben, wurden bereits von BAR-SINAI^{195–197}, CAMPEN¹⁷, PUTELAT¹⁸, PERSSON², RUINA¹⁹³, DIETERICH¹⁹⁴, ALBERTSON¹⁸² und SCHALLAMACH¹⁹² konstitutive Ansätze veröffentlicht. Allen Arbeiten gemein ist die Tatsache, dass thermodynamisch motivierte und modifizierte Ansätze nach ARRHENIUS verwendet wurden. Diese Modelle erwiesen sich als allgemein anwendbar und lassen sich somit auf unterschiedlichste Materialien (u. a. Papier, Polymere und Metalle) anwenden. Untersuchungen, der in dieser Arbeit verwendeten Stoffklasse der ILs, sind mit der zuvor vorgestellten Betrachtung des Reibungskoeffizienten in der Literatur bis heute nicht bekannt.

Zustände zwischen der Grenz- und Flüssigkeitsreibung sind als Mischreibung bekannt. Im Gegensatz zur Festkörperreibung baut sich bei der Mischreibung ein Schmierfilm auf. Obwohl sich bei Mischreibung immer noch die Rauheit der Oberflächen auf das Reibungsverhalten auswirkt, führt der sich aufbauende Schmierfilm zu einer zunehmenden Trennung der Festkörper. Keine direkte Berührung der Kontaktpartner liegt für hohe Geschwindigkeiten vor und die hydrodynamischen

Eigenschaften der Fluide dominieren das Systemverhalten. Fluide, die in diesen Zusammenhang verwendet werden, können newtonsche oder nichtnewtonsche Fließeigenschaften aufweisen. Im Bereich der Flüssigkeitsreibung stehen die rheologischen Eigenschaften eines Zwischenmediums im Vordergrund. In Kontaktsystemen auftretende rheologische Effekte sind bereits gut verstanden, während Ereignisse im Bereich niedriger Geschwindigkeiten nur wenig verstanden sind¹⁹¹. Eine Variation des Kurvenverlaufs der Stribeckkurve ist durch eine veränderte Belastungssituation möglich¹⁹⁸.

2.3.5 Grenzflächenwechselwirkungen

Je nach chemischem Aufbau, dem die verwendeten Zwischenmedien zugrunde liegen, kann bereits im Grenzreibungsbereich eine deutliche Beeinflussung des Reibungszustandes erzielt werden. Die in diesem Zusammenhang dominierenden Effekte basieren auf Physisorption bzw. Chemisorption, siehe Abb. 2.15.

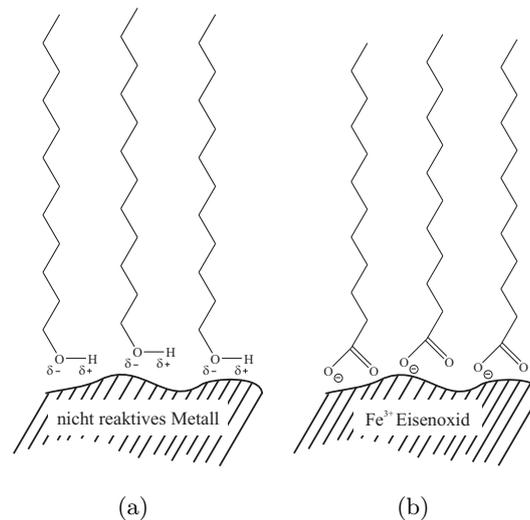


Abb. 2.15: Unterschiedliche Grenzflächenwechselwirkungen: a) Physisorption und b) Chemisorption.

Die Physisorption ist gekennzeichnet durch vdW-Wechselwirkungen (physikalische Bindungen), deren Bindungsenergien im Bereich von etwa 50 kJ/mol liegen. Hierbei ist ein Schichtaufbau mit mehreren Lagen aufgrund polarisierter Moleküle möglich. Bei der Chemisorption liegen chemische Bindungen vor, die Energien im Bereich von etwa > 50 kJ/mol aufweisen¹. Hier werden ausschließlich Monolagen ausgebildet. Oberflächenaktive Substanzen (z. B. Tenside) können an Grenzflächen adsorbieren und wirken sich je nach chemischer Struktur auf den Reibungs- oder Verschleißzustand aus. Diese Adsorbate können aufgrund ihrer Scherfestigkeit zu einer Verringerung der Reibung und des Verschleißes beitragen. Wechselwirkungen wie diese können durch den unterschiedlichen molekularen Aufbau¹⁹¹ (linear oder gewinkelte Fettsäuren) der Zwischenmedien beeinflusst werden.

Neben der Reibungsminderung ist auch das Verschleißverhalten beeinflusst. Da dieses neben dem Reibungsverhalten eines der wichtigsten Systemverhalten ist, folgt eine Erläuterung der dem Ver-

schleißverhalten zugrundeliegenden Mechanismen.

2.3.6 Verschleiß

Verschleiß ist oft als irreversibler und zerstörender Prozess beschrieben und tritt infolge energetischer und stofflicher Wechselwirkung bei ablaufenden physikalisch-chemischen Prozessen im Kontakt auf³. Die auf der Basis von Hochverschleißvorgängen wichtigsten Verschleißmechanismen sind Abrasion, Adhäsion, Oberflächenzerrüttung und tribochemische Reaktionen^{3,190,199}. In den meisten technischen Systemen ist es nicht möglich diese Mechanismen getrennt voneinander zu beobachten. Allgemein beschrieben werden kann die hierdurch zustande kommende Verschleißrate durch

$$dV = k_V F_N dx, \quad (2.34)$$

mit k dem Verschleißkoeffizienten, F_N der Normalkraft und dx dem zurückgelegten Weg (Verschleißweg). Im Folgenden werden die unterschiedlichen Verschleißmechanismen vorgestellt.

Abrasion tritt infolge der in die Oberfläche eingeleiteten Scherspannungen auf, als Resultat können Furchungen entstehen. Eine weitere Unterteilung der Abrasion in Mikropflügen, Mikroermüden, Mikrospanen und Mikrobrechen ist möglich. Mikropflügen und die -ermüdung bedingen, dass einer der beiden Kontaktpartner eine geringere Härte aufweist. Gelangt ein harter Partikel in einen der beiden Kontaktpartner und verbleibt dort, dann wird dieser Verschleißmechanismus als Mikrospanen bezeichnet. Liegen spröde bzw. harte Materialien vor, kann Mikrobrechen ein möglicher Verschleißmechanismus sein.

Adhäsiver Verschleiß entsteht, wenn adhäsive Verbindungen (Mikroverschweißungen) der Grenzflächen infolge von Relativbewegungen wieder getrennt werden. Verbindungen dieser Art treten an Rauheitsspitzen im Bereich der Grenzreibung auf, wobei hierfür ein Durchdringen von Reaktionsschichten an den Grenzflächen notwendig ist. Technischen Oberflächen gemein ist, dass diese eine makroskopische Oberflächenrauheit aufweisen und durch geometrische Abweichungen (Gestaltungsabweichungen nach DIN 4760) der Grenzflächen gekennzeichnet sind. Daher ist ein Energiefluss durch partielle Kontaktstellen möglich. Abhängig davon, ob die Trennung der Bindungspunkte innerhalb oder außerhalb der Bindungsebene auftreten, kommt es zu einem Materialübertrag. Mögliche Bindungen (Physisorption oder Chemisorption) mit dem Gegenkörper können durch die Holm-Archard Gleichung^{170,200} beschrieben werden.

Mikrorisse kennzeichnen die Oberflächenermüdung und treten infolge einer Akkumulation von zyklisch plastischen Oberflächendeformationen auf. Dabei entstehen Mikrorisse unterhalb der Oberfläche in Bereichen der größten Scherdehnungen und bilden sich stetig weiter aus. Weitere zyklische Belastungen während einer tribologischen Beanspruchung kann das Ausbrechen eines größeren Volumens des Materials hervorrufen. Zerrüttungen treten, in Abhängigkeit vom Betriebsbereich des tribologisch belasteten Kontaktsystems, unterhalb der Oberfläche (elastohydrodynamische Schmierung - EHD) auf, während bei der Grenz- oder Mischreibung die Rissbildung von der Oberfläche aus startet.

Tribochemische oder physikalische Reaktionen können infolge von tribologisch bedingten Energieflüssen^{27,183} auftreten oder durch diese verstärkt werden. Damit Reaktionsprodukte aus den Zwischenmedien entstehen können, müssen diese über deren Gitterenergie hinaus belastet werden. In tribologischen Systemen kann dieser Zustand durch mechanische Belastungen, Temperatur und die Erzeugung von Emissionsprodukten bzw. einer Kombination der Einzeleffekte hervorgerufen werden. Energieeinträge die für diese Reaktionen verantwortlich sind, können sowohl chemischer als auch physikalischer Natur sein. Eine Durchmischung der Randzone und der Reaktionsprodukte ist möglich. Bestandteile des Anions sowie oxidische Reaktionsprodukte (z. B. Fe_xO_y) konnten identifiziert werden^{31,110,201,202}. Da hier der dominierende Effekt die Diffusion ist, und diese u. a. durch die Betriebsparameter beeinflusst werden kann, sind unterschiedliche Tiefenprofile zu erwarten. Hinzu kommen unterschiedliche Effekte der Bildung eines Tribofilms, die durch physikalisch-chemische Eigenschaften (u. a. Benetzung) der Zwischenmedien beeinflusst sind.

Folgend werden mögliche Effekte genannt, die Energiebeiträge liefern, die zu einer Veränderung grenzflächennaher Bereiche der Oberfläche führen können. Diese können Physisorption und Chemisorption von oberflächenaktiven Stoffen²⁰³, mechanische und thermische Aktivierung der Oberflächen²⁰², oxidative Reaktionen der Grenzflächen mit Schmierstoffbestandteilen²⁰⁴, dem Luftsauerstoff²⁰⁵ sowie diffusionsbedingtem Schichtwachstum²⁰⁶ sein. Tribochemische Reaktionen können durch den Aufbau von Transformationszonen einen positiven wie auch einen negativen Einfluss auf das tribologische Verhalten haben. Hierbei kann es sich um die von GODET¹⁸⁹ beschriebenen Umwandlungszonen grenzflächennaher Volumina des Festkörpers handeln. Nach GODET sind innerhalb einer solchen Umwandlungszone die chemischen Materialeigenschaften durch einen Energieeintrag derart verändert, als dass sich diese deutlich von denen des initialen Staus unterscheiden. Eine hierauf folgenden Anpassung der Definition nach GODET¹⁸⁶ besagt, dass Transformationszonen infolge von Verschleißerscheinungen auftreten können. Zonen die diesen Definitionen genügen, können das Systemverhalten positiv, in Zusammenhang mit den Größen Reibung und Verschleiß, beeinflussen¹⁸⁶. Damit Verschleißphänomene, wie sie durch GODET beschrieben wurden, in Erscheinung treten, sind geringe Verschleißraten eine zwingende Bedingung. SCHERGE *et al.*¹⁸³ konnten nachweisen, dass die hierfür notwendigen Verschleißraten im Bereich von nm/h liegen sollten, damit die beschriebenen Transformationszonen entstehen und identifiziert werden können. In der Literatur sind keine generalisierten Größen für sehr geringe Verschleißraten bekannt. HUTCHINGS unterscheidet hier lediglich zwischen "leichtem" und "hohem" Verschleiß⁷.

2.4 Grundlagen der Elektrochemie

2.4.1 Definition

Die Elektrochemie beschäftigt sich als Teilgebiet der Chemie mit der Lehre von Redoxreaktionen. Hierbei handelt es sich um Reaktionen, bei denen ein Reaktant Elektronen auf einen anderen überträgt. Tritt eine chemische Reaktion in Zusammenhang mit einem elektrischen Strom auf, ist hierbei von einem elektrochemischen Vorgang die Rede²⁰⁷. In diesem Zusammenhang kann zwischen

den Fällen der spontanen (galvanisches Element) und der erzwungenen Umwandlung (Elektrolyse) unterschieden werden. Bei der spontanen Umwandlung reagieren Substanzen miteinander und erzeugen ein messbares elektrochemisches Potential. Erzwungene Umwandlungen können durch ein externes elektrisches Potential hervorgerufen werden. Neben dem elektrochemischen Potential ist, für elektrochemische Vorgänge, die elektrische Ladung wichtig.

Darüber hinaus ist es möglich, elektrochemische Methoden zur Herstellung chemischer Substanzen (Synthese) oder zur Analyse eines Strom- oder Spannungssignals (u. a. zyklische Voltammetrie) zu verwenden. Wasserstoff H_2 und Sauerstoff O_2 lassen sich beispielsweise durch die Elektrolyse von Wasser H_2O herstellen. Weiterhin können elektrische und chemische Vorgänge an der Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode (Elektronenleiter) untersucht werden. Methoden der analytischen Elektrochemie wurden in dieser Arbeit verwendet. Es werden Ströme verwendet und untersucht, die in Verbindung mit charakteristischen chemischen oder elektrochemischen Prozessen auftreten. Speziell die elektrische Ladung und das elektrochemische Potential sind von besonderem Interesse.

2.4.2 Grundlegende Begriffe

Die Elektrochemische Zelle

Elektrochemische Vorgänge sind geprägt durch Redoxreaktionen, die sich an der Phasengrenze zwischen einer Elektrode (Anode und Kathode) und einem Elektrolyt abspielen, siehe Abb. 2.16.

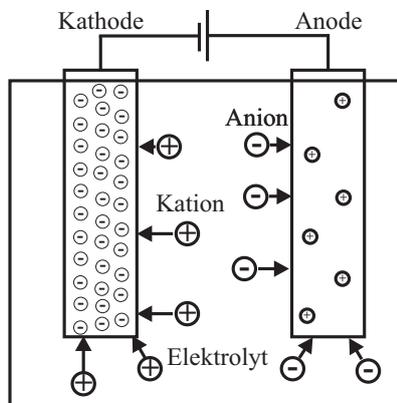


Abb. 2.16: Anordnung einer elektrochemischen Zelle mit Elektrolyt, Anode und Kathode.

Diese Vorgänge sind mit einer elektrochemischen Zelle quantifizierbar. Eine elektrochemische Zelle entsteht durch die Anordnung von Elektroden (Elektronenleiter) und Elektrolyt (Ionenleiter).

Bei den Elektroden handelt es sich um die Arbeitselektrode, die Referenzelektrode und die Gegenelektrode. Charakteristische Elektrodenvorgänge können an der Arbeitselektrode gemessen werden. Der Stromkreis ist durch die Verbindung der Arbeitselektrode mit der Gegenelektrode geschlossen. Durch die Gegenelektrode kann das vorgegebene Potential gewährleistet werden. Um zu identifizieren, ob das an der Arbeitselektrode vorgegebene Potential anliegt, ist in einem geringen Abstand zur Arbeitselektrode eine Referenzelektrode positioniert. Die Ionen im Elektrolyt bewegen sich auf-

grund ihrer Polarität zu den jeweiligen Elektroden. Demnach lagern sich Kationen an der Kathode und Anionen an der Anode an.

Grenzflächenreaktionen

Aufgrund der unterschiedlichen Positionen der Elemente in der elektrochemischen Spannungsreihe können spontane chemische Reaktionen an den Phasengrenzen stattfinden. Externe Potentiale können erzwungene Reaktionen hervorrufen, siehe Abb. 2.17.

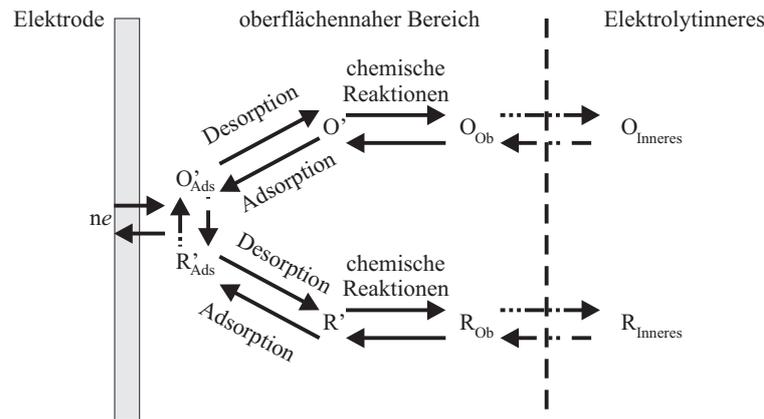


Abb. 2.17: Mögliche Prozesse an der Phasengrenze einer elektrochemischen Zelle.

Elektrochemische Prozesse können in Teilschritte unterteilt werden. In Abhängigkeit des Elektrodenpotentials findet eine Oxidation (O) oder eine Reduktion (R) an der Elektrode statt. Unterteilen lassen sich diese einzelnen Teilschritte in Stofftransport ($O_{\text{Inneres}}, R_{\text{Inneres}}$), chemische Teilschritte ($O_{\text{Ob}}, R_{\text{Ob}}$), Adsorptions- bzw. Desorptionsschritte ($O', O'_{\text{Ads}}, R', R'_{\text{Ads}}$) und Elektronendurchtrittsreaktionen (ne). Um zu verstehen, wie ein möglicher Elektronentransport an einer Grenzfläche abläuft, ist es notwendig die Größe des elektrochemischen Potentials einzuführen. Aufgrund der räumlich unterschiedlichen Elektronendichte zwischen dem Elektrodeninneren (E) und dem Elektrolytinneren (L) liegt eine elektrische Potentialdifferenz φ vor. Die Differenz aus beiden Potentialen φ_E und φ_L wird als Elektrodenpotential E_φ bezeichnet

$$E_\varphi = \Delta\varphi = \varphi_E - \varphi_L. \quad (2.35)$$

Das elektrochemische Potential setzt sich hierbei additiv aus den Anteilen E_i (nicht geladene Teilchen) und E_{el} (geladene Teilchen) zusammen, siehe Gleichung 2.36

$$\tilde{E}_i^a = E_i + E_{el} = E_i^0 + RT \ln a_i + z_i F \phi. \quad (2.36)$$

Mit R wird hierbei die universelle Gaskonstante bezeichnet, bei a_i handelt es sich um die Aktivität der Komponente i und bei z_i um die Anzahl der Elektronen der Komponente i . Elektronendurchtrittsreaktionen sind durch Elektronenübergänge an der Grenzfläche gekennzeichnet. Diese Übergänge sind für das Elektrodenpotential maßgeblich.

Stofftransport liegt bei hohen elektrischen Strömen vor. Dominierend ist hierbei ein Massentransport aus dem Elektrolytinneren, der eine Begrenzung der Reaktionen an der Grenzfläche darstellen

kann. Eine Bewegung von Ionen im elektrischen Feld wird als Elektromigration (Migration) bezeichnet. Migration tritt vor allen Dingen bei Elektrolyten mit einer geringen Leitfähigkeit auf. Diese Eigenschaft beschränkt den Stromtransport und somit die an einer Grenzfläche möglichen Reaktionen.

Während der Stofftransport und der Elektronendurchtritt immer stattfinden, sind chemische Reaktionen und/oder Adsorption und Desorption möglich. Alle vorhandenen Teilschritte aufzuklären ist für gewöhnlich nicht möglich.

Elektrochemische Doppelschicht

Elektrochemische Doppelschichten (EDS) entstehen infolge eines anliegenden elektrischen Potentials, wobei die Schichtdicke mit dem Betrag des Potentials korreliert, siehe Abb. 2.18.

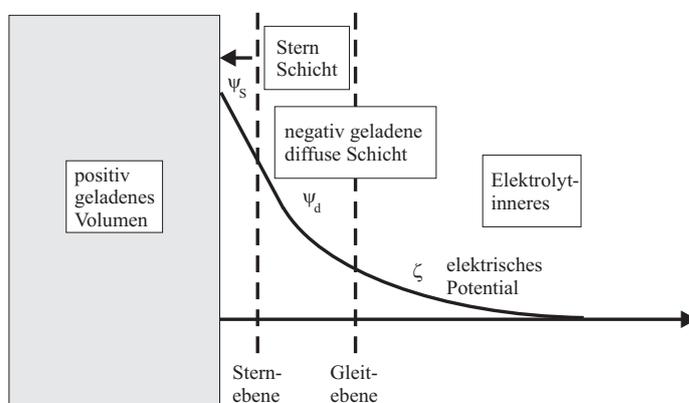


Abb. 2.18: Elektrochemische Doppelschicht an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt nach HELMHOLTZ²⁰⁸.

Ein erster Ansatz nach HELMHOLTZ geht davon aus, dass sich eine starre Doppelschicht von Gegenionen an einer Phasengrenze (Polarisation der Elektrode) anlagert²⁰⁸. Bedingt durch die Art der Anlagerung der Elektronen an der Phasengrenze liegt ein linearer Verlauf des Potentials vor. Anhand dieses Modells kann die tatsächliche Ladungsdichteverteilung nur unzulänglich wiedergegeben werden. Weiterentwickelt wurde dieses Modells von GOUY-CHAPMAN^{209,210}. Mit zunehmendem Abstand von der Elektrode nimmt hiernach die Ladungsdichte ab was zu einer diffusen Doppelschicht führen kann. In Abhängigkeit des vorliegenden Potentials kann die Dicke der diffusen Doppelschicht variieren. Durch die Maxwell-Boltzmann Verteilung ist es möglich, die Ladungsdichte zu beschreiben^{211,212}. Für stark geladene Doppelschichten hat der Ansatz nach GOUY-CHAPMAN keine Gültigkeit mehr. Die von STERN²¹³ veröffentlichte Theorie vereint die beiden Theorien von HELMHOLTZ und GOUY-CHAPMAN. Es liegen somit sowohl eine starre Schicht als auch eine diffuse Schicht vor. Der Abstand der Ionen in der Sternschicht von der Elektrode wird durch den Ionenradius beschränkt. Ein physikalisch-mathematischer Ansatz zur Beschreibung der Elektronenaustauschreaktionen ist durch die Marcus Theorie²¹⁴ gegeben. Basierend auf dieser Theorie ist die Aktivierungsenergie berechenbar. Die in dieser Arbeit verwendeten elektrochemischen Methoden

sind Zyklovoltammetrie (ZV)²¹⁵ und die Lineare Sweep Voltammetrie (LSV)²¹⁶. Anhand der ZVs ist es möglich, sowohl das elektrochemische Fenster (ECW) der Elektrolyte zu bestimmen sowie elektrochemische Reaktionen (u. a. Adsorption) an den Grenzflächen. Um die Korrosionsraten für die unterschiedlichen Systeme zu bestimmen, können LSVs aufgenommen werden.

Zyklovoltammetrie

Zyklovoltammetrie (ZV) ist die häufigste verwendete analytisch-elektrochemische Methode. In Abb. 2.19 ist der kausale Zusammenhang dargestellt.

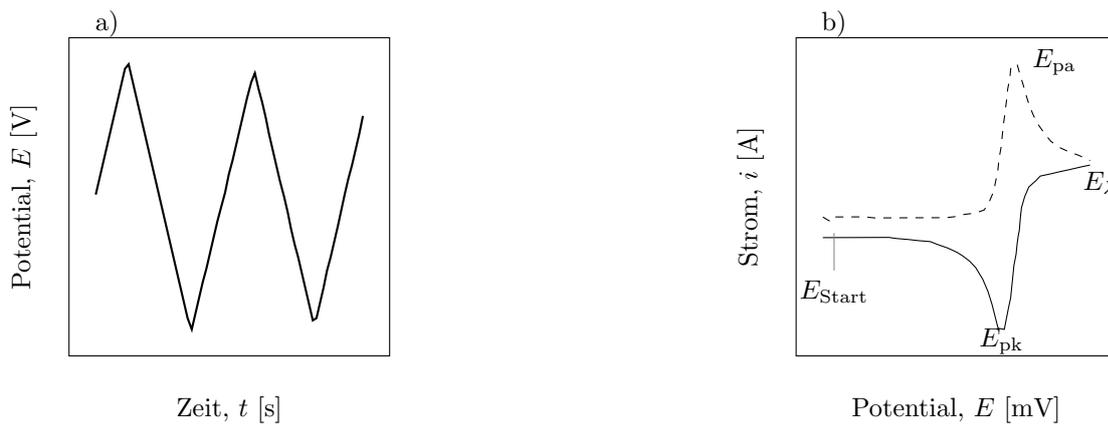


Abb. 2.19: Anregung und Systemantwort bei Verwendung der Dreiecksspannungsmethode; a) Eingangsgroße Potential, b) Verlauf eines möglichen Zyklovoltammogramms; erhalten aus dem Oxidationshalbzyklus (gestrichelte Linie) und dem Reduktionshalbzyklus (volle Linie).

Der Kurvenverlauf hängt von dem Startpotential E_{Start} , dem Maximalpotential E_{pa} und -strom i_{pa} im Oxidationshalbzyklus und E_{pk} und i_{pk} im Reduktionshalbzyklus sowie dem Umkehrpotential E_{λ} ab. Redoxvorgänge und Multielektronentransferprozesse können anhand der Strom- und Spannungscharakteristika detektiert werden. Innerhalb des ECW finden keine signifikanten Zersetzungsprozesse des Elektrolyten statt²¹⁷. Gekennzeichnet ist dieser Bereich durch die beiden Redoxreaktionsanteile der Elektrode mit dem Elektrolyt. Im Oxidationshalbzyklus wird das anodische Umkehrpotential durch die Oxidation der Metallelektrode vorgegeben. Durch eine Zersetzung des Kations ist das elektrochemische Fenster im Reduktionszyklus limitiert. Daneben dient die Zyklovoltammetrie der Untersuchung potentialabhängiger Reaktionen an der Phasengrenze wie beispielsweise der Adsorption^{218,219}. Eine derartige Reaktion ist dadurch gekennzeichnet, dass Stromspitzen im Oxidations- sowie im Reduktionshalbzyklus bei dem gleichen Potential ($E_{\text{pa}} = E_{\text{pk}}$) auftreten. Um Charakteristika eines Zyklovoltammogramms beschreiben zu können, müssen reversible, irreversible und quasireversible Elektrodenreaktionen eingeführt werden. Im einfachsten Fall wird durch einen Elektronentransfer A zu B oxidiert oder reduziert. Elektrodenreaktionen sind entweder von einem heterogenen oder einem reversiblen Ladungstransfer geprägt. Heterogene Ladungsübergänge an der Phasengrenze können durch die Grundgleichung der elektrochemischen Kinetik²²⁰ (Butler-Volmer Gleichung) beschrieben werden. Ein reversibler Elektronendurchtritt führt zu ei-

ner vereinfachten Darstellung des Zusammenhangs von Elektrodenpotential und Strom und kann durch die Gleichung nach NERNST abgebildet werden²²¹. Welche der beiden Spezies an der Phasengrenze vermehrt vorliegt, hängt ausschließlich vom Elektrodenpotential ab. Durch die potenti-
 alabhängige Konzentrationsveränderung an der Phasengrenzen ist der Verlauf des Voltammograms vorgegeben, siehe Abb. 2.19. Aufgrund der fortschreitenden Potentialveränderung im Oxidations-
 pfad des Zyklovoltammogramms kommt es zu einer Verarmung von A und das Produkt B liegt vermehrt an der Phasengrenze vor. Hierbei wird das Standardpotential E^0 überschritten und ein
 Strommaximum, der sogenannte Spitzenstrom i_p , erreicht. Dieser Strom i_p lässt sich durch die Randles-Sevcik Gleichung²²²⁻²²⁴ beschreiben. Nachdem das Umkehrpotential E_λ erreicht wurde,
 kehren sich die Prozesse an der Elektrode um. Der Ladungstransfer ist für den irreversiblen Fall vernachlässigbar. Die Verläufe der beiden Halbzyklen unterscheiden sich voneinander. Im Fall der
 ionischen Flüssigkeiten hängt das ECW von der Oxidations- und Reduktionsstabilität des Moleküls ab^{39,217}. Als Folge einer Zunahme des Ionenvolumens wird das Stabilitätsfenster breiter^{225,226}. In
 diesem Zusammenhang ist die damit einhergehende Ladungsdelokalisierung für dieses Verhalten verantwortlich²²⁷. Durch Verunreinigungen wie Wasser ist eine Beeinflussung des ECW ebenfalls
 möglich^{226,228}. Für imidazoliumbasierten ILs liegt ein aktives Proton an der C2 Position vor und kann auf die Zersetzungstabilität Einfluss nehmen^{226,228-230}.

Stromdichte-Potentialkurven (Tafelkurven)

Korrosion spielt in Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten und metallischen Elektroden eine große Rolle^{39,231,232}. Anhand dieser Messungen ist der Korrosionsstrom bzw. die Korrosionsstrom-
 dichte j_{corr} von Festkörpern in Elektrolyten bestimmbar, siehe Abb. 2.20.

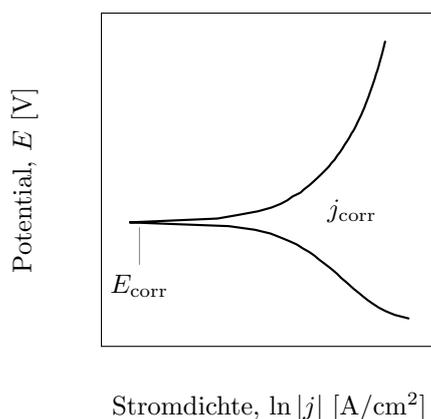


Abb. 2.20: Schematische Darstellung des Potentials E gegen den Logarithmus der Stromdichte j , die auch als Polarisationskurve oder Tafelkurve bekannt ist.

Unter Verwendung des Faradayschen Gesetzes kann der durch die Korrosion hervorgerufene Massenverlust m einer Elektrode bestimmt werden. Typische Spannungsfortschrittsgeschwindigkeiten liegen im Bereich von 0,1 mV/s – 5 mV/s, wobei die geringen Vorschubgeschwindigkeiten oft den kinetisch gehemmten Korrosionsvorgängen geschuldet sind. Hohe Aktivierungsenergien und geringe

Reaktionsgeschwindigkeiten sind die Ursache hierfür. Als Ausgangspunkt für eine mathematische Beschreibung dient eine vereinfachte Darstellung der Butler-Volmer Gleichung

$$j = j_0 \left\{ e^{\frac{(1-\alpha) z F}{R T} (E_\varphi - E_0)} \right\}. \quad (2.37)$$

Gleichung 2.37 beschreibt den elektrochemischen Strom als Folge eines veränderten Elektrodenpotentials, wobei die Größen j_0 Austauschstromdichte, α Durchtrittsfaktor, z Ladungszahl, F Faradaykonstante, R universelle Gaskonstante, T Temperatur, E_φ Elektrodenpotential und E_0 Gleichgewichtspotential von Bedeutung sind. Eine logarithmische Darstellung der Gleichung 2.37 liefert den als Tafelgleichung bekannten Zusammenhang

$$\ln |j| = \ln j_0 + \frac{(\alpha) z F}{R T} E. \quad (2.38)$$

In Abb. 2.20 ist exemplarisch E vs. $\ln |j|$ aufgetragen (Tafeldiagramm). Aus diesem kann die für das Korrosionspotential E_{corr} vorherrschende Korrosionsstromdichte j_{corr} bestimmt werden²³³. Unter Verwendung des Faradayschen Gesetzes lässt sich die Korrosionsrate Δm_{corr} wie folgt darstellen

$$\Delta m_{\text{corr}} = \frac{M j_{\text{corr}}}{z F} \int t dt. \quad (2.39)$$

Hierbei ist M die molare Masse, j_{corr} die Korrosionsstromdichte, t die Zeit, z die Wertigkeit der Ionen und F die Faradaykonstante. Da es üblich ist die Korrosionsrate in mm/Jahr anzugeben, muss der erhaltene Massenverlust auf die Dichte des Materials ρ und die mit Elektrolyt benetzte Fläche A bezogen werden

$$\Delta d_{\text{corr}} = \frac{\Delta m_{\text{corr}}}{\rho A}. \quad (2.40)$$

Die Korrosion ist bei imidazoliumbasierten ILs durch Wechselwirkungen der -C=N- Gruppen der Ringe beeinflusst sowie durch die Anionenspezies^{39,234}. Weiterhin sind Absorptionseffekte für das Korrosionsverhalten verantwortlich²³⁵.

Kapitel 3

Materialien und experimentelle Untersuchungen

3.1 Materialien

3.1.1 Ionische Flüssigkeiten

Im Hinblick auf das tribologische Verhalten der ILs in Abhängigkeit des molekularen Aufbaus, wurden verschiedene Ionenklassen untersucht. Untersuchungen einer homologen Reihe an imidazoliumbasierten Kationen $[C_nC_1IM]^+$, mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 sowie $[PF_6]^-$ als Gegenion, wurden für die Experimente ohne externe elektrische Potentiale durchgeführt. Für die Anionenvariation kam ausschließlich das imidazoliumbasierte Kation $[C_2C_1IM]^+$ zum Einsatz. Um den Einfluss elektrischer Potentiale auf das tribologische Verhalten hin zu untersuchen, wurden die Kationen $[C_nC_1IM]^+$, mit $n = 2$ und 8 sowie die Anionen $[Tf_2N]^-$ und $[FAP]^-$ als Gegenionen verwendet. Ein Wechsel der Anionen von $[PF_6]^-$ hin zu $[Tf_2N]^-$ ist aufgrund der besseren Umgebungsstabilität der Ionen unter den gewählten Testbedingungen unerlässlich.

In Tab. 3.1 sind die physikalisch-chemischen Eigenschaften der ILs aufgeführt. Die kommerziell erhältlichen ionischen Flüssigkeiten stammen von den Firmen *Ionic Liquids Technologies GmbH* (IoLiTec), Heilbronn, Deutschland und *Merck KGaA*, Darmstadt, Deutschland.

Tab. 3.1: Verwendete ILs; * Messungen wurden bei 100°C durchgeführt und bei $\dot{\gamma} = 100 \text{ 1/s}$ abgelesen; ** Werte wurden nach KROSSING *et al.*³⁵ angegeben bzw. durch Extrapolieren dieser Werte berechnet.

	Bezeichnung	molare Masse [g/mol]	Schmelz- punkt [° C]	Molekül- volumen ** [nm ³]	Dichte [g/cm ³]	Viskosität * [mPa·s]	Wasser- gehalt [ppm]
	[C ₂ C ₁ IM][PF ₆]	256	62 ²³⁶	0,289 ³⁵	k. A.	11,9±6E-5	100,0±10,4
Kap.	[C ₄ C ₁ IM][PF ₆]	284	11 ²³⁶	0,345 ²³⁷	1,360	15,9±6E-5	174,8±10,4
4.1	[C ₆ C ₁ IM][PF ₆]	312	-74 ²³⁶	0,401 ²³⁷	1,294	18,3±7E-5	112,3±9,8
+	[C ₈ C ₁ IM][PF ₆]	340	-70 ²³⁶	0,457 ²³⁷	1,237	21,3±7E-5	71,5±13,1
5.1	[C ₁₀ C ₁ IM][PF ₆]	368	34 ²³⁶	0,513 ³⁵	1,160	33,3±6E-5	-
	[C ₁₂ C ₁ IM][PF ₆]	396	55 ²³⁶	0,569 ³⁵	1,090	42,8±2E-3	-
	[C ₂ C ₁ IM][Tf ₂ N]	222	-26	0,380 ⁷⁶	1,515	9,5±0,1	100,2±11,9
	[C ₈ C ₁ IM][Tf ₂ N]	306	-84 ²³⁸	0,548 ³⁵	1,31 ¹⁰⁴	1325,0	78±10,1
	[C ₂ C ₁ IM][Cl]	146	89 ²³⁶	0,229 ²³⁷	k. A.	3,9±0,1	k. A.
	[C ₂ C ₁ IM][Br]	191	79 ²³⁶	0,212	k. A.	17,9±0,1	k. A.
Kap.	[C ₂ C ₁ IM][BF ₄]	198	11	0,255 ²³⁷	1,340	22,3±0,1	128,1±10,1
4.2	[C ₂ C ₁ IM][PF ₆]	256	62 ²³⁶	0,289 ³⁵	k. A.	11,9±0,1	100,0±10,4
+	[C ₂ C ₁ IM][Tf ₂ N]	222	-26	0,380 ⁷⁶	1,515	9,5±0,1	100,2±11,9
5.2	[C ₂ C ₁ IM][TFES]	291	k. A.	k. A.	k. A.	14,1±0,1	241,7±54,7
	[C ₂ C ₁ IM][FAP]	551	-1 ²⁴	0,525 ¹⁰⁴	1,72 ²⁵	25±5,1	k. A.

3.1.2 Vergleichsschmierstoffe

Um die rheologischen und tribologischen Ergebnisse der ILs einzuordnen, sind diese mit bereits zum Einsatz kommenden Ölen zu vergleichen. Diese sind ein unadditiviertes Paraffinöl der Firma *Merck KGaA*, Darmstadt, Deutschland und ein voll formuliertes Leichtlauf Motorenöl Dura Blend SAE 10W-40 der Firma *Valvoline GmbH & Co.KG*, Krefeld, Deutschland. In Tab. 3.2 sind die vorliegenden physikalischen Eigenschaften der Vergleichsöle dargestellt.

Tab. 3.2: In dieser Arbeit verwendete Vergleichsöle.

Bezeichnung	Dichte [g/m ³]	Viskosität [mPa·s]
Paraffinöl	0,845 - 0,890	110 - 230
SAE 10W-40	0,867	12,1

3.1.3 Werkstoffe

Für die tribologische Charakterisierung wurden Stähle verwendet, die zumeist bei Gleit- und Kugellagern zum Einsatz kommen. Hierbei handelt es sich um den nicht rostfreien Stahl 100Cr6 (1.3505) und den rostfreien Stahl X5CrNi18-10 (1.4301). In Tab. 3.3 ist die Zusammensetzung der verwendeten Stähle dargestellt.

Tab. 3.3: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) der verwendeten Standardprüfkörper aus 100Cr6 (1.3505) und X5CrNi18-10 (1.4301).

Stahl	O	C	Si	Mn	Cr	Fe	Ca	Ni
1.3505	3,1	2,4	0,5	0,4	1,5	91,8	0,3	k. A.
1.4301	1,2	2,1	0,6	1,4	18,3	68,9	k. A.	7,5

In den folgenden Spektren sind XPS-Tiefenprofile der Prüfkörper für die gesamten Untersuchungen dargestellt, siehe Abb. 3.1.

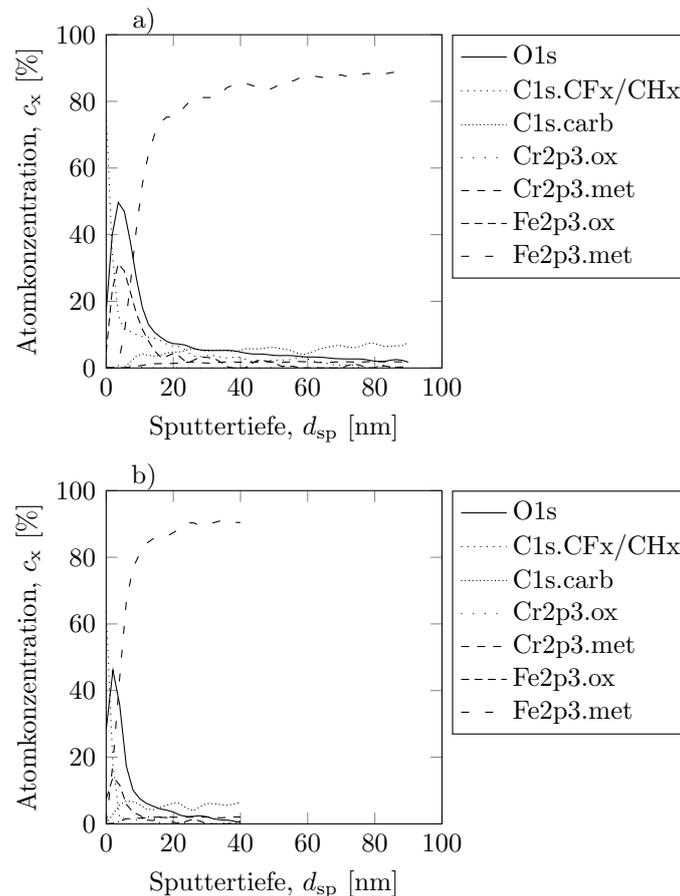


Abb. 3.1: Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung eines standardisierten 100Cr6 Prüfkörpers für: a) SRV-Versuche und b) ETMZ-Versuche.

In Tab. 3.4 sind die unterschiedlichen Kontaktgeometrien der Materialien aufgeführt.

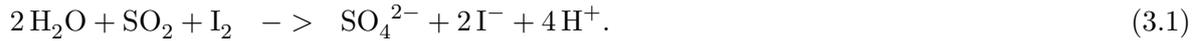
Tab. 3.4: Materialparameter der verwendeten Prüfkörper.

Parameter	Zylinder- Scheibe	Ring- Scheibe	Scheibe- Scheibe	Kugel- Scheibe	Kugel- 3Platten
Bewegungs- arten	Gleiten (rev.)	Gleiten (rev.)	Gleiten (rot.)	Gleiten (rev.)	Gleiten (rot.)
Material					
oben	1.3505	1.3505	Al ₂ O ₃	1.3505	1.3505
unten	1.3505	1.3505	1.3505	1.3505	1.4301
Rauheit [nm]					
oben R_a	60	40	10	30	30
unten R_a	70	70	15	70	30
Material					
oben	1.3505	1.3505	Al ₂ O ₃	1.3505	1.3505
unten	1.3505	1.3505	1.3505	1.3505	1.4301
Rockwell-C Härte [HRC]					
oben	62	62	k. A.	62	62
unten	60	60	60	60	10
Radius [mm]					
oben	7,5	k. A.	5	12,7	12,7
unten	24	24	24	24	k. A.
Elastizitäts- modul [N/mm ²]					
oben	212000	212000	380000	212000	212000
unten	212000	212000	212000	212000	180000
Poissonzahl					
oben	0,3	0,3	0,23	0,3	0,3
unten	0,3	0,3	0,3	0,3	0,24

3.2 Experimentelle Untersuchungen

3.2.1 Bestimmung des Wassergehalts

Der Wassergehalt der verwendeten ILs wurde mit der coulometrischen Karl-Fischer Titration bestimmt, wobei den erhaltenen Werten die Karl-Fischer Reaktion²³⁹ zugrunde gelegt wurde. Redoxreaktionen von SO_2 und I_2 laufen nach der Bunsengleichung lediglich unter Anwesenheit von Wasser ab, siehe Gleichung 3.1.



Findet eine coulometrische Wasserbestimmung statt, entsteht das für die Reaktion notwendige I an der Arbeitselektrode durch Oxidation von I_2 und wird durch die anschließende Reaktion mit dem in dem zu untersuchenden Medium (Fluid oder Festkörper) vorhandenen Wasser wieder reduziert. Wasserbestimmungen wurden mit dem *852 Titrande* Titrator der Firma *Deutsche Methrom GmbH & Co. KG*, Filderstadt, Deutschland durchgeführt. Als Reagenz wurde *HYDRANAL-Coulomat AG* der Firma *Merck KGaA*, Darmstadt, Deutschland verwendet. Eine Trocknung der ILs wurde wie folgt durchgeführt ($t = 5$ d, $T = 100^\circ\text{C}$ und $P = 2$ Pa).

3.2.2 Tensiometrie

Grenzflächenwechselwirkungen wurden anhand des Kontaktwinkels bestimmt. Um die Messungen durchzuführen, kam das Kontaktwinkelmessgerät Contact Angle System OCA der Firma *Data-Physics Instruments GmbH*, Filderstadt, Deutschland und der liegenden Tropfen Methode zum Einsatz. Oberflächenspannungen wurden mit der hängenden Tropfen Methode bestimmt²⁴⁰. Die Adhäsionsarbeit

$$W_{\text{adh}} = \sigma_l (1 + \cos(\theta)), \quad (3.2)$$

mit σ_l der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und θ dem Kontaktwinkel wurde bestimmt, um die Wechselwirkungen der unterschiedlichen ILs zu bestimmen¹.

3.2.3 Rheologische Untersuchungen

Bei den rheologischen Untersuchungen wird insbesondere untersucht, ob bzw. wie sich die unterschiedlichen Strukturmerkmale der Fluide auf ein mögliches scherratenabhängiges Fließverhalten auswirken können. Scherratenabhängige Experimente (Fließkurven) wurden mit einem modularen Rotationsrheometer *Paar-Physika MCR-501* der Firma *Anton Paar GmbH*, Ostfildern, Deutschland durchgeführt, siehe Abb. 3.2. Für die Bestimmung der dyn. Viskositäten wurden kegelförmige Messkörper mit einem Durchmesser von 25 mm und 50 mm und einem Winkel von 2° bzw. 1° (CP50/2 und CP25/1) sowie eine Platte mit einem Durchmesser von 25 mm verwendet. Bei den Experimenten mit der Platte wurde das Material der Platten variiert, um Grenzflächenwechselwirkungen und deren Einfluss auf das Fließverhalten zu identifizieren. Es wurden Platten aus Stahl

(PP25) und aus Glas (PP25/G) verwendet. Die Experimente wurden bei einer Temperatur von 100°C sowie in einem Scherratenbereich von 0.01 1/s – 1000 1/s durchgeführt.

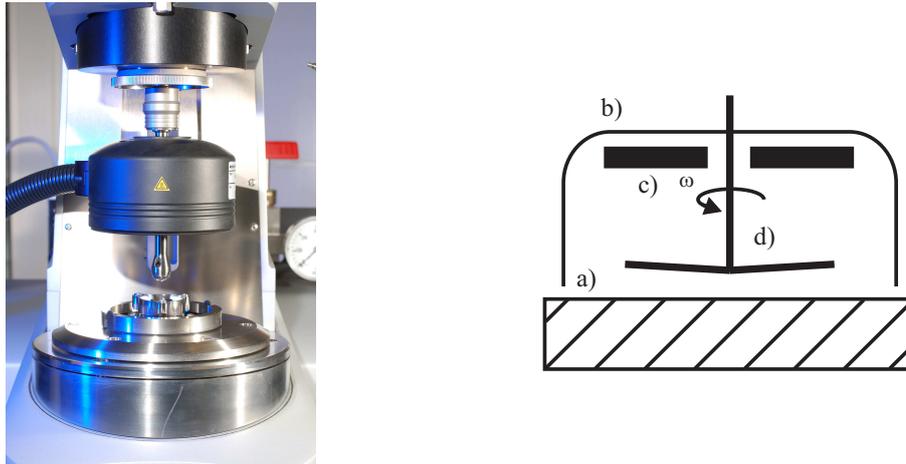


Abb. 3.2: Rotationsrheometer MCR-501 (Anton-Paar); Links: Gesamtansicht, Rechts: schematische Darstellung der rheologischen Messzelle; a) Mess- und Heizplatte (Peltierelement), b) temperierte Haube, c) Temperiereinheit in der Haube, d) Messeinheit (Kegel); verändert nach HEYER²⁴¹.

