

TRIBOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN AN
NANOPARTIKEL-ADDITIVIERTEN SCHMIERSTOFFEN

DOKTORARBEIT

VON

SEBASTIAN ZÜNKELER

GEBOREN AM 16. DEZEMBER 1980 IN OELDE

18. MÄRZ 2013

GUTACHTER:

PROF. DR. DARIO ANSELMETTI

PROF. DR. ANDREAS HÜTTEN

FAKULTÄT FÜR PHYSIK
UNIVERSITÄT BIELEFELD

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und dabei keine weiteren als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe. Dritte haben keine geldwerten Leistungen, die in Zusammenhang mit der Arbeit stehen, erhalten und die Arbeit oder wesentliche Teile wurden weder für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht noch als Dissertation an einer anderen Hochschule. Die geltende Prüfungsordnung ist mir bekannt.

Bielefeld, 18. März 2013

Sebastian Zünkeler

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Schmierungs-technik	3
2.1.1	Flüssige Schmierstoffe	4
2.1.2	Viskosität	6
2.1.3	Grundöle	8
2.1.4	Additive	9
2.1.5	Festschmierstoffe	11
2.1.6	Nanopartikel	13
2.1.7	Verschleiß	14
2.2	Suspensionen	17
2.2.1	Herstellung	18
2.2.2	Stabilität	19
2.3	Metalle	21
2.3.1	Metallbindung	21
2.3.2	Eisen-Kohlenstoff-System	22
2.3.3	Stahl	25
2.3.4	Guss	27
2.4	Kontaktmechanik	28
2.4.1	Raue Oberflächen	29
2.4.2	Reibung auf atomarer Ebene	30
2.4.3	Rasterkraftmikroskop	32
3	Experimenteller Aufbau und verwendete Materialien	37
3.1	Rotationstribometer - RT8000	37
3.1.1	Kugel-Scheibe-Kontakt	38
3.1.2	Konstruktion eines Scheibe-Scheibe-Kontakts	39
3.2	Prüfkörper	39
3.2.1	Läppmaschine	40
3.2.2	Reinigung der Prüfkörper	41
3.3	AFM	41
3.4	Lichtmikroskopie	42
3.5	Nanopartikel	42
3.6	Ultraschallhomogenisator	43
3.7	Viskosimeter	43

3.8	Schmierstoffe und Chemikalien	44
3.8.1	Herstellung von Titandioxid-Suspensionen	45
3.8.2	Weitere Additive und Schmierstoffe	45
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Tribologische Untersuchungen an einem Flächenkontakt	48
4.1.1	Läppen	48
4.1.2	Tribologische Untersuchungen an einem Flächenkontakt ohne Additivierung des Grundöls	50
4.1.3	Additivierung mit Fettsäuren, Estern und Festschmierstoffen .	54
4.1.4	Nanopartikel	58
4.1.5	Tribologische Wirksamkeit von Titandioxid-Nanopartikeln in Ab- hängigkeit von der Konzentration	71
4.1.6	Einfluss der Geschwindigkeit	80
4.1.7	Einfluss des Drucks	83
4.2	Tribologische Untersuchungen an Punktkontakten	86
4.2.1	Kugel-Scheibe-Kontakt	86
4.2.2	Tribologische Untersuchungen an mikroskopischen Kontakten .	94
5	Zusammenfassung und Ausblick	99
6	Danksagung	101

1 Einleitung

Aus dem griechischen Wort „tribos“, das „reiben“ bedeutet, leitet sich der heutige Begriff der Tribologie ab, der ein Wissenschaftsfeld umschließt, das sich mit Reibung, Verschleiß und Schmierstoffen beschäftigt. Ein Thema, dessen Tragweite kaum überschätzt werden kann. Auf der einen Seite ist Reibung unerlässlich für so alltägliche Dinge wie das Gehen auf der Straße und das Bremsen eines Autos, aber auf der anderen Seite verursachen Reibungsphänomene hohe Kosten durch die Umwandlung von mechanischer Energie in nicht nutzbare Wärme oder den Verschleiß von Bauteilen. Schon 3500 Jahre v. Chr. setzten sich die Menschen mit der Erfindung des Rads aktiv mit tribologischen Fragestellungen auseinander, die wissenschaftliche Auseinandersetzung mit diesem Forschungsgebiet ist jedoch erst wenige hundert Jahre alt [10].

Die vorliegende Arbeit ist im Rahmen eines ZIM-Projekts (Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand) angefertigt worden [111]. Dabei handelt es sich um ein Förderprogramm des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi), das gezielt die Innovationskraft kleiner und mittelständischer Unternehmen unterstützt. In Kooperation mit der Firma Bio-Circle Surface Technology GmbH aus Gütersloh konnte so ein Schmierstoff entwickelt werden, der durch den Einsatz der Nanotechnologie nicht nur zu einer signifikanten Verbesserung der Reibeigenschaften von Metall-Metall-Paarungen führt, sondern auch verbesserte Verschleißschutzeigenschaften aufweist. Die Grundlage dieser Schmierstofftechnologie basiert auf einer Additivierung mit Nanopartikeln. Gegenüber konventionellen Verschleißschutzadditiven bieten Nanopartikel unter anderem den Vorteil einer sehr geringen Temperaturabhängigkeit [46]. Darüber hinaus bieten sie die Möglichkeit, etablierte, jedoch aus ökologischer Sicht bedenkliche Additive zu ersetzen, ohne Einbußen bei der Schmierung in Kauf nehmen zu müssen.

Klassische Festschmierstoffe wie Grafit oder Molybdändisulfid weisen Größen im Bereich von einigen μm auf. Auf den ersten Blick scheint es sich bei Nanopartikeln nur um eine Verkleinerung der Partikelabmessungen zu handeln. Tatsächlich bieten Additivierungen mit Nanopartikeln aber gravierende Vorteile. Dies zeigt sich bei der Herstellung von Suspensionen. Bedingt durch die wesentlich kleineren Sedimentationsgeschwindigkeiten im Vergleich zu Partikeln im μm -Bereich können stabile Suspensionen hergestellt und ein Absetzen der Partikel verhindert werden. Erst dadurch wird ein Einsatz in schwer zugänglichen Systemen möglich und der tribologische Kontakt kann dauerhaft mit den reib- und verschleißmindernden Nanopartikeln versorgt werden. Ein weiterer Vorteil ergibt sich unmittelbar aus den kleinen Abmessungen der Nanopartikel. Oberflächen tribologisch beanspruchter Bauteile werden immer feiner bearbeitet und die Reibspalte werden immer schmaler. Während Nanopartikel leicht in den Kontakt eindringen können, um die Reibung und den Verschleiß zu verringern,

sammeln sich größere Festschmierstoffe vor der Reibpaarung an, ohne in den Reibspalt einzudringen.

Den nachgewiesenen guten tribologischen Eigenschaften von Nanopartikel-additiven Schmierstoffen standen lange die schwierige Synthetisierung und eine schlechte Verfügbarkeit der Partikel gegenüber. Durch die industrielle Fertigung verschiedener Nanopartikel lassen sich heute allerdings Suspensionen herstellen, die nicht nur aus tribologischer Sicht äußerst interessante Ansätze bieten, sondern auch eine konkurrenzfähige Preisgestaltung ermöglichen. Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte wurde ein Schmierstoff auf Basis von Titandioxid-Nanopartikeln entwickelt.

2 Grundlagen

Einen ersten wissenschaftlichen Zugang zur Tribologie lieferte bereits Leonardo da Vinci (1452–1519). Er studierte die Bewegungen eines Blocks auf einer ebenen Fläche und schlussfolgerte, dass die Reibung zwar von der Rauheit der Flächen abhängt, aber unabhängig von der Größe der Auflagefläche ist. Der Begriff des Reibungskoeffizienten μ , der durch das Verhältnis von Reibkraft zu Normalkraft definiert ist, geht ebenfalls auf Leonardo da Vinci zurück. Aber erst Guillaume Amontons, der die Ergebnisse 1699 neu entdeckte, veröffentlichte seine Forschungsergebnisse. Auf ihn gehen die beiden folgenden Gesetze zurück:

- Die Reibkraft ist proportional zur Normalkraft: $\mu = \frac{F_R}{F_N}$
- Die Reibkraft ist unabhängig von der scheinbaren Kontaktfläche.

Charles-Augustin Coulomb bestätigte die Gesetzmäßigkeiten von Amontons, unterschied erstmals deutlich zwischen Haft- und Gleitreibung und fügte die Unabhängigkeit der Gleitreibung von der Geschwindigkeit hinzu [2, 10, 23].

Mit dem Einzug der Industrialisierung und dem zunehmenden Einsatz von Maschinen gewannen tribologische Fragestellungen an Bedeutung. Insbesondere sind hier die Arbeiten von Tower (1884) und Reynolds (1886) zu nennen, die mit der Erforschung der hydrodynamischen Schmierung eine sichere und nahezu verschleißfreie Auslegung von Lagern ermöglichten. Einen weiteren wichtigen Beitrag lieferten Bowden und Tabor. Sie erkannten, dass nur ein Bruchteil der scheinbaren Kontaktfläche zwischen rauen Oberflächen tatsächlich in Kontakt ist, aber gerade diese reale Kontaktfläche einen großen Einfluss auf die Reibung und den Verschleiß hat. An den Punkten des realen Kontakts treten elastische und plastische Verformungen auf und es kann zu Kaltverschweißungen kommen [18]. Mit der Entwicklung des Surface Force Apparatus und dem Rasterkraftmikroskop gelang der Übergang von der makroskopischen zur mikroskopischen Tribologie und später zur Nanotribologie. Dadurch wurde es möglich, das Reib- und Verschleißverhalten von einzelnen Punktkontakten zu untersuchen [12, 70].

2.1 Schmierungstechnik

Schmierstoffe werden überall dort eingesetzt, wo eine Reduzierung von Reibung und Verschleiß erforderlich ist. Das ist nicht nur in Verbrennungsmotoren, Getrieben oder hydraulischen Systemen der Fall, sondern z.B. auch bei magnetischen Speichermedien (Festplatten), bei denen ein ungefähr 1 nm dünner Schmierfilm die Scheiben vor

Schäden schützt, die durch Kontakt mit dem Schreib-/Lesekopf entstehen könnten [67, 69].

Generell wird zwischen Ölen, Fetten und Festschmierstoffen unterschieden. Abbildung 2.1 bietet einen Überblick zur Auswahl des Schmierstoffs unter Berücksichtigung von Druck und Geschwindigkeit. Angestrebt wird dabei ein trennender Schmierfilm,

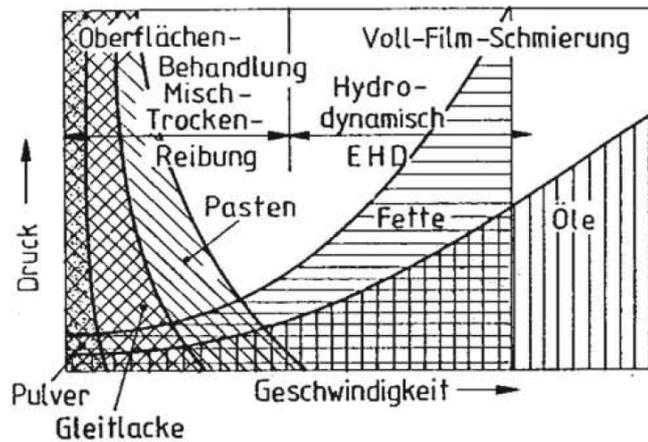


Abbildung 2.1: Einsatzbereiche von Schmierstoffen in Abhängigkeit von Druck und Geschwindigkeit [25]

so dass sich die Rauheitsspitzen der Reibpartner nicht mehr berühren. Auf diese Weise lassen sich der Reibungskoeffizient und der Verschleiß drastisch reduzieren.

2.1.1 Flüssige Schmierstoffe

Grundlegende Untersuchungen von Reibkontakten unter Verwendung von flüssigen Schmierstoffen wurden von Richard Stribeck durchgeführt. Die 1902 veröffentlichte und nach ihm benannte Stribeck-Kurve (Abbildung 2.2) beschreibt dabei den Einfluss der Schmierung auf den Reibungskoeffizienten. Dabei wird zwischen drei Reibungszuständen unterschieden:

- I Im Gebiet der Festkörperreibung besteht direkter Kontakt zwischen den Reibpartnern. Beim Übergang zur Grenzreibung sind die Oberflächen mit einem molekularen Grenzfilm bedeckt, der die Kontaktpartner vor der Festkörperreibung schützt.
- II Bei der Mischreibung befindet sich ein Schmierfilm zwischen den Reibpartnern, dieser ist aber zu dünn, um den Kontakt der Rauheitsspitzen gänzlich zu unterbinden.
- III Im Bereich der Flüssigkeitsreibung sind die Reibpartner vollständig voneinander getrennt. Dadurch tritt fast kein Verschleiß mehr auf und der Reibungskoeffizient μ ergibt sich aus der inneren Reibung des Schmierstoffs.