3.2.4 Tribologische Untersuchungen

Tribologische Charakterisierungen der verwendeten ILs erfolgten mit kontraformen (Punkt- und Linienkontakten) sowie mit konformen Kontakten (Flächenkontakten). Anhand unterschiedlicher Versuchsführungen (statisch, quasistatisch, geschwindigkeitsabhängig und -unabhängig) wurden die Untersuchungen durchgeführt. Aus kinematischer Sicht handelt es sich bei den durchgeführten Experimenten um Gleitbewegungen (Relativbewegung der Kontaktflächen), wobei sich die Bewegungsformen (Oszillation und Rotation) unterscheiden. Ziel dieser Unterscheidung ist es, Größen wie den Haftreibungskoeffizienten μ_H , den Gleitreibungskoeffizienten μ_G und einen geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizienten μ_v in Abhängigkeit der verwendeten ILs und deren molekularem Aufbau zu bestimmen. Des Weiteren wurde das Verschleißverhalten k untersucht. Somit ist es möglich, Zusammenhänge zwischen den strukturellen Eigenschaften der ILs und den erhaltenen Ergebnissen (Orientierung der Ionen an einer Grenzfläche) der verwendeten ILs darzustellen.

Die statischen, die quasistatischen sowie die geschwindigkeitsabhängigen Experimente wurden mit einem Rheometer der Firma *AntonPaar GmbH*, Ostfildern, Deutschland, mit einem Tribometeraufbau durchgeführt, siehe Abb. 3.3.

Dieser Aufbau besteht aus einer Kugel-auf-drei-Platten Geometrie (Tribologische Messzelle - TMZ). Da die Gegenkörper (3 Platten) in einem Winkel von 45° gegenüber der Kugel angeordnet sind, wird die tatsächlich anliegende Normalkraft und der Reibungskoeffizient im folgenden eingeführt.



Abb. 3.3: Aufbau der tribologischen Messzelle im Rheometer.

Der nach COULOMB bekannte Reibungskoeffizient μ und die Scherkraft F_S stehen in folgendem Zusammenhang

$$\mu = \frac{F_S}{F_N}, \quad (3.3)$$

wobei für die Scherkraft F_S und die tribologische Normalkraft F_N gilt

$$F_S = \frac{M^*}{3 \frac{d_K}{2}} \quad \text{und} \quad F_N = \sqrt{2} \frac{F_L}{3}. \quad (3.4)$$

Bei den statischen und quasistatischen Experimenten wurden die in Tab. 3.5 dargestellten Parameter verwendet.

Tab. 3.5: Versuchsparameter der TMZ Experimente.

Pro- gramm	Normal- kraft [N]	Geschwin- digkeit [m/s]	Frequenz [Hz]	Moment [mNm]	Aus- lenkung [°]	Tempe- ratur [° C]
statisch	25	$0 - 1 \cdot 10^{-6}$	k. A.	k. A.	k. A.	100
quasi- statisch	3	k. A.	1	0 - 100	1	100
geschwin- digkeits- abhängig	25	$1 \cdot 10^{-5} - 1,5$	k. A.	k. A.	∞	100

Um die Qualität der Messungen zu gewährleisten, wurden die Trägheit des Messsystems sowie der Drift der Momentenerfassung über der Zeit bestimmt. Die Abweichungen der gemessenen Momente durch das Messsystem lagen unterhalb von $\Delta M \leq 5 \mu\text{Nm}$. Wie in Abb. 3.4 zu erkennen ist, wurde bei den beiden Experimenten (statisch und quasistatisch) das Moment gesteigert.

Während für die Bestimmung des Haftreibungskoeffizienten als Abbruchkriterium die vorliegende Geschwindigkeit ($v \leq 1 \mu\text{m/s}$) gilt, ist für die quasistatischen Versuche der Auslenkungswinkel ($\varphi \leq 1$) bzw. das Drehmoment ($M_{max} \leq 100 \text{ mNm}$) das Kriterium.

Bei einer Geschwindigkeit von $v \leq 1 \mu\text{m/s}$ wird der Haftreibungskoeffizient des statischen Experiments abgelesen. Das quasistatische Experiment ist ein Oszillationsexperiment. Es liegt eine

sinusförmige Momentenanregung vor, was zur Folge hat, dass als Ergebnis komplexe Systemantworten (Speicher- τ' , Verlustscherspannung τ'' und Verlustfaktor $\tan(\delta)$) resultieren. Somit ist es möglich, entgegen herkömmlichen tribologischen Untersuchungen, geschwindigkeitsabhängige, zustandsabhängige und energetische Größen abzuleiten.

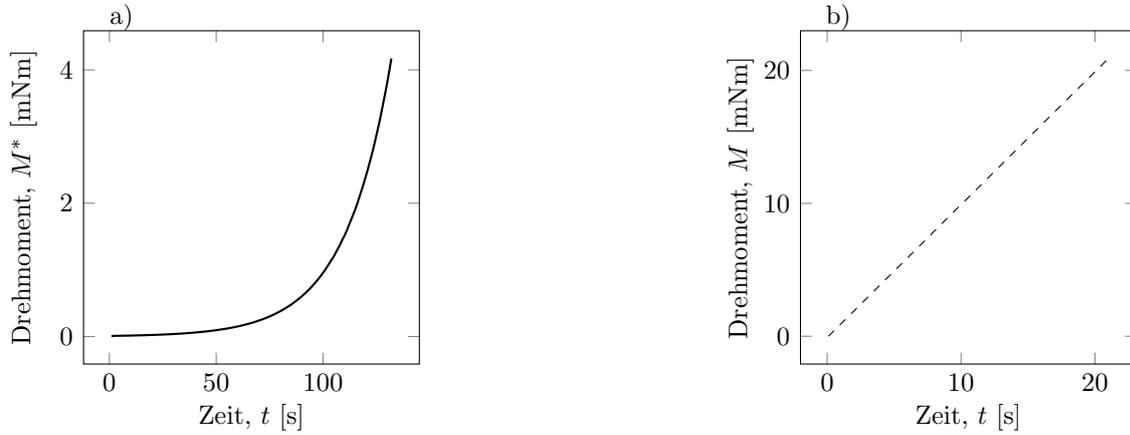


Abb. 3.4: Anregung der tribologischen Messzelle; a) Oszillationsanregung, b) lineare Steigerung.

Nach BRISCOE und EVANS *et al.*²⁰ ist dies durch eine log-log Darstellung von Gleitreibung und -geschwindigkeit möglich. Unterschiedliche Steigungen der Systemantwort weisen hierbei auf veränderte Grenzflächenwechselwirkungen der Moleküle hin. Um eine Verbindung zwischen den quasistatischen und den geschwindigkeitsabhängigen Ergebnissen zu erhalten, werden diese unter anderem in der Stribeckdarstellung verglichen. Die komplexen Ergebnisse (τ' und τ'') der Oszillationsmessung sind hierzu in einen Reibungskoeffizienten zu überführen.

Mit dem nach BOWDEN und TABOR bekannten Deformationsverhalten idealelastischer Körper gilt für den Zusammenhang zwischen Schubspannung und Schubkraft

$$F_S = \tau A_S. \quad (3.5)$$

Liegt eine Oszillationsanregung vor, folgt aus Gleichung 3.5

$$F_S = \tau^* A_S. \quad (3.6)$$

Für die komplexe Systemantwort τ^* gilt

$$|\tau^*| = \sqrt{\tau'^2 + \tau''^2}. \quad (3.7)$$

Einzelbetrachtungen der Größen τ' und τ'' führen auf die folgenden Zusammenhänge

$$\tau' = \frac{\cos(\arctan(\delta))}{\varphi}, \quad (3.8)$$

$$\tau'' = \frac{\sin(\arctan(\delta))}{\varphi}. \quad (3.9)$$

Experimente mit einer geschwindigkeitsabhängigen Versuchsführung (Stribeckkurven) wurden durchgeführt, um zu verstehen wie unterschiedliche molekulare Strukturen der ILs das Reibungsverhalten beeinflussen. Hierzu ist eine logarithmische Gleitgeschwindigkeitssteigerung notwendig, siehe Abb. 3.5

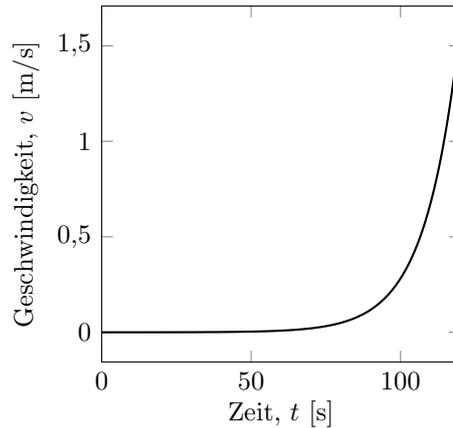


Abb. 3.5: Geschwindigkeitsverlauf für die Bestimmung des geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizienten μ_v .

Eine logarithmische Geschwindigkeitssteigerung bietet einerseits den Vorteil, dass niedrige Gleitgeschwindigkeiten ($1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s} - 1 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$) sehr gut aufgelöst werden können, andererseits ist die Messdauer bei hohen Gleitgeschwindigkeiten sehr gering. Letzteres ist äußerster wichtig, da ansonsten Effekte der Viskositätsänderung (therm. Energieeintrag) das Messergebnis negativ beeinflussen würden. Experimente bei konstanter Gleitgeschwindigkeit wurden mit dem Ziel durchgeführt, das Verschleißverhalten besser zu verstehen. Mit einem Schwingungs- und Reibverschleißprüfgerät (SRV) der Firma *Optimol Instruments Prüftechnik GmbH*, München, Deutschland (*SRV III* und *SRV IV*) und einem Stift-Scheibe Tribometer der Firma *Dr.-Ing. Georg Wazau Mess- + Prüfsysteme GmbH*, Berlin, Deutschland (*TRM-2000*) fand eine Charakterisierung der Systeme statt. Neben dem Verschleiß ist der Reibungskoeffizient die zweite Auswertgröße. Der für die SRV-Experimente verwendete Parametersatz ist in Tab. 3.6 dargestellt.

Tab. 3.6: Versuchsparameter der SRV-Experimente.

Normalkraft	Frequenz	Schwingweite	Temperatur	Versuchsdauer
[N]	[Hz]	[mm]	[° C]	[h]
$50,0 \pm 0,1$	$50,0 \pm 1$	$1,0 \pm 0,1$	$100,0 \pm 0,5$	20

SRV-Experimente wurden mit den Kontaktgeometrien Punkt-, Linien- und Flächenkontakt durchgeführt, während im Stift-Scheibe Tribometer ausschließlich Flächenkontakte zum Einsatz kamen, siehe Abb. 3.6.

Bei den kontraformen Kontakten (Punkt- und Linienkontakt) änderte sich deren initialer Status während des Versuchs, von eingangs Punkt- oder Linienberührung hin zu einer flächigen Berührung, während der konforme Kontakt seinen initialen Status der Kontaktfläche beibehält. Die beiden durchgeführten Experimente unterscheiden sich, neben den verschiedenen Kontaktsituationen, ihren unterschiedlichen Kontaktpressungen, siehe Tab. 3.6 und Tab. 3.7. Während für den Punktkontakt nach HERTZ¹⁶⁸ eine initiale Kontaktpressung $p_{max} = 1480 \text{ MPa}$ vorliegt, ergibt sich für den Flächenkontakt (Stift-Scheibe Geometrie Wazau) eine Pressung im Bereich von $p = 1,3 \text{ MPa}$ –

24,2 MPa. Weitere Experimente wurden mit einem Stift-Scheibe Tribometer durchgeführt, wobei der Kontakt durch einen flächigen Saphirstift auf einer Stahlscheibe gebildet wurde.

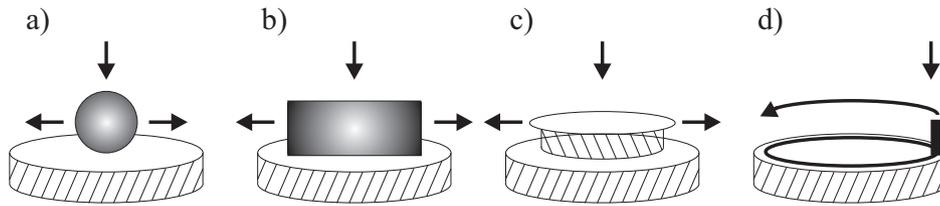


Abb. 3.6: Schematische Abb. der unterschiedlichen Kontaktsituationen: a) Punkt-, b) Linien- und c) + d) Flächenkontakt.

Um eine “optimale” Normalkraft identifizieren zu können, unter der das System einen niedrigen und konstanten Reibungskoeffizienten aufweist, wurden Experimente mit Lastrampen durchgeführt und die Größen Reibung und Verschleiß in Echtzeit aufgenommen, siehe Tab. 3.7.

Tab. 3.7: Versuchsparameter der tribologischen Versuche mit Wazau (Stift-Scheibe Kontakt); * Die Normalkräfte ergeben sich aus den Kraftrampen.

Programm	Normal- kraft [N]	Gleit- geschwindigkeit [m/s]	Temperatur [° C]	Versuchs- dauer [h]
Lastrampe	50 - 950 (Δ 50)	0,05	100	10
Einlauf	*	0,05	100	67

In einem Folgeschritt wurde bei dieser Normalkraft und einer konstanten Gleitgeschwindigkeit das Einlaufverhalten untersucht und der hierauf folgende Summenverschleiß der Scheibe analysiert. In Tab. 3.7 sind die hierfür verwendeten Parameter aufgeführt. Durch die Störung (u. a. Kraft-, Geschwindigkeits- oder Temperaturvariation) des stationären Zustands (Einlauf) kann die Sensibilität des Systems untersucht werden. Hierzu wurde das System in einen stationären Zustand überführt (Einlauf) und anschließend Geschwindigkeitsrampen, für unterschiedliche Normallasten, durchlaufen. Ausgehend von einer Normalkraft von 400 N wurde eine Lastvariation bis hin zu einer Normalkraft von $F_N = 700$ N bei einer Schrittweite von $\Delta F_N = 100$ N durchgeführt. Nach Erreichen dieser Maximallast wurde die Normalkraft wieder auf die Ausgangslast von 400 N abgesenkt und erneut eine Geschwindigkeitsrampe durchlaufen. Um die Sensibilität der unterschiedlichen Systeme nachzuvollziehen, wurden die initialen und die nach der beschriebenen Testprozedur erhaltenen Stribeckkurven verglichen.

Für die elektrotribologischen Untersuchungen wurde ein Eigenbau der tribologischen Messzelle verwendet, siehe Abb. 3.7.

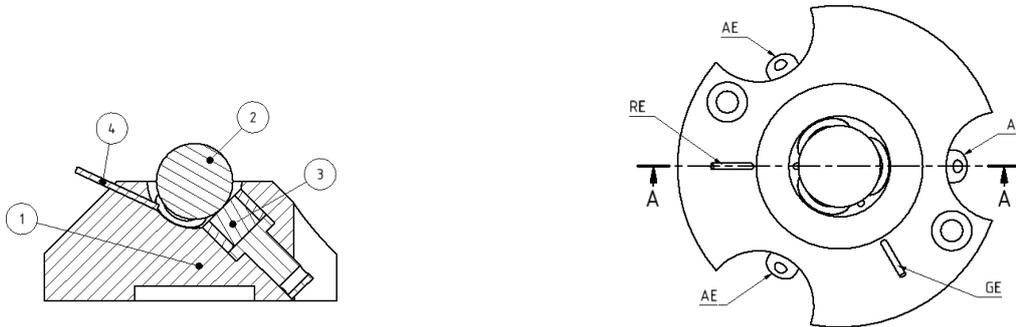


Abb. 3.7: Dreielektrodenaufbau für elektrotribologische Untersuchungen mit einem Rheometer; 1: Zelle, 2: Kugel, 3: Arbeitselektrode (AE), 4: Referenzelektrode (RE).

Allen elektrotribologischen Untersuchungen gemein ist die Tatsache, dass alle bei 25 °C durchgeführt wurden. Mit der elektrotribologischen Messzelle (ETMZ) wurde das statische, quasistatische und geschwindigkeitsabhängige Verhalten der Reibungskoeffizienten untersucht.

Um die Potentiale für die elektrotribologischen Untersuchungen zu identifizieren, wurde stets zuerst das Potential bei offenem Stromkreis (engl. Open Circuit Potential - OCP) bestimmt und anhand dessen die weiteren Variationen durchgeführt.

3.2.5 Elektrochemische Untersuchungen

Für die elektrochemische Grundcharakterisierung der Systeme wurden neben den in Kapitel 2.4 beschriebenen Messvorschriften eine standardisierte Dreielektrodenmessanordnung verwendet, siehe Abb. 3.8.

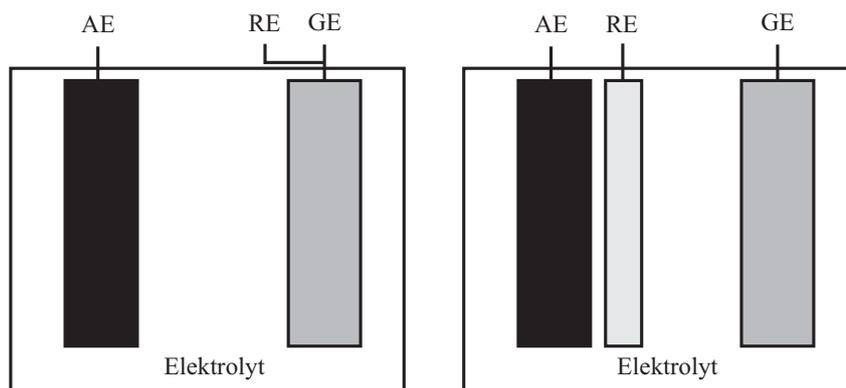


Abb. 3.8: Vergleich zwischen den elektrochemischen Messzellen; links: Zweielektrodenaufbau (Technische Zelle) und rechts: Dreielektrodenaufbau (Analytizelle).

Die in Abb. 3.8 dargestellten Aufbauten unterscheiden sich durch die Verwendung einer dritten Elektrode, der Referenzelektrode. Ein Stromkreis entsteht durch die Verbindung von Gegen- und

Arbeitselektrode. Referenzelektroden ermöglichen hierbei eine genaue Bestimmung und Regelung des vorgegebenen Potentials, siehe Abb. 3.8 rechts. Nach OHM²⁴² wird der Strom durch den geschlossenen Stromkreis zwischen Arbeits- und Gegenelektrode angepasst, sodass ein Potential mit einer sehr geringen Abweichung gewährleistet ist. Für die elektrochemischen Untersuchungen der unterschiedlichen ILs wurde der Potentiostat *PARSTAT4000* (Potentiostat, Galvanostat und EIS Analysator) der Firma *Princeton Applied Research*, Hampshire, Großbritannien verwendet, wobei die Grundcharakterisierungen in einem Faradaykäfig *VistaShield* der Firma *Gamry*, Warminster, USA unter inerten Bedingungen durchgeführt wurden.

3.2.6 Tastschnittverfahren

Verschleißspuren, die infolge tribologischer Tests entstanden, wurden mit einem Tastschnittverfahren untersucht. Das hierzu verwendete Gerät (Profilometer) *Wave System T8000* der Firma *Hommelwerke GmbH*, Villingen, Deutschland liefert die Profilverläufe als auch die Rauheit (u. a. R_a). Der Taster TKL 300/17 Ü wurde für die Messungen, bei einer Messstrecke von 4 mm und einer Geschwindigkeit von 0,15 mm/s, verwendet.

3.2.7 Weißlichtinterferometer (WLI)

Eine weitere Methode, um das Verschleißbild einer tribologisch belasteten Probe zu bewerten, ist die Weißlichtinterferometrie. Mit dem Weißlichtinterferometer *WYCO NT 1100* der Firma *Veeco Instruments*, Mannheim, Deutschland können sowohl die Topographie als auch die Rauheit einer Probe bestimmt werden. Weiterhin ist das Verschleißvolumen direkt durch die Software *VISION32* bestimmbar. Die Messungen wurden bei einer 5-fachen Vergrößerung im VSI-Modus und einem Scanbereich von $-20\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$ (Fokusebene) durchgeführt.

3.2.8 Rasterelektronenmikroskop (REM)

Die REM Aufnahmen wurden mit einem *Supra VP-55* Mikroskop der Firma *Zeiss Germany*, Oberkochen, Deutschland aufgenommen. Zum Einsatz kamen ein Everhart-Thornley Detektor (Arbeitsabstand = 12,5 mm; Beschleunigungsspannung = 20 kV) und ein Inlence Detektor (Arbeitsabstand = 2,5 mm; Beschleunigungsspannung = 5 kV). Sekundärelektronen sind mit dem Everhart-Thornley Detektor zu detektieren. Elastisch rückgestreute Elektronen lassen sich mit einem Inlence Detektor analysieren.

3.2.9 Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (XPS)

Um die chemische Zusammensetzung einer Oberfläche infolge der tribologischen Belastung veränderten Grenzflächen zu verstehen, wurde die Methode XPS verwendet. Diese Methode basiert auf dem äußeren Photoeffekt. Hierbei wird die Austrittsarbeit der Elektronen aus einem Festkörper für die Bewertung der Bindungsenergie verwendet, um so die chemische Zusammensetzung zu identifizieren. Bei dem hierbei verwendeten Gerät handelt es sich um das *PHI 5000 VersaProbe*

der Firma *PHI Physical Electronics*, Chanhassen, USA. Messungen der Oberflächen wurden mit einer Energieauflösung von 0.1 eV und einer Passenergie von 1486,6 eV in einem Messbereich von 2×2 mm durchgeführt. Um die notwendige monochromatische Röntgenstrahlung zu erhalten, wurde eine AlK_α Quelle verwendet. Tiefenprofile wurden mit einer Energieauflösung von 1 eV und einer Sputterzeit von einer Minute aufgenommen. Das mit Argonionen durchgeführte Sputtern ist auf SiO_2 geeicht und die erreichte Tiefe beträgt hierfür 1 nm.

3.2.10 Fourier-Transformierte-Infrarot-Schwingungs-Spektroskopie (FTIR)

Messungen des Schwingungsspektrums der Proben wurden durchgeführt, um Veränderungen der Zwischenmedien zu detektieren. Hierzu kam das Spektrometer *Vector 22* der Firma *Bruker Optik GmbH*, Ettlingen, Deutschland zum Einsatz. Ein Diamantkristall (Golden Gate) ist in der Messeinheit integriert. Der Messbereich liegt im mittleren Infrarotbereich (MIR) zwischen 800 $1/\text{cm}$ und 4000 $1/\text{cm}$ mit einer Auflösung von 2 $1/\text{cm}$. Ausgewertet wurden die Spektren mit der Software OPUS.

Kapitel 4

Ergebnisse der potentialfreien Systeme

Die verwendeten ionischen Flüssigkeiten wurden mit den wissenschaftlichen Disziplinen Rheologie und Tribologie untersucht. In Kapitel 4.1 werden Ergebnisse zu imidazoliumbasierten ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen vorgestellt, siehe Abb. 4.1 (links). ILs mit einer festen Kationenstruktur und sich unterscheidenden Anionen werden in Kapitel 4.2 behandelt, siehe Abb. 4.1 (rechts). Der strukturelle Aufbau der Ionen kann Abb. 2.1 entnommen werden.

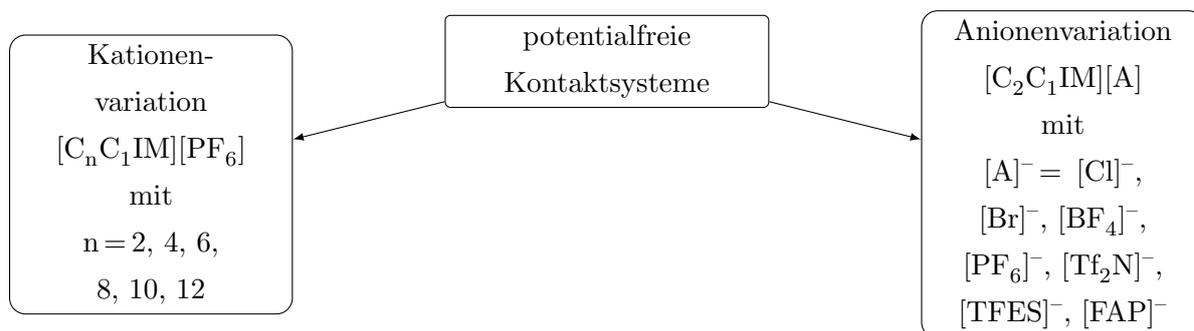


Abb. 4.1: Übersicht der in diesem Kapitel vorgestellten Variationsreihen.

4.1 Kationenvariation von $[C_n C_1 IM][PF_6]$

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Charakterisierung der in den Abb. 4.1 und Abb. 4.2 vorgestellten ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen dargestellt. Physikalische Eigenschaften der ILs sind der Tab. 3.1 zu entnehmen. Es werden strukturabhängige Ergebnisse für den Wassergehalt, die Grenzflächenwechselwirkungen, das Fließverhalten und die tribologischen Eigenschaften gezeigt. Durch die Bestimmung der Oberflächenspannung und der Kontaktwinkel sollen die strukturabhängigen Grenzflächenwechselwirkungen untersucht werden. Anhand von Fließkurven werden die Fließeigenschaften verdeutlicht, wobei neben dem eigentlichen Fließverhalten die Einflüsse von zeitabhängigen Erholungsprozessen und Wasser dargestellt werden. Einflüsse unterschiedlicher

Gleitgeschwindigkeitsbereiche sowie der Kontaktgeometrien sind Gegenstand der tribologischen Untersuchungen. Hierauf folgen Untersuchungen der tribologisch belasteten Oberflächen mit optischen und taktilen Methoden (Tastschnittgerät, WLI und REM) sowie die der chemischen Zusammensetzung der Oberflächen mit XPS. Weiterhin wurden die ILs vor und nach den tribologischen Experimenten mit FTIR untersucht.

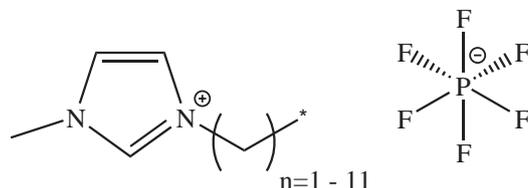


Abb. 4.2: Struktur der untersuchten ILs $[C_2C_1IM][PF_6]$ mit Alkylkettenlängen von $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$.

4.1.1 Bestimmung des strukturabhängigen Wassergehalts

Da physikalisch-chemische Eigenschaften der ILs mit dem Wassergehalt (u. a. η) korrelieren, ist es wichtig diesen zu bestimmen. In Abb. 4.3 ist der Zusammenhang von Alkylkettenlänge und Wassergehalt dargestellt.

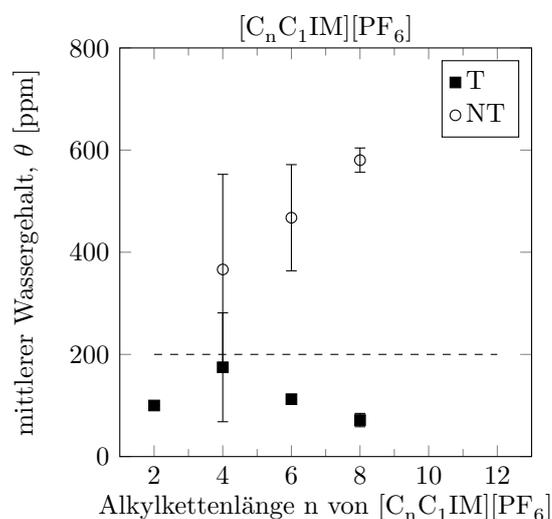


Abb. 4.3: Wassergehalt der trockenen (T) und nicht trockenen (NT) ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen ($[C_n C_1 IM][PF_6]$ mit $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$); die Linie bei 200 ppm markiert den Wassergehalt, ab dem eine IL gemäß WELTON *et al.*²⁴³ als trocken gilt.

Die in Abb. 4.3 dargestellten Fehlerbalken basieren auf mindestens 3 wiederholten Messungen des Wassergehaltes. Der Wassergehalt der ILs nimmt im nicht trockenen Zustand mit zunehmender Alkylkettenlänge zu. Durch die Trocknung ist es möglich, einen Wassergehalt unterhalb der von WELTON *et al.*²⁴³ definierten Grenze für trockene ILs ($\theta < 200$ ppm) zu erreichen. In Abhängigkeit der Alkylkettenlänge des Kations ist eine Beeinflussung des Trocknungsprozess der ILs zu erkennen.

Mit einer zunehmenden Länge des aliphatischen Restes des Kations, nimmt die Reduktion des Wassergehalts durch die Trocknung zu. Bei den ILs mit einer Kettenlänge von $n = 2, 10$ und 12 ist eine Bestimmung des Wasserwerts nicht möglich, da diese bei Raumtemperatur fest vorliegen und es sich demnach um Werte des Herstellers handelt.

4.1.2 Charakterisierung der Grenzflächenwechselwirkungen

Die Grenzflächenwechselwirkungen wurden anhand des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung der Fluide bestimmt. Hierfür wurden die Messungen mindestens 9-fach wiederholt und ein Mittelwert sowie ein Standardfehler berechnet. Kontaktwinkel, Oberflächenspannungen und die Adhäsionsarbeit sind in Tab. 4.1 dargestellt.

Tab. 4.1: Ergebnisse der Bestimmung der Grenzflächenwechselwirkungen.

IL	Kontaktwinkel [°]	Oberflächenspannung [mN/m]	Adhäsionsarbeit [J/m ²]
$[C_2 C_1 IM][PF_6]$	$69,3 \pm 0,96$	$7,43 \pm 0,317$	$14,79 \pm 0,631$
$[C_4 C_1 IM][PF_6]$	$66,1 \pm 0,75$	$6,73 \pm 0,011$	$0,07 \pm 0,001$
$[C_6 C_1 IM][PF_6]$	$52,7 \pm 0,65$	$4,50 \pm 0,002$	$1,08 \pm 0,001$
$[C_8 C_1 IM][PF_6]$	$43,9 \pm 0,84$	$3,26 \pm 0,076$	$6,51 \pm 0,022$
$[C_{10} C_1 IM][PF_6]$	$26,9 \pm 0,95$	$1,45 \pm 0,000$	$1,17 \pm 0,134$
$[C_{12} C_1 IM][PF_6]$	$17,1 \pm 0,67$	$0,899 \pm 0,002$	$0,74 \pm 0,059$

Es zeigt sich, dass mit zunehmender Kettenlänge sowohl der Kontaktwinkel auf Stahl (100Cr6) als auch die Oberflächenspannung der ILs abnimmt, jedoch weicht die IL $[C_6 C_1 IM][PF_6]$ von dieser Reihung ab. Eine Berechnung der Adhäsionsarbeit weist ausschließlich für die ILs $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ und $[C_8 C_1 IM][PF_6]$ deutlich höhere Werte auf.

4.1.3 Charakterisierung des Fließverhaltens

Das rheologische Verhalten der ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen wurde durch die Bestimmung von Fließkurven charakterisiert. Infolge einer 6-fachen Wiederholung der Messungen, konnte ein Fehler von 0,00005 bis zu 0,002 ermittelt werden. In Abb. 4.4 a) ist die dyn. Viskosität in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge und in Abb. 4.4 b) die dyn. Viskosität in Abhängigkeit der molaren Masse bei einer Scherrate von $\dot{\gamma} = 1000 \text{ 1/s}$ veranschaulicht. Zudem ist in Abb. 4.4 c) und d) das Fließverhalten der ILs in Abhängigkeit des Wassergehalts für unterschiedliche Alkylkettenlängen beispielhaft dargestellt, siehe Tab. 3.1. Exemplarische Ergebnisse des zeitabhängigen Fließverhaltens sind in Abb. 4.4 e) + f) dargestellt. Unterschiedliche Ruhephasen (Relaxation) der ILs mit den Alkylkettenlängen $n = 2$ und $n = 8$ wurden hierbei untersucht.

Zwei unterschiedliche Phänomene können in Abb. 4.4 a) identifiziert werden. Im Bereich kleiner Scherraten ($\dot{\gamma} \leq 100 \text{ 1/s}$) liegt für die ILs mit kleinen Kettenlängen ($n \leq 8$) ein ausgeprägtes scherratenabhängiges Fließverhalten vor, was hingegen für die Kettenlängen von $n \geq 10$ nicht mehr zu

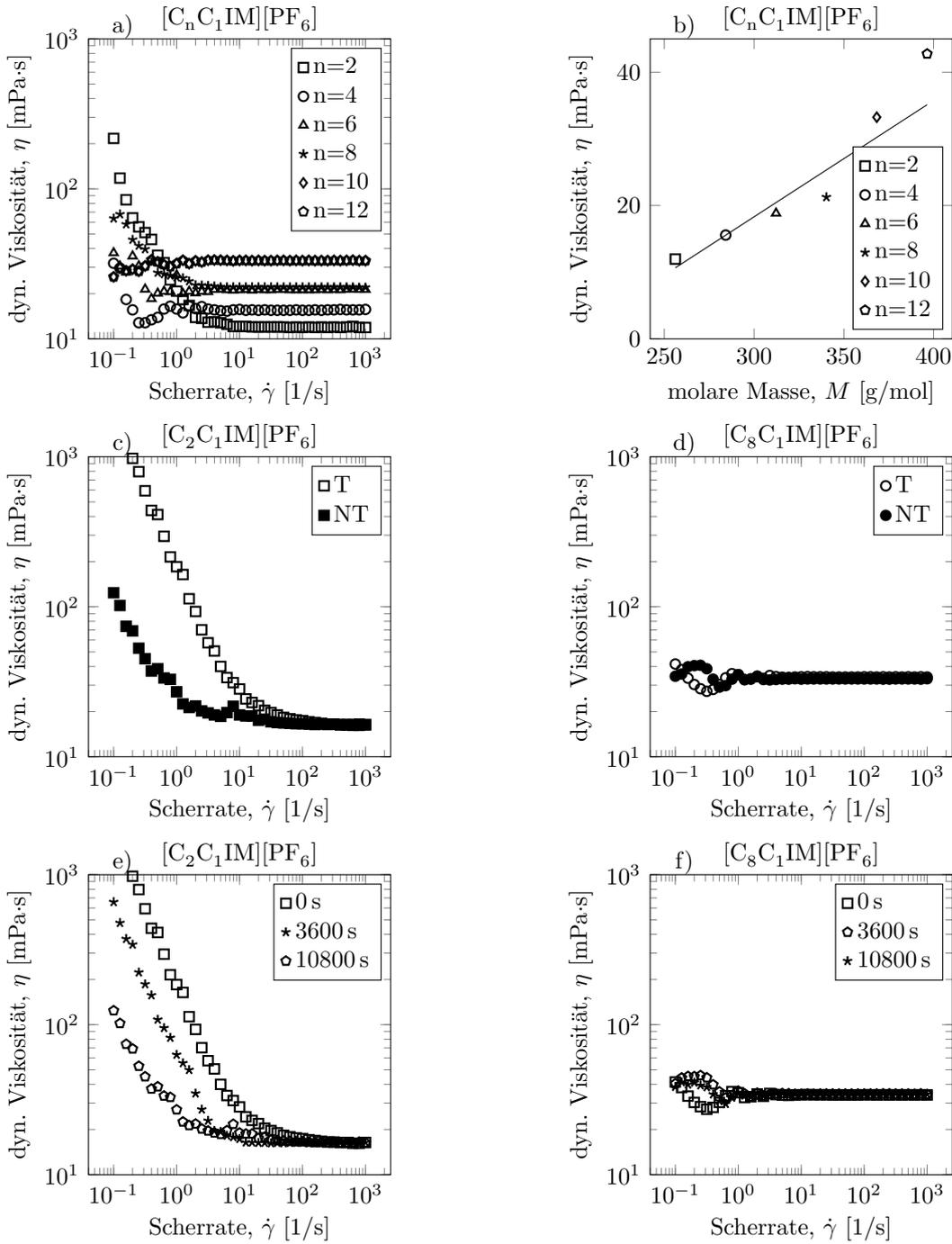


Abb. 4.4: Rheologische Messungen bei $T = 100^\circ\text{C}$ an $[\text{C}_n\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 ; a) Fließkurven, b) dyn. Viskosität in Abhängigkeit der molaren Masse bei $\dot{\gamma} = 100$ 1/s; Daten aus DOLD *et al.*¹²³; Einfluss des Wassergehalts auf die Viskosität bei c) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ und d) $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$; Zeitabhängiges Fließverhalten für e) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ und f) $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$.

erkennen ist. Ab einer Scherrate von 100 1/s weisen die untersuchten ILs ein linearviskoses Fließverhalten auf, wobei die dyn. Viskosität mit zunehmender Kettenlänge ansteigt, siehe Tab. 4.2.

Tab. 4.2: Dynamische Viskositäten bei einer Scherrate von 100 1/s.

IL	dyn. Viskosität [mPa·s]
$[C_2 C_1 IM][PF_6]$	11,9
$[C_4 C_1 IM][PF_6]$	15,6
$[C_6 C_1 IM][PF_6]$	18,8
$[C_8 C_1 IM][PF_6]$	21,3
$[C_{10} C_1 IM][PF_6]$	33,25
$[C_{12} C_1 IM][PF_6]$	42,75

Der Zusammenhang zwischen der dyn. Viskosität und der molaren Masse ist in Abb. 4.4 b) dargestellt. Mit zunehmender Alkylkettenlänge steigt die dyn. Viskosität linear an. Eine Regressionsanalyse dieser beiden Größen liefert eine Korrelation mit einem Bestimmtheitsmaß von 0.97.

Einer der wichtigsten Einflussfaktoren auf das physikalisch-chemische Verhalten im Zusammenhang mit ILs sind Verunreinigungen, wie beispielsweise Wasser⁷⁹. Bei den rheologischen Untersuchungen stellte sich heraus, dass Wasser das Fließverhalten, vor allem im Bereich kleiner Scherraten, beeinflussen kann, siehe Abb. 4.4 c) + d). Ausgeprägter Bereich nichtnewtonsches Fließverhalten weist $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ (trocken) für niedrige Scherraten auf, während im nicht getrockneten Zustand die Scherratenabhängigkeit für niedrige Scherraten abnimmt und die dyn. Viskosität um fast eine Dekade kleiner ist, als im trockenen Zustand. Für $[C_8 C_1 IM][PF_6]$ ist weder vor noch nach dem Trocknen ein ausgeprägtes nichtnewtonsches Fließverhalten nachzuweisen. Um das zeitabhängige Fließverhalten zu charakterisieren, werden definierte Pausen zwischen den einzelnen Scherratenrampen vorgegeben, siehe Abb. 4.4 e) + f). Für $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ zeigt sich, dass die Scherratenabhängigkeit für niedrige Scherraten mit zunehmender Wiederholungsanzahl abnimmt. Weder das initiale Viskositätsniveau, bei niedrigen Scherraten, noch die ausgeprägte Scherratenabhängigkeit liegen erneut vor. Zu keinem Zeitpunkt weist $[C_8 C_1 IM][PF_6]$ ein scherratenabhängiges Fließverhalten auf.

In Abb. 4.5 ist beispielhaft das Fließverhalten von $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ mit unterschiedlichen Materialien (unterscheidende Oberflächenenergien) der Platte-Platte Anordnung dargestellt.

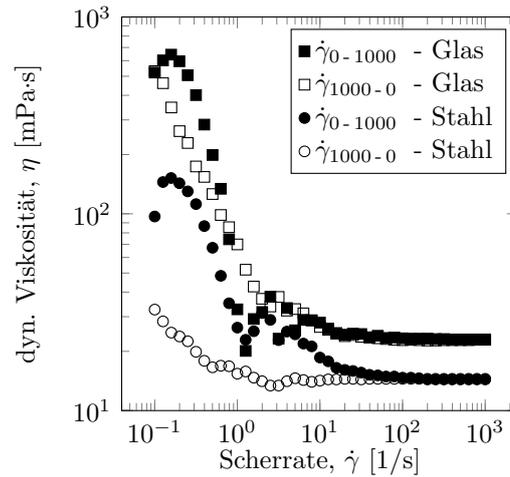


Abb. 4.5: Scherratenabhängiges Fließverhalten bei $T = 100^\circ\text{C}$ für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ und unterschiedlichen Platte-Platte-Materialien.

Mit Glas ist eine höhere dyn. Viskosität zu erreichen als mit Stahl. Das Hystereseverhalten weist ebenfalls Unterschiede auf. Während für Glas, im Bereich kleiner Scherraten, vergleichbare Kurvenverläufe für $\dot{\gamma} = 0 - 1000$ 1/s und $\dot{\gamma} = 1000 - 0$ 1/s vorliegen, kann hingegen für Stahl das initiale Viskositätsniveau nicht erneut erreicht werden.

4.1.4 Charakterisierung des tribologischen Verhaltens

Die tribologische Grundcharakterisierung der geschmierten Kontaktsysteme besteht aus der Untersuchung des statischen, des quasistatischen und des dynamischen Reibungskoeffizienten.

Statische Haftreibungskoeffizienten wurden mit einem Torsionsexperiment untersucht, siehe Abb. 4.6.

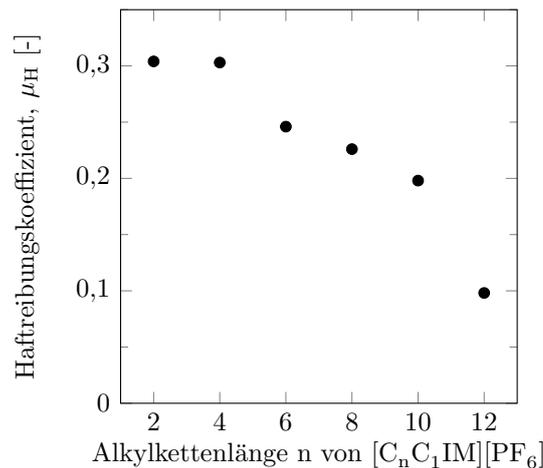


Abb. 4.6: Haftreibungskoeffizienten einer rotierenden Kugel-auf-drei-Platten Geometrie bei $T = 100^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Alkylkettenlängen $[\text{C}_n\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 .

In diesem Zusammenhang ermittelte Fehler basieren auf einer 4-fachen Wiederholung der Messungen und liegen in einem Bereich von 0,0005 bis 0.0006. Anhand dieses Experiments kann die

Grenze zwischen Haften und Gleiten in Form des Haftreibungskoeffizienten μ_H bestimmt werden. Der Haftreibungskoeffizient μ_H nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge ab.

In einem zweiten Schritt wurde das quasistatische Reibungsverhalten durch eine oszillierende Anregung des tribologischen Systems untersucht, siehe Abb. 4.7. Um die Reproduzierbarkeit zu untersuchen, wurden die Messungen mindestens 6-fach wiederholt. Hierfür erhaltene Fehler weisen auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Messungen hin.

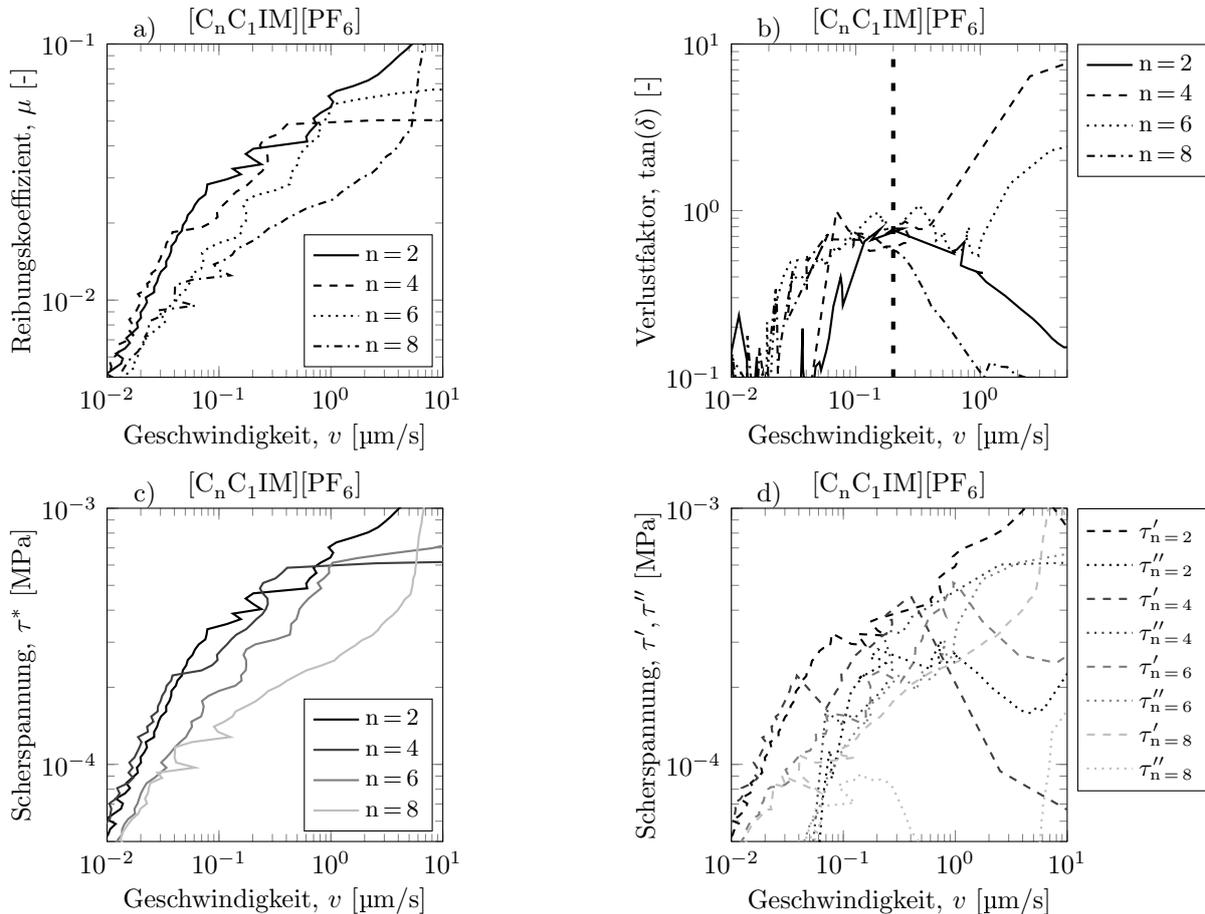


Abb. 4.7: Zustände quasistatischer Reibung in einer oszillierenden Kugel-auf-drei-Platten Geometrie bei $T = 100^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Alkylkettenlängen von $[C_nC_1IM][PF_6]$ mit $n = 2, 4, 6$ und 8 ; a) Reibungskoeffizient, b) Verlustfaktor $\tan(\delta)$ c) Komplexe Scherspannung τ^* d) Speicher- und Verlustscherspannung τ' und τ'' bei $M = 0-100$ mNm, $f = 1$ Hz, $\varphi = 0-1^\circ$, $\varphi_{\max} = 1^\circ$ und $p_{\max} = 420$ MPa.