Im Stribeck-Diagramm wird der Parameter λ gegen den Reibungskoeffizienten aufgetragen. Im Gegensatz zur trockenen Reibung müssen zur Beschreibung des Reibungskoeffizienten nicht nur die Reibkraft und die Normalkraft berücksichtigt werden, sondern noch weitere Parameter. Eine Verkleinerung des Reibungskoeffizienten aus dem Gebiet der Grenzreibung kann durch ein Einlaufen der Oberflächen erfolgen. Die damit verbundene Abnahme der Rauheit R_a reduziert die benötigte Filmdicke, um die höchsten Rauheiten der Kontaktpartner voneinander zu trennen und einen tragfähigen Schmierfilm zu bilden. Der gleiche Effekt kann aber auch durch eine Erhöhung der Gleitgeschwindigkeit oder der Viskosität erzielt werden. Möglich ist auch eine Reduzierung der Last, die Zugabe eines Additivs oder eine veränderte Anordnung der Reibpartner. Entsteht ein sich verengender Schmierspalt, begünstigt das den Aufbau des hydrodynamischen Drucks.

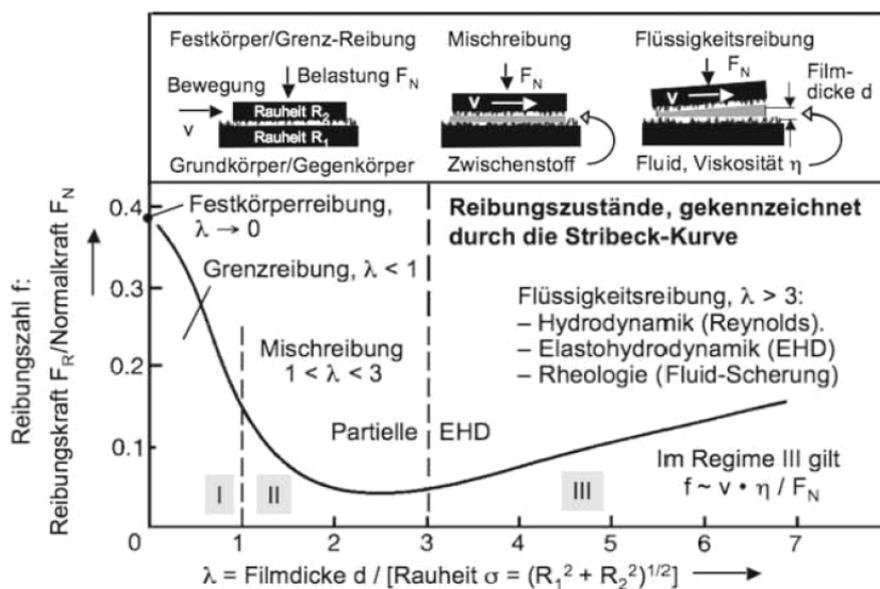


Abbildung 2.2: Stribeck-Diagramm zur Veranschaulichung der tribologischen Eigenschaften eines geschmierten Kontakts (Die Reibungszahl f entspricht hier dem Reibungskoeffizienten μ) [25]

Erst wenn die Kontaktpartner vollständig durch einen tragfähigen Film voneinander getrennt sind, gilt:

$$\mu \propto \frac{v \cdot \eta}{F_N} \quad \text{mit } \mu = \text{Reibungskoeffizient, } \eta = \text{dynamische Viskosität.} \quad (2.1)$$

Die Flüssigkeitsreibung hängt also nur noch von der Scherung bzw. der inneren Reibung des Schmierstoffs ab. Eine Geschwindigkeitserhöhung im Bereich III führt somit zu einem dickeren Schmierfilm und damit zu einer Erhöhung der inneren Reibung. Ebenso verhält es sich mit der Viskosität. Die Wahl eines viskoserer Schmierstoffs führt in diesem Reibbereich zu einer größeren Reibkraft. Mit einer Verringerung der

Viskosität kann der Reibungskoeffizient reduziert werden, vorausgesetzt das Tribosystem geht nicht in den Bereich der Mischreibung über [25].

2.1.2 Viskosität

Die Viskosität eines Schmieröls zählt zu den wichtigsten Eigenschaften bei der Auswahl eines geeigneten Schmierstoffs. Soll z.B. ein Gleitlager im Bereich der Flüssigkeitsreibung laufen, um einen nahezu verschleißfreien Betrieb zu ermöglichen, kann mit der Wahl der richtigen Viskosität die Dicke des Schmierfilms eingestellt werden. Diese wird so gewählt, dass keine Gefahr besteht, dass das Lager bei kleinen äußeren Änderungen im Bereich der Mischreibung läuft, was zu einem vorzeitigen Bauteilausfall führen könnte. Gleichzeitig sollte der Schmierfilm aber auch nicht zu dick gewählt werden. In diesem Fall wäre zwar ein sicherer Betrieb möglich, aber der Reibungskoeffizient höher als nötig.

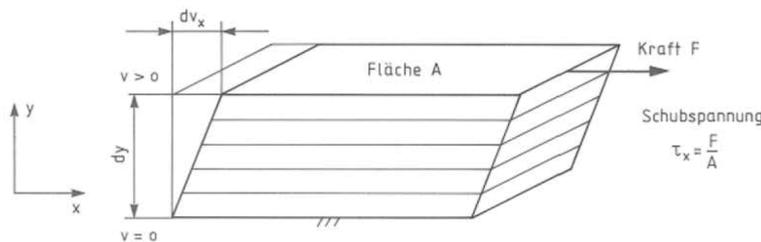


Abbildung 2.3: Innere Reibung anhand der Scherung eines Flüssigkeitsfilms [25]

Die *dynamische Viskosität* beschreibt den inneren Widerstand des Schmierstoffs gegenüber einer Scherung und ist gegeben durch

$$\eta = \frac{\text{Schubspannung}}{\text{Schergeschwindigkeit}} = \frac{F/A}{dv_x/dy} = \frac{\tau_x}{D}. \quad (2.2)$$

Die dynamische Viskosität hat demnach die Einheit Pa s. Im CGS-Einheitensystem hat die dynamische Viskosität die Einheit dyn s cm^{-2} und wird *Poise* genannt. Gebräuchlich ist neben der SI-Einheit das cP, da für die Viskosität von Wasser gilt:

$$\eta_{\text{Wasser}} = 0,01 \text{ P} = 1 \text{ cP}, \quad \text{dabei gilt} \quad 1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa s}. \quad (2.3)$$

Ist neben der dynamischen Viskosität η die Dichte ρ des Fluids bekannt, kann die *kinematische Viskosität* berechnet werden

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (2.4)$$

die in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ gegeben ist. Im CGS-System wird die Einheit $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ein *Stoke* (St) genannt [25, 69].

Fluide, bei denen die dynamische Viskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit ist, werden als *newtonsche Flüssigkeiten* bezeichnet. Viele Fluide weichen aber von diesem Verhalten ab, sie haben nicht-newtonsche Eigenschaften:

- Bei *strukturviskosen* Flüssigkeiten nimmt die Viskosität mit steigender Schergeschwindigkeit ab.
- Die Viskosität von *thixotropen* Fluiden nimmt unter Scherung mit der Zeit ab. Bei *rheopexen* Fluiden nimmt die Viskosität zu.
- Fette zeigen eine *Fließgrenze*, dabei muss eine bestimmte Scherung überschritten werden, damit ein Fließen auftritt.

Zusätzlich ist die Viskosität abhängig von der Temperatur und dem Druck. Während für Wasser die Viskosität nahe dem Gefrierpunkt um das 1,8-fache größer ist als bei 20 °C, gilt für Mineralöle ein logarithmischer Ansatz nach Ubbelohde-Walter:

$$\log \log (\nu + C) = K - m \log T. \quad (2.5)$$

Dabei beschreiben C und K Konstanten, T ist die Temperatur in Kelvin und m die Steigung der Geraden bei logarithmischer Auftragung [25]. In der Schmierungstechnik hat sich aber zur Beschreibung der Temperatur-Viskositätsabhängigkeit der Viskositätsindex (VI) durchgesetzt, der 1928 in den USA eingeführt wurde. Als Grundlage dienen das damals temperaturabhängigste Grundöl, das den Wert $VI = 0$ bekam, und das am wenigsten temperaturabhängige Öl mit dem Wert $VI = 100$ [67].

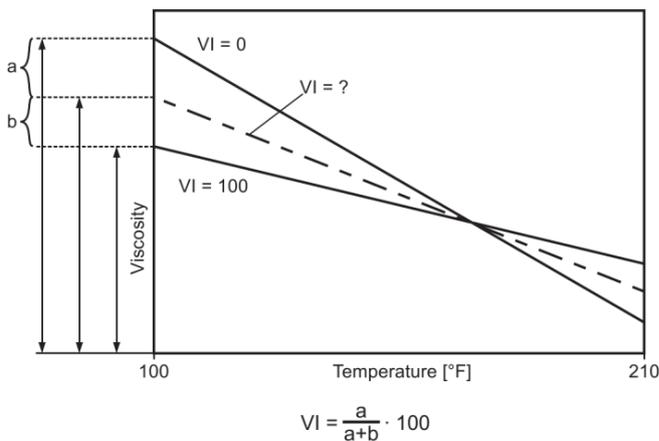


Abbildung 2.4: Grafische Beschreibung des Viskositätsindex (VI) [67]

Die Druckabhängigkeit lässt sich mit der Gleichung von Barus abschätzen

$$\eta_p = \eta_0 \cdot \exp(\alpha \cdot p). \quad (2.6)$$

Dabei beschreibt η_0 die Viskosität bei 1 bar, α ist ein Viskositätsdruckkoeffizient und p der Druck [25]. In der Metallumformung können Schmierstoffe so hoch belastet sein, dass die Viskosität um einige Zehnerpotenzen zunimmt [67].

2.1.3 Grundöle

Grundöle, die einen Volumenanteil von $> 95\%$ bei der Herstellung von Schmierstoffformulierungen haben, können unterteilt werden in Mineralöle, tierische/pflanzliche Öle und in synthetische Öle. Den größten Anteil bilden die Mineralöle, die aus Rohöl hergestellt werden. Synthetische Öle gewinnen zunehmend an Bedeutung, gerade im Bereich der Hochleistungsschmierstoffe, sind jedoch deutlich teurer als Mineralöle [25, 67].

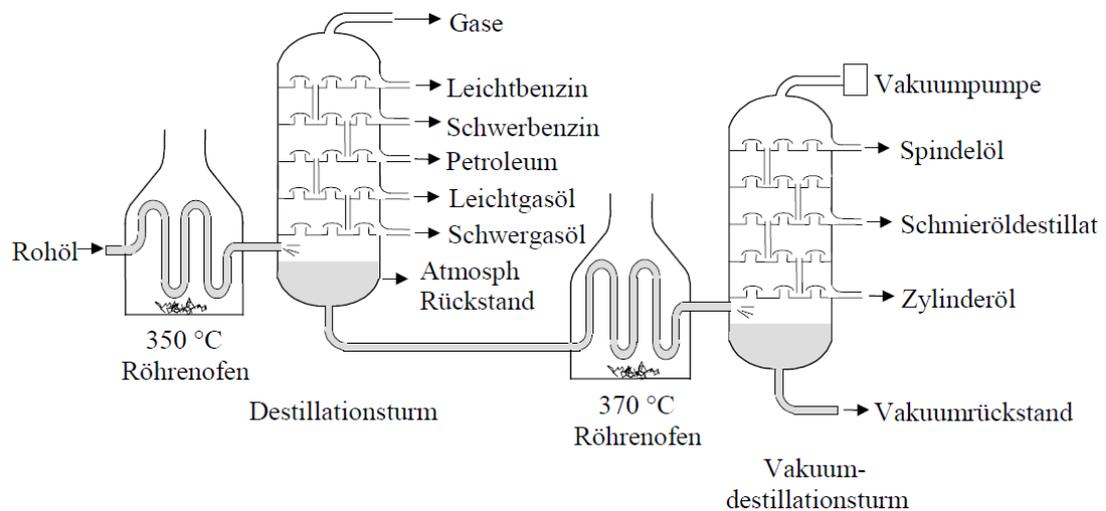


Abbildung 2.5: Destillation von Rohöl [105]

Abbildung 2.5 zeigt schematisch die Nutzbarmachung und Auftrennung des Rohöls in Fraktionen mit Hilfe der Destillation. In einem ersten Schritt wird das Rohöl in einem Röhrenofen auf ca. 350 °C erhitzt und unter Normaldruck destilliert. Leichte Bestandteile wie Gase, Benzin, Petroleum und Gasöle können auf diese Weise abgetrennt werden. Anschließend kann der atmosphärische Rückstand schwerem Heizöl hinzugefügt werden oder einen weiteren Ofen durchlaufen und in einen Vakuumdestillationsturm gelangen. Durch die verringerten Siedetemperaturen im Vakuum können weitere Fraktionen gewonnen werden. Auf diese Weise lassen sich aus dem atmosphärischen Rückstand Spindelöl, Schmieröldestillat und Zylinderöl abtrennen. Der Rückstand aus dieser zweiten Destillation kann wieder schwerem Heizöl hinzugefügt oder als Bitumen verwendet werden [105].