Die in Abb. 4.7 a) dargestellten Reibungskoeffizienten weisen infolge der unterschiedlichen Alkylkettenlängen variierende Steigungen auf. Der Verlustfaktor $\tan(\delta)$ ist eine energetische Größe, siehe Abb. 4.7 b). Im Bereich geringer Geschwindigkeiten liegt für alle untersuchten Systeme eine positive Steigung des Verlustfaktors vor. Im weiteren Verlauf der Verlustfaktoren liegen für $n = 2$ und 8 negative Steigungen vor, während für $n = 4$ und 6 positive Verläufe zu erkennen sind. Unterschiedliche Steigungen liegen ebenfalls für die Kurvenverläufe der komplexen Scherspannungen τ^* über der Geschwindigkeit v vor, wobei das Niveau der Kurvenverläufe mit zunehmender Kettenlänge

sinkt, siehe Abb. 4.7 c). Eine Differenzierung der komplexen Systemantwort τ^* in Speicher- und Verlustscherspannung τ' und τ'' zeigt einen mit zunehmender Kettenlänge sich in Richtung kleinerer Geschwindigkeiten verschiebenden Kreuzungspunkt.

In Abb. 4.8 ist der Reibungskoeffizient in Abhängigkeit der Zeit, bei gleichbleibender mittlerer Gleitgeschwindigkeit, abgebildet.

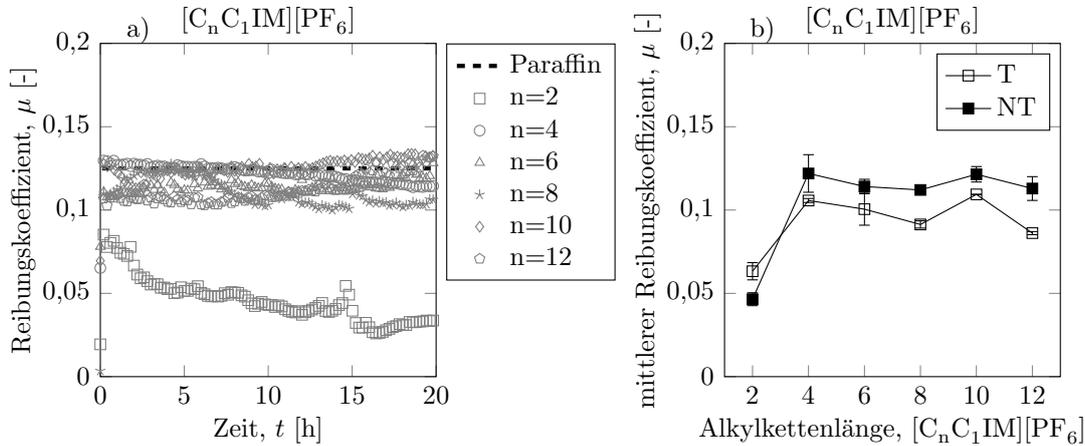


Abb. 4.8: Reibungskoeffizienten bei oszillierender Kugel-Scheibe Geometrie als Funktion der Zeit und oszillierender Gleitbewegung für $[C_n C_1 IM][PF_6]$ mit $n=2, 4, 6, 8, 10$ und 12 ; a) Punktkontakt und b) mittlerer Reibungskoeffizient für den Zustand trocken (T) und nicht trocken (NT); $T=100^\circ C$, $s=1$ mm, $f=50$ Hz, $t=20$ h, $F_N=50$ N, $p_{\max}=1480$ MPa.

Die in Abb. 4.8 a) dargestellten Reibungskoeffizienten sind die Mittelwerte aus mindestens drei Untersuchungen. Fehlerbalken für die unterschiedlichen Untersuchungen liegen in einem Bereich von 0,01 bis zu 0,05 und weisen darauf hin, dass eine hohe Reproduzierbarkeit für diese Untersuchungen vorliegt. Als Vergleichsschmierstoff wurde ein Paraffinöl verwendet, mit dem ein Reibungskoeffizient von $\mu=0,125$ erreicht wurde. Für $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ liegt nach einer Versuchsdauer von 16 h ein μ von 0,02 vor. In Abb. 4.8 b) sind die unterschiedlichen Systeme im trockenen und nicht trockenen Zustand gegenübergestellt. Für eine Kettenlänge von $n \geq 4$ können keine Unterschiede des Reibungskoeffizienten gegenüber dem Vergleichsschmierstoff festgestellt werden. Aufgrund des größten Einflusses von $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ auf den Reibungskoeffizienten des Systems, werden im Folgenden Experimente mit unterschiedlichen Kontaktgeometrien für diese IL dargestellt, siehe Abb. 4.9. Es zeigt sich, dass das tribologische System mit Flächenkontakt und $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ bei einer Flächenpressung von $p=0,6$ MPa nach $t < 30$ min einen stabilen Reibungskoeffizienten mit einem Absolutwert von $\mu=0,005$ aufweist.

Um dem Ergebnis mit einem Flächenkontakt (siehe Abb. 4.9) nachzugehen und Aussagen zum Einlauf eines tribologischen Systems treffen zu können, wurden weitere Untersuchungen mit einem Flächenkontakt (siehe Abb. 3.6 d)) durchgeführt.

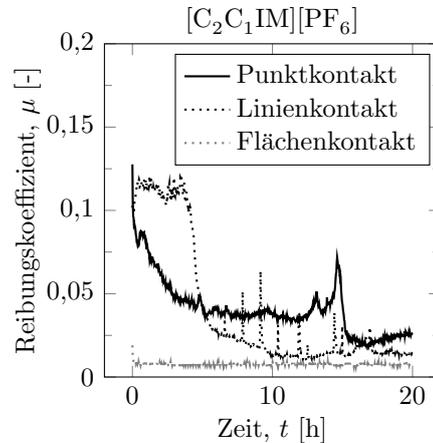


Abb. 4.9: Reibungskoeffizienten bei oszillierender Kugel-Scheibe Geometrie mit konstanten Gleitgeschwindigkeiten als Funktion der Zeit und oszillierender Gleitbewegung für $[C_2C_1IM][PF_6]$ mit unterschiedlichen Kontaktgeometrien (Punkt-, Linien- und Flächenkontakt); $T = 100^\circ C$, $s = 1$ mm, $f = 50$ Hz, $F_N = 50$ N.

In Abb. 4.10 ist exemplarisch die Messung dargestellt.

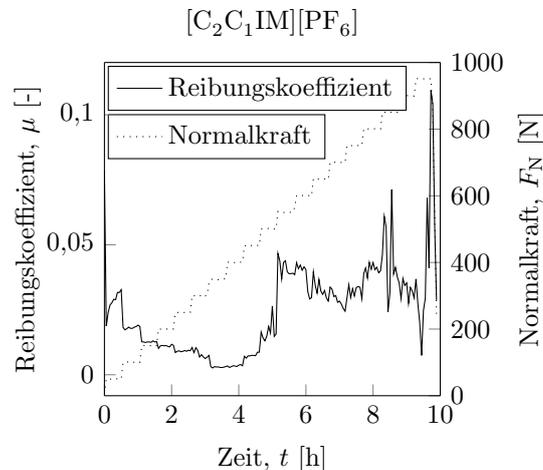


Abb. 4.10: Tribologische Messungen (Lastkennfeld) bei einer rotierenden Stift-Scheibe Geometrie mit Flächenkontakt bei $T = 100^\circ C$ und $v = 0.05$ m/s mit $[C_nC_1IM][PF_6]$ und $n = 2, 4, 6$ und 8 als Zwischenmedium.

Eine Auswahl von vier ILs mit einer Alkylkettenlänge von $[C_nC_1IM][PF_6]$ mit $n = 2, 4, 6$ und 8 wurde untersucht und mit einem Referenzschmierstoff synthetisches Motorenöl Dura Blend *SAE 10W-40* der Firma Valvoline, Krefeld, Deutschland (siehe Tab. 3.2) verglichen. Anhand dieser Untersuchungen sollen Größen wie "optimale" tribologische Bedingungen und Einlauf bestimmt werden. Hierzu wurden die Messungen mindestens 6-fach wiederholt. Die resultierenden Reibungs-

koeffizienten aus den Untersuchungen mit dem Lastkennfeld sind in Tab. 4.3 zusammengestellt.

Tab. 4.3: Ergebnisse einer tribologischen Charakterisierung (Flächenkontakt) mit einem Lastkennfeld und den sich hieraus ergebenden Reibungskoeffizienten.

	$[C_2C_1IM]^+$	$[C_4C_1IM]^+$	$[C_6C_1IM]^+$	$[C_8C_1IM]^+$
F_N [N]	400	500	200	700
μ [-]	0,002	0,003	0,004	0,009

In Abb. 4.11 sind zeitabhängige Reibungskoeffizienten für unterschiedliche ILs, bei einer festen Normalkraft $F_N = 400$ N, dargestellt.

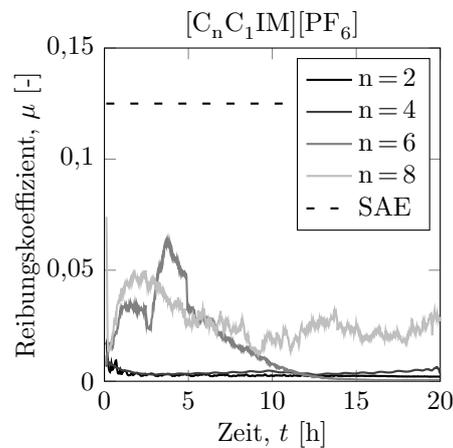


Abb. 4.11: Tribologische Messungen bei einer rotierenden Stift-Scheibe Geometrie mit Flächenkontakt bei $F_N = 400$ N, $v = 0,05$ m/s, $T = 100^\circ\text{C}$ und $p = 10,3$ MPa mit $[C_nC_1IM][PF_6]$ und $n = 2, 4, 6$ und 8 als Zwischenmedium.

Hiermit soll der Einlauf eines tribologischen Systems dargestellt werden. Um vergleichbare Bedingungen für vergleichende Untersuchungen vorzufinden, wurde die für $[C_2C_1IM][PF_6]$ identifizierte Normalkraft ($F_N = 400$ N) für die weiteren Untersuchungen verwendet. Für den Referenzschmierstoff liegt bei einer Normalkraft von 400 N ein Reibungskoeffizient von $\mu = 0,127 \pm 0,003$ vor. Alle übrigen ILs weisen einen Reibungskoeffizienten von $\mu < 0,01$ auf. Unter diesen Bedingungen konnte mit $[C_2C_1IM][PF_6]$ der niedrigste Reibungskoeffizient nach der kürzesten Versuchsdauer identifiziert werden.

Ein Nachweis ob und wie stark ein tribologisches System auf gezielte Störungen des quasistabilen Systemzustandes reagieren kann ist in Abb. 4.12 a) und b) dargestellt. Beiden Systemen gemein ist, dass gezielte Störungen zu keiner erheblichen Verschlechterung der Systemantwort führen.

Für das System mit $[C_8 C_1 IM][PF_6]$ ist nach Durchlaufen des Variationskennfeldes ein neuer niedrigerer Zustand zu erkennen.

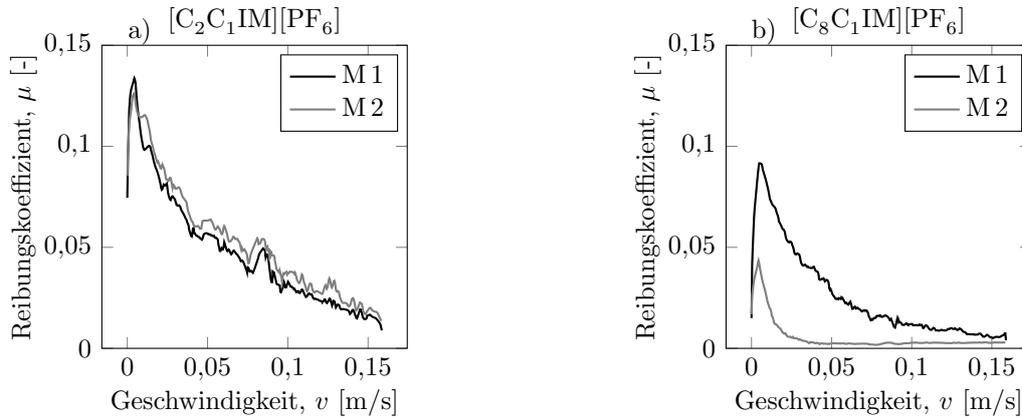


Abb. 4.12: Tribologische Messungen bei einer rotierenden Stift-Scheibe Geometrie mit Flächenkontakt bei $T = 100\text{ °C}$ und $F_N = 400\text{ N}$ mit $[C_n C_1 IM][PF_6]$ und $n = 2$, und 8 als Zwischenmedium.

Bei Zwischenstoffen die molekular unterschiedlich aufgebaut sind, ist von einem geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizienten auszugehen¹⁹¹. Aufgrund dessen wurden Versuche mit variierender Geschwindigkeit durchgeführt, siehe Abb. 4.13.

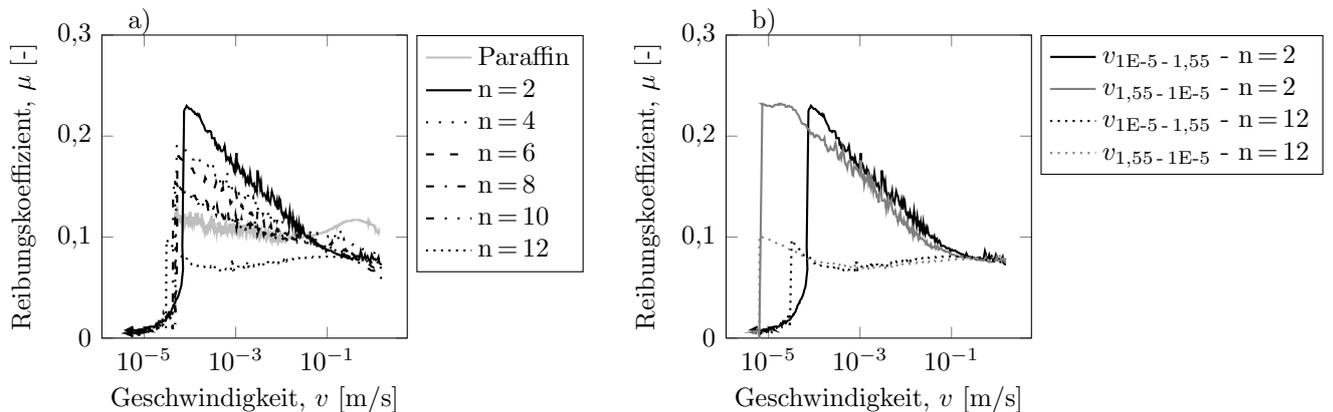


Abb. 4.13: Geschwindigkeitsabhängiger Reibungskoeffizient bei einer rotierenden Kugel-auf-drei-Platten Geometrie für a) $[C_n C_1 IM][PF_6]$ mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 mit Paraffin als Referenzöl und b) Hystereseverhalten von $[C_n C_1 IM]^+$ mit $n = 2$ und 12 ; $T = 100\text{ °C}$ und $F_N = 10\text{ N}$.

Eine vergleichende Darstellung der tribologischen Charakterisierung ist in Abb. 4.13 a) dargestellt. Hystereseeigenschaften sind in Abb. 4.13 b) dargestellt. Messungen des geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizienten wurden mindestens 4-fach wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen einschätzen zu können. Abweichungen zwischen den einzelnen Messungen liegen in Bereichen von $0,007$ bis $0,01$. Mit zunehmender Alkylkettenlänge verringert sich die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten. Eine sehr geringe Geschwindigkeitsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten liegt für das Referenzöl vor. Sowohl für $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ als auch für $[C_{12} C_1 IM][PF_6]$ ist die Hysterese der tribologischen Systemen gleichermaßen ausgeprägt.

4.1.5 Charakterisierung des Verschleißverhaltens

Anhand der durch die tribologischen Untersuchungen entstandenen Verschleißspuren konnte das Verschleißverhalten untersucht werden. In Abb. 4.14 ist die gemittelte Verschleißtiefe der Scheiben, die aus drei Versuchen bestimmt wurde, dargestellt.

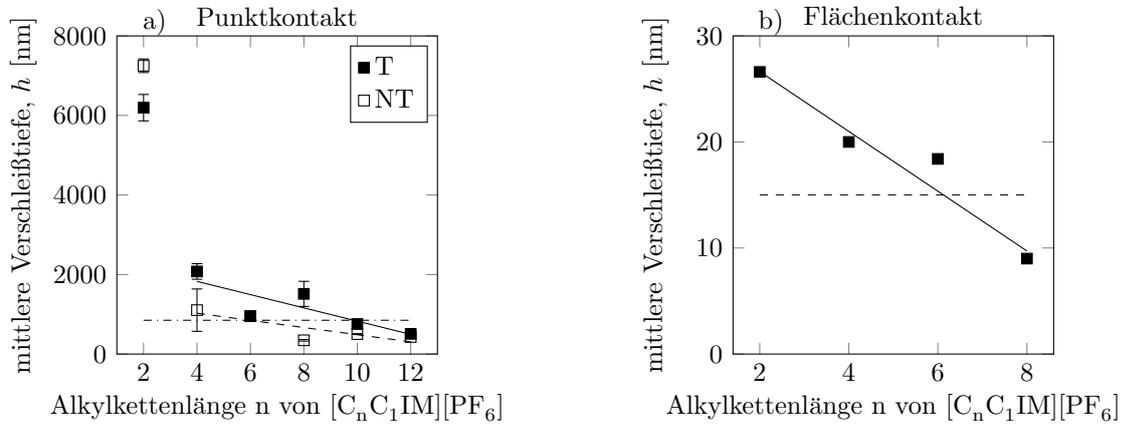


Abb. 4.14: Verschleiß der tribologischen Charakterisierungen mit ILs unterschiedlicher Alkylkettenlängen $[C_n C_1 IM][PF_6]$; a) mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 sowie Paraffin (gestrichelte Linie) als Zwischenmedien, Punktkontakt ($p_{\max} = 1480$ MPa) und b) mit $n = 2, 4, 6, 8$ (gestrichelte Linie entspricht der Rauheit der polierten Probe) als Zwischenmedien und einem Fit (durchgezogene Linie), Flächenkontakt ($p = 10,3$ MPa).

Versuche mit Punktkontakten führen mit einer zunehmenden Alkylkettenlänge zu einer linear abnehmenden Verschleißtiefe für $n \geq 4$. Ein Vergleich der ILs mit dem Referenzöl (gestrichelte Linie) zeigt, dass ab einer Alkylkettenlänge von $n \geq 6$ ein vergleichbarer oder niedrigerer Verschleiß durch die Verwendung von ILs möglich ist. Anhand der Standardabweichungen für die Verschleißtiefen ist eine gute Reproduzierbarkeit festzustellen.

Die mittlere Verschleißtiefe der Scheiben (Flächenkontakt) wurde nach den Versuchen mit einem WLI bestimmt, siehe Abb. 4.14 b). Der Verschleiß, der infolge des verwendeten Flächenkontakts vorliegt, weist einen linearen Zusammenhang zur Molekülstruktur der ILs auf. Je länger die Alkylkettenlänge des verwendeten imidazoliumbasierten Kations ist, desto geringer fällt der Summenverschleiß der Scheibe aus. Hierfür ermittelte Standardfehler liegen im Bereich der dargestellten Punktgrößen, was auf eine gute Reproduzierbarkeit hinweist. Für $[C_8 C_1 IM][PF_6]$ liegt die ermittelte Verschleißtiefe im Bereich der Rauheit der Probe (gestrichelte Linie). Mit einem Flächenkontakt ist eine Verschleißrate von $\dot{w} \leq 10$ nm/h möglich.

4.1.6 Charakterisierung der Oberflächenveränderungen

Um den Einfluss auf die Veränderungen der Flächeneigenschaften der tribologischen Systeme in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Strukturen der ILs zu untersuchen, wurden Analysen mit REM und XPS durchgeführt. Verschleißspuren von $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ und $[C_{10} C_1 IM][PF_6]$ sind beispielhaft in Abb. 4.15 dargestellt.

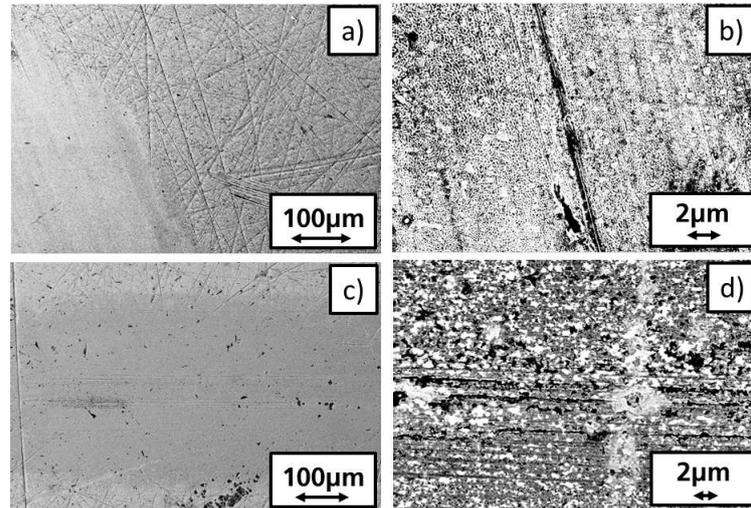


Abb. 4.15: REM-Aufnahmen nach einem tribologischen Experiment mit Punktkontakt und $[C_n C_1 IM][PF_6]$ als Zwischenmedium; a + b) $n = 2$ und c + d) $n = 10$; aus DOLD *et al.*²⁴⁴.

Es ist zu erkennen, dass die Oberflächen gegenüber dem Ausgangszustand deutlich verändert sind, siehe Abb. 4.15 a) im rechten Bildausschnitt. Eine "glatte" Oberfläche ist für die Verschleißspur des Systems mit $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ sichtbar, siehe Abb. 4.15 a). Für $[C_{10} C_1 IM][PF_6]$ kann in der Mitte der Verschleißspur Abrasion festgestellt werden, zudem sind die ursprünglichen Bearbeitungsspuren beider Oberflächen zu sehen, siehe Abb. 4.15 c). Detailliertere Betrachtungen der tribologisch belasteten Oberflächen zeigen für $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ als Zwischenmedium feine Strukturen, während für $[C_{10} C_1 IM][PF_6]$ als Zwischenmedium Furchungen der Oberfläche resultieren, siehe Abb. 4.15 b + d). Veränderungen der Oberflächenbeschaffenheit infolge tribologischer Charakterisierungen mit einem Flächenkontakt führen zu den in Abb. 4.16 dargestellten Oberflächenveränderungen. Die Oberflächen sind gegenüber dem Ausgangszustand verändert, siehe Abb. 4.16 a) + c). Ein ausschließlich minimaler adhäsiver Verschleiß liegt für die Verschleißspur des mit $[C_2 C_1 IM][PF_6]$ geschmierten Systems vor, siehe Abb. 4.16 a). Für $[C_8 C_1 IM][PF_6]$ kann vor allem in der Mitte der Verschleißspur ein deutlicher Verschleiß festgestellt werden, siehe Abb. 4.16 c).

Eine Detailaufnahme der tribologisch belasteten Oberflächen zeigt für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ als Zwischenmedium eine vorwiegend chemisch veränderte Oberfläche (Verfärbung der Oberflächen), während bei $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ Furchungen der Oberfläche vorliegen, siehe Abb. 4.16 d).

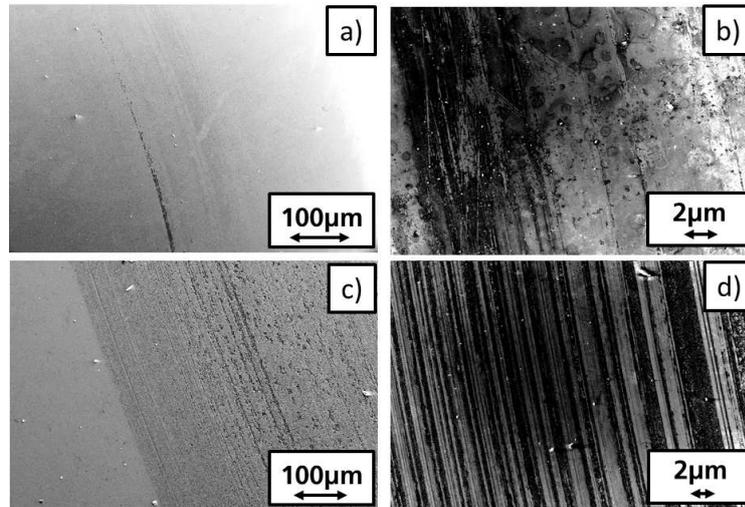


Abb. 4.16: REM Aufnahmen nach einem tribologischen Experiment mit Flächenkontakt und $[\text{C}_n\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ als Zwischenmedium; a + b) $n = 2$ und c + d) $n = 8$.

Oberflächennahe chemische Veränderungen der Verschleißspuren wurden anhand der in Abb. 4.17 dargestellten XPS-Spektren bewertet.

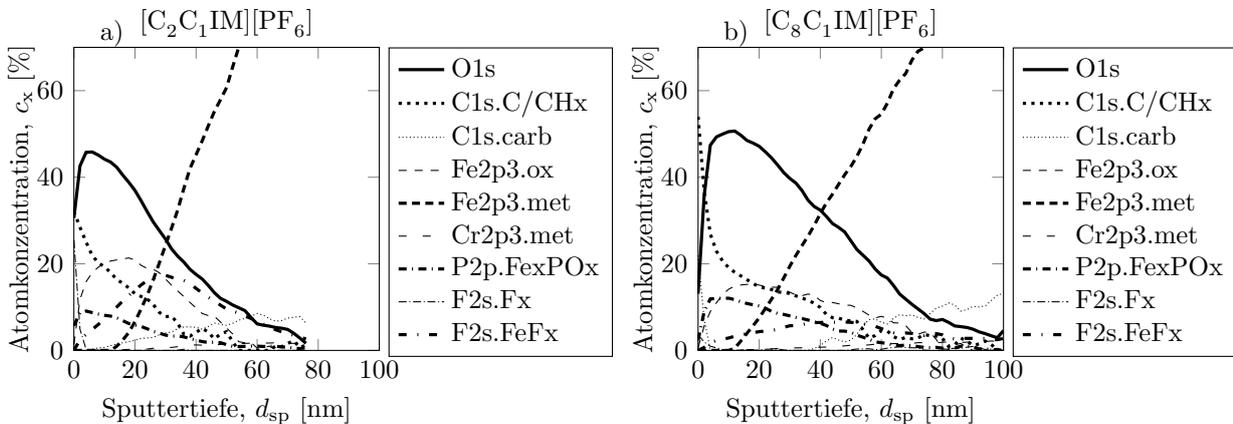


Abb. 4.17: Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung infolge tribologischer Experimente mit unterschiedlichen ILs; a) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ und b) $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$; aus DOLD *et al.*¹²³.

Reaktionsprodukte wie Eisenfluorid FeF_x und Eisenphosphat Fe_xPO_x sind in den Verschleißspuren vorzufinden. Das Tiefenprofil der Oberfläche, die mit $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ tribologisch charakterisiert wurde, weist vorrangig FeF_x auf. Eisenphosphat ist in einem geringen Maß nachweisbar. Ein höheres Aufkommen an Fe_xPO_x als FeF_x ist für die Oberfläche des mit $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ charakterisierten Systems vorhanden. Bis zu einer Tiefe von ca. 80 nm liegt für $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ Fe_xPO_x vor. Verläufe des Sauerstoffs sowie des Kohlenstoffs (C/CH_x) sind für $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ und $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ unterschiedlich ausgeprägt. Die Absolutwerte tribologisch induzierter Reaktionsprodukte korrelieren mit

der Alkylkettenlänge. Je länger die Alkylketten sind, desto geringere Absolutwerte der tribologisch induzierten Reaktionsprodukte (u. a. FeF_x und Fe_xPO_x) liegen vor.

In Abb. 4.18 sind die XPS-Spektren dargestellt, die sich durch die tribologischen Untersuchungen mit einem rotierenden Flächenkontakt auf einer Scheibe für unterschiedliche imidazoliumbasierten ILs ergeben.

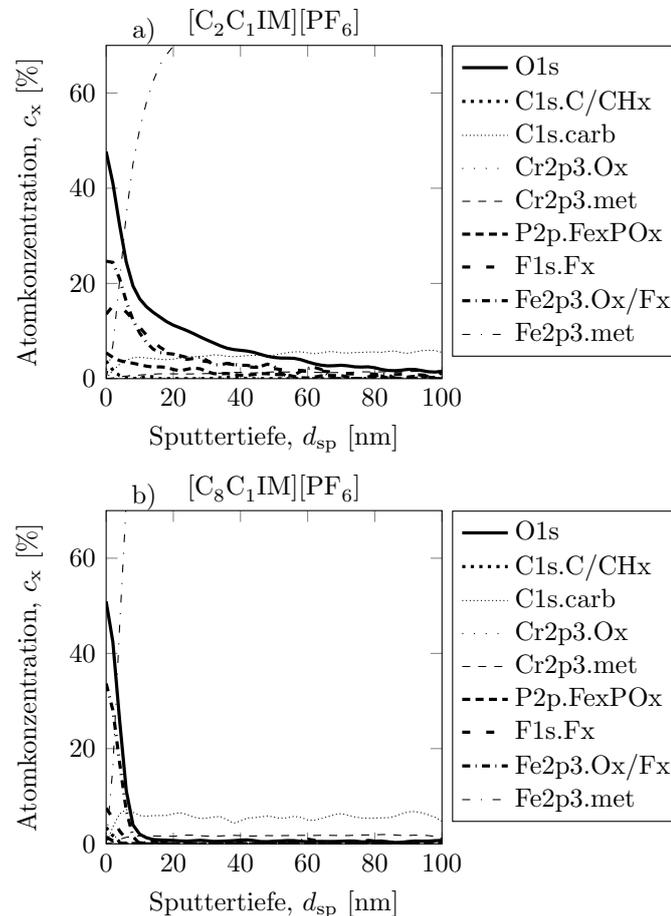


Abb. 4.18: Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung infolge tribologischer Experimente mit einem rotierenden Flächen/Scheibe Kontakt für unterschiedliche ILs als Zwischenmedium; a) $[C_2C_1IM][PF_6]$ und b) $[C_8C_1IM][PF_6]$.

Für die beiden ILs $[C_2C_1IM][PF_6]$ und $[C_8C_1IM][PF_6]$ sind deutliche Unterschiede der Reaktionsprodukte FeF_x und $FePO_x$ zu erkennen, wobei für $[C_2C_1IM][PF_6]$ ein deutlich höheres Aufkommen dieser vorhanden ist. Darüber hinaus liegt für $[C_8C_1IM][PF_6]$ eine deutlich geringere Konzentration des Sauerstoffs sowie der Kohlenstoffverbindungen (C/CH_x) vor, als dies für $[C_2C_1IM][PF_6]$ der Fall ist.

4.1.7 Charakterisierung der Schmiermittelveränderungen

Die schwingungsspektroskopische Untersuchung (FTIR) der ILs, vor und nach einem tribologischen Experiment, ergab keine signifikanten Unterschiede.

Lediglich im Bereich von 3650-3590 1/cm (freie OH Schwingungen²⁴⁵) ist eine geringe Veränderung nachweisbar, siehe Abb. 4.19.

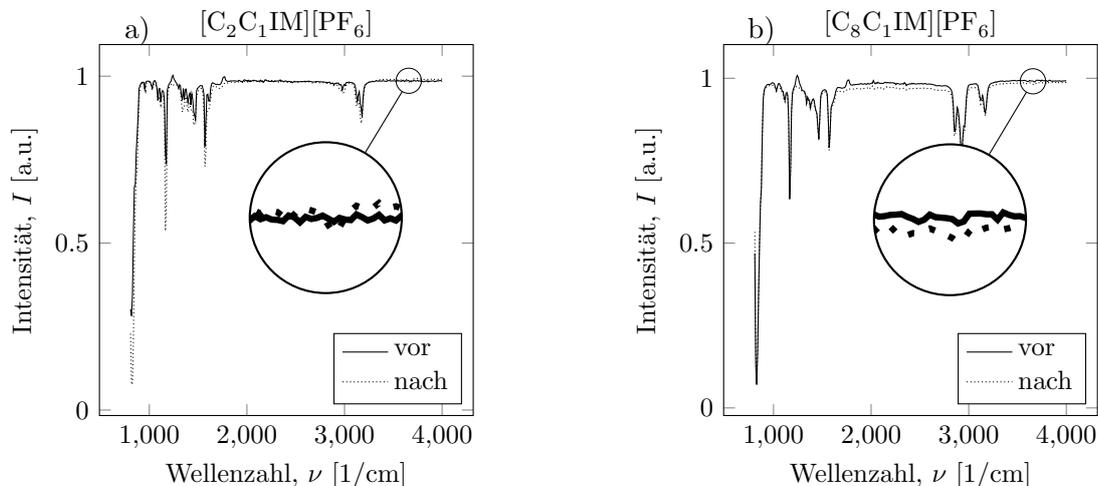


Abb. 4.19: Vergleich von Schwingungsspektren (FTIR) der ILs vor und nach einem tribologischen Experiment; a) $[C_2C_1IM][PF_6]$ und b) $[C_8C_1IM][PF_6]$.

4.1.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von ILs mit unterschiedlichen Kationen und deren diversen physikalisch-chemischen Eigenschaften, im Hinblick auf die Beeinflussung der rheologischen und tribologischen Eigenschaften, untersucht. Im Folgenden werden die Ergebnisse kompakt dargestellt, allerdings nicht diskutiert, siehe Kapitel 7. Eine Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 7. Variiert wurden in diesem Zusammenhang die Alkylkettenlänge des imidazoliumbasierten Kations bei der Verwendung von Hexafluorophosphat als Anion $[C_nC_1IM][PF_6]$ mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 . Untersucht wurden die folgenden Eigenschaften der tribologischen Systeme: der Wassergehalt der ILs, die Grenzflächenwechselwirkungen, das Fließverhalten, das tribologische Verhalten, die Oberflächenveränderungen (Topographie und chemische Zusammensetzung) sowie die Veränderung der Fluide.

Der Wassergehalt der unterschiedlichen ILs weist eine Abhängigkeit zu den Alkylkettenlängen auf. Für alle ILs konnte durch die Trocknung der Wassergehalt unterhalb von 200 ppm gesenkt werden. Deutliche Einflüsse der Grenzflächenwechselwirkungen hinsichtlich der Kationenvariation konnten identifiziert werden. Mit zunehmender Alkylkettenlänge sinken die Kontaktwinkel und die Oberflächenspannungen der ILs.

Das Fließverhalten weist bis zu einer Kettenlänge von $n = 8$ eine ausgeprägte Scherratenabhängigkeit auf. Die dyn. Viskosität steigt mit zunehmender Alkylkettenlänge bzw. molekularer Masse linear an. Vor allem für kurze Alkylkettenlängen weisen trockene ILs ein deutliches scherratenabhängiges Fließverhalten auf. Eine Untersuchung des zeitabhängigen Fließverhaltens zeigt, dass mit zunehmender Versuchsdauer die Scherratenabhängigkeit abnimmt, was ebenfalls für die ILs mit

kurzen Alkylkettenlängen ($n = 2$) zutrifft. Durch eine Variation der Rheometermaterialien ist eine Veränderung des Hystereseverhaltens nachweisbar. Wird Glas anstatt Metall verwendet, dann ist keine Hysterese der dyn. Viskosität nachzuweisen.

Tribologische Charakterisierungen für die unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereiche zeigten deutliche Einflüsse in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Kationen. Der Haftreibungskoeffizient nimmt im untersuchten Belastungsspektrum mit zunehmender Alkylkettenlänge ab. Für den quasi-statischen Reibungskoeffizienten zeigt sich, dass sich mit zunehmender Alkylkettenlänge die für den Kurvenverlauf verantwortliche Grenzflächenwechselwirkungseffekte deutlich unterscheiden. Dynamische Reibungskoeffizienten weisen für die unterschiedlichen Kontaktpressungen deutlich unterschiedliche Werte auf. Das tribologische System mit $[C_2C_1IM][PF_6]$ als Zwischenmedium weist für die Untersuchungen mit Punktkontakt den geringsten Reibungskoeffizienten auf. Ein Vergleich von Punkt-, Linien- und Flächenkontakt zeigt für die Verwendung von $[C_2C_1IM][PF_6]$, dass der Reibungskoeffizient für den verwendeten Flächenkontakt den geringsten Absolutwert aufweist. Weitergehende Versuche mit einem Flächenkontakt zeigten, dass das tribologische System geschmiert mit $[C_2C_1IM][PF_6]$ den geringsten Reibungskoeffizienten aufweist. Darüber hinaus ist für dieses System eine geringe Empfindlichkeit nachweisbar. Der geschwindigkeitsabhängige Reibungskoeffizient nimmt mit zunehmender Alkylkettenlänge ab. Neben einer Abnahme des absoluten Reibungskoeffizienten nimmt auch die Geschwindigkeitsabhängigkeit mit zunehmender Alkylkettenlänge ab. Auf das Hystereseverhalten des geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizienten wirkt sich eine Variation der Alkylkettenlängen nicht aus.

Die Verschleißauswertung der tribologischen Untersuchungen zeigt, dass für die Punktkontakte der Verschleiß mit zunehmender Kettenlänge ($n \geq 4$) linear abnimmt. Werden Flächenkontakte verwendet, ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Struktur der ILs und dem generierten Verschleiß zu erkennen. Infolge einer Kettenlängenzunahme resultieren mechanisch stärker belastete Oberflächen (Furchungen).

Reaktionsschichtdicken nehmen bei zunehmender Kettenlänge ab bzw. das Verhältnis von FeF_x und $FePO_x$ verändert sich. Untersuchungen der ILs mit FTIR — vor und nach einem tribologischen Experiment — weisen für $[C_2C_1IM][PF_6]$ keine signifikanten Veränderungen des Spektrums auf.

4.2 Anionenvariation von $[C_2C_1IM][A]$

Inhalt dieses Kapitels ist die Charakterisierung der in Abb. 4.20 vorgestellten ILs $[C_2C_1IM][A]$ mit unterschiedlichen Anionen.

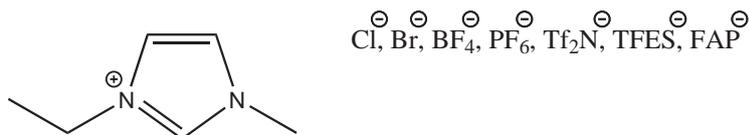


Abb. 4.20: Struktur der untersuchten ILs $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{A}]$ mit den Anionen $[\text{A}]^- = [\text{Cl}]^-, [\text{Br}]^-, [\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{TFES}]^-$, $[\text{FAP}]^-$.

In diesem Zusammenhang werden strukturabhängige Ergebnisse für unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften (u. a. Wassergehalt, Grenzflächenwechselwirkungen, Fließverhalten und tribologische Eigenschaften) aufgezeigt.

4.2.1 Bestimmung des strukturabhängigen Wassergehalts

Die in diesem Abschnitt untersuchten ILs bzw. deren Anionen weisen ein zunehmendes Ionenstrukturen, ausgehend von $[\text{BF}_4]^-$ bis hin zu $[\text{FAP}]^-$, auf, siehe Abb. 4.21. Alle Messungen der Wasserwerte wurden mindestens 3-fach wiederholt.

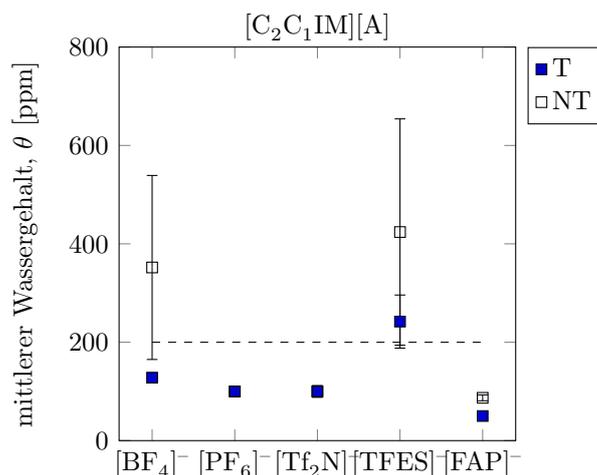


Abb. 4.21: Wassergehalt der ILs $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{A}]$ mit unterschiedlichen Anionen $[\text{A}]^- = [\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{TFES}]^-$, $[\text{FAP}]^-$; die Linie bei 200 ppm markiert den Wassergehalt, ab dem gemäß WELTON *et al.*²⁴³ eine IL als trocken gilt.

Anhand der Ergebnisse sind deutliche Unterschiede des Wassergehaltes zu erkennen. Für die getrockneten ILs ist eine Reduzierung des Wassergehalts ($\theta < 200$ ppm) möglich, jedoch nicht für alle Fluide. Die ILs mit den Anionen $[\text{Cl}]^-$ und $[\text{Br}]^-$ liegen bei Raumtemperatur fest vor, daher ist eine Bestimmung des Wassergehalts mit der verwendeten Methode nicht geeignet. Für die ILs mit den Anionen $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ liegen ausschließlich Werte vom Hersteller in trockenem Zustand vor.

4.2.2 Charakterisierung der Grenzflächenwechselwirkungen

Grenzflächenwechselwirkungen wurden anhand des Kontaktwinkels und der Oberflächenspannung der Fluide bestimmt. Um einen Mittelwert sowie einen Standardfehler berechnen zu können, wurden

die Messungen mindestens 9-fach wiederholt. Hieraus resultierende Ergebnisse sind in Tab. 4.4 dargestellt. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Anionenvolumen die Kontaktwinkel auf Stahl (100Cr6) sowie die Oberflächenspannungen der untersuchten ILs abnehmen. Die berechneten Werte für die Adhäsionsarbeit weisen keinen Zusammenhang mit den unterschiedlichen Anionen auf.

Tab. 4.4: Ergebnisse der Bestimmung der Grenzflächenwechselwirkungen.

IL	Kontaktwinkel [°]	Oberflächenspannung [mN/m]	Adhäsionsarbeit [J/m ²]
$[C_2C_1IM][Cl]$	k. A.	k. A.	k. A.
$[C_2C_1IM][Br]$	k. A.	k. A.	k. A.
$[C_2C_1IM][BF_4]$	$77,1 \pm 1,35$	$10,76 \pm 0,166$	$9,36 \pm 0,145$
$[C_2C_1IM][PF_6]$	$69,3 \pm 0,95$	$7,43 \pm 0,317$	$14,73 \pm 0,158$
$[C_2C_1IM][Tf_2N]$	$61,7 \pm 0,32$	$5,08 \pm 0,002$	$7,24 \pm 0,146$
$[C_2C_1IM][TFES]$	$39,7 \pm 1,25$	k. A.	k. A.
$[C_2C_1IM][FAP]$	$43,2 \pm 1,35$	$4,49 \pm 0,000$	$7,67 \pm 0,414$

4.2.3 Charakterisierung des Fließverhaltens

Das grundlegende Fließverhalten für ILs mit unterschiedlichen Anionen $[C_2C_1IM][A]$ wurde durch die Aufnahme von Fließkurven untersucht, siehe Abb. 4.22. Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu verifizieren, wurden diese mindestens 3-fach wiederholt.

In Abb. 4.22 a) ist die dyn. Viskosität in Abhängigkeit der unterschiedlichen Anionen $[C_2C_1IM][A]$ mit $[A]^- = [Cl]^-$, $[Br]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[Tf_2N]^-$, $[TFES]^-$, $[FAP]^-$ abgebildet. Für die Anionen b) $[C_2C_1IM][PF_6]$ und c) $[C_2C_1IM][FAP]$ ist in Abb. 4.22 b) + c) die Abhängigkeit des Fließverhaltens vom Wassergehalt der ILs beispielhaft dargestellt. Weiterhin ist in Abb. 4.22 d) + e) das Fließverhalten in Abhängigkeit unterschiedlicher Ruhephasen (Relaxation) für d) $[C_2C_1IM][PF_6]$ und e) $[C_2C_1IM][FAP]$ veranschaulicht.

Anhand der Kurvenverläufe in Abb. 4.22 a) kann im Bereich kleiner Scherraten ($\dot{\gamma} \leq 100$ 1/s) für die fluorhaltigen ILs ($[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[Tf_2N]^-$, $[TFES]^-$ und $[FAP]^-$) ein scherratenabhängiges Fließverhalten identifiziert werden. Für die übrigen ILs ($[Cl]^-$ und $[Br]^-$) ist ein solches Fließverhalten nicht zu erkennen. Während die IL mit dem Anion $[PF_6]^-$ die größte Scherratenabhängigkeit aufweist, liegt für die IL mit $[Tf_2N]^-$ die geringste vor. In einem Scherratenbereich von $\dot{\gamma} \geq 100$ 1/s weisen alle ILs ein newtonsches Fließverhalten auf, jedoch ist keine Korrelation zur Ionenstruktur zu erkennen, siehe Tab. 4.5. Wasser als Verunreinigung kann das Fließverhalten, besonders im Bereich kleiner Scherraten, beeinflussen, siehe Abb. 4.22 b) + c). Ein ausgeprägtes nichtnewtonsches Fließverhalten weist das getrocknete $[C_2C_1IM][PF_6]$ bei niedrigen Scherraten auf. Im nicht trockenen Zustand fällt dieses Fließverhalten schwächer aus. Für $[C_2C_1IM][FAP]$ ist weder vor noch nach dem Trocknen eine Veränderung des Fließverhaltens nachzuweisen.

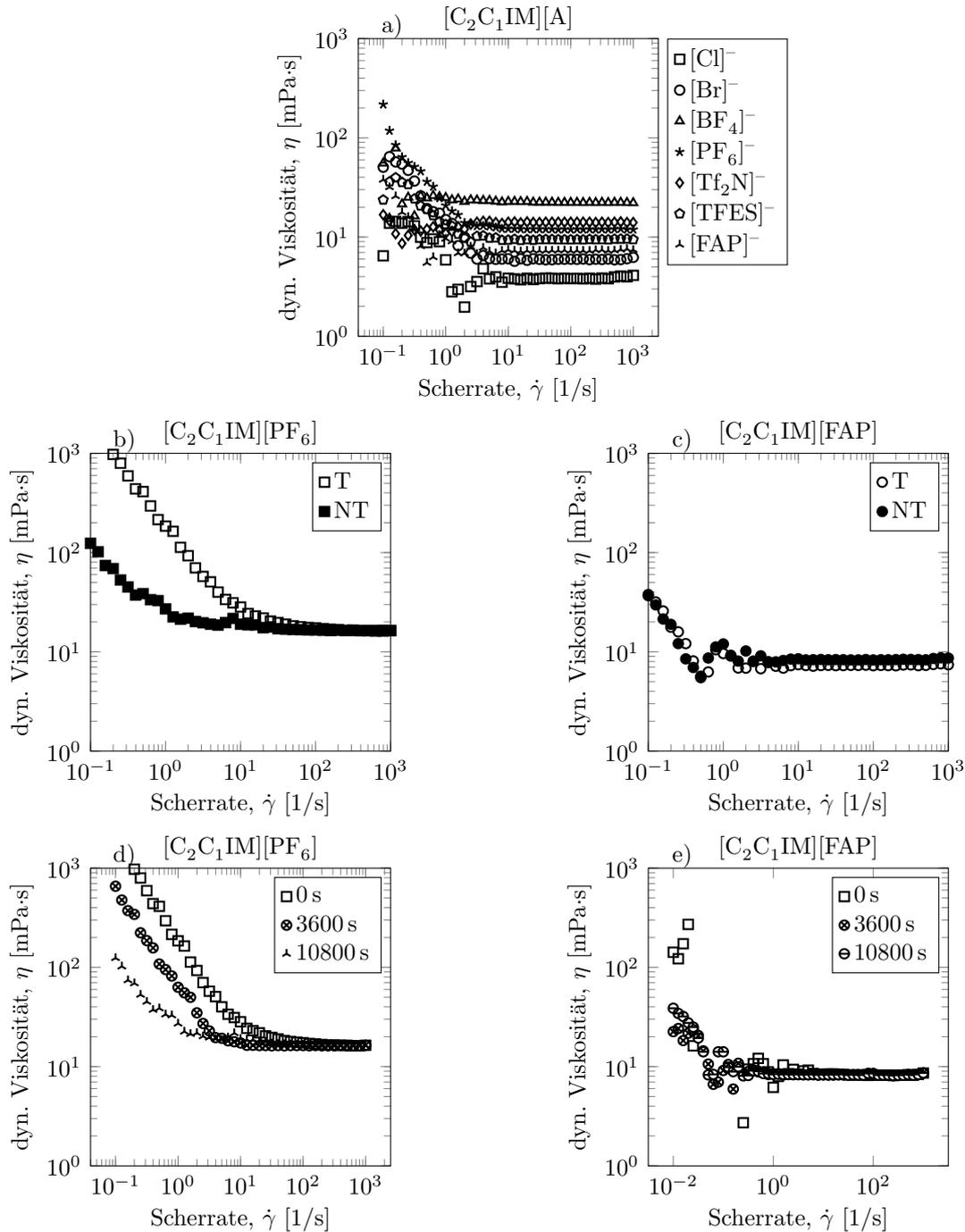


Abb. 4.22: Rheologische Messungen bei $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$ an $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{A}]$ mit $[\text{A}]^- = [\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{TFES}]^-$, $[\text{FAP}]^-$; a) Fließkurven, Einfluss des Wassergehalts auf die Viskosität bei b) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ und c) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{FAP}]$; Zeitabhängiges Fließverhalten für d) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{PF}_6]$ und e) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{FAP}]$.

Mit definierten Pausen zwischen den einzelnen Scherratenrampen ist eine mögliche Relaxation der Systeme nachweisbar. In Abb. 4.22 d) + e) ist dies für die ILs mit $[A]^- = [PF_6]^-$ und $[FAP]^-$ exemplarisch dargestellt. Bei der Verwendung von $[C_2C_1IM][PF_6]$ zeigt sich, dass sich die Scherratenabhängigkeit für niedrige Scherraten mit zunehmender Wiederholungsanzahl verringert. Sowohl das initiale Viskositätsniveau bei niedrigen Scherraten als auch die ausgeprägte Scherratenabhängigkeit ist nicht erneut zu erreichen. Deutlich schwächer ausgeprägt ist das scherratenabhängige Fließverhalten für $[C_2C_1IM][FAP]$.

Tab. 4.5: Dyn. Viskositäten bei einer Scherrate von 100 1/s.

IL	Dyn. Viskosität [mPa·s]
$[C_2C_1IM][Cl]$	3,9
$[C_2C_1IM][Br]$	17,9
$[C_2C_1IM][BF_4]$	5,9
$[C_2C_1IM][PF_6]$	11,9
$[C_2C_1IM][Tf_2N]$	6,1
$[C_2C_1IM][TFES]$	9,5
$[C_2C_1IM][FAP]$	7,3

4.2.4 Charakterisierung des tribologischen Verhaltens

Tribologisch charakterisiert wurden die imidazoliumbasierten ILs $[C_2C_1IM][A]$ mit unterschiedlichen Anionen durch die Untersuchung des statischen, quasistatischen und dynamischen Reibungsverhaltens.

In Abb. 4.23 ist das tribologische Verhalten im statischen Fall dargestellt.

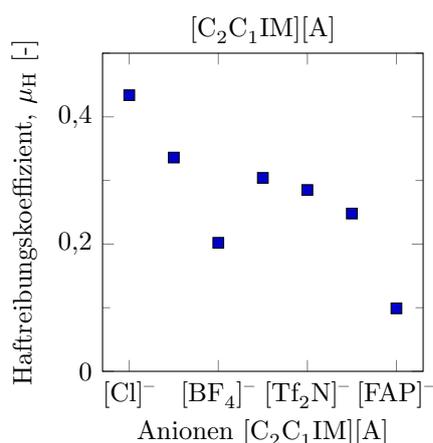


Abb. 4.23: Haftreibungskoeffizient bei rotierender Kugel-auf-drei-Platten Geometrie $T = 100^\circ C$ in Abhängigkeit der Anionen $[C_2C_1IM][A]$ mit $[A]^- = [Cl]^-$, $[Br]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[Tf_2N]^-$, $[TFES]^-$ und $[FAP]^-$.

Hierfür wurden die Messungen der Haftreibungskoeffizienten für jede IL mindestens 4-fach wiederholt, um einen Mittelwert sowie die Standardfehler der Messungen zu bestimmen. Die Standardfehler liegen in einem Bereich von 0,002 bis 0,01. Für die ILs mit den Anionen $[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ nimmt der Haftreibungskoeffizient mit zunehmender Ionengröße ab. Weitere fluorhaltige ILs ($[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{TFES}]^-$ und $[\text{FAP}]^-$) weisen ebenfalls mit zunehmender Größe des Anions einen kleiner werdenden Haftreibungskoeffizient auf. Insgesamt liegt für die IL mit dem größten Anionenvolumen der niedrigste Haftreibungskoeffizient vor.

In einem zweiten Schritt wurden quasistatische Fälle betrachtet, indem ein Torsionsexperiment mit oszillierender Anregung durchgeführt wurde, siehe Abb. 4.24.

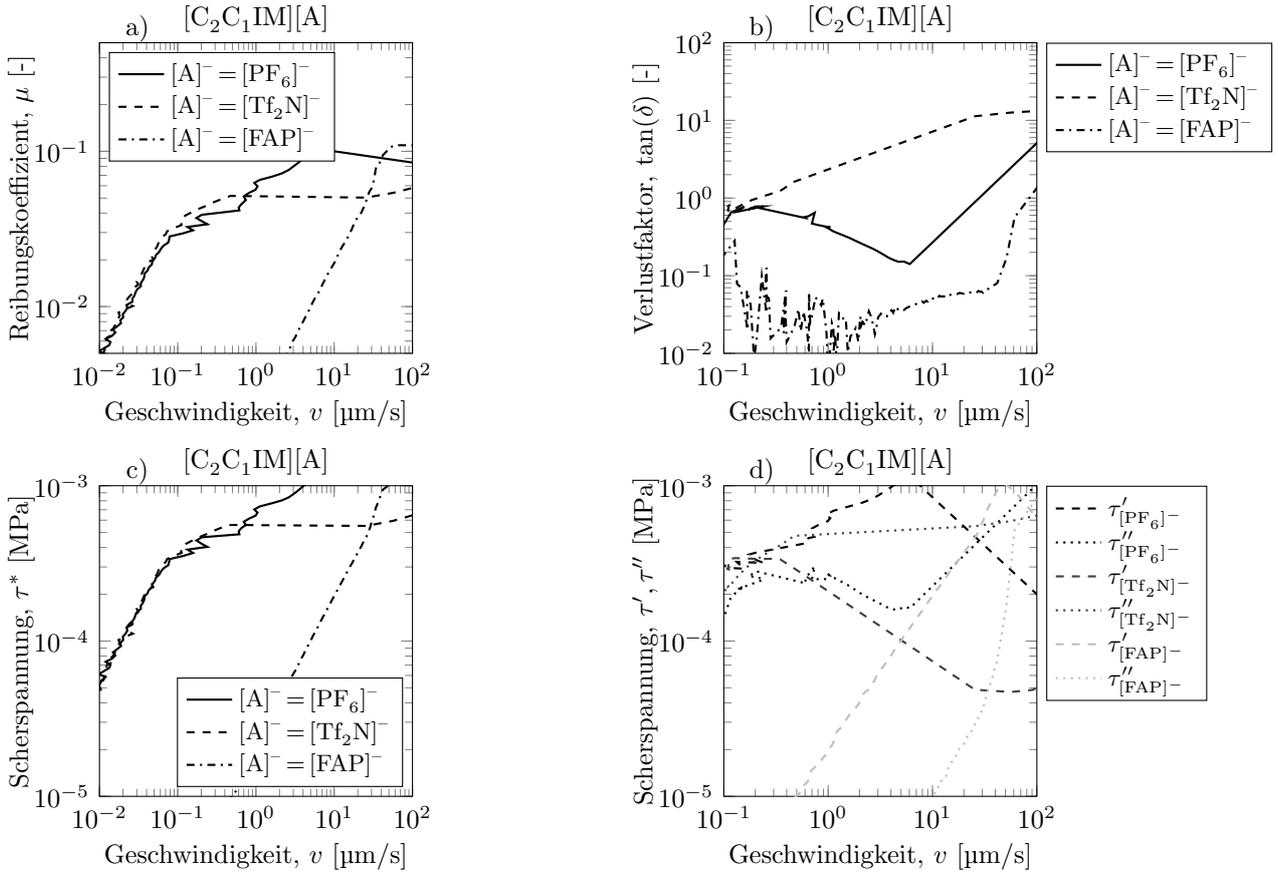


Abb. 4.24: Zustände quasistatischer Reibung bei oszillierender Kugel-auf-drei-Platten Geometrie und $T = 100^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des Anion von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{A}]$ mit $[\text{A}]^- = [\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ und $[\text{FAP}]^-$; a) Reibungskoeffizient, b) Verlustfaktor $\tan(\delta)$ c) Komplexe Scherspannung τ^* d) Speicher- und Verlustscherspannung τ' und τ'' bei $M = 0 - 100 \text{ mNm}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $\varphi_{\text{max}} = 1^\circ$ und $p_{\text{max}} = 420 \text{ MPa}$.

Wiederholungsmessungen ergaben Standardfehler die auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche hinweisen. Während die ILs mit den Anionen $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ im Bereich niedriger Geschwindigkeiten ($v = 0,001 \text{ m/s}$ und $0,05 \text{ m/s}$) den gleichen Verlauf des Reibungskoeffizienten aufweisen, ist dieser für $[\text{FAP}]^-$ zu höheren Geschwindigkeiten verschoben, siehe Abb. 4.24 a). Für den Verlustfaktor $\tan(\delta)$ liegen für $[\text{PF}_6]^-$ und $[\text{FAP}]^-$ Kurvenverläufe mit Steigungen wechselnder Vorzeichen vor, siehe Abb. 4.24 b). Während für $[\text{PF}_6]^-$ der Verlustfaktor, nach Durchlaufen des

lokalen Minimums, wieder ansteigt, sind für $[FAP]^-$ ausschließlich zwei unterschiedliche Steigungen mit positiven Vorzeichen zu erkennen. Unterschiedliche Steigungen können für den Verlustfaktor der IL mit dem Anion $[Tf_2N]^-$ ebenfalls identifiziert werden. Die Kurvenverläufe der komplexen Scherspannungen τ^* über der Geschwindigkeit v zeigen ein ähnliches Verhalten wie der Reibungskoeffizient, wobei das System das mit $[C_2C_1IM][FAP]$ geschmiert ist die geringsten Schubspannungen aufweist, siehe Abb. 4.24 c). Eine differenzierte Betrachtung der komplexen Systemantwort τ^* in Speicher- und Verlustscherspannung τ' und τ'' weist bei der geringsten Geschwindigkeit für das IL $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ einen Kreuzungspunkt auf. Für $[C_2C_1IM][FAP]$ ist jedoch eine deutliche Verschiebung des Kreuzungspunktes, hin zu höheren Geschwindigkeiten, zu erkennen.

In einem dritten Schritt wurde das dynamische Reibungsverhalten untersucht. Eine Charakterisierung tribologischer Systeme mit ILs unterschiedlicher Anionen $[C_2C_1IM][A]$ als Zwischenmedien ist in Abb. 4.25 dargestellt.

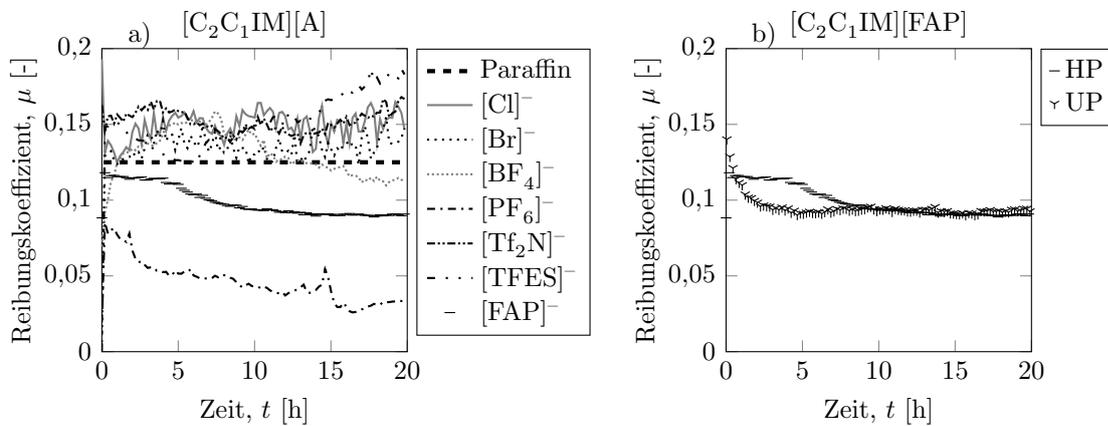


Abb. 4.25: Reibungskoeffizienten bei oszillierender Kugel-Scheibe Geometrie mit konstanten Gleitgeschwindigkeiten als Funktion der Zeit und oszillierender Gleitbewegung für $[C_2C_1IM][A]$, mit $[A]^- = [Cl]^-$, $[Br]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[Tf_2N]^-$, $[TFES]^-$, $[FAP]^-$ und dem Vergleichsschmierstoff Paraffin; a) Punktkontakt und b) Punktkontakt für $[C_2C_1IM][FAP]$ in hochreiner (HP) sowie ultrareiner (UP) Form als Zwischenmedium; $T = 100^\circ C$, $s = 1$ mm, $f = 50$ Hz, $t = 20$ h, $p_{max} = 1480$ MPa.

Ausschließlich die ILs mit den Anionen $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$ und $[FAP]^-$ weisen einen Reibungskoeffizienten unterhalb von Paraffin ($\mu = 0,125$) auf, wobei für $[C_2C_1IM][PF_6]$ der mit Abstand geringsten Reibungskoeffizienten von 0.02 vorliegt, siehe Abb. 4.25 a). In Abb. 4.25 b) ist der Reibungskoeffizient in Abhängigkeit unterschiedlicher Reinheitsgrade (HP und UP) für die IL $[C_2C_1IM][FAP]$ abgebildet. Hierbei handelt es sich um eine der stabilsten ILs bei Standardumgebungsbedingungen, daher ist der Einfluss der Reinheitsklasse besonders interessant. Bereits nach 5 h hat das System mit der ultrareinen IL (UP) einen stabilen Zustand erreicht, während für die hochreine IL (HP) dieser Zustand nach 10 h vorliegt. Eine Unterscheidung der finalen Reibungskoeffizienten ist nicht möglich, da beide Systeme einen finalen Reibungskoeffizienten von $\mu = 0,09$ aufweisen.

Bei Zwischenstoffen, die molekular unterschiedlich aufgebaut sind, ist von einem geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizienten auszugehen¹⁹¹. Aufgrund dessen wurden Versuche mit variieren-

der Geschwindigkeit durchgeführt, siehe Abb. 4.26.

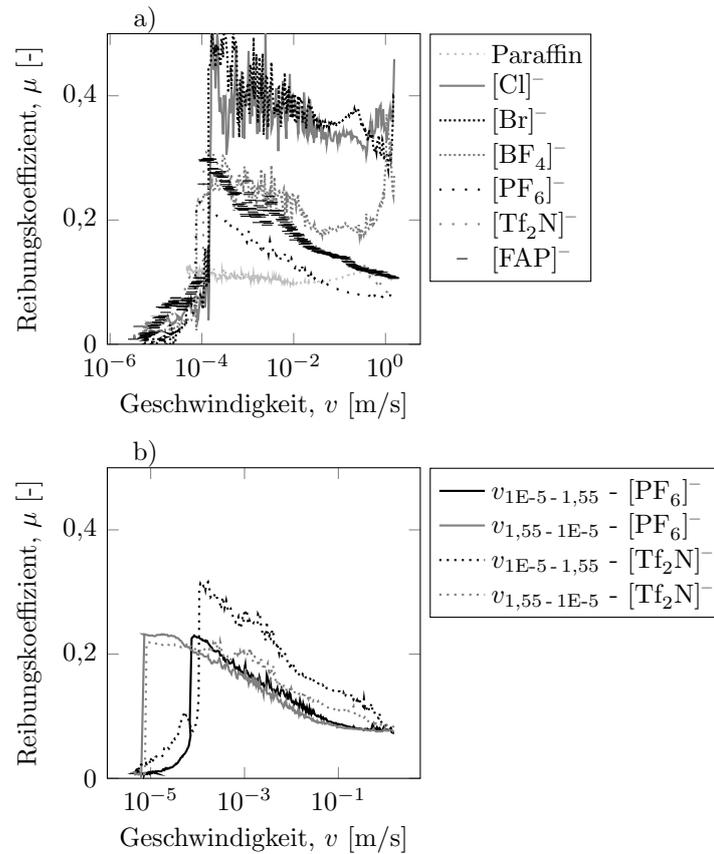


Abb. 4.26: a) Geschwindigkeitsabhängiger Reibungskoeffizient bei rotierender Kugel-auf-drei-Platten Geometrie für [C₂C₁IM][A] mit [A]⁻ = [Cl]⁻, [Br]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [Tf₂N]⁻ und [FAP]⁻ und dem Referenzfluid Paraffin, b) Hystereseverhalten für die ILs [C₂C₁IM][A] mit [A]⁻ = [PF₆]⁻ und [Tf₂N]⁻; $T = 100^\circ\text{C}$, $F_N = 10\text{ N}$.

Innerhalb dieser Variationsreihe weist das tribologische System mit der IL [C₂C₁IM][PF₆] den geringsten Reibungskoeffizienten auf. Der insgesamt niedrigste Reibungskoeffizient liegt für den Vergleichsschmierstoff vor sowie die geringste Geschwindigkeitsabhängigkeit. Mit einer Variation des Zwischenmediums nimmt die Hysterese des Reibungskoeffizienten des tribologischen Systems zu.

4.2.5 Charakterisierung des Verschleißverhaltens

Der infolge von tribologischen Untersuchungen entstandene Verschleiß ist in Abb. 4.27 dargestellt. Anhand einer 3-fach wiederholten Messung wurden die Verschleißtiefen ermittelt, siehe Abb. 4.27, wobei sich ein Standardfehler im Bereich von 0,09 bis 2,54 ermitteln ließen. In Abb. 4.27 a) ist der Zusammenhang zwischen der mittleren Verschleißtiefe und den unterschiedlichen Anionen der ILs [C₂C₁IM][A] abgebildet.

Der Einfluss unterschiedlicher Reinheitsklassen (hochrein (HP) und ultrarein (UP)) im Vergleich zu einem Referenzöl (Paraffinöl), ist in Abb. 4.27 b) dargestellt. Die taktil bestimmte mittlere

Verschleißtiefe ist für $[Cl]^-$ und $[Br]^-$ am größten. Den mit Abstand geringsten Verschleiß weist das mit $[FAP]^-$ geschmierte tribologische System auf. Während für das tribologische System mit der IL $[C_2C_1IM][FAP]$ in hochreiner Form eine Verschleißtiefe im Bereich des Vergleichsschmierstoffs Paraffin aufweist, liegt für die verwendete ultrareine IL die geringste Verschleißtiefe vor.

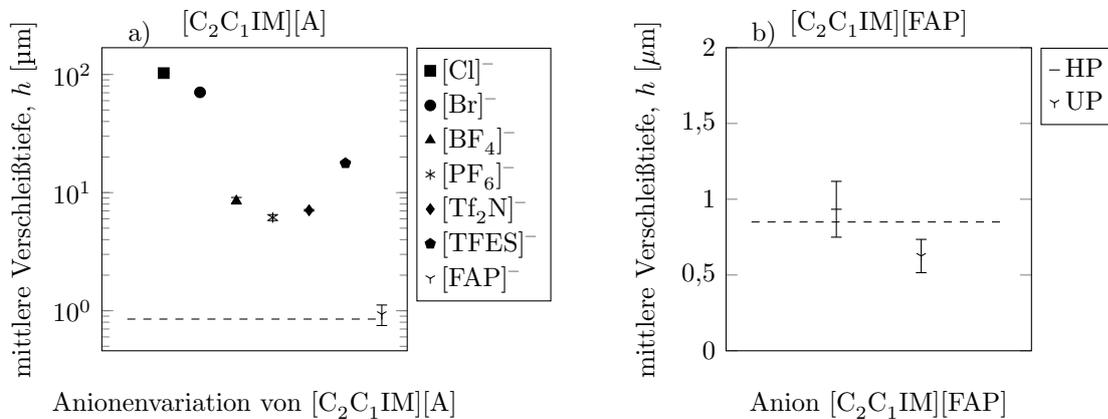


Abb. 4.27: Taktile Verschleißauswertung; a) $[C_2C_1IM][A]$ mit $[A]^- = [Cl]^-$, $[Br]^-$, $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[Tf_2N]^-$, $[TFES]^-$ und $[FAP]^-$ und Paraffin (gestrichelte Linie), b) $[C_2C_1IM][FAP]$ mit unterschiedlichen Reinheitsklassen (HP und UP) und Paraffin (gestrichelte Linie).

4.2.6 Charakterisierung der Oberflächenveränderungen

Um den Einfluss auf die Veränderungen der Oberflächeneigenschaften der tribologischen Systeme in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Strukturen der ILs zu untersuchen, wurden Analysen mit REM und XPS durchgeführt. In Abb. 4.28 sind beispielhaft die Verschleißspuren von $[C_2C_1IM][PF_6]$ und $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ dargestellt.

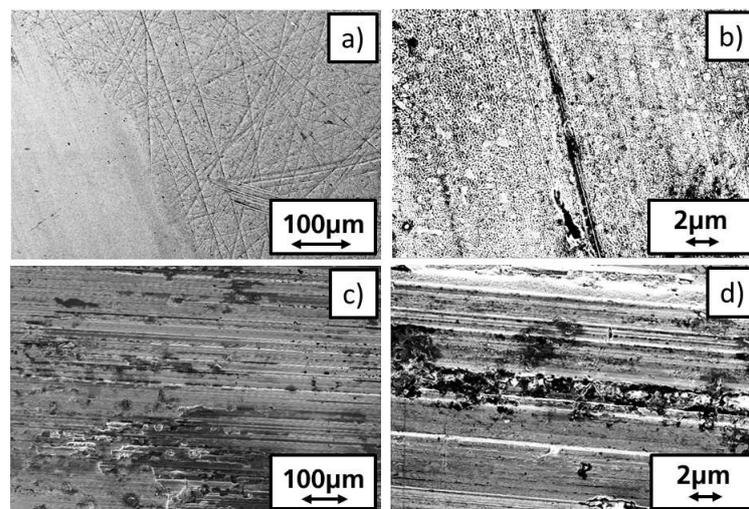


Abb. 4.28: REM-Aufnahmen nach einem tribologischen Experiment mit Punktkontakt und $[C_2C_1IM][A]$ als Zwischenmedium; a + b) $[A]^- = [PF_6]^-$ und c + d) $[A]^- = [Tf_2N]^-$; aus DOLD *et al.*²⁴⁴.

Es ist zu erkennen, dass die Oberflächen gegenüber dem Ausgangszustand deutlich verändert sind, siehe Abb. 4.28 a) im rechten Bildausschnitt. Die Verschleißspur für $[C_2C_1IM][PF_6]$ weist eine "glatte" Oberfläche auf, siehe Abb. 4.28 a). Für $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ können in der Verschleißspur deutliche Spuren von Furchungen festgestellt werden, siehe Abb. 4.28 c). Eine Detailaufnahme der tribologisch belasteten Oberflächen zeigt für $[C_2C_1IM][PF_6]$ als Zwischenmedium feine Strukturen, während bei $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ erneut Furchungen der Oberfläche vorliegen, siehe Abb. 4.28 b + d).

In Abb. 4.29 sind die XPS-Spektren der tribologisch charakterisierten Systeme veranschaulicht. Reaktionsprodukte wie Eisenfluorid FeF_x , Eisenphosphat Fe_xPO_x und Eisensulfat Fe_xSO_x sind in den Verschleißspuren vorzufinden. Vorrangig FeF_x liegt für $[C_2C_1IM][PF_6]$ vor, Fe_xPO_x ist ausschließlich in geringem Maß nachweisbar. Für die in Verbindung mit $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ tribologisch belastete Oberfläche ist ein höheres Aufkommen an FeF_x als Fe_xSO_x vorhanden. Bis zu einer Tiefe von ca. 100 nm liegt für $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ FeF_x vor. Die Verläufe der Kohlenstoffverbindungen (C/CH_x) als auch des Sauerstoffs unterscheiden sich infolge der unterschiedlichen Anionen.

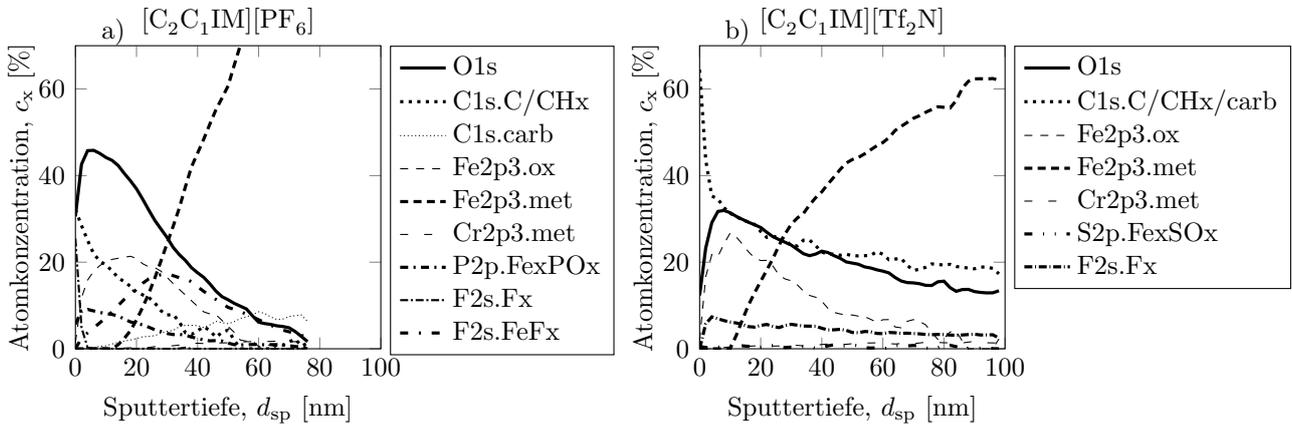


Abb. 4.29: Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung infolge tribologischer Experimente mit unterschiedlichen ILs; a) $[C_2C_1IM][PF_6]$ und b) $[C_2C_1IM][Tf_2N]$; aus DOLD *et al.*¹²³.

Resultate der Untersuchungen mit XPS, aus den tribologischen Untersuchungen mit einer Versuchsdauer von 3 h a) + c) und 20 h b) + d), sind in Abb. 4.30 dargestellt. Analysiert wurden die Oberflächen, um den Verlauf der Reibungskoeffizienten und des Summenverschleißes besser zu verstehen. Verglichen zu der ultra reinen IL weist die hochreine IL stets eine höhere Konzentration an FeF_x als Fe_xPO_x auf, siehe Abb. 4.30. Für die Verwendung der ultrareinen IL kehrt sich dieses Verhältnis nach einer Versuchsdauer von 20 h um, siehe Abb. 4.30 c) + d). Infolge der Reinheitsklassen HP und UP ist ein deutlicher Unterschied der Kohlenstoffverbindung C/CH_x zu erkennen.

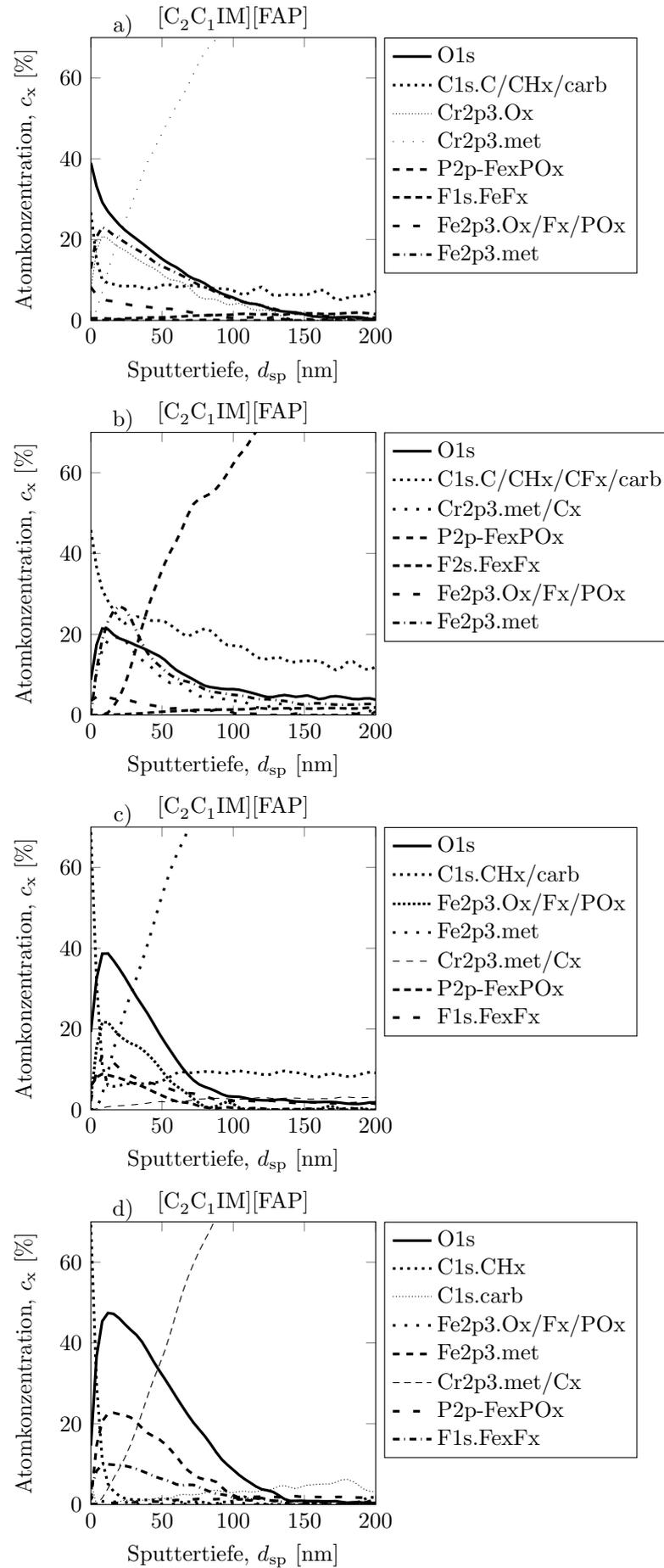


Abb. 4.30: Vergleich der Oberflächenchemie infolge tribologischer Experimente; a) + b) $[C_2C_1IM][FAP]$ HP (3h + 20h) und c) + d) $[C_2C_1IM][FAP]$ UP (3h + 20h).

4.2.7 Charakterisierung der Schmiermittelveränderungen

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (FTIR) der ILs wurden vor und nach einem tribologischen Experiment durchgeführt. Mit Ausnahme für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Cl}]$ und $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Br}]$ ergaben sich keine deutlichen Unterschiede. Im Bereich von 3650-3590 $1/\text{cm}$ (freie OH Schwingungen²⁴⁵) ist eine Veränderung, die auf Wasser zurückzuführen ist, nachweisbar, siehe Abb. 4.19 b) + c).

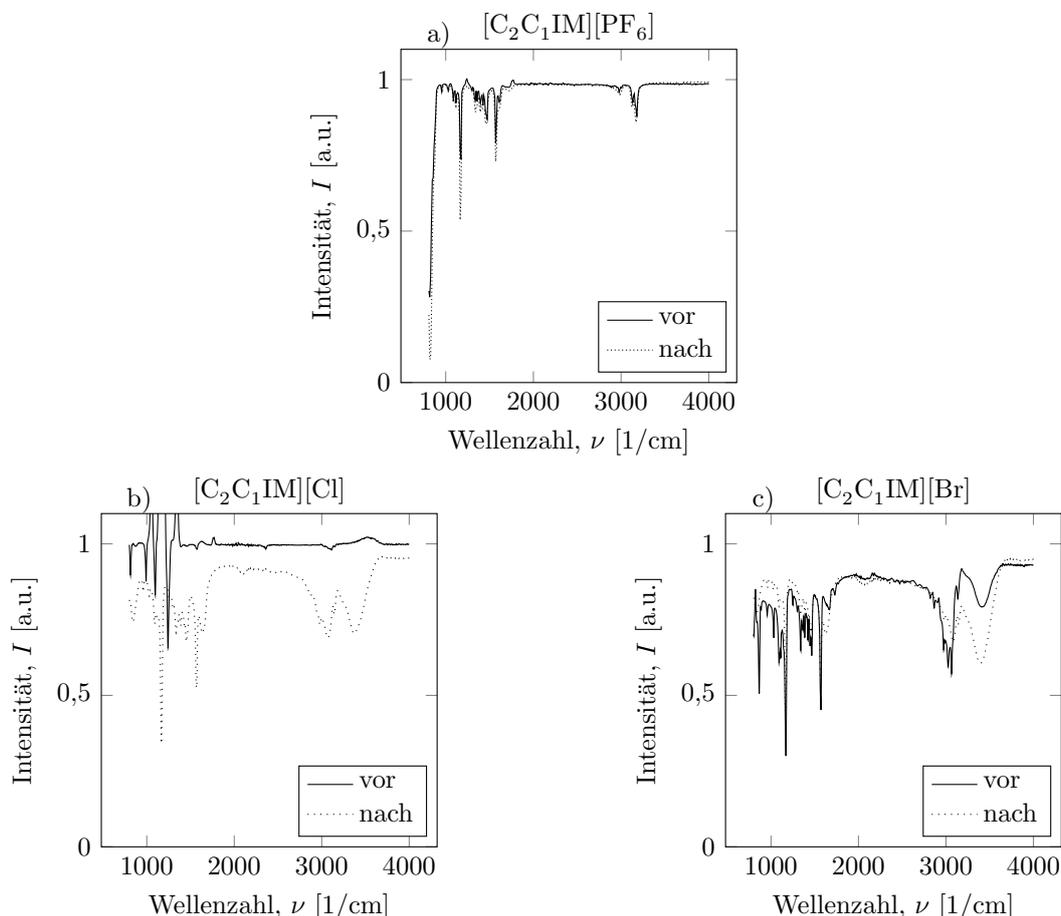


Abb. 4.31: FTIR Schwingungsspektren der ILs mit unterschiedlichen Anionen ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{A}]$; a) $[\text{A}]^- = [\text{PF}_6]^-$, b) $[\text{A}]^- = [\text{Cl}]^-$ und c) $[\text{A}]^- = [\text{Br}]^-$) vor und nach einem tribologischen Experiment.

4.2.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von ILs mit unterschiedlichen Anionen im Hinblick auf die Beeinflussung der rheologischen und tribologischen Eigenschaften untersucht. Die Ergebnisse werden kompakt dargestellt, allerdings nicht diskutiert, siehe Kapitel 7. Die untersuchten ILs unterscheiden sich in ihrem Anion der imidazoliumbasierten ILs $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{A}]$ mit $[\text{A}]^- = [\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{TFES}]^-$ und $[\text{FAP}]^-$. Untersucht wurden physikalisch-chemische Eigenschaften der Systeme (Wassergehalt, Grenzflächenwechselwirkungen, Fließverhalten, tribologisches Verhalten und Oberflächenveränderungen).

Abhängig von den verwendeten Anionen der ILs, konnte ein stark variierender Wassergehalt be-

stimmt werden. Nicht jede IL konnte auf einen Wassergehalt von $\theta \leq 200$ ppm gebracht werden. Mit einem zunehmenden Ionenvolumen liegt eine steigende dyn. Viskosität für $[C_2C_1IM][Cl]$ und $[C_2C_1IM][Br]$ vor. Bei den in dieser Untersuchungsreihe fluorhaltigen ILs, ist ausgehend von $[C_2C_1IM][BF_4]$ hin zu $[C_2C_1IM][FAP]$ eine Viskositätsabnahme festzustellen. Weiterhin ist für diese ILs ein ausgeprägtes scherratenabhängiges Fließverhalten zu erkennen. Am deutlichsten ist dies für die IL mit dem Anion $[PF_6]^-$ ausgebildet, wobei trockne ILs das ausgeprägteste scherratenabhängige Fließverhalten aufweisen. Ein zunehmendes Ionenvolumen hat zur Folge, dass dieses Verhalten nicht mehr zu erkennen ist. Untersuchungen des zeitabhängigen Fließverhaltens zeigten, dass mit zunehmender Versuchsdauer die Scherratenabhängigkeit abnimmt.

Der Haftreibungskoeffizient nimmt mit zunehmendem Ionenvolumen ab. Quasistatische Reibungskoeffizienten zeigen, dass sich mit zunehmendem Ionenvolumen die Kreuzungsbereiche von Speicher- und Verlustmodul hin zu kleineren Schubspannungen verschieben. Für die Untersuchung des dynamischen Reibungskoeffizienten weist das tribologische System mit $[C_2C_1IM][PF_6]$ als Zwischenmedium den geringsten Reibungskoeffizienten auf. Ein Vergleich von unterschiedlichen Reinheitsklassen (hochrein und ultrarein) der IL $[C_2C_1IM][FAP]$ zeigt, dass der Reibungskoeffizient für das System mit dem ultrareinen IL früher einen quasistationären Zustand aufweist. Geschwindigkeitsabhängige Untersuchungen des Reibungskoeffizienten weisen für das Referenzöl den niedrigsten und geringsten beeinflussten Kurvenverlauf auf. Variationen des Anionenvolumens führen zu einem gesteigerten Hystereseverhalten.

Verschleißauswertungen der tribologischen Untersuchungen zeigten, dass der Verschleiß mit zunehmendem Ionenvolumen sinkt. Den geringsten Verschleiß generierte das tribologische System, das mit $[C_2C_1IM][FAP]$ UP untersucht wurde. Mechanisch stärker belastete Oberflächen (Furchungen) treten infolge einer Ionenvolumenvariation in Erscheinung.

Tribochemische Reaktionsschichten werden mit zunehmendem Ionenvolumen geringer. Darüber hinaus verändern sich die Verhältnisse der unterschiedlichen Reaktionsprodukte. Untersuchungen mit FTIR der ILs, vor und nach einem tribologischen Experiment, weisen lediglich für die ILs $[C_{12}C_1IM][Cl]$ und $[C_{12}C_1IM][Br]$ eine signifikante Veränderung des Spektrums auf.

Kapitel 5

Ergebnisse der potentialbeeinflussten Systeme

Neben der Strukturvariation werden in diesem Kapitel die Systeme durch externe elektrische Potentiale beeinflusst, siehe Abb. 5.1. Während in Kapitel 5.1 die Kationen variiert werden, wird in Kapitel 5.2 das Anion verändert.

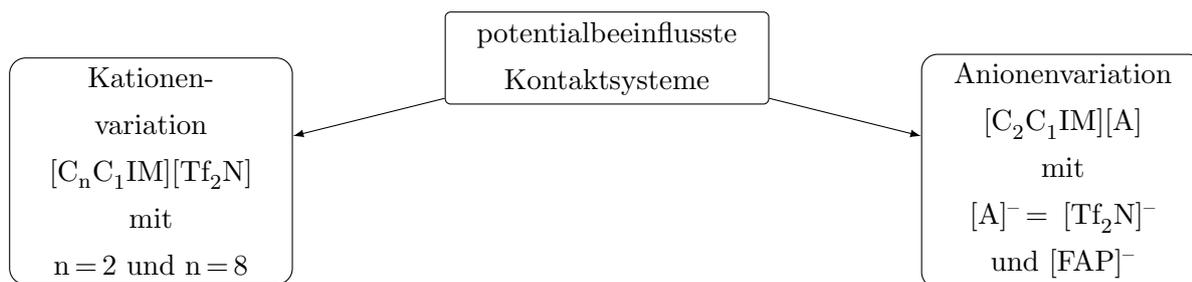


Abb. 5.1: Übersicht der in diesem Kapitel vorgestellten ILs.

5.1 Kationenvariation von $[C_n C_1 IM][Tf_2 N]$

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Charakterisierung der in Abb. 5.2 vorgestellten ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen dargestellt. Die physikalischen Eigenschaften der ILs sind der Tab. 3.1 zu entnehmen.

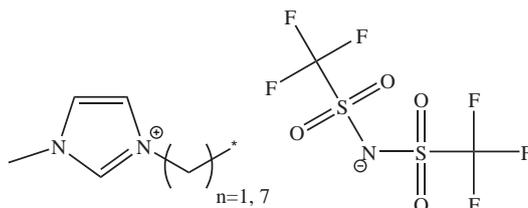


Abb. 5.2: Struktur der untersuchten ILs $[C_2 C_1 IM][Tf_2 N]$ mit $n = 2$ und $n = 8$.

Gezeigt werden strukturabhängige Ergebnisse unter Einfluss von externen elektrischen Potentialen (grundlegendes elektrochemisches Verhalten, tribologische Eigenschaften und Verschleißverhalten). Die tribologischen Größen Reibung und Verschleiß werden anhand unterschiedlicher Gleitgeschwindigkeitsbereiche untersucht. Hierauf folgen Analysen der Oberflächen mit optischen (WLI und REM) sowie spektroskopischen Methoden (XPS).

5.1.1 Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens

Charakterisiert wurde das grundlegende elektrochemische Verhalten anhand des elektrochemischen Fensters, den allgemeinen Grenzflächenwechselwirkungen (u. a. Adsorption) und dem Korrosionsverhalten, siehe Abb. 5.3.

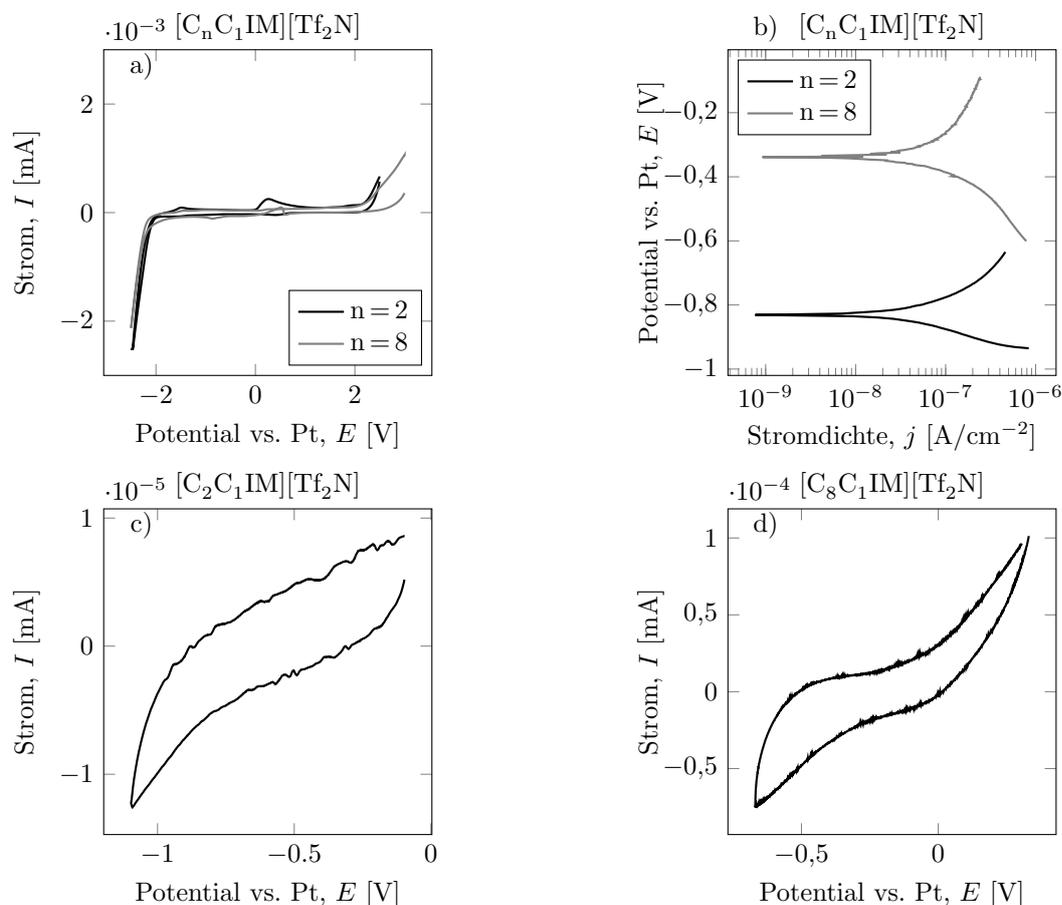


Abb. 5.3: Grundcharakterisierung bei $T = 25^\circ C$ der ILs $[C_nC_1IM][Tf_2N]$ mit $n = 2$ und 8 ; a) Elektrochemisches Fenster, b) Korrosionsverhalten in der Darstellung nach TAFEL, c) Zyklovoltammogramm von $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ und d) Zyklovoltammogramm von $[C_8C_1IM][Tf_2N]$.

Eine Veränderung der Alkylkettenlänge beeinflusst das elektrochemische Fenster nicht signifikant, siehe Abb. 5.3 a). Während $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ einen stabilen Potentialbereich von 4,3 V aufweist, konnte für $[C_8C_1IM][Tf_2N]$ ein Wert von 4,6 V ermittelt werden. In Zusammenhang mit den unterschiedlichen Alkylkettenlängen zeigt das Korrosionsverhalten eine deutliche Beeinflussung, siehe Abb. 5.3 b). Eine Variation der Alkylkettenlänge resultiert für $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ in einem Korrosi-

onspotential von $E_{\text{corr}} = -831,1 \text{ mV}$ und für $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ in einem anodisch verschobenen Korrosionspotential von $E_{\text{corr}} = -340,5 \text{ mV}$. Für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ergibt sich eine Schädigungstiefe Δd von $27,3 \pm 5 \mu\text{m/a}$ und für $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ von $42,8 \pm 5 \mu\text{m/a}$. Auf der Basis der unterschiedlichen Alkylkettenlängen sind Unterschiede in der Anzahl sowie der Lage der Ereignisse zu erkennen, siehe Abb. 5.3 c) + d). Grundlegende Grenzflächenwechselwirkungen wurden für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ identifiziert, siehe Abb. 5.3 c).