Cracken

Erdölfraktionen aus den Destilliervorgängen können mit Hilfe des Crackens in Produkte mit niedrigerem Siedepunkt überführt werden. Der Spaltvorgang kann, wie beim thermischen Cracken, aufgrund einer starken Erhitzung erfolgen oder durch katalytisches Cracken unter zusätzlicher Anwesenheit eines Katalysators.

Das thermische Cracken erfordert hohe Temperaturen (ab 400 °C). Die thermische Anregung der Alkane kann zur Aufspaltung der C–C-Bindung und zur Bildung von

Radikale führen. Diese können zu Alkenen zerfallen. Zusätzlich entstehen Radikale mit kürzerer Kettenlänge oder Wasserstoff. Im *Visbreaking-Verfahren* wird diese Methode eingesetzt, um aus Destillationsrückständen leichtes Heizöl zu erzeugen. Ein für die Petrochemie sehr wichtiges Verfahren ist das *Steam-Cracken*, das zur Herstellung von Ethen und Propen genutzt wird (Ethen bildet die Basis von ca. 30% aller Petrochemikalien). Das Verfahren unterscheidet sich hauptsächlich durch höhere Temperaturen (ca. 800 °C) und durch ein Vermischen des Rohbenzins mit Wasserdampf vor Einleitung in den Reaktor [105].

Durch den Einsatz von Katalysatoren kann im Wesentlichen die Temperatur im Reaktor herabgesetzt werden. Bedeutende katalytische Verfahren wie z.B. das *Hydrocracken* oder das *Hydrofinieren* erfolgen zusätzlich unter Anwesenheit von Wasserstoff und haben beide eine Reduzierung des Schwefelgehalts zur Folge [105].

2.1.4 Additive

Hochwertige Grundöle bilden die Basis leistungsfähiger Schmierstoffe. Hohe Anforderungen machen eine weitere Additivierung aber unabdingbar. Je nach Anwendungsgebiet variiert der Additivanteil zwischen 1% bei Hydraulik- oder Kompressorölen und 30% bei Kühlschmierstoffen, Getriebeölen oder Fetten [67]. Der Aufgabenbereich der Additive umfasst dabei die folgenden Punkte:

- Verringerung der Viskositätsabhängigkeit bei Temperaturänderungen
- Erhöhung der Altersbeständigkeit des Grundöls
- In-Schwebe-Halten von ö unlöslichen Substanzen
- Emulgieren oder Demulgieren des Schmierstoffs mit anderen Komponenten
- Entschäumung
- Verbesserung des Verschleißschutzes
- Vermeidung von Kaltverschweißungen bei extremem Druck
- Reduzierung der Reibkraft
- Korrosionsschutz für Metalloberflächen

Viskositätsindex-Verbesserer

Der Viskositätsindex (vgl. Abbildung 2.4) lässt sich durch Additive beeinflussen, die aus langkettigen Kohlenwasserstoffpolymeren bestehen. Bei niedrigen Öltemperaturen liegen sie geknüllt vor. Steigt die Temperatur, entfalten sich die Polymere, was mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist. Es kommt vermehrt zu intermolekularen Wechselwirkungen und damit zu einem Eindickungseffekt [73].

Antioxidantien

Zu einer Alterung des Grundöls kann es aufgrund von Reaktionen mit Sauerstoff kommen oder durch hohe Temperaturen und dem damit verbundenen Cracken der Kohlenwasserstoffe. Die Oxidation ist der problematischere Prozess und kann durch Radikale oder die Zersetzung von Hydroperoxiden erfolgen. Ein wirksames Additiv, das als Radikalfänger wirkt, ist z.B. 2,6-Di-tert-butylphenol. Das in Abbildung 2.6

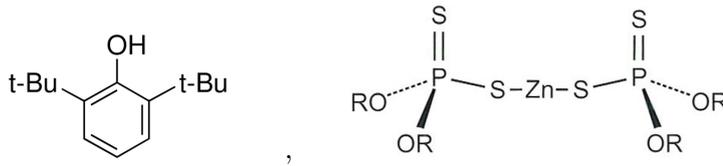


Abbildung 2.6: Antioxidantien 2,6-Di-tert-butylphenol [90] und Zinkdialkyldithiophosphat [67]

dargestellte Additiv Zinkdialkyldithiophosphat (ZnDTP) ist ebenfalls als Antioxidans wirksam, bietet darüber hinaus aber noch Verschleißschutzeigenschaften, schützt bei extremen Belastungen und kann sogar zur Passivierung von Metalloberflächen verwendet werden. Aufgrund des weiten Einsatzgebietes und aus Kostengründen wird ZnDTP in großem Umfang als Additiv in Motoröl, Stoßdämpferöl oder in Hydraulikflüssigkeiten eingesetzt [67].

Verschleißschutz- und Extremlastadditive

Für die Bezeichnung dieser Additive sind die englischen Abkürzungen *AW* (antiwear) und *EP* (extreme pressure) gebräuchlich. Benötigt werden sie für alle Anwendungen, bei denen keine durchgängige Flüssigkeitsreibung garantiert werden kann und z.B. beim Anlaufen oder Abbremsen Mischreibung oder Grenzreibung vorliegt. Die polaren *AW/EP*-Additive binden über Physisorption oder Chemisorption auf den reibenden Metalloberflächen. Bei erhöhten Temperaturen, die durch Mischreibung auftreten können, kommt es zur Bildung von tribochemischen Reaktionsschichten. Der direkte Kontakt der Rauheitsspitzen, der zu Mikroverschweißungen führen kann, wird verhindert und die Scherung tritt in den Reaktionsschichten auf. Plastische Verformungen führen zusätzlich zu einer Glättung der Oberflächen. *EP*-Additive unterscheiden sich von den *AW*-Additiven durch die Reaktivität. Extreme Belastungen erfordern einen schnellen und zuverlässigen Aufbau von tribochemischen Reaktionsschichten und damit eine sehr hohe Reaktivität der Additive. So kann ein sicherer Betrieb ohne Kaltverschweißungen gewährleistet werden, der jedoch in der Regel zu einem höheren Verschleiß führt [67].