5.1.2 Charakterisierung des tribologischen Verhaltens

Die tribologische Grundcharakterisierung der geschmierten Kontaktsysteme mit imidazoliumbasierten ILs unterschiedlicher Alkylkettenlängen besteht aus der Untersuchung des Verhaltens des statischen, quasistatischen und dynamischen Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit externer elektrischer Potentiale. Mit einem Torsionsexperiment wurde das statische Reibungsverhalten untersucht, siehe Abb. 5.4. Wiederholungsversuche, für die in Abhängigkeit der elektrischen Potentiale durchgeführte Bestimmung, des Haftreibungskoeffizienten μ_H liefern einen Standardfehler von 0,005 bis 0,01.

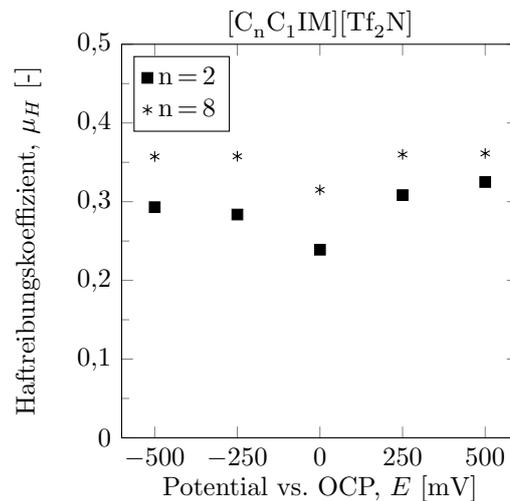


Abb. 5.4: Haftreibungskoeffizient bei einer rotierenden Kugel-auf-drei-Platten Geometrie und einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge $[\text{C}_n\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ mit $n=2$ und $n=8$.

Mit zunehmender Alkylkettenlänge nimmt die Beeinflussung des Haftreibungskoeffizienten in Abhängigkeit des externen elektrischen Potentials ab. Die beiden ILs zeigen aufgrund der externen elektrischen Potentiale eine Zunahme des Haftreibungskoeffizienten. Für $[\text{C}_8\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ist der Haftreibungskoeffizient durch die externen elektrischen Potentiale beeinflusst, jedoch unterscheiden sich die erhaltenen Ergebnisse nicht. Geringe Differenzen weist das System $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ auf. Sowohl im kathodischen als auch im anodischen Potentialbereich ist eine Zunahme erkennbar, allerdings fällt diese im anodischen Bereich deutlicher aus.

Mit einer Oszillationsanregung des tribologischen Systems wurde das quasistatische Reibungsverhalten in Zusammenhang mit elektrischen Potentials untersucht, siehe Abb. 5.5. Die in Abb. 5.5 a)

dargestellten Reibungskoeffizienten weisen eine Beeinflussung (Steigung) infolge der unterschiedlichen elektrischen Potentiale auf. Im Bereich geringer Geschwindigkeiten ($v < 0,04 \mu\text{m/s}$) sind für den Verlustfaktor $\tan(\delta)$ unterschiedliche Steigungen der Kurvenverläufe zu erkennen, siehe Abb. 5.5 b). Variationen des elektrischen Potentials führen dazu, dass die Lage und Ausprägung des lokalen Minimums variiert. Während für eine kathodische Potentialbelastung lediglich eine geringe Beeinflussung des Kurvenverlaufs zu erkennen ist, unterscheidet sich der Verlauf bei anodischem Potential.

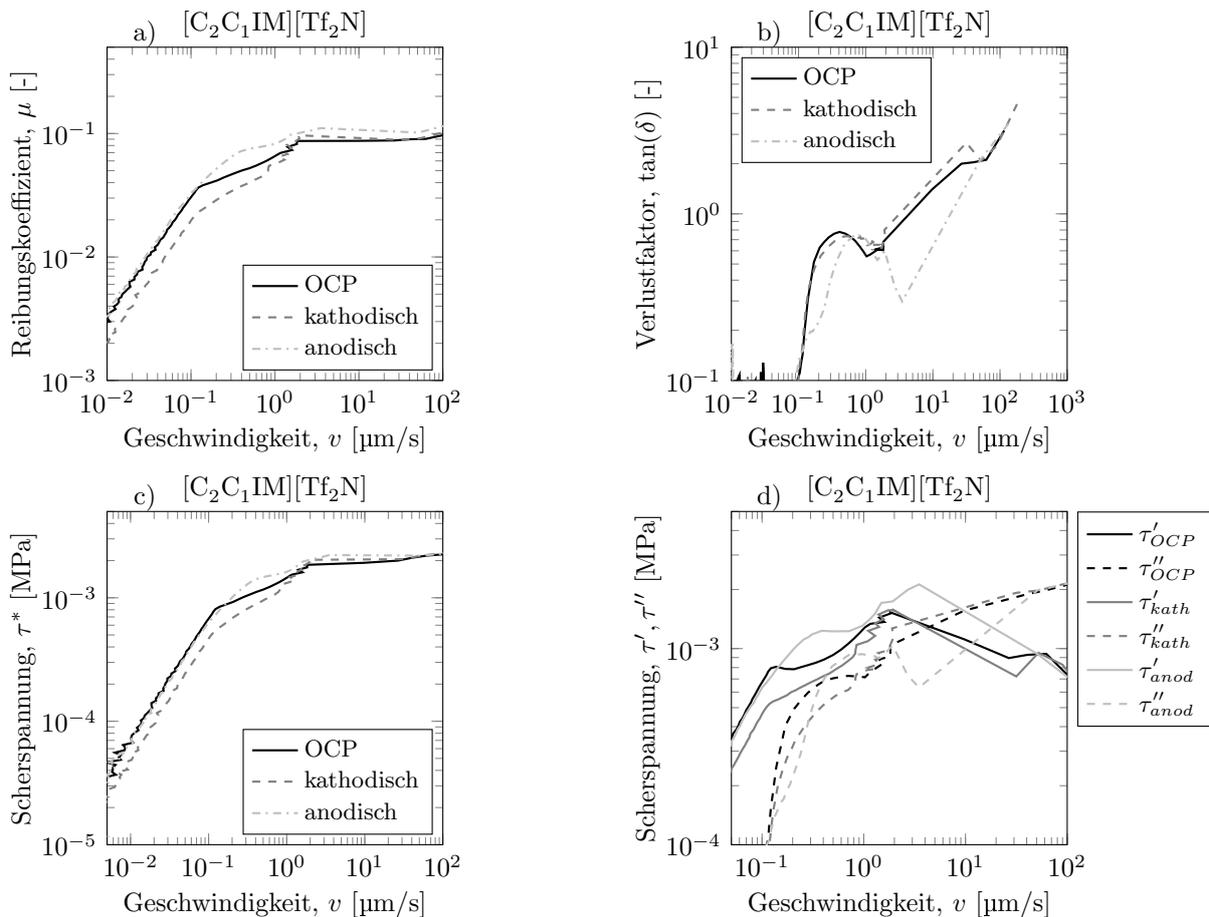


Abb. 5.5: Zustände quasistatischer Reibung der oszillierenden Kugel-auf-drei-Platten Geometrie bei $T = 25^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des elektrischen Potentials bei Verwendung von $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ als Zwischenmedium; a) Reibungskoeffizient, b) Verlustfaktor $\tan(\delta)$ c) Komplexe Scherspannung τ^* d) Speicher- und Verlustscherspannung τ' und τ'' bei $M = 0 - 100 \text{ mNm}$, $f = 1 \text{ Hz}$, $\varphi = 1^\circ$ und $p_{\text{max}} = 420 \text{ MPa}$.

Die Kurvenverläufe der komplexen Scherspannungen τ^* weisen unterschiedliche Steigungen auf, siehe Abb. 5.5 c). Mit einer Variation des elektrischen Potentials unterscheiden sich die Niveaus der Kurvenverläufe. Für das anodische Potential verschiebt sich der Kreuzungspunkt von τ' und τ'' in Richtung höherer Geschwindigkeiten, siehe Abb. 5.5 d).

Abb. 5.6 zeigt die Ergebnisse der quasistatischen tribologischen Untersuchungen für die IL $[C_8C_1IM][Tf_2N]$ infolge elektrischer Potentiale. Reibungskoeffizienten für $[C_8C_1IM][Tf_2N]$ bei un-

terschiedlichen Potentialen sind in Abb. 5.6 a) veranschaulicht. Messungen bei OCP führen zu zwei lokalen Minima im Verlauf des Verlustfaktors $\tan(\delta)$. Diese sind für die Untersuchungen mit den unterschiedlichen Potentialen nicht existent, siehe Abb. 5.6 b). Für die komplexen Scherspannungen τ^* liegen unterschiedliche Steigungen der Kurvenverläufe vor, siehe Abb. 5.6 c). Variationen der elektrischen Potentiale führen zu einer Verschiebung der Kreuzungspunkte von τ' und τ'' hin zu geringeren Geschwindigkeiten, siehe Abb. 5.6 d). Am deutlichsten ist dieser Zustand für ein anodisches Potential zu erkennen.

Während für $[C_8C_1IM][Tf_2N]$ ein Ereignis den Verlauf des Verlustfaktors kennzeichnet, sind für die IL $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ zwei Ereignisse zu erkennen.

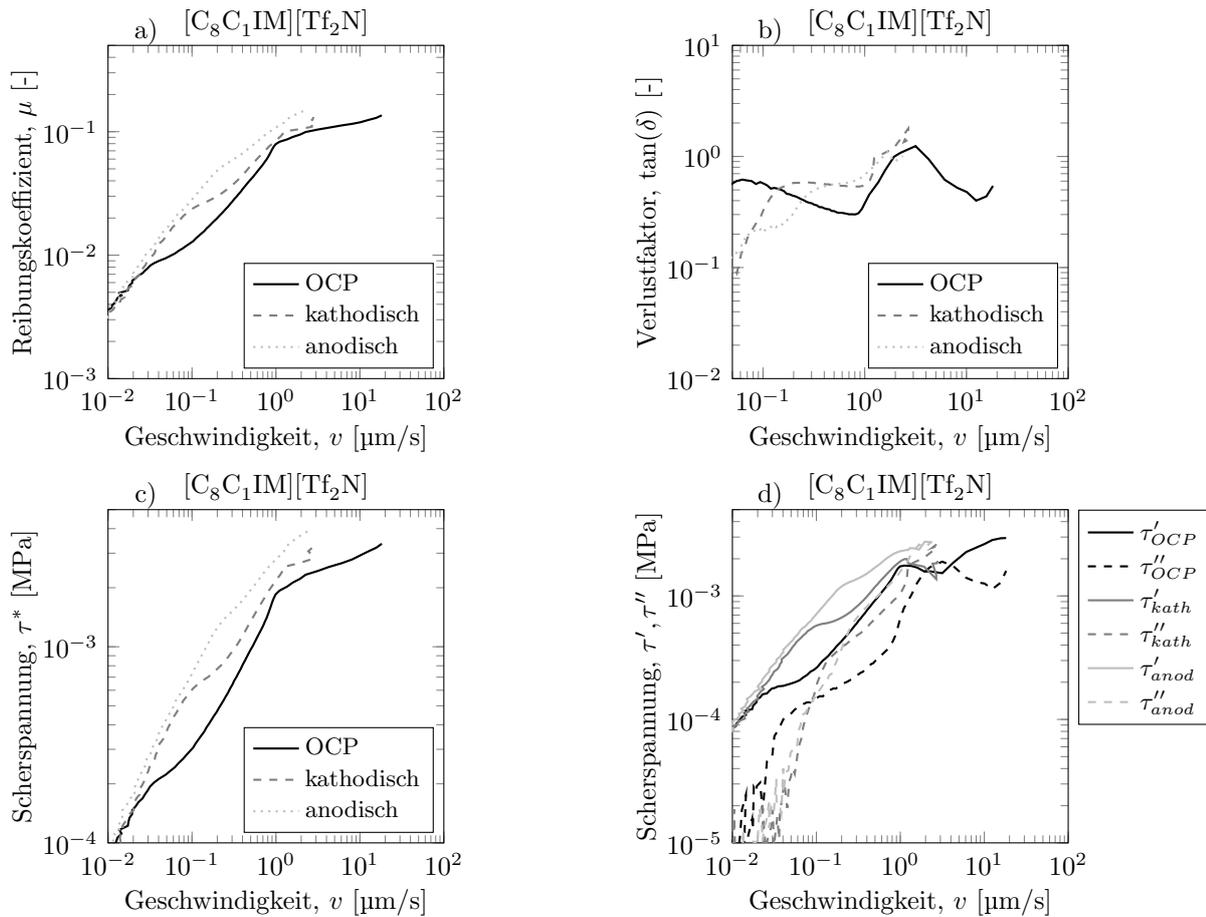


Abb. 5.6: Zustände quasistatischer Reibung der oszillierenden Kugel-auf-drei-Platten Geometrie bei $T = 25^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des elektrischen Potentials bei Verwendung von $[C_8C_1IM][Tf_2N]$ als Zwischenmedium; a) Reibungskoeffizient, b) Verlustfaktor $\tan(\delta)$, c) Komplexe Scherspannung τ^* und d) Speicher- und Verlustscherspannung τ' und τ'' bei $M = 0 - 100$ mNm, $f = 1$ Hz, $\varphi = 1^\circ$ und $p_{\text{max}} = 450$ MPa.

In Abb. 5.7 sind geschwindigkeitsabhängige Reibungskoeffizienten für unterschiedliche elektrische Potentiale abgebildet.

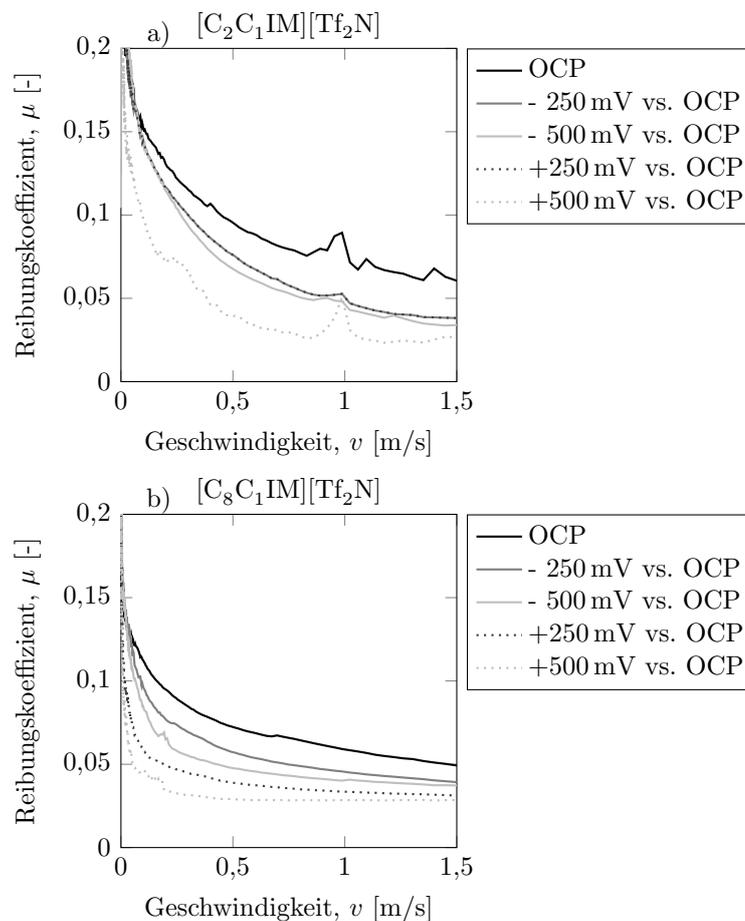


Abb. 5.7: Geschwindigkeitsabhängiger Reibungskoeffizient mit rotierender Kugel-auf-drei-Platten Geometrie für die Potentiale OCP, -250 mV vs. OCP, -500 mV vs. OCP, +250 mV vs. OCP und +500 mV vs. OCP; a) $[C_2 C_1 IM][Tf_2 N]$ und b) $[C_8 C_1 IM][Tf_2 N]$, $F_N = 10\text{ N}$.

Wiederholungsmessungen lieferten einen Standardfehler von 0,002 bis 0,0051. Durch eine Variation des elektrischen Potentials um das Ruhepotential, kann der Reibungskoeffizient über dem gesamten Geschwindigkeitsbereich gesenkt werden, siehe Abb. 5.7 a). Für das anodische Potential von +500 mV vs. OCP ist über dem gesamten Geschwindigkeitsbereich der niedrigste Reibungskoeffizient zu erkennen. Eine Verlängerung der Alkylkettenlänge von $n=2$ auf $n=8$ führt zu einer insgesamt raschen Abnahme des Reibungskoeffizienten mit zunehmender Gleitgeschwindigkeit. Die deutlichste Abnahme des Reibungskoeffizienten liegt für +500 mV vs. OCP vor.

5.1.3 Charakterisierung des Verschleißverhaltens

Der infolge der tribologischen Charakterisierung entstandene Verschleiß (mittlere Verschleißtiefe) ist in Abb. 5.8 veranschaulicht. Bestimmt wurden diese nach den Versuchen mit einem WLI. Der Verschleiß, der in Zusammenhang mit den unterschiedlichen externen elektrischen Potentialen ent-

stand, weist für das System mit dem Zwischenmedium $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ deutliche Unterschiede auf. Während für ein kathodisches Potential geringere Verschleißtiefen ermittelt werden konnten als im offenen Stromkreis (OCP), führten anodische Potentiale zu erhöhten Verschleißtiefen. Für das System mit der IL $[C_8C_1IM][Tf_2N]$ ist verglichen zu der Untersuchung im offenen Stromkreis sowohl im anodischen sowie in kathodischen Potentialbereich, ein höherer Verschleiß zu erkennen.

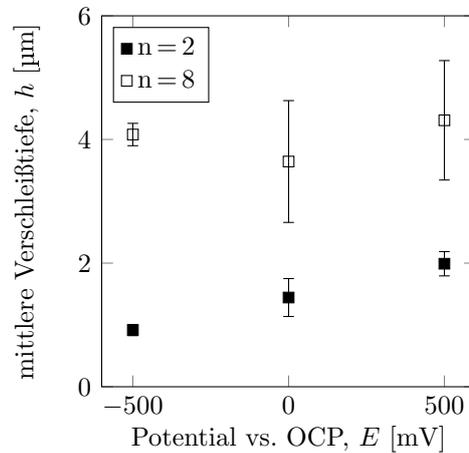


Abb. 5.8: Verschleiß der elektrotribologischen Charakterisierungen mit einer rotierenden Kugel-auf-drei-Pin Geometrie und den ILs $[C_nC_1IM][Tf_2N]$.

5.1.4 Charakterisierung der Oberflächenveränderungen

Um den Einfluss auf die Veränderungen der Oberflächeneigenschaften der tribologischen Systeme in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Strukturen der ILs und den elektrischen Potentialen zu untersuchen, wurden Analysen mit REM und XPS durchgeführt.

Verschleißspuren von $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ und $[C_8C_1IM][Tf_2N]$ sind in Abb. 5.9 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Oberflächen gegenüber dem Ausgangszustand deutlich verändert sind, siehe Abb. 5.9 c) im rechten Bildausschnitt. Die Verschleißspur des Systems mit $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ weist im offenen Stromkreis (OCP) eine geringe Furchung der Oberfläche auf, siehe Abb. 5.9 c). Eine Detailaufnahme dieser Oberfläche weist ebenfalls nur auf eine geringe Furchung hin. Für ein kathodisches Potential ist ein geringer ausgeprägter Verschleiß zu erkennen, siehe Abb. 5.9 e). In Abb. 5.9 f) ist eine Detailaufnahme dieser elektrotribologisch belasteten Oberflächen dargestellt. Es zeigen sich eine deutlich ausgeprägte Furchung der Oberfläche. Ein anodisches Potential führt zu einem deutlichen Verschleiß, siehe Abb. 5.9 a) + b). Anhand einer Detailaufnahme zeigt sich, dass neben geringen Furchungen auch deutliche Anzeichen von Ausbrüchen zu erkennen sind. Im Vergleich zu den Verschleißspuren für $n=2$, weisen die Verschleißspuren für eine Kettenlänge von $n=8$ einen erhöhten Anteil an Furchungen auf.

Am deutlichsten liegt dieser Zustand für OCP und im anodischen Fall vor, während im kathodischen Fall erneut geringere Furchungen der Oberfläche zu erkennen sind.

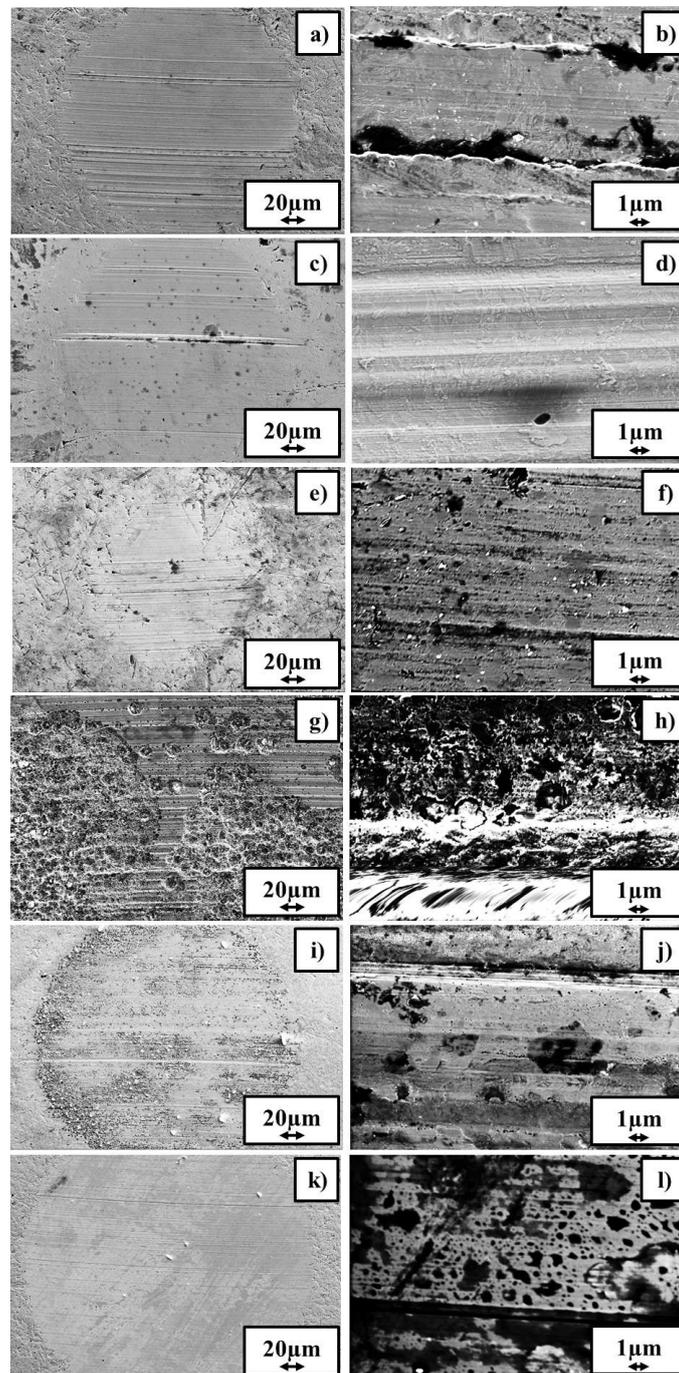


Abb. 5.9: REM-Aufnahmen nach einem tribologischen Experiment mit Punktkontakt und $[C_n C_1 IM][Tf_2 N]$ als Zwischenmedium; $n=2$: a + b) +500 mV vs. OCP, c + d) OCP, e + f) -500 mV vs. OCP und $n=8$: g + h) +500 mV vs. OCP, i + j) OCP, k + l) -500 mV vs. OCP.

Unterschiedliche Verläufe der Elemente und Verbindungen weisen auf eine deutliche Beeinflussung durch die sich unterscheidenden externen elektrischen Potentiale für das System mit $[C_2 C_1 IM][Tf_2 N]$ hin, siehe Abb. 5.10. Eisenoxid und Sauerstoff sind für die kathodische Potentialbelastung über den

gesamten Bereich des Tiefenprofils am deutlichsten zu erkennen. Die Kohlenstoffverbindungen (u. a. C/CH_x) sind ebenfalls deutlich durch die unterschiedlichen elektrischen Potentiale beeinflusst. Weiterhin ist das höchste Aufkommen der Reaktionsprodukte Eisenfluorid und karbidisierter Kohlenstoff für das kathodische Potential nachweisbar.

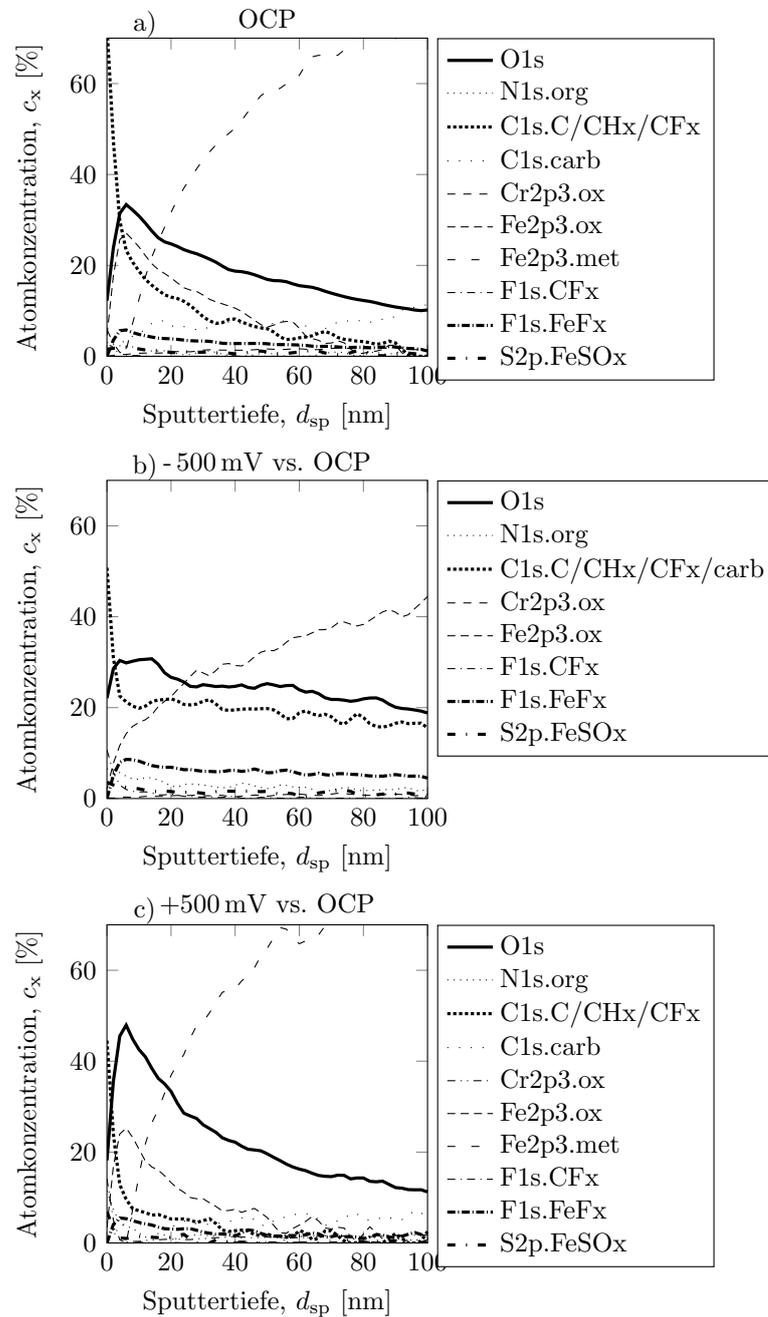


Abb. 5.10: Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung infolge elektrotribologischer Experimente mit unterschiedlichen externen Potentialen bei Verwendung von $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ als Zwischenmedium; a) OCP, b) -500 mV vs. OCP und c) +500 mV vs. OCP.

5.1.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss von ILs mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen ($[C_nC_1IM][Tf_2N]$ mit $n = 2$ und $n = 8$) im Hinblick auf die Beeinflussung der rheologischen und tribologischen Eigenschaften bei einer Beaufschlagung mit externen elektrischen Potentialen untersucht. Untersucht wurden die folgenden Eigenschaften der Systeme: das grundlegende elektrochemische Verhalten, das tribologische Verhalten, das Verschleißverhalten sowie die Oberflächenveränderungen (chemische Zusammensetzung).

Grundlegende elektrochemische Größen wie das ECW weisen durch eine Alkylkettenverlängerung nur gering veränderte Werte auf. Beiden ILs gemein ist die Tatsache, dass die Korrosion deutlich von dieser Strukturveränderung beeinflusst ist. Allerdings ist die Reinheit der ILs eine wichtige Größe. Grenzflächeneffekte wie Ad- und Desorption korrelieren mit den unterschiedlichen Struktureigenschaften der ILs.

Die tribologische Charakterisierung zeigte für die unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereiche deutliche Einflüsse in Zusammenhang mit den unterschiedlichen elektrischen Potentialen. Der Haftreibungskoeffizient bzw. dessen Variation infolge der externen Potentiale nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Quasistatische Reibungskoeffizienten bzw. die charakteristischen Kurvenverläufe und Punkte verschieben sich mit zunehmender Alkylkettenlänge hin zu kleineren Werten. Für die Größen τ' und τ'' ist dies bei einer anodischen Polarisation des Systems am deutlichsten zu erkennen. Zunehmende Alkylkettenlänge sowie unterschiedliche elektrische Potentiale beeinflussen gleichermaßen den geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizient. Demnach führt eine zunehmende Alkylkettenlänge, für alle verwendeten elektrischen Potentiale, zu einer abnehmenden Geschwindigkeitsabhängigkeit. Für beide ILs ist der Einfluss auf den Reibungskoeffizienten bei einem Potential von $+500$ mV vs. OCP am größten. Infolge einer Alkylkettenverlängerung ist eine deutlichere topographische Oberflächenveränderung zu erkennen, wobei bei beiden Systemen im kathodischen Potentialbereich die geringsten Veränderungen der Oberflächen resultieren und für das anodische Potential die deutlichsten.

Am deutlichsten ausgeprägt sind die tribochemischen Reaktionsschichten für die kathodische Potentialbelastung.

5.2 Anionenvariation von $[C_2C_1IM][A]$

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Charakterisierung der in Abb. 5.11 dargestellten ILs mit unterschiedlichen Anionen vorgestellt. Physikalische Größen der ILs sind der Tab. 3.1 zu entnehmen. Es werden strukturabhängige Ergebnisse in Abhängigkeit externer elektrischer Potentiale für das grundlegende elektrochemische Verhalten und die tribologischen Eigenschaften gezeigt. Bei den tribologischen Untersuchungen werden die Einflüsse unterschiedlicher Gleitgeschwindigkeitsbereiche untersucht. Eine Untersuchung der tribologisch belasteten Oberflächen mit REM und XPS schließt sich diesen Untersuchungen an. Insgesamt lieferte die Mehrfachbestimmung der Messgrößen eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen.

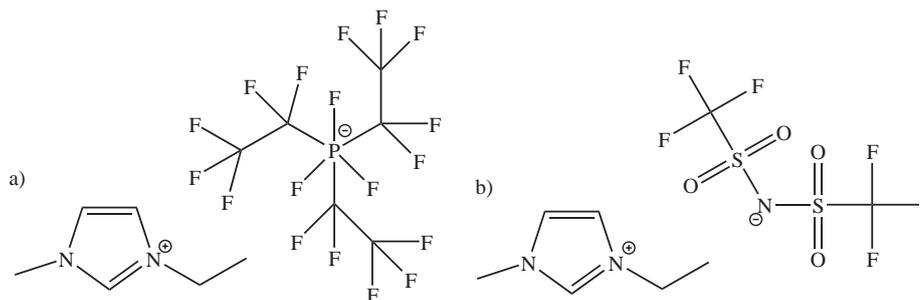


Abb. 5.11: Struktur der untersuchten ILs $[C_2C_1IM][A]$; a) $[A]^- = [Tf_2N]^-$ und b) $[A]^- = [FAP]^-$.

5.2.1 Charakterisierung des elektrochemischen Verhaltens

Anhand des elektrochemischen Fensters, den allgemeinen Grenzflächenwechselwirkungen (u. a. Adsorption) und des Korrosionsverhaltens, wurde das grundlegende elektrochemische Verhalten, der in diesem Kapitel verwendeten ILs, charakterisiert, siehe Abb. 5.12.

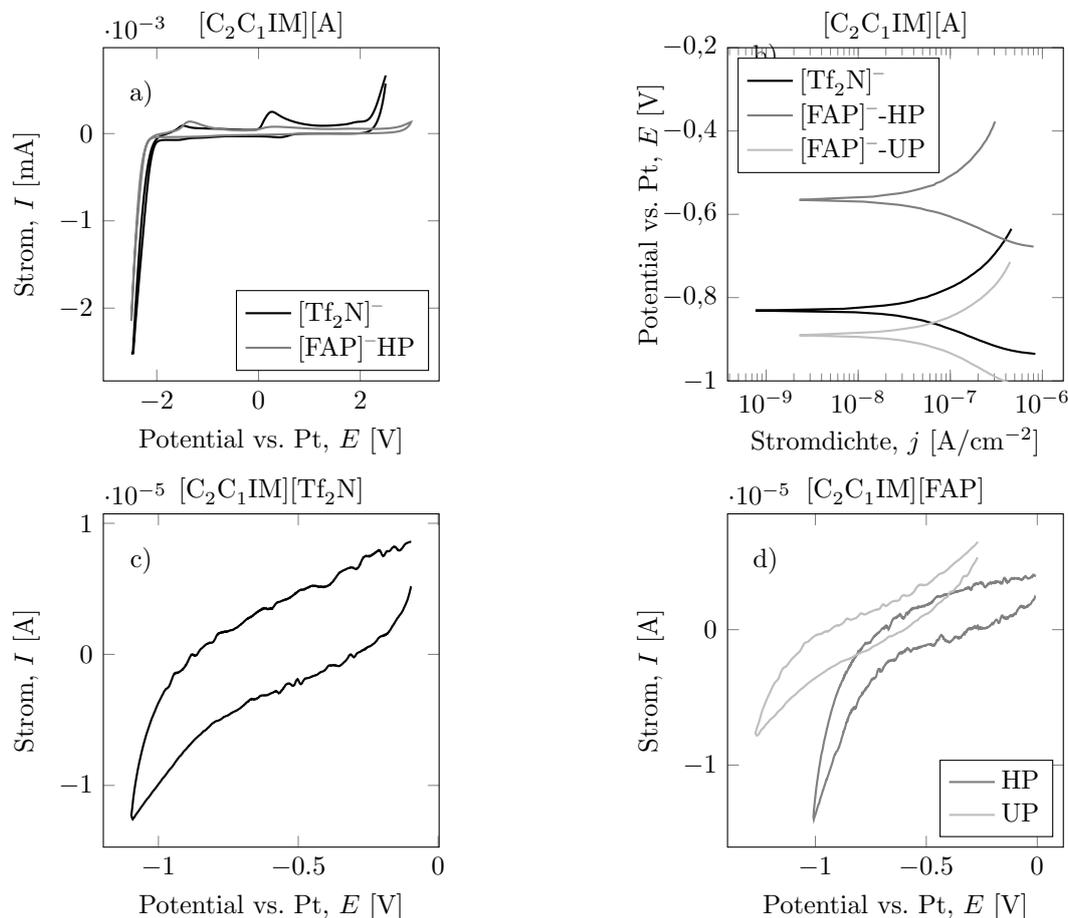


Abb. 5.12: Grundcharakterisierung bei $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ der ILs $[C_2C_1IM][A]$ mit $[A]^- = [Tf_2N]^-$ und $[FAP]^-$; a) Elektrochemisches Fenster, b) Korrosionsverhalten in der Darstellung nach TAFEL, c) Zyklovoltammogramm von $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ und d) Zyklovoltammogramm von $[C_2C_1IM][FAP]$ in den Reinheitsformen HP und UP.

Unterschiedliche Anionen beeinflussen das ECW, siehe Abb. 5.12 a). Während $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ einen stabilen Potentialbereich von 4,3 V aufweist, konnte für $[C_2C_1IM][FAP]$ ein Wert von 5,1 V ermittelt werden. Für $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ liegt ein Korrosionspotential von $E_{\text{corr}} = -831,1 \text{ mV}$ vor, während $[C_2C_1IM][FAP]$ -UP ein kathodisch verschobenes Korrosionspotential von $E_{\text{corr}} = -890,4 \text{ mV}$ aufweist, siehe Abb. 5.3 b). Die IL in hochreiner Form weist ein anodisch verschobenes Korrosionspotential von $E_{\text{corr}} = -565,4 \text{ mV}$ auf. Unter Verwendung des Korrosionsstroms, ergibt sich die Korrosionsrate (Schädigungstiefe) für $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ zu $27,3 \pm 5 \mu\text{m/a}$ und für $[C_2C_1IM][FAP]$ zu $33,5 \pm 4 \mu\text{m/a}$. Ein grundlegendes Verständnis der Grenzflächenwechselwirkungen wurde anhand von Zyklovoltammogrammen mit einer Vorschubgeschwindigkeit des Potentials von 10 mV/s untersucht, siehe Abb. 5.12 c) + d). Infolge der unterschiedlichen Anionen sind Unterschiede in der Anzahl sowie der Lage der Ereignisse zu erkennen. Grenzflächenwechselwirkungen werden durch die Reinheitsklasse der ILs deutlich beeinflusst.

5.2.2 Charakterisierung des tribologischen Verhaltens

Die tribologische Grundcharakterisierung der geschmierten Kontaktsysteme mit imidazoliumbasierten ILs unterschiedlicher Anionen besteht aus der Untersuchung des Verhaltens des statischen, quasistatischen und dynamischen Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit externer elektrischer Potentiale.

In einem ersten Schritt wurde das statische Reibungsverhalten anhand von Torsionsexperimenten untersucht, siehe Abb. 5.13. Anhand diesem Experiment kann die Grenze zwischen Haften und Gleiten in Form des Haftreibungskoeffizienten μ_H bestimmt werden. Durch die verschiedenen Anionen ist eine unterschiedliche Beeinflussung des Haftreibungskoeffizienten in Abhängigkeit der externen elektrischen Potentiale zu erkennen. Während für das System mit $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ als Zwischenmedium eine elektrische Polarisierung zu einer Erhöhung des Haftreibungskoeffizienten führt, wird für $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ als Zwischenmedium eine Abnahme des Haftreibungskoeffizienten realisiert.

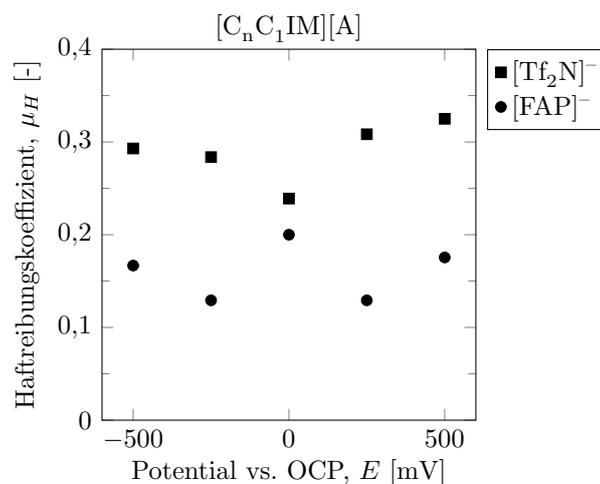


Abb. 5.13: Haftreibungskoeffizient bei rotierender Kugel-auf-drei-Pin Geometrie und einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit der Anionen $[C_2C_1IM][A]$ mit $[A]^- = [Tf_2N]^-$ und $[A]^- = [FAP]^-$.

In einem zweiten Schritt wurde das quasistatische Reibungsverhalten durch eine oszillierende Anregung des tribologischen Systems in Zusammenhang mit elektrischen Potentialen untersucht, siehe Abb. 5.14.

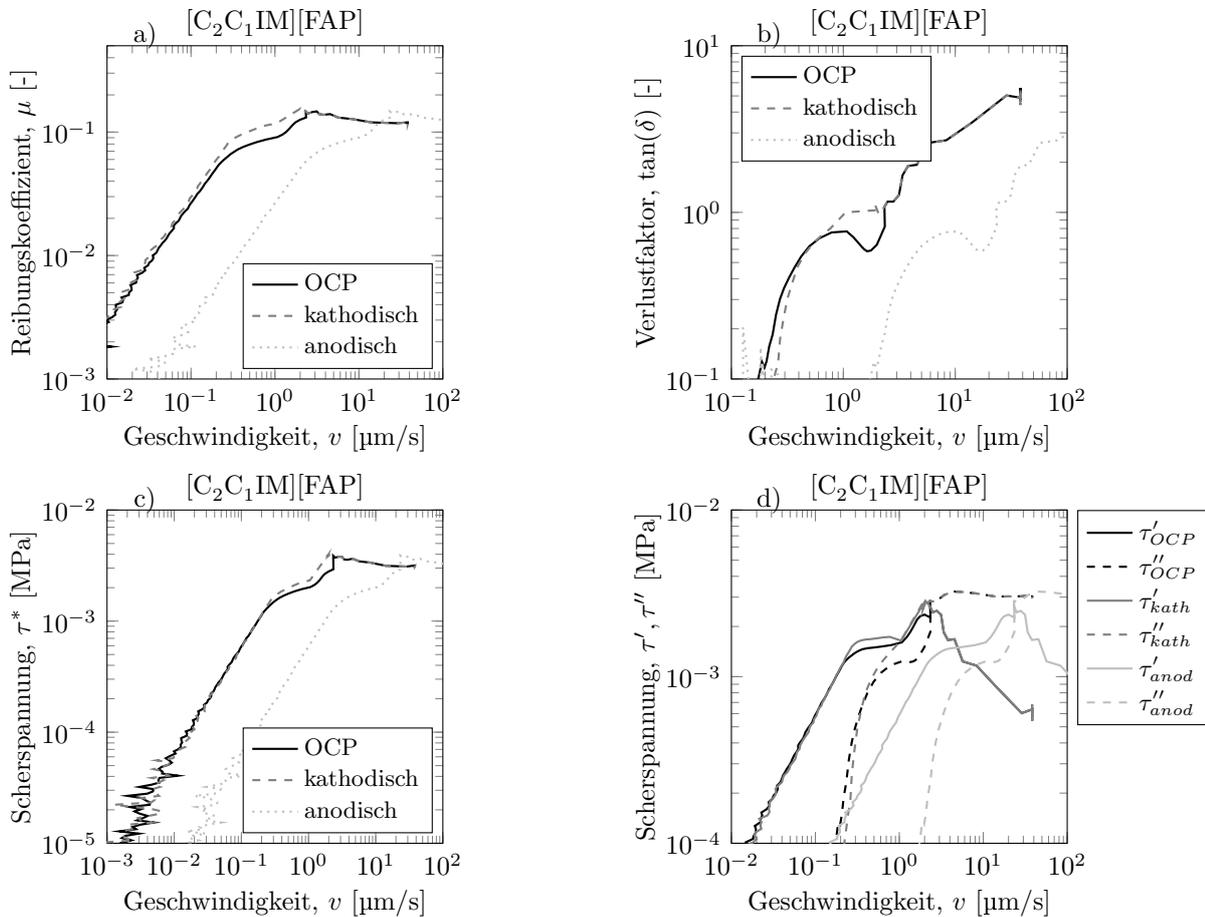


Abb. 5.14: Zustände quasistatischer Reibung bei oszillierendem Kugel-auf-drei-Pin Geometrie und einer Temperatur von $T = 25^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des elektrischen Potentials bei Verwendung von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{FAP}]$ als Zwischenmedium; a) Reibungskoeffizient, b) Verlustfaktor $\tan(\delta)$, c) Komplexe Scherspannung τ^* und d) Speicher- und Verlustscherspannung τ' und τ'' bei $M = 0 - 100$ mNm, $f = 1$ Hz, $\varphi = 1^\circ$ und $p_{\text{max}} = 420$ MPa.

Komplexe Reibungskoeffizienten sind in Abb. 5.14 a) dargestellt. Die Kurvenverläufe der beobachteten Größen unterscheiden sich ausschließlich in einem Geschwindigkeitsbereich von $v = 0,1 - 1$ $\mu\text{m/s}$. Hier zeigt sich für eine kathodische Polarisation ein erhöhter Reibungskoeffizient. Für die anodische Polarisation ist eine Verschiebung des Kurvenverlaufs hin zu höheren Geschwindigkeiten zu erkennen. Bis auf den kathodischen Fall weisen die in Abb. 5.14 b) veranschaulichten Verlustfaktoren die gleichen Verläufe auf. Im Geschwindigkeitsbereich von $v = 0,5 - 5$ $\mu\text{m/s}$ ist kein lokales Minimum zu erkennen. Dieses Minimum ist für die Untersuchung bei OCP und der anodischen Polarisation sichtbar. Die Kurvenverläufe für die Scherspannungen τ^* , τ' und τ'' fallen, bis auf den Geschwindigkeitsbereich von $v = 0,1 - 1$ $\mu\text{m/s}$, zusammen. Kathodische Potentiale führen zu einer Verschiebung des Kreuzungspunktes von τ' und τ'' hin zu geringeren Geschwindigkeiten, während für das anodi-

sche Potential ein insgesamt zu höheren Geschwindigkeiten verschobener Kurvenverlauf vorliegt. Der Reibungskoeffizient ist in Abhängigkeit der Gleitgeschwindigkeit und der unterschiedlichen Potentiale in Abb. 5.15 dargestellt.