Bekannte *AW/EP*-Additive sind Phosphor- und Schwefelverbindungen, aber auch elementarer Schwefel kann zur Verbesserung der *EP*-Eigenschaften benutzt werden. Aus Gründen der Löslichkeit und einer besseren Kontrolle über die Reaktivität werden heute Verbindungen der Form $R-S_x-R$ eingesetzt. Die Reaktivität steigt von den sta-

bilen Disulfidbrücken hin zu den eher schwach gebundenen Polysulfidbrücken. Große Verwendung finden auch die als Antioxidans wirksamen Zinkdialkyldithiophosphate. Exzellente EP-Eigenschaften bieten Chlorverbindungen, die besonders in Kühlschmierstoffen eingesetzt wurden, aber aus ökologischer Sicht sehr bedenklich sind und eine teure Entsorgung erforderlich machen [67].

Reibkraftminderer

Reibkraftminderer werden insbesondere dann eingesetzt, wenn AW/EP-Additive aufgrund zu niedriger Temperaturen noch keine tribochemischen Schichten bilden, eine Reduzierung von Reibung und Verschleiß aufgrund beginnender Mischreibung jedoch erforderlich ist. Abbildung 2.7 zeigt die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen

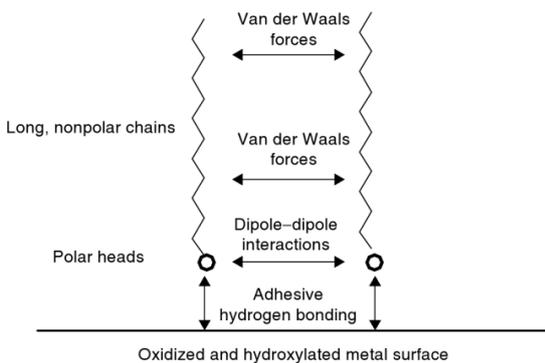


Abbildung 2.7: Bindung von Reibkraftmodifizierern auf Metalloberflächen [85]

der Reibkraftmodifizierer. Die Kohlenwasserstoffketten wechselwirken über Van-der-Waals-Kräfte und die polaren Kopfgruppen über Dipol-Dipol-Kräfte und Wasserstoffbrückenbindungen. Die dabei entstehenden Schichten sind schwer zu komprimieren, lassen sich aber sehr leicht an der Schnittstelle der Kohlenwasserstoffketten scheren [85]. Die Wirksamkeit hängt von verschiedenen Faktoren ab:

- Bindung zur Metalloberfläche – eine stärkere Bindung erhöht die Wirksamkeit
- Länge der Kohlenwasserstoffkette – führt zu einem dickeren Schmierfilm
- Konfiguration der Moleküle – eine dichtere Packung durch schlankere Moleküle ist vorteilhaft

Typische Einsatzgebiete sind moderne Motorenöle mit Leichtlaufeigenschaften und Bettbahnöle. Eingesetzt werden z.B. Carbonsäuren mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, Fettalkohole und Ester der Fettsäuren [7, 67].

2.1.5 Festschmierstoffe

Festschmierstoffe werden überall dort eingesetzt, wo eine Schmierung mit Öl oder Fett nicht möglich ist. Dies kann durch sehr hohe oder tiefe Temperaturen bedingt sein,

aber auch durch aggressive Medien oder durch Vakuumumgebungen. Die Festschmierstoffe lassen sich den folgenden Gruppen zuordnen [25]:

- Stoffe mit Schichtgitterstruktur
- Oxide und Fluoride der Übergangs- und Erdalkalimetalle
- Weiche Metalle
- Polymere

In der Gruppe der Festschmierstoffe mit *Schichtgitterstruktur* sind insbesondere Grafit und Molybdändisulfid zu nennen. Beide weisen eine hexagonale Struktur auf, bei denen die Basisflächen leicht gegeneinander geschert werden können. Der Unterschied zwischen Grafit und Molybdändisulfid besteht im Wesentlichen darin, dass Grafit für eine leichte Scherbarkeit den Einbau von Wasser in das Kristallgitter benötigt. Molybdändisulfid hingegen zeigt unter Vakuumbedingungen sehr gute Reibeigenschaften, die mit zunehmender Luftfeuchte abnehmen [25].

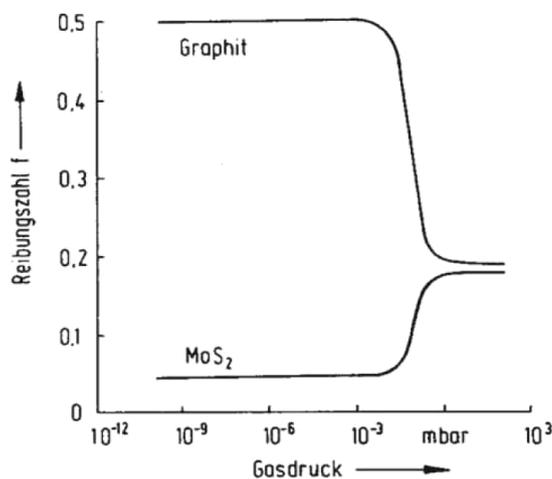


Abbildung 2.8: Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom Luftdruck bei einer Schmierung mit Grafit bzw. MoS₂ [25]

Zur Schmierung bei hohen Temperaturen (ca. 1000 °C) können auch Oxide oder Fluoride eingesetzt werden, die zur zweiten Gruppe der Festschmierstoffe gehören. Sie bilden keine Schichtgitterstrukturen, die nur schwach über Van-der-Waals-Kräfte miteinander wechselwirken, sondern weisen kovalente oder ionische Bindungen auf. Insbesondere bei hohen Temperaturen lassen sich Reibungskoeffizienten zwischen $\mu = 0,2$ und $\mu = 0,3$ erreichen. Unter den Oxiden ist TiO₂ mit einem Reibungskoeffizienten um $\mu = 0,2$ und kleinen Verschleißraten $\approx 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ hervorzuheben [25, 44].

Die Besonderheit bei der Schmierung mit weichen Metallen (z.B. Blei oder Gold) basiert auf einer geringen Scherfestigkeit, einer hohen Duktilität und einer hohen thermischen Leitfähigkeit. Der Reibungskoeffizient hängt von der Dicke der metallischen Festschmierstoffschicht ab, aber auch von der Härte des Substrats. Für die

Schichtdicke ergeben sich ähnliche Verhältnisse wie für ölgeschmierte Kontakte (siehe Stribeck-Kurve 2.2) [25].

Die Gruppe der Polymere umfasst z.B. Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyamide und Polyimide. Die Reibeigenschaften hängen dabei von der chemischen Struktur und von der Reibpaarung ab, aber nur wenig von der Temperatur. Wird PTFE mit Festschmierstoffen mit Schichtgitterstruktur gemischt (Grafit oder MoS₂), lassen sich die Reibeigenschaften weiter verbessern [67].