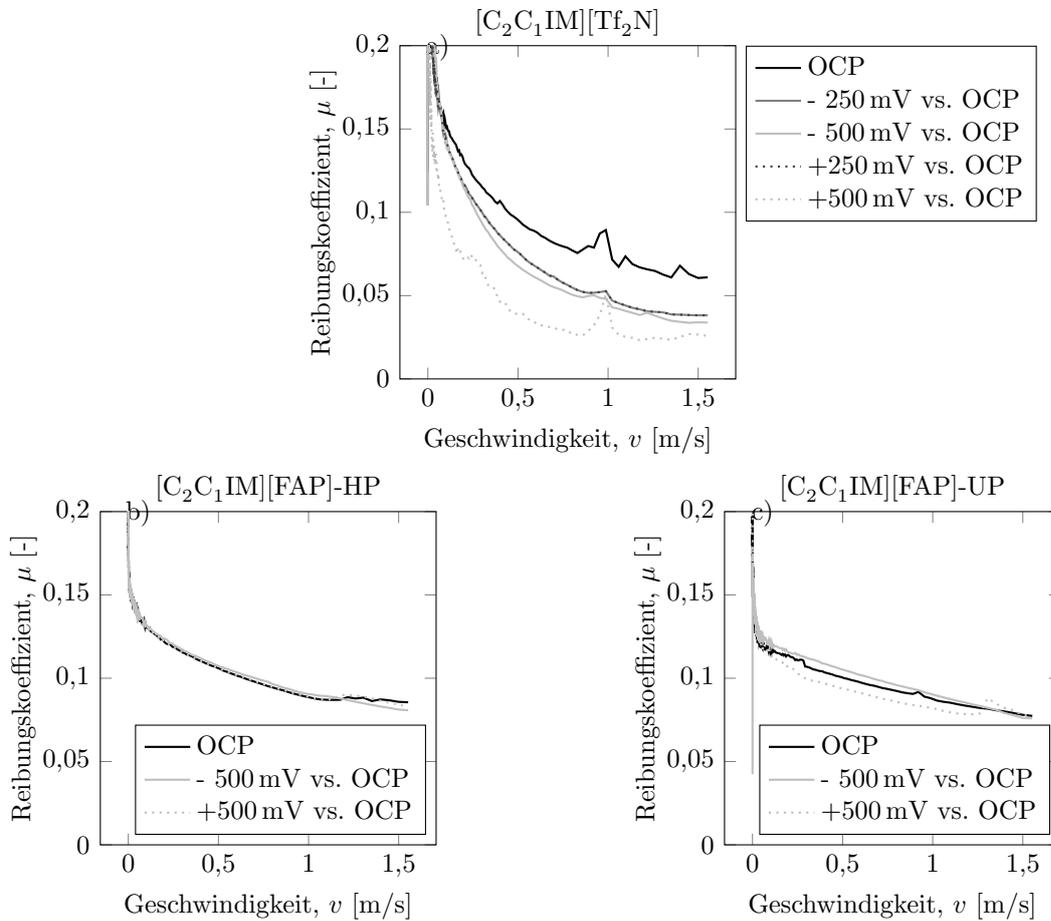


Abb. 5.15: Geschwindigkeitsabhängiger Reibungskoeffizient bei rotierender Kugel-auf-drei-Pin Geometrie für die Potentiale OCP, -250 mV vs. OCP, -500 mV vs. OCP, +250 mV vs. OCP und +500 mV vs. OCP; a) $[C_2C_1IM][Tf_2N]$, b) $[C_2C_1IM][FAP]-HP$ und c) $[C_2C_1IM][FAP]-UP$, $F_N = 10\text{ N}$.

Für $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ sind Einflüsse auf den geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizienten durch die unterschiedlichen Potentiale zu erkennen, siehe Abb. 5.15 a). Ein Potential von +500 mV vs. OCP hat für $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ zur Folge, dass über dem gesamten Geschwindigkeitsbereich die niedrigsten Reibungskoeffizienten vorliegen. Die IL $[C_2C_1IM][FAP]$ in ultrareinen Form ist durch die Potentialvariation ausschließlich gering beeinflusst, während für $[C_2C_1IM][FAP]$ in hochreiner Form keine Beeinflussung zu erkennen ist.

5.2.3 Charakterisierung des Verschleißverhaltens

In Abb. 5.16 sind die mittleren Verschleißtiefen der tribologisch charakterisierten Systeme veranschaulicht.

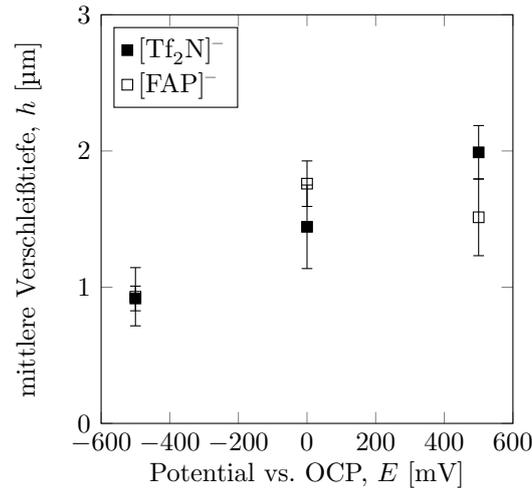


Abb. 5.16: Verschleiß der elektrotribologischen Charakterisierungen mit einer rotierenden Kugel-auf-drei-Pin Geometrie und den ILs $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ und $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{FAP}]$.

Bestimmt wurden die mittleren Verschleißtiefen nach den Versuchen mit einem WLI. Der Verschleiß, der in Zusammenhang mit den unterschiedlichen externen elektrischen Potentialen generiert wurde, weist für beide ILs ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ und $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{FAP}]$) einen Zusammenhang zu der Molekülstruktur auf. Im offenen Stromkreis sowie bei anodischem Potential liegen Unterschiede im Verschleißverhalten vor, wobei hier für die IL mit dem Anion $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ der geringere Verschleiß zu identifizieren ist. Für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{FAP}]$ wird der Verschleiß durch ein anodisches Potential geringer gegenüber dem im offenem Stromkreis. Die geringste Verschleißtiefe wird für beide ILs bei kathodischem Potential erreicht.

5.2.4 Charakterisierung der Oberflächenveränderungen

Veränderungen der Oberflächeneigenschaften, infolge der tribologischen Untersuchungen in Zusammenhang mit den unterschiedlichen Strukturen der ILs und externen elektrischen Potentialen, wurden mit REM und XPS analysiert. Verschleißspuren von $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ und $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{FAP}]$ sind in Abb. 5.17 dargestellt.

Ein Vergleich der Verschleißspuren für $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ und $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{FAP}]$ zeigt, dass die Anionenvariation einen deutlichen Einfluss auf das Verschleißbild hat, siehe Abb. 5.17 m) + r). Bei offenem Stromkreis und anodischer Potentialbelastung sind die deutlichsten Furchungen zu erkennen, siehe Abb. 5.17 m) + o). Geringe Verschleißspuren sind für das kathodische Potential zu erkennen, siehe Abb. 5.17 q). Detailaufnahmen weisen auf keine signifikanten Unterschiede für die Variation des externen Potentials hin, siehe Abb. 5.17 n) + p) + r).

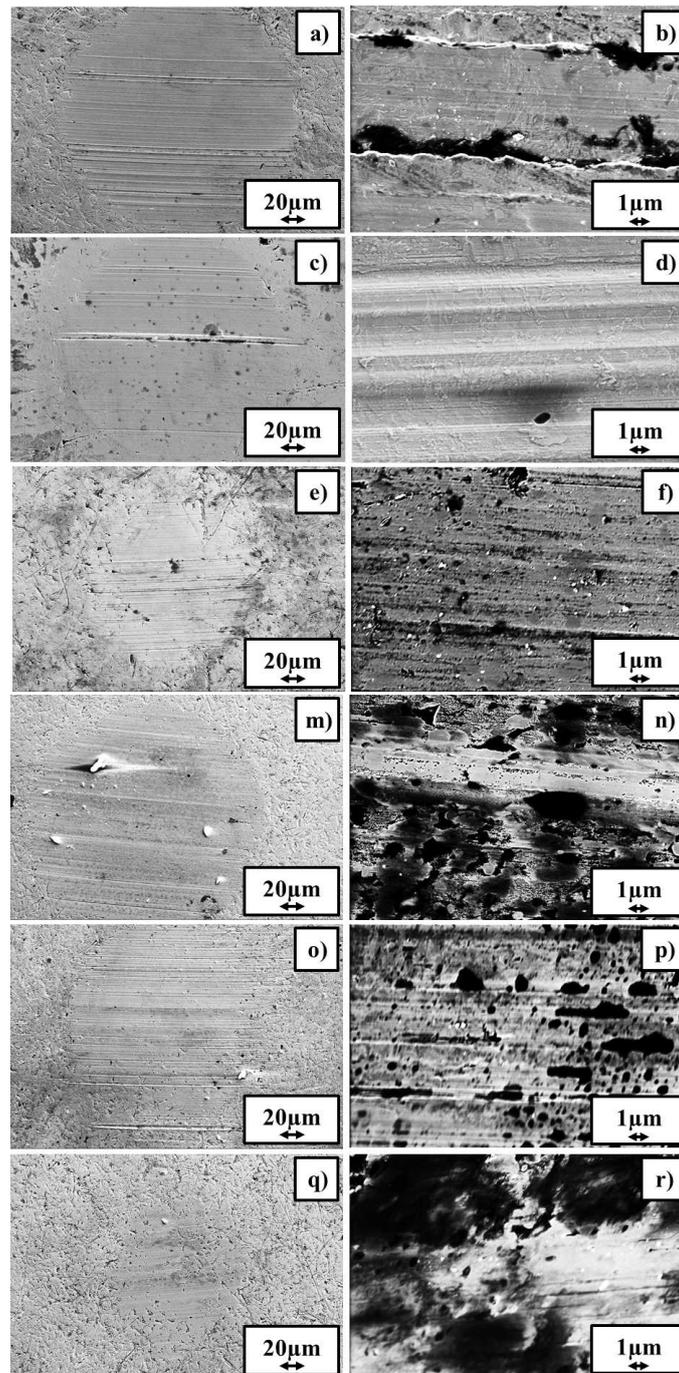


Abb. 5.17: REM-Aufnahmen nach einem tribologischen Experiment mit Punktkontakt und $[C_2C_1IM][A]$ als Zwischenmedium; $[A]^- = [Tf_2N]^-$: a + b) +500 mV vs. OCP, c + d) OCP, e + f) -500 mV vs. OCP und $[A]^- = [FAP]^-$: a + b) +500 mV vs. OCP, c + d) OCP, e + f) -500 mV vs. OCP.

Bei dem elektrotribologisch untersuchten System wurde die IL $[C_2C_1IM][FAP]$ als Zwischenmedium verwendet, siehe Abb. 5.18.

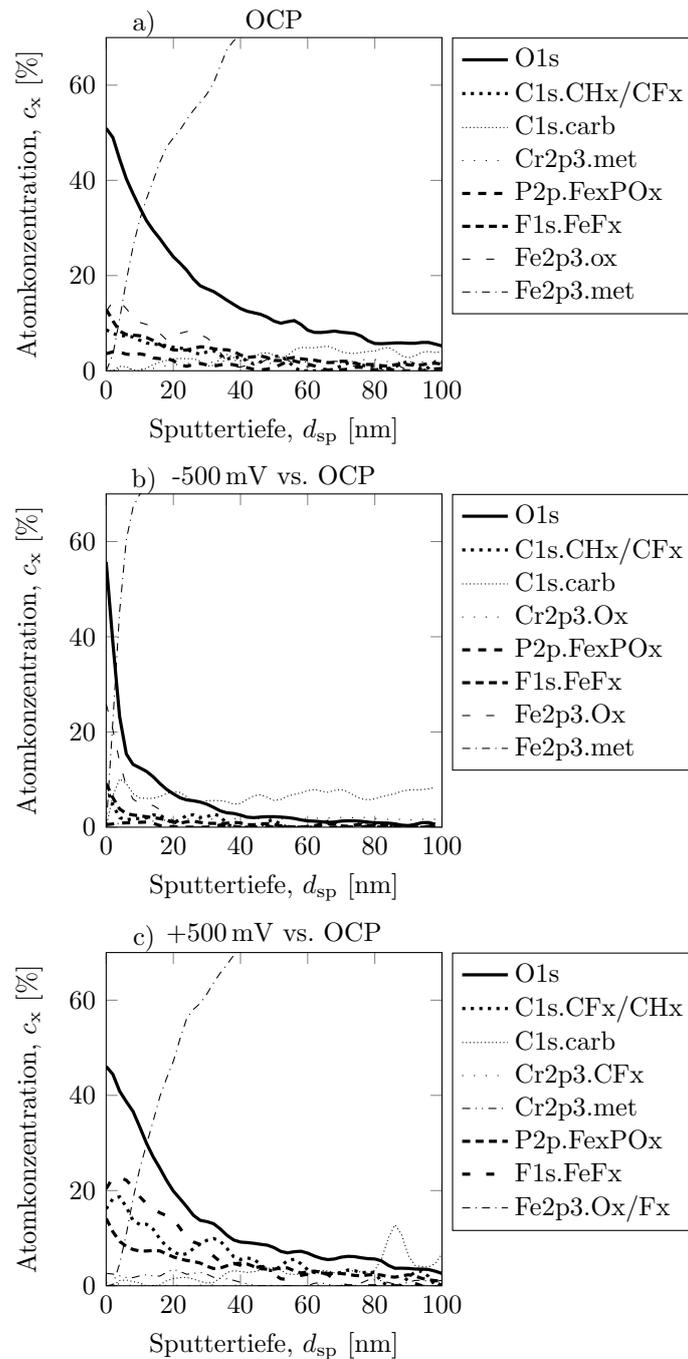


Abb. 5.18: Tiefenprofile der chemischen Zusammensetzung als Resultat tribologischer Experimente mit unterschiedlichen externen Potentialen bei Verwendung von $[C_2C_1IM][FAP]$ als Zwischenmedium; a) OCP, b) -500 mV vs. OCP und c) +500 mV vs. OCP.

Eine deutliche Beeinflussung durch die unterschiedlichen externe elektrische Potentiale liegen vor. Die Kohlenstoffverbindung C/CH_x sowie Sauerstoff weisen auf Basis von unterschiedlichen elektrischen Potentialen deutliche Unterschiede auf. Für die kathodische Potentialbelastung sind die Reaktionsprodukte am geringsten ausgebildet, siehe Abb. 5.18 b). Weiterhin ist hier auch das höchste Aufkommen an karbidisiertem Kohlenstoff nachweisbar. Bei einem anodischem Potential sind die

Produkte O und CF_x/CH_x sowie Fe_xPO_x und FeF_x am deutlichsten ausgeprägt.

5.2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss auf rheologische und tribologische Eigenschaften von ILS mit unterschiedlichen Anionen hinsichtlich einer zusätzlichen Beaufschlagung mit externen elektrischen Potentialen untersucht. Die ILS unterscheiden sich in ihren Anionen $[C_2C_1IM][Tf_2N]$ und $[C_2C_1IM][FAP]$. Untersucht wurden die folgenden Eigenschaften der Systeme: das grundlegende elektrochemische Verhalten, das tribologische Verhalten, Veränderungen der Oberflächen in der Form von Verschleiß sowie die Oberflächenveränderungen chemischer Art.

Grundlegende elektrochemische Größen, wie beispielsweise das ECW, nehmen mit der Ionengröße zu. Weiterhin ist das Korrosionsverhalten durch die Variation der Ionenstruktur beeinflusst, wobei die Reinheit der ILS den größten Einfluss auf dieses Verhalten aufweist. Gleiches lässt sich für die Grenzflächeneffekte (Ad- und Desorption) erkennen.

Tribologische Charakterisierungen für unterschiedliche Geschwindigkeitsbereiche, weisen auf deutliche Einflüsse in Zusammenhang mit den unterschiedlichen elektrischen Potentialen hin. Der Haftreibungskoeffizient bzw. dessen Variation nimmt aufgrund der Anionenvariation ab. Quasistatische Reibungskoeffizienten zeigten sich durch die unterschiedlichen elektrischen Potentiale beeinflusst. Mit zunehmendem Anionenvolumen konnte eine abnehmende Anzahl an charakteristischen Zuständen (lokale Minima) identifiziert werden. Geschwindigkeitsabhängige Reibungskoeffizienten sind sowohl durch die Anionenvariation sowie durch die unterschiedlichen elektrischen Potentiale beeinflusst. Für das anodische Potential ist die deutlichste Beeinflussung des tribologischen Systems zu erkennen. Die Geschwindigkeitsabhängigkeit nimmt für alle Potentiale mit einem zunehmenden Anionenvolumen ab. Hinsichtlich des Verschleißes ist eine deutliche Beeinflussung durch die unterschiedlichen elektrischen Potentiale zu erkennen. Während im kathodischen Potentialbereich keine Unterschiede für die variierenden Anionen vorliegen, kann für den offenen Stromkreis und das anodische Potential eine Beeinflussung durch die Anionenvariation identifiziert werden. Es liegt jedoch keine eindeutige Tendenz in Zusammenhang mit der Anionenvariation und den unterschiedlichen elektrischen Potentialen vor. Anhand der XPS Messungen liegen für das anodische Potential die deutlichsten Reaktionen der Produkte CH_x/CF_x , FeF_x und $FePO_x$ vor, während für das kathodische Potential die geringsten Reaktionen zu erkennen sind.

Kapitel 6

Zusammenfassende Ergebnisdarstellung

6.1 Kationenvariation

In Abb. 6.1 werden die Transporteigenschaften mit geometrischen Größen vergleichend dargestellt.

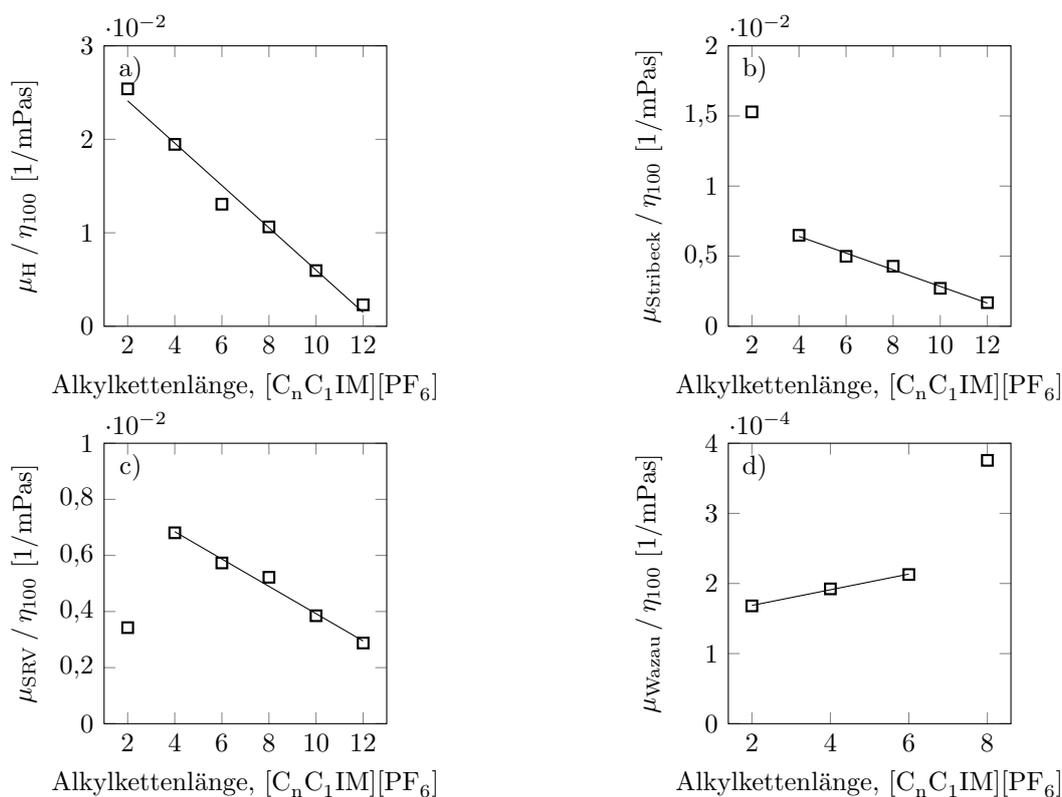


Abb. 6.1: Reibung durch dyn. Viskosität ($\eta_{\dot{\gamma}=1001/s}$) in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge $[C_n C_1 IM][PF_6]$ mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 bei $T = 100^\circ C$; a) Haftreibung, b) Gleitreibung einer Stribeckkurve bei $v = 1 \mu m/s$, c) mittlerer Reibungskoeffizient einer oszillierenden Gleitbewegung bei 50 mm/s , d) mittlerer Reibungskoeffizient einer rotierenden Gleitbewegung bei 50 mm/s .

Für den Haftreibungskoeffizienten besteht ein linearer Zusammenhang der verglichenen Größen Reibung, dyn. Viskosität und Alkylkettenlänge, wobei der Quotient mit zunehmender Kettenlänge kleinere Werte aufweist, siehe Abb. 6.1 a). Der geschwindigkeitsabhängige Reibungskoeffizient weist ab einer Kettenlänge von $n \leq 4$ einen linearen und degressiven Verlauf auf, siehe Abb. 6.1 b). Auch für die Untersuchungen mit hohen initialen Pressungen ist ein ebenfalls linearer und degressiver Verlauf für $n \leq 4$ zu erkennen, siehe Abb. 6.1 c). Den Ergebnissen des geschwindigkeitsabhängigen sowie bei konstanten Gleitgeschwindigkeiten und einem Punktkontakt gemein ist, dass für $n = 2$ die erhaltenen Reibungskoeffizienten von den übrigen Verläufen abweichen.

In Abb. 6.2 ist der auf die dyn. Viskosität bezogene Summenverschleiß über der Alkylkettenlänge abgebildet.

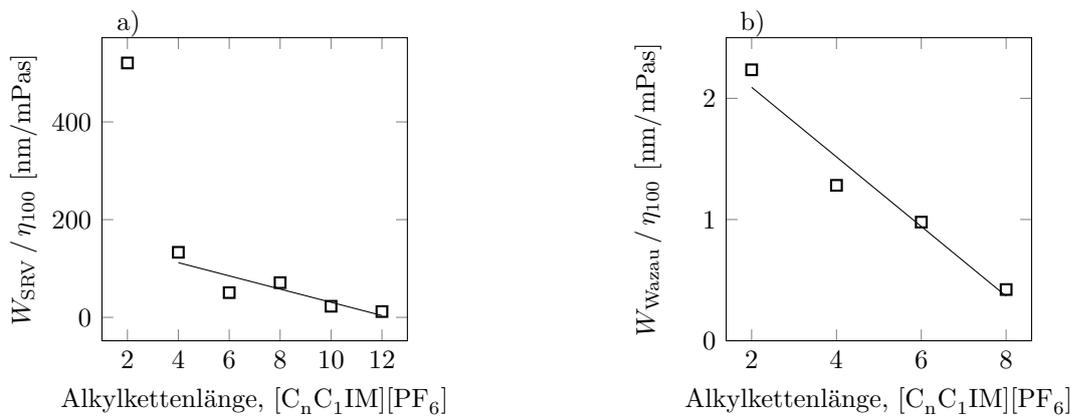


Abb. 6.2: Summenverschleiß und dyn. Viskosität ($\eta_{\dot{\gamma}=100 \text{ 1/s}}$) in Abhängigkeit der Alkylkettenlänge [C_nC₁IM][PF₆] mit $n = 2, 4, 6, 8, 10$ und 12 bei $T = 100^\circ\text{C}$; a) Punktkontakt ($p_{\text{max}} = 1480 \text{ MPa}$) und b) Flächenkontakt ($p = 10,3 \text{ MPa}$).

Bei beiden Verläufen ist ein degressiver Zusammenhang für zunehmende Alkylkettenlängen zu erkennen. Wie bereits für die Reibungskoeffizienten zu erkennen ist, weicht auch der Summenverschleiß für das System mit $n \leq 2$ bei einer Punktlast deutlich von den übrigen Systemen ab, siehe Abb. 6.2 a). Im Niedrigverschleißbereich ist ein degressiver Verlauf des Summenverschleißes für zunehmende Kettenlängen zu erkennen. Besonders deutlich sind die Unterschiede der Absolutwerte für den Punkt- und den Flächenkontakt. Während für den Punktkontakt Werte im Bereich von μm vorliegen, sind für den Flächenkontakt Werte im Bereich von nm zu erkennen.

Eine statistische Auswertung der in den Abb. 6.1 und Abb. 6.2 dargestellten Zusammenhänge wurde auf der Grundlage eines linearen Ansatzes durchgeführt, siehe Tab. 6.1. Es konnte ein negativer Regressionskoeffizient identifiziert werden, vgl. Abb. 6.1 a-c und Abb. 6.2 a. Bei der Prüfung der Güte der Modelle ergaben sich Bestimmtheitsmaße von 0,99 bis 0,86 und Standardfehler von 0,0002 bis 0,2. Weiterhin unterstreichen die Konfidenzintervalle bei einem Vertrauensbereich von 95 % die Aussagekraft der erhaltenen Regressionskoeffizienten von -0,0005 bis -7,7995. Wird ein Vertrauensbereich von 95 % zugrunde gelegt, dann liegen Vertrauensintervalle von 0,0001 bis 0,0234 vor. Anhand des Modells und der betrachteten Größen sind signifikante Einflüsse zu erkennen. Bei Ver-

wendung eines Flächenkontaktes wurden ebenfalls lineare Ansätze zugrunde gelegt, vgl. Abb. 6.1 d und Abb. 6.2 b. Die Modellgüte der betrachteten Größen weisen Bestimmtheitsmaße von 0,99 und 0,95 auf. Standardfehler liegen im Bereich von 0,000015 und 0,2029 bei einem Vertrauensbereich von 95 % vor. Signifikanzwerte von 0,0239 und 0,031 liegen vor, somit besteht ein signifikanter Einfluss der betrachteten Größen.

Tab. 6.1: Gesamtüberblick der statistischen Versuchsauswertung.

	Regressions- koeffizient	Bestimmt- heitsmaß	Standard- fehler	Konfidenz- intervall-95%		Signifi- kanzwert
				oberer	unterer	
μ_H / η_{100}	-0,0005	0,99	0,0002	-0,0004	-0,0007	0,0004
$\mu_{\text{Stribeck}} / \eta_{100}$	-0,002	0,98	0,001	-0,0018	-0,0027	0,0001
$\mu_{\text{SRV}} / \eta_{100}$	-0,0004	0,98	0,0002	-0,0003	-0,0005	0,0007
$\mu_{\text{Wazau}} / \eta_{100}$	0,000001	0,99	0,0000015	0,000018	0,0000042	0,031
$W_{\text{SRV}} / \eta_{100}$	-7,7995	0,86	11,517	-2,0045	-13,595	0,0234
$W_{\text{Wazau}} / \eta_{100}$	-0,288	0,95	0,2029	-0,092	-0,483	0,0239

6.2 Anionenvariation

Die erhaltenen Ergebnisse der rheologischen und tribologischen Untersuchungen werden mit den geometrischen Eigenschaften der ILs (Ionenvolumen) in Abb. 6.3 vergleichend dargestellt.

Für die Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen in unterschiedlichen Geschwindigkeitsbereichen sind keine Korrelationen zu erkennen. Während für physikalische Größen (u. a. Oberflächenspannung und Adhäsionsarbeit) ein signifikanter Zusammenhang für das Molekylvolumen vorliegt, kann dies für die untersuchten und gegenübergestellten tribologischen Größen nur in einem sehr eingeschränkten Maß ($[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ — I) und ($[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ und $[\text{TFES}]^-$ — II) identifiziert werden, siehe Tab. 6.2.

Tab. 6.2: Gesamtüberblick der statistischen Versuchsauswertung.

	Regressions- koeffizient	Bestimmt- heitsmaß	Standard- fehler	Konfidenz- intervall-95%		Signifi- kanzwert
				oberer	unterer	
$W_{\text{SRV}_I} / \eta_{100}$	-133,225	0,96	0,839	241,809	-481,259	0,129
$W_{\text{SRV}_{II}} / \eta_{100}$	7,048	0,99	0,071	14,062	0,034	0,049

Anhand der in diesem Zusammenhang zugrunde gelegten linearen Ansätze konnten ein negativer Regressionskoeffizient für die Verschleißgrößen identifiziert werden, siehe Abb. 6.3 d. Die Prüfung der Modellgüte der Systeme mit hydrophilen Anionen $[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$ ergaben ein Bestimmtheitsmaß von 0,96 mit einem Standardfehler von 0,839. Weiterhin unterstreichen die Konfidenzin-

tervalle -481,259 bis 241,809 bei einem Vertrauensbereich von 95 % die Aussagekraft der erhaltenen Regressionskoeffizienten von -133,225. Bei dem gewählten Vertrauensbereich liegt ein Signifikanzwert von 0,126 vor. Anhand des Modells und der betrachteten Größen sind für die hydrophilen Systeme keine signifikanten Einflüsse zu erkennen. Für die Systeme mit den hydrophoben Anionen $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ und $[\text{TFES}]^-$ wurde ein Bestimmtheitsmaß von 0,99 mit einem Standardfehler von 0,071 ermittelt. Bei einem Vertrauensbereich von 95 % ergab sich ein Konfidenzintervall von 0,034 bis 14,062 und ein Regressionskoeffizient von 7,048. In diesem Zusammenhang wurde ein Signifikanzwert von 0,049 ermittelt, somit sind für die hydrophoben Systeme signifikante Einflüsse zu erkennen.

Eine Verwendung externer elektrischer Potentiale kann für die Variation der Molekülstrukturen eine Beeinflussung der Größen dyn. Viskosität, Reibungskoeffizient, Verschleiß und chemische Wechselwirkung hervorrufen bzw. bereits identifizierte Effekte verstärken. Insgesamt lässt sich feststellen, dass die Beeinflussbarkeit der Systeme mit zunehmendem Ionenvolumen abnimmt.

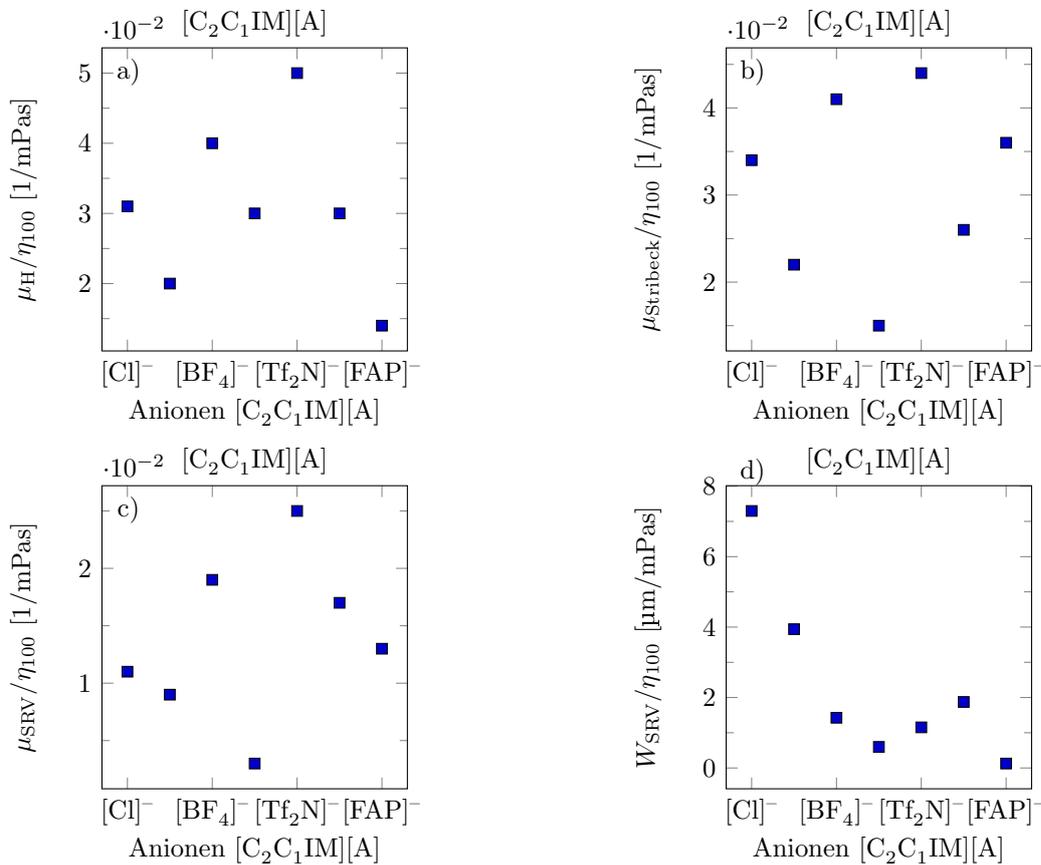


Abb. 6.3: Reibung und dyn. Viskosität ($\eta_{\dot{\gamma}=100\text{1/s}}$) in Abhängigkeit der Anionen $[\text{C}_2\text{C}_1\text{IM}][\text{A}]$ mit $[\text{A}]^- = [\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{TFES}]^-$ und $[\text{FAP}]^-$ bei $T = 100^\circ\text{C}$; a) Haftreibung, b) Gleitreibung einer Stribeck-Kurve bei $v = 1\ \mu\text{m}$, c) mittlerer Reibungskoeffizient einer oszillierenden Gleitbewegung bei $50\ \text{mm/s}$, d) Summenverschleiß (Punktkontakt).

Kapitel 7

Diskussion

7.1 Inhalt

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dem physikalisch-chemischen Verhalten ionischer Flüssigkeiten als Zwischenmedien. Trotz eines bisher hohen Kenntnisstands zu diesem Thema sind nur unzureichend verallgemeinerte Aussagen vorhanden. Da geschmierte tribologische Systeme auf komplexen Wechselwirkungsmechanismen basieren, ist es wichtig, deren physikalisch-chemische Eigenschaften zu unterscheiden, siehe Abb. 7.1.

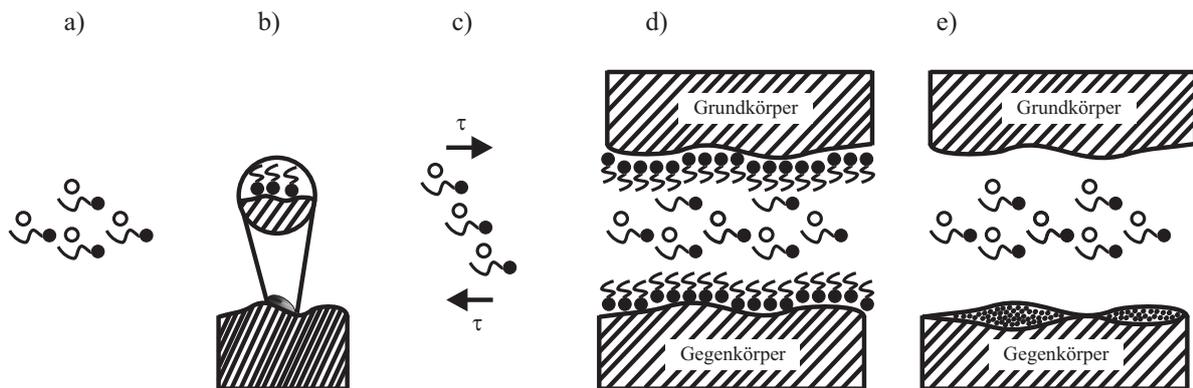


Abb. 7.1: Unterteilung wichtiger Teilaspekte bei geschmierten Kontaktsystemen unter Verwendung von ILs als Zwischenmedien; a) Grundlegende Eigenschaften, b) Grenzflächenwechselwirkungen c) Fließeigenschaften, d) Reibungs- und Verschleißigenschaften und e) chemische Wechselwirkungen.

Um das Systemverhalten zu verstehen, ist es nicht möglich ausschließlich die Schmierungseigenschaften zu berücksichtigen, da die Komplexität der hierbei verwendeten Stoffklasse dies nicht ermöglicht. Daher sind die grundlegenden Eigenschaften des Zwischenmediums (u. a. Wassergehalt θ und Korrosionsrate Δm), die Grenzflächenwechselwirkungen (u. a. Kontaktwinkel β und Adhäsionsarbeit W_{adh}) und die Fließeigenschaften (z. B. dyn. Viskosität η) wichtige Größen, siehe Abb. 7.1 a), b) und c). Um die Reibungs- und Verschleißigenschaften der Systeme besser zu verstehen, ist es zwingend unterschiedliche Belastungssituationen zu untersuchen, siehe Abb. 7.1 d),

e). Die Resultate wurden durch die chemische Struktur der Moleküle unterschiedlich beeinflusst, weshalb eine größere Anzahl von Eigenschaften zum Verständnis der Wirkung der molekularen Struktur notwendig sind, siehe 7.2.

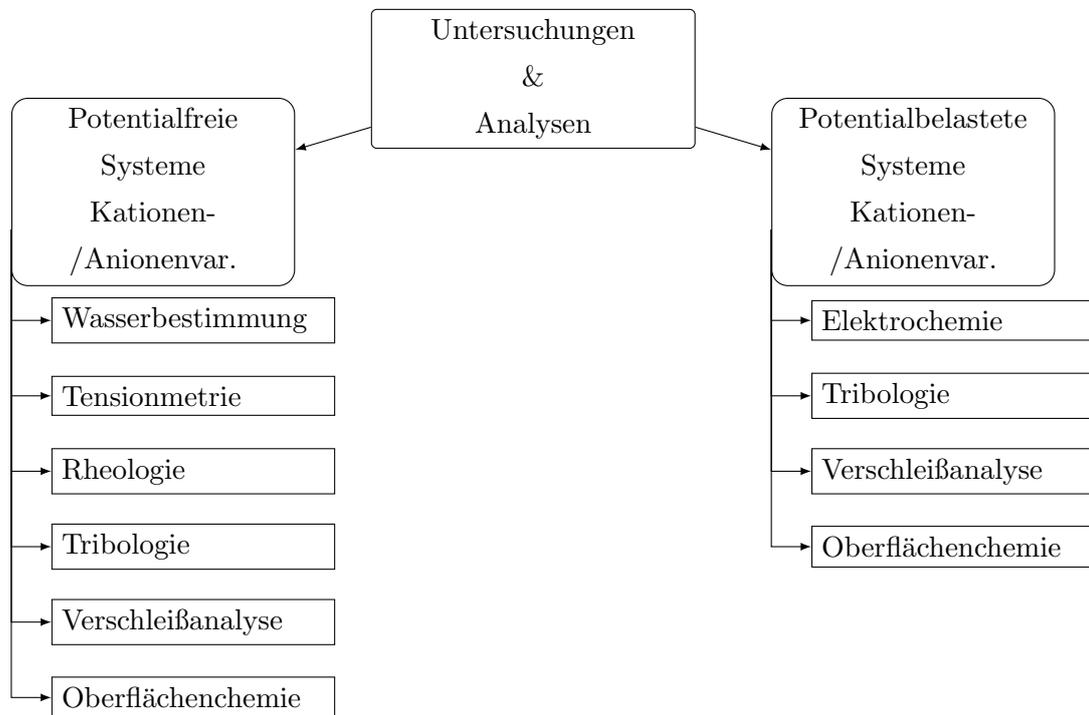


Abb. 7.2: Übersicht der Charakterisierung ionischer Flüssigkeiten.

Anhand der Fließeigenschaften war es möglich nachzuweisen, dass neben den scherinduzierten Orientierungen im Flüssigkeitsinneren¹²² die Grenzflächenwechselwirkungen eine maßgebliche Rolle in Zusammenhang mit den Transporteigenschaften spielen können. Einen Einfluss auf das physikalisch-chemische Verhalten können Verunreinigungen wie z. B. Wasser ausüben. Unterschiedliche tribologische Untersuchungen weisen in Abhängigkeit der Ionenstruktur auf die Bildung von Gleitebenen und die damit einhergehenden unterschiedlichen Gleitmöglichkeiten hin. Als Resultat unterschiedlicher Grenzflächeninteraktionen sind chemische Reaktionsprodukte und damit verbundene Verschleißerscheinungen nachweisbar. Infolge des ionischen Charakters ist es durch externe elektrische Potentiale möglich, die bereits genannten Eigenschaften der untersuchten Systeme gezielt zu beeinflussen. Hiermit ist es einerseits möglich zuvor identifizierte Effekte zu verifizieren und andererseits diese zu verstärken, um das Systemverhalten zu steuern. Voruntersuchungen zeigten, dass hierzu besonders stabile ILs —gegenüber den Umgebungsbedingungen— notwendig sind, da ansonsten keine zufriedenstellende Reproduzierbarkeit der Untersuchungen erreicht werden konnte³⁹.

Insbesondere die Grenzflächenwechselwirkungen sowie die Fließeigenschaften (u. a. spontane oder erzwungene Effekte der Moleküle an der Phasengrenze) spielen eine zentrale Rolle bei der Verwendung von ILs als Zwischenmedien, siehe Abb. 7.3.

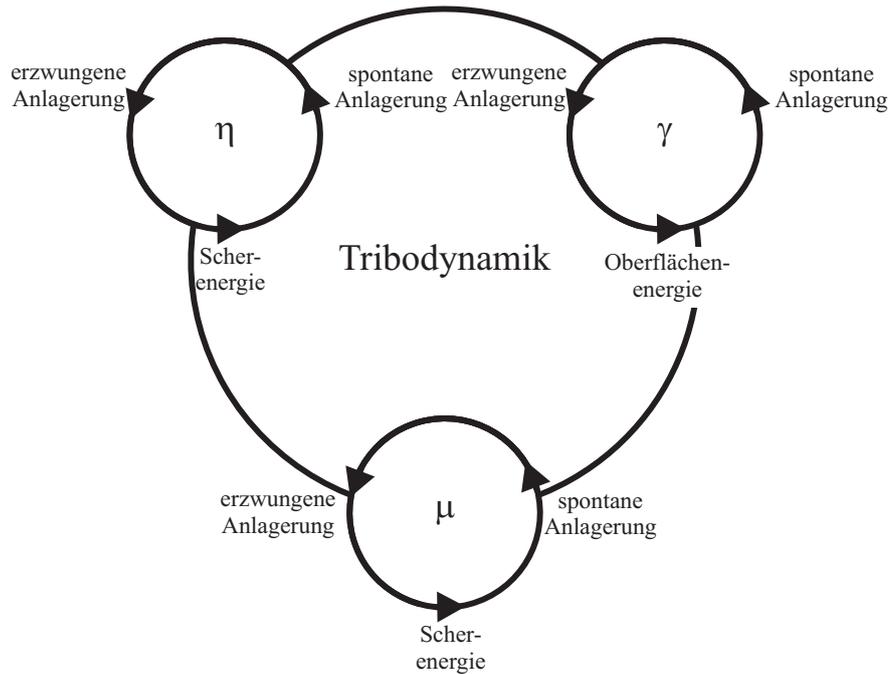


Abb. 7.3: Mögliche Wechselwirkungen in einem geschmierten Kontaktsystem.

Anhand dem in Kapitel 2.3.4 dargestellten additiven Ansatz der Anbindungs- und Relaxationsrate für Bindungen der Ionen an einer Grenzflächen ist ersichtlich, dass Größen wie die Energie durch die Adhäsion ($\Delta\gamma$), der Energie infolge von Scherung/Deformation der Kontakte ($\sigma\epsilon$), Scherung des Fluides (E_A) sowie durch externe elektrische Potentiale (φq) können in ihrer Gesamtheit das tribologische Verhalten beeinflussen. Eine spontane Anlagerung von Ionen an einer Grenzfläche kann durch die Einleitung von Energie infolge tribologischer Belastung beeinflusst werden und sich nachhaltig auf das System auswirken. Hieraus können sich neue Zustände der Moleküle (u. a. Orientierung, chemische Wechselwirkung oder Ad- und Desorption) an der Grenzfläche ergeben. Im Flüssigkeitsinneren der ILs sind ebenfalls Orientierungen der Ionen möglich. Diese Ausrichtung kann ebenfalls einen Einfluss auf das tribologische Verhalten ausüben. Durch externe elektrische Potentiale ist es möglich, erzwungene Zustände der Moleküle an einer Grenzfläche sowie im Flüssigkeitsinneren hervorzurufen^{22,154}. Infolge dessen kann eine erneute Einleitung an Energie durch tribologische Untersuchungen zu Veränderungen der Grenzflächenzustände führen, siehe Abb. 7.3. Es folgt eine Diskussion der Ergebnisse, bei der die tribologischen Untersuchungen — statische Reibung, quasistatische Reibung und Gleitreibung — als zentrale Punkte behandelt werden. Abschließend werden die erhaltenen Ergebnisse eingeordnet.

Tribologische Charakterisierungen wurden anhand von unterschiedlichen Geschwindigkeits- und Pressungsbereichen durchgeführt. Um das pressungsabhängige Verhalten zu untersuchen, wurden Systeme mit Punkt-, Linien- und Flächenkontakten verwendet.

7.1.1 Statische Reibung

Aufgrund der Kationen- und Anionenvariation sind deutliche Unterschiede des Haftreibungsverhaltens zu erkennen. Bei der Kationenvariation nimmt der Haftreibungskoeffizient mit zunehmender Alkylkettenlänge ab, siehe Abb. 4.6. Eine Variation der Anionen führt zu einem abnehmenden Haftreibungskoeffizienten, jedoch liegen zwei unterschiedliche Verläufe vor, siehe Abb. 4.23. Im Grenzreibungsbereich dominieren die Effekte der Grenzflächenwechselwirkungen das Systemverhalten². Dabei wird davon ausgegangen, dass stets mehrere Monolagen des Zwischenmediums im Kontakt verbleiben³. Für ILs konnten in Abhängigkeit des Festkörperabstands Anordnungen in Mono- bzw. Multilagen identifiziert werden^{92,246}.

Untersuchungen der Grenzflächenwechselwirkungen in Form des Kontaktwinkels, der Oberflächenspannung und der Adhäsionsarbeit zeigen ebenfalls deutliche Einflüsse infolge der Strukturvariationen auf das Systemverhalten, siehe Tab. 4.1 und 4.4. Für den Kontaktwinkel sowie für die Oberflächenspannungen liegt eine abnehmende intermolekulare Wechselwirkung aufgrund einer zunehmenden Ladungsdelokalisierung durch die Variation des Ionenvolumens vor^{104–107}. Demnach ergibt sich für die ILs mit zunehmendem Ionenvolumen eine bessere Benetzung. Allerdings können die Benetzungszustände alleine das Systemverhalten nicht ausreichend beschreiben. Die mit den unterschiedlichen Strukturen einhergehenden Bedeckungszustände der Grenzflächen sind ebenfalls zu berücksichtigen^{247,248}. Untersuchungen von CREMER^{77,78} weisen auf Zusammenhänge zwischen der Molekülstruktur und der Orientierung bzw. der Bedeckung einer Grenzfläche hin. Durch die struktur- und materialabhängigen Wechsel- und Orientierungseffekte der Untersuchungen mit imidazoliumbasierten ILs $[C_1C_1IM][Tf_2N]$ und $[C_8C_1IM][Tf_2N]$ zeigte sich, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge die grenzflächennahe Orientierung und Bedeckungsdichte der Ionen abnimmt. Weiterhin kann Wasser die Orientierungen der Ionen an einer Grenzfläche beeinflussen. Dies äußert sich darin, dass durch eine Zunahme des Wassergehalts die Orientierung des Imidazoliumrings von einer parallelen zu einer abgewinkelten Ausrichtung wechselt²⁴⁹. Anhand der in Abb. 7.4 dargestellten Effekte, können die erhaltenen Haftreibungskoeffizienten –Bildung unterschiedlicher Gleitebenen aufgrund geometrischer Eigenschaften– erklärt werden.

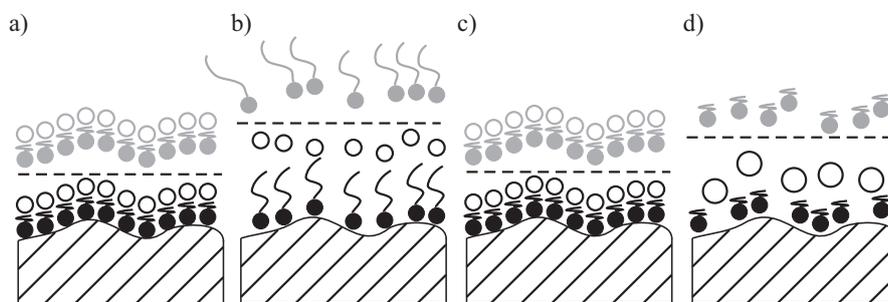


Abb. 7.4: Graphische Darstellung der unterschiedlichen Orientierungen auf der Basis einer anliegenden Scherspannung sowie der unterschiedlichen Grenzflächenwechselwirkungen; a) kurze Alkylkettenlänge ($[C_nC_1IM]^+$ mit $n \leq 2$), b) längere Alkylkettenlängen ($[C_nC_1IM]^+$ mit $n \geq 4$), c) kleine Anionen (u. a. $[Cl]^-$) und d) größere Anionen (u. a. $[PF_6]^-$).

Weiterhin wirken sich die intermolekularen Wechselwirkungen auf ein Abgleiten aus. Somit werden diese beiden beschriebenen Effekte als dominierende Einflüsse auf das Systemverhalten betrachtet. Eine Selbstorganisation der Ionen an einer rauen Grenzfläche konnte von SHEEHAN *et al.* nachgewiesen werden¹⁸¹.

Während das Verhalten für die Kationenvariation durch diesen Ansatz gut abgebildet werden kann, sind für die Anionenvariation weitere Größen notwendig, um das erhaltene Systemverhalten besser zu verstehen. Da der hydrophobe Charakter einer IL sehr stark durch die Struktureigenschaften beeinflusst wird und insbesondere durch die Wahl der Anionen ist dies eine zusätzliche Größe, die für die Beschreibung des Systemverhaltens mitberücksichtigt werden muss. Wechselwirkungseigenschaften an der Phasengrenze sind deutlich durch Verunreinigungen (u. a. Wasser und Halide) beeinflusst^{105,107,250}. Wasser wirkt sich auf die intermolekularen Wechselwirkungen der ILs aus. Als Ursache hierfür sind Wechselwirkungen des Wassers (Wasserstoffbrückenbindungen) mit den Anionen und Kationen verantwortlich^{59,251,252}. Eine Schwächung der kohäsiven Eigenschaften der Moleküle ist die Folge. Die hydrophoben Eigenschaften der ILs nehmen bei einer Zunahme des Ionenvolumen zu^{59,104,107,253}. Nach DEETLEFS ist dies auf eine zunehmende Ladungsdelokalisierung und der damit verbundenen Abnahme der Neigung zu Wechselwirkungen auf der Basis von Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Insbesondere die hydrophoben Eigenschaften und die damit einhergehende Beeinflussung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der ILs bei der Variation des Anions können zusätzlich die in diesem Zusammenhang erhaltenen Haftreibungsverläufe erklären. Vor allem da die hydrophilen ILs (mit den Anionen $[\text{Cl}]^-$, $[\text{Br}]^-$ und $[\text{BF}_4]^-$) sowie die hydrophoben ILs (mit den Anionen $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{TFES}]^-$ und $[\text{FAP}]^-$) jeweils einen eigenen Verlauf für den Haftreibungskoeffizienten aufweisen, siehe Abb. 4.23.

Für den Fall der erzwungenen Wechselwirkungen (externe elektrische Potentiale) der Moleküle an einer Grenzfläche sind ebenfalls deutliche Einflüsse der Strukturvariationen sowie durch die unterschiedlichen elektrischen Potentiale zu erkennen. Durch die Zunahme der Alkylkettenlänge ist eine generelle Beeinflussung möglich, die in einer Zunahme des Haftreibungskoeffizienten resultiert, siehe Abb. 5.4. Unterschiedliche Potentialstärken bewirken ausschließlich eine geringe Variation.

Werden die Anionen variiert, sind deutliche Unterschiede des Haftreibungskoeffizienten möglich, siehe Abb. 4.23. Als Folge der unterschiedlichen Ionenstrukturen und elektrischen Potentiale sind Beeinflussungen der Orientierung sowie der Grenzflächenwechselwirkungen anzunehmen. Fundamentale Arbeiten weisen auf unterschiedliche Ionen- und Bedeckungszustände an der Phasengrenzen infolge unterschiedlicher elektrischer Potentiale und Strukturen der ILs hin^{13,22,23,97,118,254}. Weiterhin wirken sich die Strukturunterschiede auf die Eigenschaften der elektrochemischen Doppelschicht aus^{24,118,248,255}. Eine Zunahme des Ionenvolumens führt zu einer nachhaltigen Beeinflussung der Transporteigenschaften (Viskosität, Leitfähigkeit und Diffusion) der ILs, wobei die Diffusion den dominierenden Mechanismus^{154,256} darstellt. Durch die Beeinflussung der Transporteigenschaften ist eine Verringerung der Variationsmöglichkeiten (Inter- als auch intramolekulare Wechselwirkungen) möglich. Es konnte zusätzlich gezeigt werden, dass sich die Grenzflächenwechselwirkungen durch elektrische Potentiale unterscheiden können^{23,95,254,257,258}. Nach ZHAO sind unterschiedliche Benet-

zungszustände durch elektrische Potentiale nachweisbar. Die Beeinflussung des Bedeckungsgrades konnte durch HJALMARSSON *et al.* für unterschiedliche elektrische Potentiale in Abhängigkeit der Ionenstruktur beeinflusst werden²⁵⁷.

7.1.2 Quasistatische Reibung

Wie bei der statischen Reibung sind für die quasistatische Reibung Grenzflächenwechselwirkungseffekte dominierend, denn auch in diesem Reibungsregime liegen ausschließlich einige Monolagen des Zwischenmediums an der Oberfläche vor. Nach CAMPEN deuten unterschiedliche Steigungen der Reibungskoeffizienten auf thermisch aktivierte Gleitphasen hin¹⁷. Hierbei ist die Rate der Bildung bzw. Relaxation von Bindungen der Ionen an einer Grenzfläche zu berücksichtigen. Die Zustände der quasistatischen Reibung (Reibungskoeffizient μ , Verlustfaktor $\tan(\delta)$, komplexen Scherspannung τ^* , Speicherscherspannung τ' und Verlustscherspannung τ'') weisen eine Beeinflussbarkeit sowohl für die Kationen- als auch für die Anionenvariation auf, siehe Abb. 4.7 und 4.24. Neben den unterschiedlichen Steigungen der Reibungskoeffizienten, der komplexen Schubspannungen und des Verlustfaktors sind zusätzliche Effekte (lokale Minima) zu erkennen. Am deutlichsten ausgeprägt ist die Variation der Grenzflächeneffekte durch die Verwendung unterschiedlicher Anionen. Der in diesem Zusammenhang dominierende Mechanismus basiert auf dem Konzept des aktivierten Kriech- bzw. Gleitprozesses¹⁸⁸. Hierbei gilt es zwischen einem mit steigender Geschwindigkeit zunehmenden bzw. abnehmenden Reibungskoeffizienten (velocity-strengthening / -weakening) zu unterscheiden¹⁹⁵. Aus physikalischer Sicht sollte die Reibung bei steigenden Geschwindigkeiten abnehmen, da davon auszugehen ist, dass die Anzahl der Bindungen an den Grenzflächen geringer werden¹⁹⁶. Infolge der unterschiedlichen Bindungszustände der Moleküle an den Grenzflächen sind jedoch auch zunehmende Reibungskoeffizienten möglich²⁵⁹.

Insgesamt ist für alle untersuchten Systeme eine Zunahme der Reibungskoeffizienten zu erkennen. Diese Reibungszustände zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von BRISCOE und EVANS²⁰. Steigungen, die über der Versuchsdauer Veränderungen aufweisen, deuten auf Variationen der Bindungszustände der Moleküle an den Grenzflächen hin. Ursachen hierfür können Veränderungen der realen Kontaktflächen^{196,197} sein, vgl. Gleichung 2.31. Die damit einhergehenden möglichen Mikrokontakte können durch strukturbedingte Unterschiede der Packungsdichten bzw. Neuorientierungen der Moleküle aufgrund von Relaxationsprozessen beeinflusst sein. Während unterschiedliche Packungsdichten der Moleküle in Reibungskoeffizienten mit unterschiedlichen Absolutwerten resultieren, sind Veränderungen der Steigungen auf aktivierte Gleitprozesse und Neuorientierungen der Moleküle zurückzuführen^{17,182}.

Analog zu rheologischen Untersuchungen können anhand der Verwendung des Verlustfaktors Zustände der Energiespeicherung bzw. -dissipation unterschieden werden⁴. Für den Verlustfaktor und die hierin enthaltenen komplexen Schubspannungen sind deutliche Zustandsunterschiede — Steigungen und lokale Minima — zwischen den Systemen zu erkennen. So kann zwischen Speicherungs- und Dissipationsvorgängen unterschieden werden. Liegen positive Steigungen des Verlustfaktors vor, dann ist von einem Deformations- bzw. Diffusionsprozess der Moleküle an einer Grenzfläche

auszugehen. Für negative Steigungen liegen infolge vollständiger Ablösung von Molekülen Gleitprozesse vor. Diese Zustände sind in Abb. 4.7 b) deutlich zu erkennen. Ionische Flüssigkeiten mit einer Adhäsionsarbeit ($W_A \approx 0$) bzw. deren Moleküle diffundieren bereits für geringe Schubspannungen über die Grenzflächen. Liegen große Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Grenzflächen vor, dann ist eine Entstehung von tribologischen Gleitebenen möglich, siehe Abb. 7.5. Anhand der Verläufe für den Verlustfaktor bei unterschiedlichen Alkylkettenlängen sind für $n=2$ und 8 charakteristische Vorgänge zu erkennen, die auf ein partielles Gleiten hindeuten, während für die Kettenlängen $n=4$ und 6 diese Zustände nicht oder nur gering ausgeprägt vorliegen. Gleiches gilt für die Variation des Anions. Nur für die IL mit dem Anion $[\text{PF}_6]^-$ ist eine deutliche Variation des Verlustfaktors zu erkennen. Diese unterschiedlichen energetischen Zustände sind einerseits durch die verschiedenen Wechselwirkungseigenschaften (siehe Tab. 4.1) der ILs zu erklären, andererseits sind die geometrischen Eigenschaften und die damit einhergehenden Molekülanlagerungen dafür verantwortlich^{260,261}. Ein Vergleich der komplexen Größen mit der Adhäsionsarbeit führt zu dem Schluss, dass die Grenzflächenwechselwirkungen einen deutlichen Einfluss auf das System ausüben können.

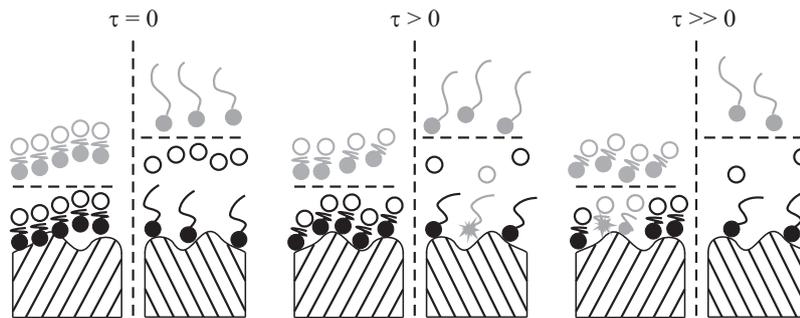


Abb. 7.5: Darstellung der Effekte im Schmierespalt bei quasistatischer Reibung.

Aufgrund spezifischer Grenzflächenwechselwirkungen und Bedeckungsgrade der ILs liegen für $\tau \approx 0$ unterschiedliche Zustände an den jeweiligen Grenzflächen vor, siehe Abb. 7.5. Bei stetig zunehmender Scherspannung ($\tau \leq 0$) wird die Energie auf die adsorbierten Ionen übertragen, siehe Gleichung 2.27. Die Systemantwort ist für mittlere Scherspannungen ($\tau > 0$) durch eine Neuorientierung der Ionen dominiert. Für hohe Scherspannungen ($\tau > 0$) ist das Systemverhalten durch Desorption und Gleitprozesse bestimmt. Liegen aufgrund einer hohen Adhäsionsarbeit starke Bindungen der Ionen an der Grenzfläche vor, ist es möglich dass die eingeleitete Energie für eine Zersetzung ausreichend ist und sich chemische Wechselwirkungen mit der Grenzfläche anschließen können.

Durch die Verwendung von elektrischen Potentialen ist es prinzipiell möglich, auf die Effekte der aktivierten Prozesse in einem Kontaktsystem Einfluss zu nehmen. Darüber hinaus ist anhand der additiven Erweiterung der Anbindungsrate der Moleküle an einer Grenzfläche ersichtlich, dass hier eine Beeinflussung durch elektrische Potentiale bestehen kann, vgl. Gleichung 2.27. Hinzu kommt, dass die Orientierungen bzw. der Packungsgrad der Moleküle an einer elektrisch polarisierten Grenzfläche beeinflussbar sind^{22,257}. Eine Beeinflussung der Orientierung ist durch die Potentialvariation

möglich. Insbesondere durch die Kationenvariation kann dies festgestellt werden, siehe Abb. 5.4 und 5.7. Die Lage der Reibungskoeffizienten für die unterschiedlichen Potentiale und Kationen sind zu unterscheiden. Durch eine deutlich dichtere Anordnung der Ionen für $n=2$ und einer höheren Grenzflächenwechselwirkung ist eine geringere Beeinflussung gegenüber dem System mit $n=8$ dieser Zustände möglich. Neben der Orientierung (sterische Hinderung) sind die Bindungszustände und die aktivierten Gleitvorgänge durch die Potentialvariation beeinflusst²⁶¹. Charakteristische Gleit- und Neuordnungszustände der Moleküle sind hiervon betroffen. Weiterhin ist zu erkennen, dass die geometrischen Eigenschaften und die damit einhergehende Beeinflussung der Transporteigenschaften und des Aufbaus der elektrochemischen Doppelschicht des Systems eine wichtige Rolle spielen. Eine Variation des Anions (Ionenvolumenzunahme) führt zu einer Verringerung der Beeinflussbarkeit der Gleitzustände.

7.1.3 Gleitreibung

Gleitzustände wurden anhand der geschwindigkeitsabhängigen Reibung und dem Verhalten bei konstanten Gleitgeschwindigkeiten untersucht. Für das geschwindigkeitsabhängige Reibungsverhalten sind unterschiedliche Effekte wie z. B. die Orientierung der Moleküle, Grenzflächenwechselwirkungen (Physisorption und Chemisorption) oder Fließeigenschaften (dyn. Viskosität) verantwortlich. Untersuchungen bei konstanten Gleitgeschwindigkeiten dienen dem Verständnis des Verschleißverhaltens und den damit verbundenen physikalisch-chemischen Wechselwirkungen der tribologisch belasteten Grenzflächen.

Geschwindigkeitsabhängige Reibung

Anhand der Ionenvariation konnte ein unterschiedliches geschwindigkeitsabhängiges Reibungsverhalten identifiziert werden. Nimmt die Alkylkettenlänge zu, dann ist ein geringeres geschwindigkeitsabhängiges Reibungsverhalten zu erkennen. Im Bereich höherer Geschwindigkeiten ($v \geq 0,1$ m/s) fallen die Reibungskoeffizienten zusammen, während für geringere Geschwindigkeiten ein deutlich unterschiedliches Reibungsverhalten vorliegt. Je kürzer der aliphatische Rest ist, desto stärker ausgeprägt ist die Geschwindigkeitsabhängigkeit des Reibungskoeffizienten im Bereich geringer Geschwindigkeiten ($v \leq 0,01$ m/s), siehe Abb. 4.13. Dieser Effekt ist auf einer Veränderung der vdW-Wechselwirkungen zwischen den aliphatischen Resten sowie die unterschiedlichen Grenzflächenwechselwirkungen infolge der Alkylkettenlängenvariation zurückzuführen^{63,104,105,260}. Während die vdW-Wechselwirkungen das kohäsive Verhalten der ILs beschreiben, kann die Adhäsionsarbeit die Grenzflächenwechselwirkungen abbilden. Eine Zunahme der Kettenlänge hat zur Folge, dass die Moleküle einen Energiegewinn durch eine Bindung mit dem Festkörper erfahren. Hieraus resultieren adsorbierte Moleküllagen (Gleitebenen), die einen geringen Scherwiderstand aufweisen^{17,191}. Aufgrund einer einhergehenden Viskositätszunahme liegen bereits bei einer geringeren Geschwindigkeit höhere Flüssigkeitsreibungsanteile vor und der Reibungskoeffizient weist bereits in diesem Bereich

geringe Werte auf. Für rheologische Untersuchungen mit Materialien unterschiedlicher Oberflächenenergien konnten Zusammenhänge im Bereich geringer Scherraten identifiziert werden. Ein Vergleich der Untersuchungen des tribologischen Hystereseverhaltens weist darauf hin, dass, wie bereits für die rheologischen Untersuchungen, eine Organisation der grenzflächennahen Ionen das Systemverhalten zusätzlich beeinflussen kann.

Wird die Anionengröße variiert, sind deutlich unterschiedliche geschwindigkeitsabhängige Reibungskoeffizienten zu erkennen, siehe Abb. 4.26. Eine Reihenfolge in Abhängigkeit des zunehmenden Ionenvolumens ist für die Stribeckkurven in keinem Geschwindigkeitsbereich gegeben. Im Bereich geringer Geschwindigkeiten dominieren Effekte wie die Orientierung und die Grenzflächenwechselwirkungen das Systemverhalten^{91,105,107,262}. Ein Vergleich der geschwindigkeitsabhängigen Reibungskoeffizienten mit den Ergebnissen der untersuchten Adhäsionsarbeit zeigt, dass die Anionenvariation die Grenzflächenwechselwirkungen stark beeinflusst und somit das Systemverhalten. Neben den Benetzungseigenschaften ist die mit den geometrischen Eigenschaften einhergehende Oberflächenbedeckung der Ionen wichtig für deren Systemverhalten. Da der Bedeckungsgrad durch eine Ionenvolumenzunahme geringer wird, ist die Ausbildung geordneter Gleitebenen unwahrscheinlicher. Weiterhin sind die zwischenmolekularen Kräfte durch den Einfluss von Verunreinigungen wie Wasser sehr stark beeinflusst. Neben den Grenzflächenwechselwirkungen sind die Transporteigenschaften hiervon betroffen¹²². Zurückzuführen ist dies auf Wechselwirkungen des Wassers mit dem Kation sowie dem Anion und der Verringerung der Wechselwirkungen zwischen den Ionen¹⁰⁷. Aufgrund der grundlegenden Untersuchungen des Fließverhaltens unter der Berücksichtigung des Wassergehalts und der Relaxation möglicher Strukturen der flüssigen Phase zeigte sich, dass die Grenzflächenwechselwirkungen (Adsorption der Ionen) das Systemverhalten dominieren und nicht eine mögliche Strukturbildung im Inneren der Flüssigkeiten. Grundlage hierfür sind die Untersuchungen mit unterschiedlichen Relaxationszeiten, die auf einen Abbau bzw. keine Relaxation von Strukturen im Flüssigkeitsinneren aufweisen, siehe Abb. 4.22.

Bei höheren Geschwindigkeiten müssen neben den Grenzflächenwechselwirkungen die viskosen Eigenschaften der Zwischenmedien mit berücksichtigt werden. Für diese Transporteigenschaften sind die intermolekularen Wechselwirkungen wichtig. Zwischen der dyn. Viskosität und den Reibungskoeffizienten ist bei höheren Geschwindigkeiten keine Korrelation zu erkennen. Als Grund hierfür ist das unterschiedliche adhäsive Verhalten der ILS zu betrachten.

Besonders deutlich ist die Beeinflussung des geschwindigkeitsabhängigen Reibungsverhaltens durch die elektrischen Potentiale im Bereich von $v = 0 - 0,5$ m/s. Zurückzuführen ist dies auf eine Beeinflussung der Grenzflächenwechselwirkungen, sowie der Orientierungen der Ionen an den Grenzflächen. Die Grenzflächenwechselwirkungen bzw. die Raten der Anbindung oder Relaxation der Ionen an den Oberflächen sind für das Systemverhalten entscheidend. Da zusätzlich die Steigungen in diesem Geschwindigkeitsbereich variieren ist von unterschiedlichen intermolekularen Wechselwirkungen (van der Waals Wechselwirkungen) auszugehen. Die in Zusammenhang mit den Wechselwirkungen der Kationen identifizierten unterschiedlichen Verläufe der Reibungskoeffizienten deuten auf eine Beeinflussung durch die Methylgruppen der Kationen hin²⁶³. Werden die Orientierungen der Ionen

durch externe elektrische Potentiale erzwungen und die Ionen zusätzlich mechanisch geschert, dann ist davon auszugehen das die intermolekularen Wechselwirkungen hiervon ebenfalls betroffen sein können, siehe Abb. 7.6.

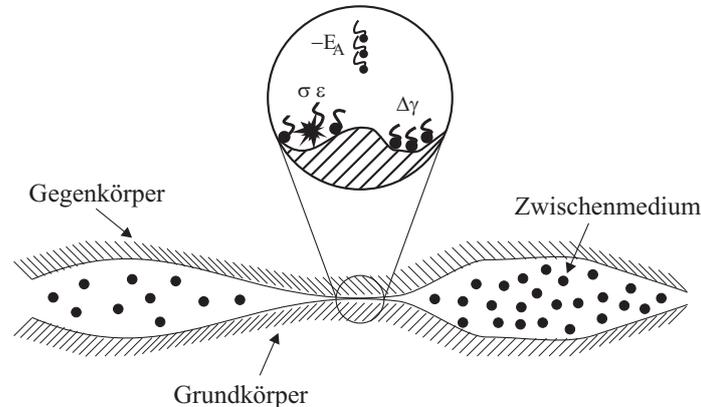


Abb. 7.6: Darstellung der Effekte im Schmierpalt bei quasistatischer Reibung.

Zudem konnte von JAHANMIR nachgewiesen werden, dass die Wechselwirkungen der Alkylketten für die Eigenschaften der Grenzflächenfilme maßgeblich sind^{260,261}.

Reibung bei konstanten Gleitgeschwindigkeiten

Für die Untersuchungen des Reibungsverhaltens bei konstanten Geschwindigkeiten sind Phänomene zu unterscheiden, die in Zusammenhang mit unterschiedlichen Verschleißregimen einhergehen. Untersuchungen bei hohen Kontaktpressungen ($p_{\max} = 1480 \text{ MPa}$) und einer Kationen- und Anionenvariation sind Effekte dominierend, die auf Beeinflussungen der Grenzflächenwechselwirkungen und tribochemischen Vorgänge infolge der unterschiedlichen chemischen Strukturen der Zwischenmedien zurückzuführen sind. Untersuchungen der Fließeigenschaften weisen Effekte auf, die nicht auf reine Orientierungseigenschaften^{4,177,178} und Wechselwirkungen an der C3 Position des Kations^{264,265} der flüssigen Phase zurückzuführen sind, sondern zusätzlich auf Grenzflächenwechselwirkungen, siehe Abb. 4.5. Eigenschaften des Flüssigkeitsinneren der ILs können sich nur während den Untersuchungen auf das tribologische Verhalten auswirken. Dies bestätigt sich unter anderem durch die Untersuchungen der ILs vor und nach einem Experiment mit FTIR. Es sind keine signifikanten chemischen Veränderungen der fluorhaltigen ILs festzustellen. Aufgrund dessen ist davon auszugehen, dass sich die Flüssigkeitseigenschaften während des Versuchs nicht auffallend verändern, während die Grenzflächeneigenschaften deutlich von denen des Ausgangszustands abweichen können. Anhand eines Vergleichs der tribologischen Untersuchungen im Bereich hoher Pressungen mit den newtonschen Fließeigenschaften konnte für die Kationenvariation bis auf die IL mit $n=2$ ein linearer Zusammenhang identifiziert werden. Mit zunehmender Alkylkettenlänge sinkt der Reibungskoeffizient, was mit zunehmenden Anteilen der Flüssigkeitsreibung einhergeht³. Weiterhin werden die Schmierfilme bei zunehmender Viskosität stabilisiert und ein hydrodynamischer Schmierfilm kann gebildet werden. Gleiche Verhältnisse gelten für den hierfür vorliegenden

Verschleiß. Dieser nimmt ebenfalls mit zunehmender dyn. Viskosität linear ab, was als Folge einer Abnahme von Festkörper-Festkörper Kontakten zu verstehen ist⁷. Wie bereits für den Reibungskoeffizienten liegt für die IL mit $n = 2$ ein deutlich abweichender Verschleiß unter Berücksichtigung der Viskosität vor. Diese eindeutige Abweichung für $[C_2C_1IM][PF_6]$ weist auf deutlich andere Wechselwirkungseffekte im Kontakt hin. Grenzflächenwechselwirkungen auf der Basis von Kontaktwinkeln und Oberflächenspannungen liefern keinen eindeutigen Hinweis. Hier lässt sich lediglich feststellen, dass mit zunehmendem Ionenvolumen (Kat- und Anion) geringere intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen (Ladungsdelokalisierung)²⁵¹. Erst eine Betrachtung der Adhäsionsarbeit¹ liefert einen Erklärungsansatz für die erhaltenen Ergebnisse der tribologischen Untersuchungen (Reibung und Verschleiß). Strukturvariationen können das tribochemische Verhalten beeinflussen, so dass eine Ionenzunahme zu einer abnehmenden Reaktionsschichtdicke führt. Die Anionenvariation führt zu der deutlichsten Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Randzonen. Durch die Einleitung unterschiedlicher Reibleistungen laufen chemische Reaktionen ab, die durch den Molekülaufbau beeinflusst sind. In Tab. 7.1 sind mögliche spontane und erzwungene Reaktionen und deren Produkte abgebildet, die als Folge chemischer, tribochemischer oder elektrochemischer Reaktionen gebildet werden können.

Tab. 7.1: Potentielle spontane und erzwungene Reaktionen und die hierzu beobachteten tribochemischen Produkte. Markierte Produkte konnten durch die Untersuchungen beobachtet werden.

	Reaktion	Referenz
*	$FeOH_3 + H_3PO_4 \longrightarrow FePO_4 + 3H_2O$	112,266
	$FeOH_3 + 3H_2S \longrightarrow Fe_2S_3 + 5H_2O$	267
*	$2FeS_2 + 7O_2 + 2H_2O \longrightarrow 2FeSO_4 + 2H_2SO_4$	267
*	$4Fe^0 + 4FeSO_4 \longrightarrow 4FeO + FeS$	267
	$Fe^0 + [CH_3OSO_3]^- + 2H_2O \longrightarrow Fe_4^{2+} + SO_4^{2-} + CH_3OH + H_2 + OH^-$	267
*	$2Fe + 3F \longrightarrow 2FeF_3$	201
	$N(SO_2CF_3)_2 + e^- \longrightarrow N(SO_2CF_3)_2^{2-}$	268
	$N(SO_2CF_3)_2 - e^- \longrightarrow N \cdot (SO_2CF_3)_2$	268
	$[C_1C_2IM]^+ + 2e^- \longrightarrow [C_1C_2IM] + [CH_2CH_2]^-$	

Die unterschiedlich motivierten Reaktionen können in einem tribologischen Kontakt nicht getrennt voneinander auftreten. Wahrscheinlicher sind nacheinander bzw. parallel ablaufende Reaktionen. Die in diesem Zusammenhang maßgeblichen Zersetzungspfade laufen nach der Hofmannschen Eliminierung und der Deprotonierung an der C2 Position des Imidazoliumrings ab^{9,113}. Unterschiede der Eisenoxide (Fe_xO_y), der Kohlenwasserstoffe (C/CH_x), des Eisenphosphats (Fe_xPO_y) und des Eisenfluorids (FeF_x) sind zu erkennen. Insbesondere die Reaktionsprodukte mit den Bestandteilen des Anions weisen deutliche Einflüsse in Verbindung mit den unterschiedlichen chemischen Strukturen auf. Damit die Bestandteile der ILs mit dem Substrat reagieren können müssen diese zuvor zersetzt werden. Als maßgeblichen Mechanismus für die Veränderungen der physikalisch-chemischen

Eigenschaften des Festkörpermaterials in der Randzone ist die Diffusion zu sehen^{3,7}. Neben dem Belastungskollektiv sind die mit der Strukturvariation einhergehenden physikalische-chemischen Eigenschaften der ILs zu berücksichtigen. Da der Energiegewinn bei der Bildung einer adhäsiven Verbindung der Ionen attraktiver ist, kann davon ausgegangen werden dass die eingeleitete Energie über diese gebundenen Ionen geleitet wird und demnach zersetzt werden können. Ionische Flüssigkeiten die in diesem Zusammenhang hohe Wechselwirkungen (Physisorption) mit der Grenzfläche aufweisen neigen zu einer vermehrten Zersetzung. Liegt ein geringer Bindungszwang vor, kann das Ion abgleiten und die eingeleitete Energie abbauen, siehe Abb. 7.4. Die Grenzflächenwechselwirkungen der ILs weisen eine Korrelation mit der Bildung mechanisch stabilerer Reaktionsschichten (Fe_xPO_y) auf.

Für ILs mit einem großen Ionenvolumen (siehe Tab. 3.1) ermöglichen Verschleißgrößen im Bereich von $\dot{w} \approx 50 \text{ nm/h}$ und somit eine mittlere Verschleißrate. Insbesondere der Einfluss des Reinheitsgrads (u. a. Halide) ist hierbei zu erkennen. Geringere Einlaufzeiten und einen geringeren Summenverschleiß liegen für das ultrareine System vor. Infolge der unterschiedlichen Reinheit kann davon ausgegangen werden, dass die physikalisch-chemischen Eigenschaften dadurch beeinflusst sind^{8,39}. Als Folge hieraus können sich unterschiedliche Grenzflächenwechselwirkungen ergeben^{104,252,262,269}. Eine Untersuchung der chemischen Zusammensetzung für unterschiedliche Versuchszeiten weisen deutliche Unterschiede bzgl. der Konzentration an Eisenfluorid (FeF_x) und Eisenphosphat (Fe_xPO_y) auf. Neben diesen Reaktionsprodukten, die infolge einer Zersetzung des Anions entstanden sind, können Unterschiede der mechanischen Vermischungsprozesse festgestellt werden. Weiterhin korrelieren hohe Reibungskoeffizienten mit hohen oberflächennahen Oxidationen. Dies kann anhand der eingeleiteten Energie und der damit zusammenhängenden Aktivierungsenergie identifiziert werden. Für die hochreine IL liegt stets eine deutlich höhere Konzentration des Eisenfluorids vor, was mit einem erhöhten Summenverschleiß einhergeht. Einen geringeren Summenverschleiß wird für die ultrareine IL erreicht, wobei dies in Verbindung steht mit einer höheren Konzentration an Eisenphosphaten³.

Eine erweiterte Betrachtung des Flüssigkeitsvolumens im Schmierpalt führt auf den folgenden Zusammenhang

$$\begin{aligned} \frac{P_R}{dV} &= \frac{\mu v F_N}{A_{\text{real}} h} \quad \text{mit } h \propto \frac{\eta v}{p}, \\ &\propto \frac{\mu}{\eta} p^2. \end{aligned} \quad (7.1)$$

Hierbei ist zu erkennen, dass die Kontaktpressung p einen deutlichen Einfluss auf das Systemverhalten haben kann. Aufgrund dieses Zusammenhangs wurde die Pressungsabhängigkeit untersucht. Es konnten deutliche Unterschiede festgestellt werden, die letztlich auf eine Ausbildung von hydrodynamisch stabilen Reibungsbedingungen basieren.

Im Bereich des Niedrigverschleißes zeigte sich eine mit zunehmender Kettenlänge ansteigende Tragfähigkeit des tribologischen Systems. Dieses Systemverhalten kann durch die damit einhergehende Zunahme der dyn. Viskosität erklärt werden. Die in diesem Zusammenhang identifizierte Normalkraft von $F_N = 400 \text{ N}$ führt zu einer Beeinflussung des Einlaufverhaltens, siehe Abb. 4.11. Mit zuneh-

mender Kettenlänge (dyn. Viskosität) ist eine zunehmende Einlaufzeit zu erkennen. Der Reibungskoeffizient und die dyn. Viskosität weisen einen linearen Zusammenhang auf. Es kann angenommen werden, dass infolge der höheren Energieeinleitung in das System bei gleichzeitig niedriger dyn. Viskosität eine Veränderung der Randzonen innerhalb einer kürzeren Zeit abläuft und ein stationärer Zustand gebildet werden kann. Damit einhergehen kann eine erhöhte Bildung von oxydischen Reaktionsschichten^{202,270} im Bereich der Randzone. Infolge zu hoher Bildungsraten der oxydischen Reaktionsschichten kann es zu einer Delamination und der Entstehung von Verschleißpartikel kommen²⁷¹. Tritt keine Delamination dieser Schichten ein, dann kann die Reibung durch eine veränderte Oberflächenenergie positiv beeinflusst werden²⁷². Fluor bzw. Reaktionsprodukte mit den Substraten bildet vermehrt spröde Reaktionsschichten aus und können daher das Verschleißverhalten beeinflussen. Erst mit steigenden Temperaturen liegt eine genügend hohe Deformierbarkeit der Reaktionsschichten vor³. Die in diesem Zusammenhang resultierende lineare Verschleißentwicklung liegt in einem Bereich von $\dot{w} \leq 10 \text{ nm/h}$, siehe Abb. 4.14. Untersuchungen der oberflächennahen chemischen Veränderungen zeigten, dass sehr geringe chemische Veränderungen ($\leq 30 \text{ nm}$) mit einem hohen Reibungskoeffizienten einhergehen, während für kleinste Reibungskoeffizienten ($\mu \leq 0,005$) eine Veränderung ($\leq 100 \text{ nm}$) festzustellen ist.

Das Systemverhalten ist durch die Fließeigenschaften der Zwischenmedien beeinflusst, insbesondere da aufgrund der geringen Kontaktpressungen ($p = 10,3 \text{ MPa}$) eine Strukturierung des Flüssigkeitinneren möglich ist. Weiterhin findet eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Bereiche statt, die ihrerseits zu einer Beeinflussung des tribologischen Verhaltens beiträgt^{186,189}.

Anhand der statistischen Auswertungen der untersuchten Kationen- und Anionenvariationen konnten teilweise signifikante Zusammenhänge identifiziert werden. Insbesondere die Zusammenhänge der triborheologischen Größen auf den Einfluss durch die geometrische Größe der Alkylkettenlänge und den damit einhergehenden Grenzflächenwechselwirkungen (Adhäsionsarbeit) erwiesen sich als signifikant. Wurden Werte nicht mit in die Betrachtung einbezogen, dann kann dies auf deutlich abweichende Wechselwirkungen an den Grenzflächen zurückgeführt werden (Kationenvariation). Für die Anionenvariationen sind neben den unterschiedlichen Grenzflächenwechselwirkungen die chemischen Wechselwirkungen mit den Oberflächen der Ionen bzw. der Zersetzungsprodukte für die nicht signifikanten Zusammenhänge der betrachteten Größen zu berücksichtigen. Anhand einer Unterteilung der Verschleißergebnisse in hydrophile und hydrophobe Systeme konnte ein signifikanten bzw. ein nicht signifikanter Zusammenhang zu den geometrischen Eigenschaften der ILs bestimmt werden.

7.2 Einordnung

Ziel dieser Arbeit war es, anhand von systematischen Untersuchungen an ausgewählten ILs, das Verständnis der Eigenschaften dieser Fluide hinsichtlich tribologischer Anwendungen zu erweitern. Aufgrund unzulänglicher Beschreibungen in der Literatur in Zusammenhang mit den für tribologi-

sche Systeme maßgeblichen Wechselwirkungen, wurde diese Arbeit unter Verwendung von ILs als Zwischenmedien durchgeführt. Eigenschaften des Flüssigkeitsinneren (u. a. dyn. Viskosität) sowie die Grenzflächenwechselwirkungen wurden daher untersucht. Vor allem der intrinsische Ladungscharakter und die damit einhergehende Beeinflussung durch externe elektrische Potentiale ist eine Größe, die bisher nur sehr rudimentär untersucht wurde. Ausgehend von den bearbeitenden Themenkomplexen können die neuen Ergebnisse dieser Arbeit wie folgt eingeordnet werden:

Eine Übersicht zu den möglichen Grenzflächenwechselwirkungen, die entweder Orientierungen oder chemische Reaktionen mit dem Substrat beschreiben, ist gegeben. Speziell die Darstellung einer Formulierung des Reibungsverhaltens für geringste Geschwindigkeiten soll eine Lücke schließen. Effekte bei Relativbewegungen in Zusammenhang mit der Molekülstruktur der Zwischenmedien konnten hiermit identifiziert werden.

Es konnte gezeigt werden, dass sich physikalische Größen der ILs in Abhängigkeit des Wassergehalts verändern. Strukturbedingte Veränderungen der physikalischen Eigenschaften konnten nachgewiesen werden sowie eine Gewichtung der Beeinflussung aufgrund struktureller Variationen der Ionen. Die in der Literatur beschriebenen Transporteigenschaften der ILs bzw. deren Erscheinungsform ließ sich in dieser Arbeit auf Grenzflächenwechselwirkungen zurückführen. Insbesondere konnte die Scherverdünnung als nicht dominante Eigenschaft des Fließverhaltens der untersuchten ILs identifiziert werden.

Charakteristische Reibungskoeffizienten für die unterschiedlichen Kontaktsituationen bzw. Geschwindigkeiten konnten in Abhängigkeit der systematischen Variation der Ionenstruktur nachgewiesen werden, wobei sich die Anionen als dominante Spezies in Zusammenhang mit der Beeinflussung der Systemgrößen (Reibung und Verschleiß) herausstellten. Vor allem das scherinduzierte Adsorptions- und Diffusionsverhalten unterschiedlicher Ionenstrukturen weist meist auf eine grundlegende Verhaltenscharakteristika von ILs in tribologischen Kontakten hin.

Scherinduzierte chemische Reaktionen an der Grenzfläche konnten nachgewiesen werden. Diese Effekte sind durch die Reinheit der ILs beeinflusst. In der Literatur diskutierte tribologische Effekte von Reaktionsprodukten der ILs mit dem Substrat, konnte für unterschiedliche Szenarien eingeschränkt werden. Neben den Konzentrationen der Verbindungen durch tribochemische Reaktionen, wurden deren Verläufe und Abhängigkeiten zu den strukturellen Parametern der ILs aufgezeigt. Weiterhin konnten in diesem Zusammenhang unterschiedliche Verschleißerscheinungen aufgrund veränderter Grenzflächenwechselwirkungen identifiziert werden.

Beeinflussungen durch externe elektrische Potentiale bei einer Verwendung von unterschiedlichen Ionenstrukturen zeigten, dass eine Anionenvariation die physikalisch-chemischen Eigenschaften deutlich dominieren. Grundlegende elektrochemische sowie tribologische Eigenschaften zeigten eine Variationsmöglichkeit durch elektrische Potentiale. Es ließ sich ein grundlegendes Verständnis hinsichtlich der tribologischen Mechanismen in Zusammenhang mit den elektrischen Potentialen zeigen und auf sich veränderten Adsorptions- und Diffusionsprozesse der Ionen identifizieren.

Die Abhängigkeit der chemischen Reaktionen und die dafür verantwortlichen Mechanismen konnten für verschiedene Potentiale gezeigt werden.

Letztlich ließen sich auf Basis von grundlegenden Untersuchungen der Grenzflächenwechselwirkungen der ILs in Abhängigkeit der Molekülstruktur Charakteristika auf das tribologische Verhalten übertragen. Somit war es möglich verallgemeinerte Struktureigenschaftsbeziehungen abzuleiten.

Kapitel 8

Ausblick

8.1 Technische Relevanz

Hinsichtlich der fortschreitenden Forderung nach Verbesserungen in technischen Systemen bei gleichzeitiger Senkung des Energieaufwands ist eine Weiterentwicklung für geschmierte Kontaktsysteme unerlässlich. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse können für diese Entwicklung eine Hilfestellung bieten. Verbesserungen hinsichtlich der Größen Reibung und Verschleiß konnten erzielt werden. Diese Ergebnisse sind in Abhängigkeit von Strukturmerkmalen imidazoliumbasierter Kationen sowie unterschiedlicher Anionen entstanden. Vor allem konnte aufgezeigt werden, dass das gewählte Beanspruchungskollektiv für das hieraus resultierende Systemverhalten und den damit einhergehenden Effekten besonders für eine technische Anwendung wichtig ist.

Eine Verwendung von externen elektrischen Potentialen zeigte, dass hiermit ebenfalls Reibung und Verschleiß deutlich beeinflusst werden können. Insbesondere konnten Effekte, die bereits ohne externe elektrische Potentiale identifiziert wurden, durch externe elektrische Potentiale verstärkt werden. Weiterhin besteht hierdurch die Möglichkeit steuerbare geschmierte Systeme zu generieren. In Verbindung mit Mischungen von Basisölen und ILs ist ebenfalls eine signifikante Verbesserung der tribologischen Größen Reibung und Verschleiß in einem Modellsystem möglich.

8.2 Weitere wissenschaftliche Arbeiten

Jeder einzelne Unterpunkt, der behandelten Themen, bietet mannigfaltige Möglichkeiten weiterführende Fragestellungen anzugehen.

Beispielsweise deuten die anhand einer homologen Variation der Kationenstruktur erhaltenen Ergebnisse darauf hin, dass dem Struktureinfluss in Zusammenhang mit den einhergehenden physikalisch-chemischen Eigenschaften eine große Bedeutung beizumessen ist. Um an den vorhandenen Ergebnissen anzuknüpfen, ist der Einfluss der Position aliphatischer Reste in einem imidazoliumbasierten Ringsystem zu untersuchen. Strukturierte Variationen der Position und der Länge von Endgruppen können Aufschluss über die intermolekularen Wechselwirkungen und deren Auswirkungen auf das rheologische wie tribologische Verhalten geben.

Eine Variation der Anionenstruktur zeigte, dass die Auswirkungen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften sehr deutlich ausfallen. Daher sollte eine definierte Variation (u. a. definierte Volumenzunahme etc.) der Struktureigenschaften des Anions besser interpretierbare Ergebnisse liefern. Weitere elektrorheologische als auch tribologische Untersuchungen sind durchzuführen. Hierzu sollten sowohl die Strukturen wie auch die Methodik eine wichtige Rolle spielen. Polyionische Flüssigkeiten (PILs) könnten aufgrund des erhöhten Ladungscharakters eine interessante Variante sein. Aus methodischer Hinsicht sind sowohl tribologische wie auch elektrochemische Ansätze denkbar. Weitere Bestimmungen energetischer Größen auf der Grundlage von Oszillationsmessungen bei geringsten Auslenkungen sollten ein besseres Verständnis hinsichtlich dem Orientierungs- und Reorientierungsverhalten der Ionen an der Grenzfläche generieren. Des Weiteren sollte aus elektrochemischer Hinsicht Methoden wie beispielsweise die elektrochemische Impedanzspektroskopie Verwendung finden.

Literaturverzeichnis

- [1] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Elsevier, Amsterdam, Heidelberg [u.a.], 3 edition, 2011.
- [2] B. N. J. Persson. Sliding friction. *Surface Science Reports*, 33(3):83 – 119, 1999.
- [3] H. Czichos. *Tribologie-Handbuch : Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. SpringerLink : Bücher. Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, Wiesbaden, 3., überarbeitete und erweiterte auflage edition, 2010.
- [4] T. Mezger. *Das Rheologie Handbuch : für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern*. Vincentz, Hannover, 3. überarb. aufl. edition, 2000.
- [5] D. Tabor. *Gases, liquids and solids : and other states of matter*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 3. ed. repr. edition, 1991.
- [6] *Mesostructure and Dynamics in Liquids and Solutions*. Faraday Discussions. The Royal Society of Chemistry, 2013.
- [7] I. M. Hutchings. *Tribology : friction and wear of engineering materials*. Metallurgy and materials science series. Arnold, London [u.a.], 1. publ. edition, 1992.
- [8] P. Wasserscheid, editor. *Ionic liquids in synthesis*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2. reprint edition, 2004.
- [9] R. D. Rogers. Reflections on ionic liquids. *Nature*, 44:917–918, 2007.
- [10] A. R. Katritzky, R. Jain, A. Lomaka, R. Petrukhin, M. Karelson, A. E. Visser, and R. D. Rogers. Correlation of the Melting Points of Potential Ionic Liquids (Imidazolium Bromides and Benzimidazolium Bromides) Using the CODESSA Program. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 42(2):225–231, 2002.
- [11] A. R. Katritzky, A. Lomaka, R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Visser, and R. D. Rogers. QSPR Correlation of the Melting Point for Pyridinium Bromides, Potential Ionic Liquids. *Journal of Chemical Information and Computer Sciences*, 42(1):71–74, 2002.
- [12] J. D. Holbrey and K. R. Seddon. Ionic liquids. *Clean Products and Processes*, 1:223–226, 1999.

- [13] R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin. Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, 115(13):6357–6426, 2015.
- [14] H. Hamaguchi, S. Saha, R. Ozawa, and S. Hayashi. *Raman and X-ray Studies on the Structure of [bmim]X*, chapter 6, pages 68–78. 2005.
- [15] T. Greaves, D. Kennedy, Y. Shen, A. Hawley, G. Song, and C. Drummond. Fluorous protic ionic liquids exhibit discrete segregated nano-scale solvent domains and form new populations of nano-scale objects upon primary alcohol addition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:7592–7598, 2013.
- [16] G. Smith, O. Borodin, J. Magda, R. Boyd, Y. Wang, J. Bara, S. Miller, D. Gin, and R. Noble. A comparison of fluoroalkyl-derivatized imidazolium:TFSI and alkyl-derivatized imidazolium:TFSI ionic liquids: a molecular dynamics simulation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:7064–7076, 2010.
- [17] S. Campen, J. Green, G. Lamb, D. Atkinson, and H. Spikes. On the Increase in Boundary Friction with Sliding Speed. *Tribology Letters*, 48(2):237–248, 2012.
- [18] T. Putelat, J. Dawes, and J. R. Willis. On the microphysical foundations of rate-and-state friction. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(5):1062 – 1075, 2011.
- [19] Y. I. Rabinovich, A. Singh, M. Hahn, S. Brown, and B. Moudgil. Kinetics of Liquid Annulus Formation and Capillary Forces. *Langmuir*, 27(22):13514–13523, 2011. PMID: 21942694.
- [20] B. J. Briscoe and D. C. B. Evans. The Shear Properties of Langmuir-Blodgett Layers. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 380(1779):389–407, 1982.
- [21] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, and L. Yu. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chemical Communications*, 21:2244–2245, 2001.
- [22] R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, and B. Roling. Structure and dynamics of the interfacial layer between ionic liquids and electrode materials. *Journal of Molecular Liquids*, 192(0):44 – 54, 2014. Fundamental Aspects of Ionic Liquid Science.
- [23] H. Li, R. J. Wood, F. Endres, and R. Atkin. Influence of alkyl chain length and anion species on ionic liquid structure at the graphite interface as a function of applied potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 26(28):284115, 2014.
- [24] H. Li, M. W. Rutland, and R. Atkin. Ionic liquid lubrication: influence of ion structure, surface potential and sliding velocity. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:14616–14623, 2013.
- [25] H. Li, F. Endres, and R. Atkin. Effect of alkyl chain length and anion species on the interfacial nanostructure of ionic liquids at the au(111)-ionic liquid interface as a function of potential. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:14624–14633, 2013.