2.1.6 Nanopartikel

Nach einer Definition der Europäischen Kommission vom 18. Oktober 2011 ist Nanomaterial „ein natürliches, bei Prozessen anfallendes oder hergestelltes Material, das Partikel in ungebundenem Zustand, als Aggregat oder als Agglomerat enthält, und bei dem mindestens 50 % der Partikel in der Anzahlgrößenverteilung ein oder mehrere Außenmaße im Bereich von 1 nm bis 100 nm haben“ [30].

Eine Additivierung mit Festschmierstoffen kann beim Übergang von der Flüssigkeitsreibung in den Mischreibungsbereich zu einer signifikanten Reduzierung der Reibkraft und des Verschleißes führen. Für einen zuverlässigen Filmaufbau müssen die Festschmierstoffe leicht in den Reibkontakt gelangen können. Aufgrund gesteigerter Anforderungen und Bearbeitungsverfahren, die immer höhere Genauigkeiten und kleinere Rauheiten ermöglichen, ist dies insbesondere bei der Verwendung von Nanopartikeln als Festschmierstoffe gewährleistet. Zusätzlich lassen sich aufgrund der stark verringerten Sedimentationsgeschwindigkeiten leichter langzeitstabile Suspensionen herstellen [68, 115].

Herstellung von Nanopartikeln

Heute werden Nanopartikel nicht nur im Bereich der Tribologie angewendet, sondern umfassen ein weites Einsatzgebiet, das von der Pharmazie, über Elektronik, neue Materialien, Biotechnologie, Maschinenbau, Umwelttechnik bis hin zur Lebensmitteltechnologie reicht [11, 55]. Grundvoraussetzung für einen industriellen Einsatz sind neben den positiven Eigenschaften der Nanopartikel außerdem Produktionsverfahren, die ausreichende Mengen zur Verfügung stellen und gleichzeitig kostengünstig sind. Prinzipiell können Nanopartikel aus der Gasphase oder der Flüssigphase entstehen und durch Koagulation oder Sintervorgänge auf die gewünschte Größe wachsen. Die Herstellung von Nanopartikeln kann aber auch über die Zerkleinerung eines Ausgangsmaterials erfolgen. Das Mahlen hat gegenüber den zuvor genannten Verfahren jedoch den Nachteil, dass ein hoher Energieaufwand für die Vergrößerung der Oberfläche erforderlich ist. Des Weiteren kann bei der Verwendung von Kugelmøhlen das Mahlgut mit dem Abrieb der Kugeln verunreinigt werden und es entsteht eine breite Partikelgrößenverteilung [71, 104].

Die Herstellung von Nanopartikeln in der Gasphase kann mit Hilfe der Flammensynthese erfolgen (Abbildung 2.9 zeigt die Herstellung von SiO₂-Nanopartikeln nach dem Aerosil®-Prozess). Ein flüssiges Ausgangsmaterial wird verdampft und mit Was-

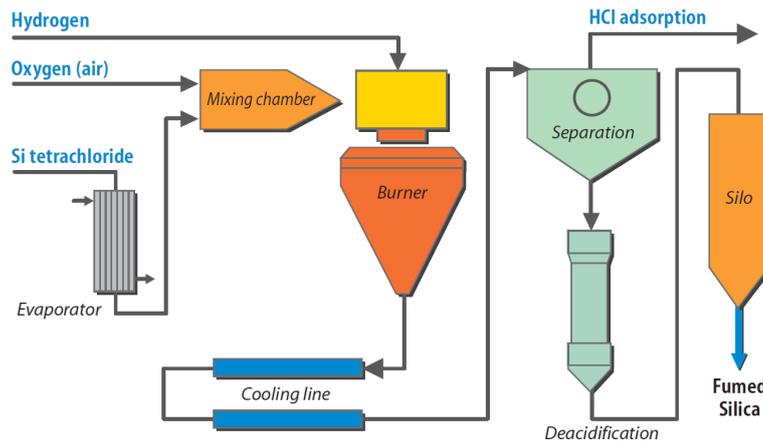


Abbildung 2.9: Herstellung von Nanopartikeln mit dem Aerosil®-Prozess [31]

serstoff und Sauerstoff in einen Reaktor geleitet. In einer Flamme wachsen aus diesen Materialien die Nanopartikel. Das Wachstum endet, wenn die Temperatur so weit gesunken ist, dass keine weiteren chemischen Reaktionen oder Sintervorgänge mehr stattfinden oder vernachlässigbar wenige Partikelkollisionen auftreten. Wichtige Prozessparameter zur Beeinflussung der Partikeleigenschaften sind neben der Konzentration die Temperaturfelder und die Verweilzeit in der Flamme [104].

2.1.7 Verschleiß

Die Gesellschaft für Tribologie definiert Verschleiß wie folgt: „Verschleiß ist der fortschreitende Materialverlust aus der Oberfläche eines festen Körpers, hervorgerufen durch mechanische Ursachen, d. h. Kontakt und Relativbewegung eines festen, flüssigen oder gasförmigen Gegenkörpers.“ [37]. Abhängig von Faktoren wie der Beanspruchung, der Bewegungsform und dem Vorhandensein von Zwischenstoffen können unterschiedliche Verschleißarten beobachtet werden, die jedoch in den meisten Fällen auf die folgenden Mechanismen zurückgeführt werden können [37]:

- Adhäsion
- Abrasion
- Oberflächenzerrüttung
- Tribochemische Reaktionen

Adhäsion

Führt eine tribologische Beanspruchung zur Zerstörung von Adsorptions- oder Reaktionsschichten, kann es zu einem Metall-Metall-Kontakt kommen, bei dem die Kontaktpartner nicht durch eine schützende Schicht voneinander getrennt sind. Es entsteht eine Haftbrücke, die auf einer atomaren Bindung beruht. Diese adhäsive Bindung kann

stärker sein als die kohäsive Bindung im Material selbst. Bedingt durch die Relativgeschwindigkeit der Reibpartner erfolgt die Trennung dann nicht in der Ebene der Haftbrücke, sondern innerhalb des Werkstoffs. Die Folge sind Materialübertragungen, die im Verlauf des weiteren Betriebs abgetrennt werden können und Verschleißpartikel bilden. Vermeiden lässt sich adhäsiver Verschleiß durch eine geeignete Werkstoffauswahl. Gleiche Metallpaarungen mit kubisch raumzentrierten oder hexagonalen Gittern neigen weniger zur Adhäsion als kubisch flächenzentrierte Metalle. Eine weitere Möglichkeit ist der Aufbau eines trennenden Schmierfilms oder die Verwendung eines geeigneten Additivs, das eine schützende Reaktionsschicht bildet [25, 93].