- [26] E. Gileadi. *Physical electrochemistry : fundamentals, techniques and applications*. Master. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2011.
- [27] D. Shakhvorostov, K. Pöhlmann, and M. Scherge. An energetic approach to friction, wear and temperature. *Wear*, 257(1-2):124 – 130, 2004.
- [28] H Every, A. Bishop, M. Forsyth, and D. MacFarlane. Ion diffusion in molten salt mixtures. *Electrochimica Acta*, 45(8&“9):1279 – 1284, 2000.
- [29] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and Hussey. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorganic Chemistry*, 21(3):1263–1264, 1982.
- [30] R. Atkin and G. G Warr. Structure in Confined Room-Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(13):5162–5168, 2007.
- [31] A. E. Somers, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth. A Review of Ionic Liquid Lubricants. *Lubricants*, 1(1):3–21, 2013.
- [32] I. Minami. Ionic Liquids in Tribology. *Molecules*, 14:2286–2305, 2009.
- [33] B. Roling, M. Drüscher, and B. Huber. Slow and fast capacitive process taking place at the ionic liquid/electrode interface. *Faraday Discuss.*, 154:303–311, 2012.
- [34] E. Riedel and C. Janiak. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, Berlin [u.a.], 8. Aufl. edition, 2011.
- [35] I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguinet, P. J. Dyson, A. Oleinikova, and H. Weingärtner. Why Are Ionic Liquids Liquid? a Simple Explanation Based on Lattice and Solvation Energies. *Journal of the American Chemical Society*, 128(41):13427–13434, 2006.
- [36] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357-358:97 – 102, 2000.
- [37] P. Wasserscheid and W. Keim. Ionische Flüssigkeiten – neue „Lösungen“ für die Übergangsmetallkatalyse. *Angewandte Chemie*, 112(21):3926–3945, 2000.
- [38] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorganic Chemistry*, 35(5):1168–1178, 1996.
- [39] F. Endres, editor. *Electrodeposition from ionic liquids*. WILEY-VCH Verlag, Weinheim, 2008.
- [40] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, and J. H. Davis. Co₂ Capture by a Task-Specific Ionic Liquid. *Journal of the American Chemical Society*, 124(6):926–927, 2002.

- [41] M. Freemantle. *An introduction to ionic liquids*. RSC Publ., Cambridge, 2010. Includes index.
- [42] I. Krossing and I. Raabe. Noncoordinating Anions—Fact or Fiction? A Survey of Likely Candidates. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(16):2066–2090, 2004.
- [43] P. Walden. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Russian Acad. Sci.*, pages 405–422, 1914.
- [44] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, and P. D. Armitage. Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate(2-) and hexachloromolybdate(3-). *Inorganic Chemistry*, 22(15):2099–2100, 1983.
- [45] J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pages 965–967, 1992.
- [46] L. Chen, M. Sharifzadeh, N. Mac Dowell, T. Welton, N. Shah, and J. P. Hallett. Inexpensive ionic liquids: [hso₄]⁻-based solvent production at bulk scale. *Green Chem.*, 16:3098–3106, 2014.
- [47] M. Maase. Method for the separation of acids from chemical reaction mixtures by means of ionic fluids, 2003.
- [48] F. Endres and S. Z. El Abedin. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8:2101–2116, 2006.
- [49] N. V. Pogodina, M. Nowak, J. Lauger, C. O. Klein, M. Wilhem, and C. Friedrich. Molecular dynamics of ionic liquids as probed by rheology. *Journal of Rheology*, 55(241):241–256, 2011.
- [50] D. R. MacFarlane, M. Forsyth, P. C. Howlett, J. M. Pringle, J. Sun, G. Annat, W. Neil, and E. I. Izgorodina. Ionic Liquids in Electrochemical Devices and Processes: Managing Interfacial Electrochemistry. *Accounts of Chemical Research*, 40(11):1165–1173, 2007.
- [51] S. P. Verevkin, D. H. Zaitsau, V. N. Emel’yanenko, R. V. Ralys, A. V. Yermalayeu, and C. Schick. Vaporization enthalpies of imidazolium based ionic liquids. a thermogravimetric study of the alkyl chain length dependence. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 54(0):433 – 437, 2012.
- [52] M. Bier and S. Dietrich. Vapour pressure of ionic liquids. *Molecular Physics*, 108(2):211–214, 2010.
- [53] S. P. Verevkin. Predicting Enthalpy of Vaporization of Ionic Liquids: A Simple Rule for a Complex Property. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(27):5071–5074, 2008.
- [54] J. P. Armstrong, C. Hurst, R. G. Jones, P. Licence, K. R. J. Lovelock, C. J. Satterley, and Villar-Garcia. Vapourisation of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9:982–990, 2007.

- [55] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, and Y.-H. Chu. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules*, 14:3780–3813, 2009.
- [56] R. Ludwig and U. Kragl. Verstehen wir die Flüchtigkeit ionischer Flüssigkeiten? *Angewandte Chemie*, 119(35):6702–6704, 2007.
- [57] B. Kirchner and B. Clare, editors. *Ionic liquids*. Topics in current chemistry ; 290. Springer, Berlin, 2009.
- [58] Ionic liquis - Introduction, 2014.
- [59] J. D. Holbrey and K. R. Seddon. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (13):2133–2140, 1999.
- [60] K. Binnemans. Ionic Liquid Crystals. *Chemical Reviews*, 105(11):4148–4204, 2005.
- [61] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, and M. Nieuwenhuyzen. Small-angle scattering from long-chain alkyimidazolium-based ionic liquids. In R.D. Rogers and K.R. Seddon, editors, *Industrial Applications for Green Chemistry*, volume 818, pages 400–412, Washington, 2002. ASC Symposium Series.
- [62] J. Dupont. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 15:341 – 350, 06 2004.
- [63] H. Weingärtner. Zum Verständnis ionischer Flüssigkeiten auf molekularer Ebene: Fakten, Probleme und Kontroversen. *Angewandte Chemie*, 120(4):664–682, 2008.
- [64] G. Yu, D. Zhao, L. Wen, S. Yang, and X. Chen. Viscosity of ionic liquids: Database, observation, and quantitative structure-property relationship analysis. *AIChE Journal*, 58(9):2885–2899, 2012.
- [65] H. Li, M. Ibrahim, I. Agberemi, and M. N. Kobrak. The relationship between ionic structure and viscosity in room-temperature ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 129(12):124507, 2008.
- [66] R. Stribeck. *Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager*. Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens. Heft 7. Julius Springer, 1903.
- [67] E. N. d. C. Andrade. A theory of the viscosity of liquids.—Part i. *Philosophical Magazine Series*, 17(112):497–511, 1934.
- [68] E. N. d. C. Andrade. A theory of the viscosity of liquids.—Part ii. *Philosophical Magazine Series*, 17(113):698–732, 1934.

- [69] G. Tammann and W. Hesse. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156(1):245–257, 1926.
- [70] G. S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6):339–355, 1925.
- [71] H. Vogel. The law of the relation between the viscosity of liquids and the temperature. *Physikalische Zeitschrift*, 22, 1921.
- [72] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner, and W. Kunz. The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the Anion. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(5):1774–1778, 2010.
- [73] K. G. Weil and S. I. Smedley. The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids, Plenum Publish. Corp., 1980, 195 seiten. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 85(8):817–817, 1981.
- [74] P. Walden. Über organische Lösungs- und Ionisierungsmittel. iii. Teil: innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 55:207–246, 1906.
- [75] I.-W. Sun, Y.-C. Lin, B.-K. Chen, C.-W. Kuo, C.-C. Chen, S.-G. Su, P.-R. Chen, and T.-Y. Wu. Electrochemical and Physicochemical Characterizations of Butylsulfate-Based Ionic Liquids. *International Journal of Electrochemical Science*, 7(8):7206, Aug 2012.
- [76] S. Bulut, P. Klose, and I. Krossing. Na[b(hfip)4] (hfip = OC(H)(CF₃)₂): a weakly coordinating anion salt and its first application to prepare ionic liquids. *Dalton Trans.*, 40:8114–8124, 2011.
- [77] T. Cremer, L. Wibmer, S. K. Calderon, A. Deyko, F. Maier, and H.-P. Steinrück. Interfaces of ionic liquids and transition metal surfaces-adsorption, growth, and thermal reactions of ultrathin [c1c1im][tf2n] films on metallic and oxidised ni(111) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:5153–5163, 2012.
- [78] T. Cremer, M. Stark, A. Deyko, H.-P. Steinrück, and F. Maier. Liquid/Solid interface of Ultrathin Ionic Liquid Films: [c1c1im][tf2n] and [c8c1im][tf2n] on au(111). *Langmuir*, 27(7):3662–3671, 2011.
- [79] F. Endres, O. Höfft, N. Borisenko, L. H. Gasparotto, A. Prowald, R. Al-Salman, T. Carstens, R. Atkin, A. Bund, and S. Z. El Abedin. Do solvation layers of ionic liquids influence electrochemical reactions? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:1724–1732, 2010.
- [80] R. Hayes, S. Imberti, G. G. Warr, and R. Atkin. Effect of Cation Alkyl Chain Length and Anion Type on Protic Ionic Liquid Nanostructure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(25):13998–14008, 2014.

- [81] J. J. Segura, A. Elbourne, E. J. Wanless, G. G. Warr, K. Voitchovsky, and R. Atkin. Adsorbed and near surface structure of ionic liquids at a solid interface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:3320–3328, 2013.
- [82] R. Á. Asencio, E. D. Cranston, R. Atkin, and M. W. Rutland. Ionic Liquid Nanotribology: Stiction Suppression and Surface Induced Shear Thinning. *Langmuir*, 28(26):9967–9976, 2012.
- [83] D. Wakeham, G. G. Warr, and R. Atkin. Surfactant Adsorption at the Surface of Mixed Ionic Liquids and Ionic Liquid Water Mixtures. *Langmuir*, 28(37):13224–13231, 2012.
- [84] R. Atkin, N. Borisenko, M. Drüschler, S. Z. El Abedin, F. Endres, R. Hayes, B. Huber, and B. Roling. An in situ STM/AFM and impedance spectroscopy study of the extremely pure 1-butyl-1-methylpyrrolidinium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate/Au(111) interface: potential dependent solvation layers and the herringbone reconstruction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:6849–6857, 2011.
- [85] R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin. At the interface: solvation and designing ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:1709–1723, 2010.
- [86] D. Wakeham, R. Hayes, G. G. Warr, and R. Atkin. Influence of Temperature and Molecular Structure on Ionic Liquid Solvation Layers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(17):5961–5966, 2009.
- [87] R. Hayes, S. Z. El Abedin, and R. Atkin. Pronounced Structure in Confined Aprotic Room-Temperature Ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(20):7049–7052, 2009. PMID: 19438273.
- [88] R. Atkin, S. Z. El Abedin, R. Hayes, L. H. S. Gasparotto, N. Borisenko, and F. Endres. AFM and STM Studies on the Surface Interaction of [bmp]tfsa and [emim]tfsa Ionic Liquids with Au(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(30):13266–13272, 2009.
- [89] J. N. Israelachvili and D. Tabor. The Measurement of Van Der Waals Dispersion Forces in the Range 1.5 to 130 nm. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical and Physical Sciences*, 331(1584):19–38, 1972.
- [90] D. Tabor and R. H. S. Winterton. The Direct Measurement of Normal and Retarded van der Waals Forces. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 312(1511):435–450, 1969.
- [91] R. Atkin and G. G. Warr. The Smallest Amphiphiles: Nanostructure in Protic Room-Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl Groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112(14):4164–4166, 2008.
- [92] S. Perkin. Ionic liquids in confined geometries. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:5052–5062, 2012.

- [93] S. Perkin, L. Crowhurst, H. Niedermeyer, T. Welton, A. M. Smith, and N. N. Gosvami. Self-assembly in the electrical double layer of ionic liquids. *Chem. Commun.*, 47:6572–6574, 2011.
- [94] S. Perkin, T. Albrecht, and J. Klein. Layering and shear properties of an ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, confined to nano-films between mica surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:1243–1247, 2010.
- [95] F. Endres, N. Borisenko, S. Z. El Abedin, R. Hayes, and R. Atkin. The interface ionic liquid(s)/electrode(s): In situ STM and AFM measurements. *Faraday Discuss.*, 154:221–233, 2012.
- [96] M. A. Gebbie, M. Valtiner, X. Banquy, E. T. Fox, W. A. Henderson, and J. N. Israelachvili. Ionic liquids behave as dilute electrolyte solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013.
- [97] N. Borisenko, S. Z. El Abedin, and F. Endres. An in Situ STM and DTS Study of the Extremely Pure [emim]fap/au(111) interface. *ChemPhysChem*, 13(7):1736–1742, 2012.
- [98] T. Waldmann, H.-H. Huang, H. E. Hoster, O. Höfft, F. Endres, and R. J. Behm. Imaging an Ionic Liquid Adlayer by Scanning Tunneling Microscopy at the Solid|Vacuum interface. *ChemPhysChem*, 12(14):2565–2567, 2011.
- [99] Y.-Z. Su, Y.-C. Fu, J.-W. Yan, Z.-B. Chen, and B.-W. Mao. Double Layer of Au(100)/Ionic Liquid Interface and Its Stability in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 48(28):5148–5151, 2009.
- [100] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, and P. Simon. Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor. *Journal of the American Chemical Society*, 130(9):2730–2731, 2008.
- [101] G.-B. Pan and W. Freyland. 2d phase transition of {PF6} adlayers at the electrified ionic liquid/au(1 1 1) interface. *Chemical Physics Letters*, 427(1 - 3):96 – 100, 2006.
- [102] L.G. Lin, Y. Wang, J.W. Yan, Y.Z. Yuan, J. Xiang, and B.W. Mao. An in situ {STM} study on the long-range surface restructuring of Au(111) in a non-chloroaluminated ionic liquid. *Electrochemistry Communications*, 5(12):995 – 999, 2003.
- [103] J. Sweeney, F. Hausen, R. Hayes, G. B. Webber, F. Endres, M. W. Rutland, R. Bennewitz, and R. Atkin. Control of Nanoscale Friction on Gold in an Ionic Liquid by a Potential-Dependent Ionic Lubricant Layer. *Phys. Rev. Lett.*, 109:155502, Oct 2012.
- [104] C. Kolbeck, J. Lehmann, K. R. J. Lovelock, T. Cremer, N. Paape, P. Wasserscheid, A. P. Fröba, F. Maier, and H.-P. Steinrück. Density and Surface Tension of Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(51):17025–17036, 2010.

- [105] R. Restolho, J. L. Mata, and B. Saramago. On the interfacial behavior of ionic liquids: Surface tensions and contact angles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 340(1):82 – 86, 2009.
- [106] T. Batchelor, J. Cunder, and A. Y. Fadeev. Wetting study of imidazolium ionic liquids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 330(2):415 – 420, 2009.
- [107] M. G. Freire, P. J. Carvalho, A. M. Fernandes, I. M. Marrucho, A. J. Queimada, and J. A. P. Coutinho. Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect. *Journal of Colloid and Interface Science*, 314(2):621 – 630, 2007.
- [108] W. A. Zisman. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. *Advances in Chemistry*, 64:1–51, 1964.
- [109] R. Lu, S. Mori, K. Kobayashi, and H. Nanao. Study of tribochemical decomposition of ionic liquids on a nascent steel surface. *Applied Surface Science*, 255(22):8965 – 8971, 2009.
- [110] I. Minami, T. Inada, and Y. Okada. Tribological properties of halogen-free ionic liquids. *Journal of Engineering Tribology*, 2012.
- [111] I. Minami, T. Inada, R. Sasaki, and H. Nanao. Tribo-Chemistry of Phosphonium-Derived Ionic Liquids. *Tribology Letters*, 40:225–235, 2010. 10.1007/s11249-010-9626-0.
- [112] I. Minami, M. Kita, T. Kubo, H. Nanao, and S. Mori. The Tribological Properties of Ionic Liquids Composed of Trifluorotris(pentafluoroethyl) Phosphate as a Hydrophobic Anion. *Tribology Letters*, 30:215–223, 2008. 10.1007/s11249-008-9329-y.
- [113] I. Minami, K. Hideto, and S. Mori. Thermo-oxidative stability of ionic liquids as lubricating fluids. *Journal of Synthetic Lubrication*, 24(3):135–147, 2007.
- [114] B. S. Phillips, G. John, and J. S. Zabinski. Surface chemistry of fluorine containing ionic liquids on steel substrates at elevated temperature using Mössbauer spectroscopy. *Tribology Letters*, 26:85–91, 2007. 10.1007/s11249-006-9020-0.
- [115] A. Hädener and H. Kaufmann. *Grundlagen der organischen Chemie*. Birkhäuser, Basel, 11., überarb. und erw. auf. edition, 2006.
- [116] S. G. Cull, J. D. Holbrey, V. Vargas-Mora, K. R. Seddon, and G. J. Lye. Room-temperature ionic liquids as replacements for organic solvents in multiphase bioprocess operations. *Biotechnology and Bioengineering*, 69(2):227–233, 2000.
- [117] S. Raeissi, L. J. Florusse, and C. J. Peters. Purification of flue gas by ionic liquids: Carbon monoxide capture in [bmim][Tf₂N]. *AIChE Journal*, 59(10):3886–3891, 2013.
- [118] M. Drüschler, N. Borisenko, J. Wallauer, C. Winter, B. Huber, F. Endres, and B. Roling. New insights into the interface between a single-crystalline metal electrode and an extremely

- pure ionic liquid: slow interfacial processes and the influence of temperature on interfacial dynamics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14:5090–5099, 2012.
- [119] T. D. Ho, C. Zhang, L. W. Hantao, and J. L. Anderson. Ionic Liquids in Analytical Chemistry: Fundamentals, Advances, and Perspectives. *Analytical Chemistry*, 86(1):262–285, 2014.
- [120] M. E. Van Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, and J. S. Wilkes. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochimica Acta*, 425(1-2):181 – 188, 2005.
- [121] C. Dold, T. Amann, and A. Kailer. Influence of electric potentials on friction of sliding contacts lubricated by an ionic liquid. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:10339–10342, 2015.
- [122] N. V. Pogodina, T. Amann, C. Dold, E. Metwalli, P. Müller-Buschbaum, A. Kailer, and C. Friedrich. Triborheology and orientational dynamics of ionic liquid crystals. *Journal of Molecular Liquids*, 192(0):118 – 126, 2014. Fundamental Aspects of Ionic Liquid Science.
- [123] C. Dold, T. Amann, and A. Kailer. Influence of structural variations on imidazolium-based ionic liquids. *Lubrication Science*, 25(4):251–268, 2013.
- [124] S. Pandey. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts. *Analytica Chimica Acta*, 556(1):38 – 45, 2006. Young Analytical Faculty in Asia.
- [125] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, and Ö. Hortacsu. A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *The Journal of Supercritical Fluids*, 43(1):150 – 180, 2007.
- [126] J. Qu, P. Blau, S. Dai, H. Luo, and H. Meyer. Ionic liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications. *Tribology Letters*, 35:181–189, 2009. 10.1007/s11249-009-9447-1.
- [127] H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, and T. Welton. Mixtures of ionic liquids. *Chem. Soc. Rev.*, 41:7780–7802, 2012.
- [128] T. Espinosa, M. Jiménez, J. Sanes, A.-E. Jiménez, M. Iglesias, and M.-D. Bermúdez. Ultra-Low Friction with a Protic Ionic Liquid Boundary Film at the Water-Lubricated Sapphire-Stainless Steel Interface. *Tribology Letters*, 53(1):1–9, 2014.
- [129] A.-E. Jiménez, M.-D. Bermúdez, F. J. Carrión, and G. Martínez-Nicolás. Room temperature ionic liquids as lubricant additives in steel–aluminium contacts: Influence of sliding velocity, normal load and temperature. *Wear*, 261:347–359, 2006.
- [130] A.-E. Jiménez, M.-D. Bermúdez, P. Iglesias, F. J. Carrión, and G. Martínez-Nicolás. 1-N-alkyl -3-methylimidazolium ionic liquids as neat lubricants and lubricant additives in steel-aluminium contacts. *Wear*, 260(7-8):766 – 782, 2006.
- [131] A.-E. Jiménez and M.-D. Bermúdez. Imidazolium ionic liquids as additives of the synthetic ester propylene glycol dioleate in aluminium-steel lubrication. *Wear*, 265(5-6):787 – 798, 2008.

- [132] M. Yao, Y. Liang, Y. Xia, and F. Zhou. Bisimidazolium Ionic Liquids as the High-Performance Antiwear Additives in Poly(ethylene glycol) for Steel-Steel Contacts. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 1(2):467–471, 2009. PMID: 20353238.
- [133] G. Chatel, J. Pereira, V. Debbeti, H. Wang, and R. D. Rogers. Mixing ionic liquids - simple mixtures or double salts? *Green Chem.*, 16:2051–2083, 2014.
- [134] X. Liu, F. Zhou, Y. Liang, and W. Liu. Benzotriazole as the additive for ionic liquid lubricant: one pathway towards actual application of ionic liquids. *Tribology Letters*, 23:191–196, 2006. 10.1007/s11249-006-9050-7.
- [135] D. M. Fox and M. Priest. Tribological properties of ionic liquids as lubricants and additives. Part i: synergistic Tribofilm formation between ionic liquids and tricresyl phosphate. In *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, volume 222, pages 291–303, 2008.
- [136] M. Palacio and B. Bhushan. Ultrathin Wear-Resistant Ionic Liquid Films for Novel MEMS/NEMS Applications. *Advanced Materials*, 20(6):1194–1198, 2008.
- [137] B. Yu, F. Zhou, Z. Mu, Y. Liang, and W. Liu. Tribological properties of ultra-thin ionic liquid films on single-crystal silicon wafers with functionalized surfaces. *Tribology International*, 39(9):879 – 887, 2006.
- [138] J. Wang, H. Chu, and Y. Li. Why Single-Walled Carbon Nanotubes Can Be Dispersed in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *ACS Nano*, 2(12):2540–2546, 2008.
- [139] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, and H. Natter. Electrodeposition of Nanocrystalline Metals and Alloys from Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(29):3428–3430, 2003.
- [140] J. Lu, F. Yan, and J. Texter. Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science*, 34(5):431 – 448, 2009.
- [141] J. Sanes, F. J. Carrión, A.-E. Jiménez, and M.-D. Bermúdez. Influence of temperature on {PA} 6-steel contacts in the presence of an ionic liquid lubricant. *Wear*, 263(1-6):658 – 662, 2007. 16th International Conference on Wear of Materials.
- [142] M. P. Scott, M. G. Benton, M. Rahman, and C. S. Brazel. *Plasticizing Effects of Imidazolium Salts in PMMA: High-Temperature Stable Flexible Engineering Materials*, chapter 38, pages 468–477. American Chemical Society, 2003.
- [143] A. Suzuki, Y. Shinka, and M. Masuko. Tribological Characteristics of Imidazolium-based Room Temperature Ionic Liquids Under High Vacuum. *Tribology Letters*, 27:307–313, 2007. 10.1007/s11249-007-9235-8.

- [144] Z. Zeng, B. S. Phillips, J.-C. Xiao, and J. M. Shreeve. Polyfluoroalkyl, Polyethylene Glycol, 1,4-Bismethylenebenzene, or 1,4-Bismethylene-2,3,5,6-Tetrafluorobenzene Bridged Functionalized Dicationic Ionic Liquids: Synthesis and Properties as High Temperature Lubricants. *Chemistry of Materials*, 20(8):2719–2726, 2008.
- [145] C.-M. Jin, C. Ye, B. S. Phillips, J. S. Zabinski, X. Liu, W. Liu, and J. M. Shreeve. Polyethylene glycol functionalized dicationic ionic liquids with alkyl or polyfluoroalkyl substituents as high temperature lubricants. *J. Mater. Chem.*, 16:1529–1535, 2006.
- [146] A.-E. Jiménez and M.-D. Bermúdez. Ionic liquids as lubricants for steel-aluminum contacts at low and elevated temperatures. *Tribology Letters*, 26(1):53–60, 2007.
- [147] L. Weng, X. Liu, Y. Liang, and Q. Xue. Effect of tetraalkylphosphonium based ionic liquids as lubricants on the tribological performance of a steel-on-steel system. *Tribology Letters*, 26(1):11–17, 2007.
- [148] X. Liu, F. Zhou, Y. Liang, and W. Liu. Tribological performance of phosphonium based ionic liquids for an aluminum-on-steel system and opinions on lubrication mechanism. *Wear*, 261(10):1174 – 1179, 2006.
- [149] *Tribological properties of imidazolium-based ionic liquids and the influence of polarization*, volume 5, 2013.
- [150] A. Kailer, T. Amann, O. Krummhauer, M. Herrmann, U. Sydow, and M. Schneider. Influence of electric potentials on the tribological behaviour of silicon carbide. *Wear*, 271(9):1922–1927, 2011.
- [151] Y. Y. Zhu, G. H. Kelsall, and H. A. Spikes. The Influence of Electrochemical Potentials on the Friction and Wear of Iron and Iron Oxides in Aqueous Systems. *Tribology Transactions*, 37(4):811–819, 1994.
- [152] S. Mischler. Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation. *Tribology International*, 41:573–583, 2007.
- [153] T. J. Ismail, M. F. N. and. Harvey, J.A. Wharton, R.J.K Wood, and A. Humphreys. Surface potential effects on friction and abrasion of sliding contacts lubricated by aqueous solutions. *Wear*, 267(11):1978 – 1986, 2009. ICAP 2008.
- [154] H. Li, M. Paneru, R. Sedev, and J. Ralston. Dynamic Electrowetting and Dewetting of ionic liquids at a hydrophobic solid-liquids interface. *Langmuir*, 29:2631–2639, 2013.
- [155] H. Li, P. Cooper, A. Somers, M. Rutland, P. Howlett, M. Forsyth, and R. Atkin. Ionic liquid adsorption and nanotribology at the silica-oil interface. *Physical Chemistry Letters*, (5):4095–4099, 2014.

- [156] C. Dold, T. Amann, S. Meier, A. Kailer, and M. Scherge. Influence of electric potentials on the wear behavior of tribological systems by using IL-base oil mixtures. 2015.
- [157] H. A. Branes, J. F. Hutton, and K. Walters. *An Introduction to Rheology*. Elsevier, 1989.
- [158] X. Wang, F. W. Heinemann, M. Yang, B. U. Melcher, M. Fekete, A.-V. Mudring, P. Wasserscheid, and K. Meyer. A new class of double alkyl-substituted, liquid crystalline imidazolium ionic liquids—a unique combination of structural features, viscosity effects, and thermal properties. *Chem. Commun.*, pages 7405–7407, 2009.
- [159] M. H. Pahl, W. Gleißle, and H. M. Laun. *Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere*. Kunststofftechnik. VDI-Verl., Düsseldorf, 4., überarb. Aufl. edition, 1995.
- [160] C. W. Macosko. *Rheology : principles, measurements, and applications*. Advances in interfacial engineering series. Wiley-VCH Verlag, New York, 1994.
- [161] A. Scholz and E. Dickens, editors. *Das Da-Vinci-Universum: Die Notizbücher des Leonardo*. Ullstein Tb, 2006.
- [162] D. Dowson. *History of tribology*. Longman, London [u.a.], 1. publ. edition, 1979.
- [163] O. Reynolds. On the Theory of Lubrication and Its Application. *Philosophical Transactions*, 177:157–234, 1886.
- [164] F. P. Bowden and D. Tabor. *The friction and lubrication of solids*. Oxford classic texts. Clarendon Pr., Oxford [u.a.], repr. edition, 2008. Includes index. - Bibliography. - First publ. 1950 ; First issued in paperback 1986.
- [165] J. A. Greenwood and J. B. P. Williamson. Contact of Nominally Flat Surfaces. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 295(1442):300–319, 1966.
- [166] A. W. Bush, R. D. Gibson, and T. R. Thomas. The elastic contact of a rough surface. *Wear*, 35(1):87 – 111, 1975.
- [167] B. N. J. Persson. *Sliding friction : physical principles and applications*. Nanoscience and technology. Springer, Berlin, 2. ed. edition, 2000.
- [168] H. Hertz. Über die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 92:159–171, 1881.
- [169] O. Föllinger and U. Konigorski, editors. *Regelungstechnik : Einführung in die Methoden und ihre Anwendung*. VDE-Verl., Berlin, 11. edition, 2013. Bis 7. Aufl. u.d.T.: Föllinger, Otto: Regelungstechnik.
- [170] J. F. Archard. Contact and rubbing of flat surfaces. *Journal of Applied Physics*, 24(8):981–988, 1953.

- [171] K. L. Johnson, K. Kendall, and A. D. Roberts. Surface Energy and the Contact of Elastic Solids. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 324(1558):301–313, 1971.
- [172] B. V. Derjaguin, V. M. Muller, and Y. P. Toporov. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 53(2):314 – 326, 1975.
- [173] D. Maugis. Adhesion of spheres. *J. Colloid Interface Science*, 150:243–269, 1992.
- [174] E. Rabinowicz. *Friction and Wear of Materials*. WILEY-VCH Verlag, New York, 1965.
- [175] T. Amann, C. Dold, and A. Kailer. Rheological characterization of ionic liquids and ionic liquid crystals with promising tribological performance. *Soft Matter*, 8:9840–9846, 2012.
- [176] N. V. Pogodina, E. Metwalli, P. Müller-Buschbaum, K. Wendler, R. Lungwitz, S. Spange, J. L. Shamshina, R. D. Rogers, and C. Friedrich. Peculiar Behavior of Azolium Azolate Energetic Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(20):2571–2576, 2011.
- [177] G. L. Burrell, N. F. Dunlop, and F. Separovic. Non-Newtonian viscous shear thinning in ionic liquids. *Soft Matter*, 6:2080–2086, 2010.
- [178] X. Wang, F. W. Heinemann, M. Yang, B. Melcher, M. Fekete, A.-V. Mudring, P. Wasserscheid, and K. Meyer. Double alkyl-substituted, liquid crystalline imidazolium ionic liquids – new structural features, viscosity effects and thermal properties. *Chemical Communications*, 7405, 2009.
- [179] S. Bai, P. Huang, Y. Meng, and S. Wen. Modeling and analysis of interfacial electro-kinetic effects on thin film lubrication. *Tribology International*, 39(11):1405 – 1412, 2006.
- [180] C. Kolbeck, M. Killian, F. Maier, N. Paape, P. Wasserscheid, and H.-P. Steinrück. Surface Characterization of Functionalized Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Langmuir*, 24(17):9500–9507, 2008. PMID: 18672915.
- [181] A. Sheehan, A. Jurado, S. Ramakrishna, A. Arcifa, A. Rossi, N. D. Spencer, and R. Espinosa-Marzal. Layering of Ionic liquids on Rough Surfaces. *Nanoscale*, pages –, 2016.
- [182] C. E. Albertson. The Mechanism of Anti-Squawk Additive Behavior in Automatic Transmission Fluids. *A S L E Transactions*, 6(4):300–315, 1963.
- [183] M. Scherge, D. Shakhvorostov, and K. Pöhlmann. Fundamental wear mechanism of metals. *Wear*, 255(1-6):395 – 400, 2003. 14th International Conference on Wear of Materials.
- [184] C. Kajdas and K. Hiratsuka. Tribochemistry, tribocatalysis, and the negative-ion-radical action mechanism. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 223(6):827–848, 2009.

- [185] M. Furey, C. Kajdas, G. Molina, and B. Vick. The role of electron emission in tribochemistry. In *World Tribology Congress III*, number WTC2005-63459, 2005.
- [186] M. Godet. Third-bodies in tribology. *Wear*, 136(1):29 – 45, 1990.
- [187] S. Arrhenius. Über die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren. *Z. Phys. Chem.*, 4:226–248, 1889.
- [188] H. Eyring. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates. *The Journal of Chemical Physics*, 4(4):283–291, 1936.
- [189] M. Godet. The third-body approach: A mechanical view of wear. *Wear*, 100(1 - 3):437 – 452, 1984.
- [190] V. L. Popov. *Kontaktmechanik und Reibung : von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik*. Springer, Berlin, 2., überarb. Aufl. edition, 2010.
- [191] W. T. Tysoe and N. D. Spencer. Left of the Stribeck curve. *Tribology & Lubrication Technology*, 68(12):96, 2012.
- [192] A. Schallamach. The velocity and temperature dependence of rubber friction. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 66(5):386, 1953.
- [193] A. Ruina. Slip instability and state variable friction laws. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 88(B12):10359–10370, 1983.
- [194] J. H. Dieterich. Modeling of rock friction: 1. Experimental results and constitutive equations. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 84(B5):2161–2168, 1979.
- [195] Y. Bar-Sinai, R. Spatschek, E. A. Brener, and E. Bouchbinder. Instabilities at frictional interfaces: Creep patches, nucleation, and rupture fronts. *Phys. Rev. E*, 88:060403, Dec 2013.
- [196] Y. Bar-Sinai, R. Spatschek, E. A. Brener, and E. Bouchbinder. Velocity-strengthening friction significantly affects interfacial dynamics, strength and dissipation. *Material Science*, 5(7841), 2014.
- [197] Y. Bar-Sinai, E. A. Brener, and E. Bouchbinder. Slow rupture of frictional interfaces. *Geophysical Research Letters*, 39(3), 2012.
- [198] D. J. Schipper, P. H. Vroegop, and A. W. J. De Gee. Prediction of lubrication regimes of concentrated contacts. *Lubrication Science*, 3(3):191–200, 1991.
- [199] K. Sommer. *Verschleiß metallischer Werkstoffe : Erscheinungsformen sicher beurteilen*. SpringerLink : Bücher. Springer Vieweg, Wiesbaden, 2. edition, 2014.
- [200] R. Holm. *Electrical Contacts*. Gerber, H., 1946.

- [201] M.-D. Bermúdez, A.-E. Jiménez, J. Sanes, and F. J. Carrión. Ionic Liquids as Advanced Lubricant Fluids. *Molecules*, 14:2888–2908, 2009.
- [202] T. F. J. Quinn. Role of oxidation in the mild wear of steel. *British Journal of Applied Physics*, 13(1):33, 1962.
- [203] P. Studt. Boundary lubrication: adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear. *Tribology International*, 22(2):111 – 119, 1989. Tribology at BAM.
- [204] G. H. Denison and P. C. Condit. Oxidation of Lubricating Oils. *Industrial & Engineering Chemistry*, 37(11):1102–1108, 1945.
- [205] J. K. Lancaster. A review of the influence of environmental humidity and water on friction, lubrication and wear. *Tribology International*, 23(6):371 – 389, 1990.
- [206] W. Wuttke. *Tribophysik : Reibung u. Verschleiß von Metallen; mit 26 Tab.* Hanser, München, 1987.
- [207] R. Holze. *Leitfaden der Elektrochemie.* Teubner-Studienbücher : Chemie. Teubner, Stuttgart [u.a.], 1998.
- [208] H. Helmholtz. Über einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern mit Anwendung auf die thierisch-elektrischen Versuche. *Annalen der Physik*, 165(6):211–233, 1853.
- [209] M. Gouy. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d’un électrolyte. *J. Phys. Theor. Appl.*, 9(1):457–468, 1910.
- [210] D.L. Chapman. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philosophical Magazine Series 6*, 25(148):475–481, 1913.
- [211] J. C. Maxwell. Illustrations of the dynamical theory of gases. part i on the motions and collisions of perfectly elastic spheres. *Philosophical Magazine*, (19):19–32, 1860.
- [212] J. C. Maxwell. Illustrations of the dynamical theory of gases. part ii on the motions and collisions of perfectly elastic spheres. *Philosophical Magazine*, (20):21–37, 1860.
- [213] O. Stern. Zur Theorie der elektrischen Doppelschicht. *Zeitschrift für Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*, 30:508–516, 1924.
- [214] R. A. Marcus. On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. i. *The Journal of Chemical Physics*, 24(5):966–978, 1956.
- [215] J. Heinze. Cyclovoltammetrie - die „Spektroskopie“ des Elektrochemikers. *Angewandte Chemie*, 96(11):823–916, 1984.

- [216] J. Tafel. *Zeitschrift für physikalische Chemie, Stöchiometrie und Verwandtschaftslehre*, chapter Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung, pages 641–712. Tafel, J., 1905.
- [217] Carl H. Hamann and Wolf Vielstich. *Elektrochemie*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. edition, 2005.
- [218] E. Laviron. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 52(3):355 – 393, 1974.
- [219] P. N. Ross Jr. Structure Sensitivity in the Electrocatalytic Properties of Pt. *J. Electrochem. Soc.*, 126(1):67–77, 1979.
- [220] T. Erdey-Grúz and M. Volmer. Zur Theorie der Wasserstoffüberspannung. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 150:203–213, 1930.
- [221] W. Nernst. Über die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4:129, 1889.
- [222] J. E. B. Randles and W. White. Reactions of metal ions at mercury electrodes in fused salts. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59(7-8):666–671, 1955.
- [223] J. E. B. Randles. A cathode ray polarograph. *Trans. Faraday Soc.*, 44:322–327, 1948.
- [224] A. Sevcik. First analytical theory of linear sweep voltammetry. *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 13:349, 1948.
- [225] N. De-Vos, C. Maton, and C. V. Stevens. Electrochemical Stability of Ionic Liquids: General Influences and Degradation Mechanisms. *ChemElectroChem*, 1(8):1258–1270, 2014.
- [226] J. Wallauer, M. Drüschler, B. Huber, and B. Roling. The Differential Capacitance of Ionic Liquid | Metal Electrode Interfaces - A Critical Comparison of Experimental Results with Theoretical Predictions. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 68b:1143–1153, 2013.
- [227] K. Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews*, 104(10):4303–4418, 2004.
- [228] U. Schröder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, and J. Dupont. Water-induced accelerated ion diffusion: voltammetric studies in 1-methyl-3-[2,6-(s)-dimethylocten-2-yl]imidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and hexafluorophosphate ionic liquids. *New J. Chem.*, 24:1009–1015, 2000.

- [229] S. Yoshimoto, R. Taguchi, R. Tsuji, H. Ueda, and K. Nishiyama. Dependence on the crystallographic orientation of Au for the potential window of the electrical double-layer region in imidazolium-based ionic liquids. *Electrochemistry Communications*, 20(0):26 – 28, 2012.
- [230] G. E. Gray, J. Winnick, and P. A. Kohl. Plating and Stripping of Sodium from a Room Temperature 1-Methyl-3-propylimidazolium Chloride Melt. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(12):3820–3824, 1996.
- [231] P. Wasserscheid, T. Predel, E. Schlücker, D. Gerhard, and W. Arlt. Ionic Liquids as Operating Fluids in High Pressure Applications. *Chem. Eng. Technol.*, 30(11):1475–1480, 2007.
- [232] M. Uerdingen, C. Treber, M. Balsler, G. Schmitt, and C. Werner. Corrosion behaviour of ionic liquids. *Green Chem.*, 7:321–325, 2005.
- [233] H [Hrsg.] Biermann, editor. *Moderne Methoden der Werkstoffprüfung*. Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2015.
- [234] L. L. Zhang and X. S. Zhao. Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chem. Soc. Rev.*, 38:2520–2531, 2009.
- [235] M. Scendo and J. Uznanska. The Effect of Ionic Liquids on the Corrosion Inhibition of Copper in Acidic Chloride Solutions. *International Journal of Corrosion*, 2011, 2010.
- [236] I. Lopez-Martin, E. Burello, P. N. Davey, K. R. Seddon, and G. Rothenberg. Anion and Cation Effects on Imidazolium Salt Melting Points: A Descriptor Modelling Study. *ChemPhysChem*, 8(5):690–695, 2007.
- [237] R. L. Gardas and J. A. Coutinho. A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids. *Fluid Phase Equilibria*, 266(1 - 2):195 – 201, 2008.
- [238] D. Almantariotis, T. Gefflaut, A. A. H. Pádua, J.-Y. Coxam, and M. F. Costa Gomes. Effect of Fluorination and Size of the Alkyl Side-Chain on the Solubility of Carbon Dioxide in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(10):3608–3617, 2010. PMID: 20178327.
- [239] K. Fischer. Neues Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Wassergehaltes von Flüssigkeiten und festen Körpern. *Angewandte Chemie*, 48(26):394–396, 1935.
- [240] P. Atkins and J. De Paula, editors. *Physikalische Chemie*, volume [Hauptbd.]:. Wiley-VCH, Weinheim, 5. aufl. edition, 2013.
- [241] P. Heyer and J. Läger. Correlation between friction and flow of lubricating greases in a new tribometer device. *Lubrication Science*, 21(7):253–268, 2009.
- [242] G. S. Ohm. Vorläufige Anzeige des Gesetzes, nach welchem Metalle die Kontaktelektrizität leiten sowie Späterer Nachtrag. *Annalen der Physik und Chemie*, 80:79–88, 1825.

- [243] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, and T. Welton. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3:5192–5200, 2001.
- [244] C. Dold, T. Amann, and A. Kailer. Influence of Structural Variations on Imidazolium Based Ionic Liquids. In *18th International Colloquium Tribology, Industrial and Automotive Lubrication, Solving Friction and Wear Problems*, page 172. Technische Akademie Esslingen, 2012.
- [245] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh. *Spectroscopic methods in organic chemistry*. Thieme foundations of organic chemistry series. Thieme, Stuttgart [u.a.], 2. edition, 2008.
- [246] S. Perkin, M. Salanne, P. Madden, and R. Lynden-Bell. Is a stern and diffuse layer model appropriate to ionic liquids at surfaces? *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(44):E4121, 2013.
- [247] K. R. J. Lovelock, I. J. Villar-Garcia, F. Maier, H.-P. Steinrück, and P. Licence. Photoelectron Spectroscopy of Ionic Liquid-based Interfaces. *Chemical Reviews*, 110(9):5158–5190, 2010.
- [248] V. Lockett, R. Sedev, S. Harmer, J. Ralston, M. Horne, and T. Rodopoulos. Orientation and mutual location of ions at the surface of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:13816–13827, 2010.
- [249] S. Baldelli. Influence of Water on the Orientation of Cations at the Surface of a Room-Temperature Ionic Liquid: A Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopic Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(25):6148–6152, 2003.
- [250] M. Poleski, J. Luczak, R. Arannowski, and C. Jungnickel. Wetting of surfaces with ionic liquids. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 49(1):277–286, 2013.
- [251] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry*, 4:156–164, 2001.
- [252] K. R. Seddon, A. Stark, and M.-J. Torres. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem*, 72(12):2275–2287, 2000.
- [253] C. S. Santos and S. Baldelli. Alkyl Chain Interaction at the Surface of Room Temperature Ionic Liquids: Systematic Variation of Alkyl Chain Length (R = C1-C4, C8) in both Cation and Anion of [RMIM][R-OSO₃] by Sum Frequency Generation and Surface Tension. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(4):923–933, 2009.
- [254] S. Li, K. L. Van Aken, J. K. McDonough, G. Feng, Y. Gogotsi, and P. T. Cummings. The Electrical Double Layer of Dicationic Ionic Liquids at Onion-like Carbon Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(8):3901–3909, 2014.

- [255] A. Rupp, N. Roznyatovskaya, H. Scherer, W. Beichel, P. Klose, C. Sturm, A. Hoffmann, J. Tuebke, T. Koslowski, and I. Krossing. Size Matters! On the Way to Ionic Liquid Systems without Ion Pairing. *Chemistry - A European Journal*, 20(31):9794–9804, 2014.
- [256] S. Millefiorini, A. Tkaczyk, R. Sedev, J. Efthimiadis, and J. Ralston. Electrowetting of Ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 128(9):3098–3101, 2006.
- [257] N. Hjalmarsson, D. Wallinder, S. Glavatskih, R. Atkin, T. Aastrup, and M. W. Rutland. Weighing the surface charge of an ionic liquid. *Nanoscale*, 7:16039–16045, 2015.
- [258] R. Zhao, Z. Liang, B. Jiang, R. Xu, and T. Chen. Studies on electrowetting of room temperature ionic liquids. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 124(20):4089 – 4091, 2013.
- [259] John D. Weeks. Constitutive laws for high-velocity frictional sliding and their influence on stress drop during unstable slip. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 98(B10):17637–17648, 1993.
- [260] S. Jahanmir and M. Beltzer. Effect of Additive Molecular Structure on Friction Coefficient and Adsorption. *Journal of Tribology*, 108(1):109–116, 1986.
- [261] S. Jahanmir and Beltzer. An Adsorption Model for Friction in Boundary Lubrication. *A S L E Transactions*, 29(3):423–430, 1986.
- [262] C. Kolbeck, I. Niedermaier, A. Deyko, K. R. J. Lovelock, N. Taccardi, W. Wei, P. Wasserscheid, F. Maier, and H.-P. Steinrück. Influence of Substituents and Functional Groups on the Surface Composition of Ionic Liquids. *Chemistry - European Journal*, 20(14):3954–3965, 2014.
- [263] M. Deetlefs, M. Hardacre, C. and Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, and A.K. Sheppard, O. and Soper. Liquid Structure of the Ionic Liquid 1,3-Dimethylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylamide. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(24):12055–12061, 2006. PMID: 16800516.
- [264] P. S. Kulkarni, L. C. Branco Dr., J. G. Crespo Dr., M. C. Nunes Prof., A. Raymundo Prof., and C. A. M. Afonso Prof. Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidinium Cations. *Chemistry A European Journal*, 13(30):8478–8488, 2007.
- [265] R. Hagiwara and Y. Ito. Room temperature ionic liquids of alkyimidazolium cations and fluoroanions. *Journal of Fluorine Chemistry*, 105:221–227, 2000.
- [266] V. Totolin, Ma. Conte, E. Berriozábal, F. Pagano, I. Minami, N. Dörr, J. Brenner, and A. Igartua. Tribological investigations of ionic liquids in ultra-high vacuum environment. *Lubrication Science*, 2013.

- [267] M Kronberger, V Pejakovic, C Gabler, and M Kalin. How anion and cation species influence the tribology of a green lubricant based on ionic liquids. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part J: Journal of Engineering Tribology*, 226(11):933–951, 2012.
- [268] P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane. Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 220(10):1483–1498, 2006.
- [269] F. Maier, T. Cremer, C. Kolbeck, K. R. J. Lovelock, N. Paape, P. S. Schulz, P. Wasserscheid, and H.-P. Steinruck. Insights into the surface composition and enrichment effects of ionic liquids and ionic liquid mixtures. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:1905–1915, 2010.
- [270] J. L. Sullivan. Boundary lubrication and oxidational wear. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 19(10):1999, 1986.
- [271] K. Meyer and H. Kloss. Übertragbarkeit von freiverschleißergebnissen aus modelltemperaturen auf praxisnahe bedingungen,. *Schmierungstechnik*, 1990.
- [272] D. H. Buckley. *Surface effects in adhesion, friction, wear, and lubrication*. Tribology series ; 5. Elsevier, 1981.