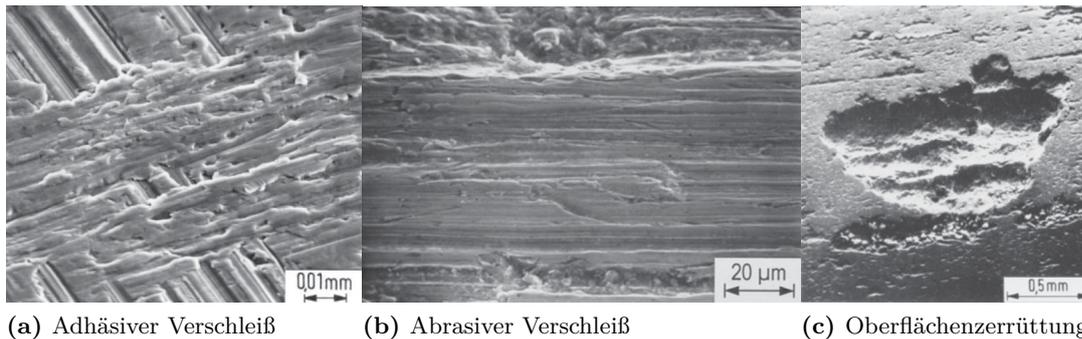


Abbildung 2.10: Verschleißmechanismen bei tribologisch beanspruchten Bauteilen. (a) Durch die Bildung einer Haftbrücke verursachter Materialübertrag [93], (b) Riefenbildung, entstanden durch die abrasive Wirkung eines harten Kornes [93], (c) Entstehung von Grübchen bedingt durch Oberflächenzerrüttung [99]

Abrasion

Harte Abrasivstoffe, Rauheitsspitzen oder Verschleißpartikel können abrasiven Verschleiß auslösen. Unter einer tribologischen Beanspruchung können die im Vergleich zum Bauteil harten Festkörper in dieses eindringen und Mikroverformungs- und Mikrozerspanungsprozesse auslösen. Bei spröden Werkstoffen ist eher von einem Mikrobrechen auszugehen. Der Verschleißbetrag hängt unter anderem auch davon ab, ob die Abrasivstoffe in loser oder gebundener Form vorliegen. Bei einem auf der Oberfläche gebundenen Korn ist aufgrund des langen Gleitweges von einem großen Verschleißbetrag auszugehen. Beim Läppen hingegen ist von einem eher kleinen Verschleiß auszugehen, da die Körner eine Rollbewegung ausführen können und keine Mikrozerspanung auftritt. Der Verschleiß resultiert in diesem Fall aus Ermüdungsprozessen [93].

Oberflächenzerrüttung

Bei der Oberflächenzerrüttung führt eine Rissbildung im Werkstoff zum Herausbrechen von keilförmigen Partikeln. Die Schädigung der Oberfläche ist anhand einer charakteristischen Grübchenbildung zu erkennen. Ursache für die Zerrüttung ist eine zyklische Werkstoffbeanspruchung, die insbesondere bei Wälzkontakten durch wechselnde Zug- und Druckspannungen zu beobachten ist. Die Rissbildung kann ausgehend von

dem Festkörpertraganteil an der Oberfläche beginnen und sich ins Innere des Werkstoffs fortsetzen (Mischreibung, Grenzreibung). Im elasto-hydrodynamischen Bereich hingegen liegt das Spannungsmaximum unter der Oberfläche, so dass die Rissbildung von dort ausgeht [93].

Tribochemische Reaktion

Die Tribooxidation ist eine wichtige tribochemische Reaktion im Gebiet der Festkörperreibung. Allgemein handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen Werkstoff, Umgebungsmedium und Schmierstoff. Im Fall der Tribooxidation führt der Luftsauerstoff in Verbindung mit der plastischen Oberflächenverformung zu einem beschleunigten Aufbau einer Oxidschicht. Diese Schicht kann die Adhäsionsneigung des Werkstoffs stark reduzieren, jedoch auch zu vergrößerter Abrasion durch die Bildung von Verschleißpartikeln führen. Darüber hinaus sind tribochemische Reaktionen von herausragender Bedeutung für die Wirkung von additivierten Schmierstoffen. Die Additive lagern sich über Physisorption an den Oberflächen an, die tribochemische Reaktion wird anschließend über den Druck und die Temperatur im Reibkontakt ausgelöst und die Bildung einer Reaktionsschicht erfolgt durch das Zusammenwirken von Werkstoffoberfläche, Schmierstoff und Luftsauerstoff [93].

Zusammenhang zwischen Reibung und Verschleiß

Zwischen der Reibung und dem Verschleiß eines Tribosystems besteht im Allgemeinen kein einfacher Zusammenhang. In vielen Fällen kann die Annahme eines proportionalen Zusammenhangs zwar die richtigen Ergebnisse liefern, es gibt jedoch auch viele Systeme, für die dieses Verhalten nicht gilt. Generell lässt sich feststellen, dass die Voraussetzung für Verschleiß Reibung ist, der Umkehrschluss jedoch nicht gelten muss. In diesem Zusammenhang ist zu erwähnen, dass nur ein kleiner Teil der Reibenergie für den Verschleiß der Bauteile verantwortlich ist ($\approx 10\%$). Der größte Anteil der Reibenergie wird in Form von Wärme dissipiert. Ändern kann sich der Energieanteil des Verschleißes jedoch aufgrund einer Reihe von Faktoren, die nicht an den Reibungskoeffizienten gebunden sind. Um den Zusammenhang zwischen Reibung und Verschleiß besser vorhersagen oder sogar mathematisch exakt beschreiben zu können, wären stationäre Verhältnisse erforderlich. In tribologischen Systemen treten jedoch wechselnde Reibungskoeffizienten, wechselnde Verschleißmechanismen, Änderungen der Stoffeigenschaften und Gefügeänderungen auf, die alle einen Einfluss auf Reibung und Verschleiß haben können [93].

An tribologisch anspruchsvollen Stellen ist in der Praxis eine direkte Messung des Verschleißes oftmals deutlich schwieriger als die Erfassung der Reibkräfte. Eingesetzt werden auch indirekte Messmethoden wie z.B. die Messung der Temperatur oder der Schallemissionen. Ziel dieser Messungen ist es, rechtzeitig zu erkennen, wann der Verschleißmechanismus wechselt, um Maßnahmen ergreifen zu können, die einen Bauteilausfall durch Verschleiß verhindern können [93].

2.2 Suspensionen

Die Einteilung von dispersen Systemen geht auf O. W. Ostwald zurück. Demnach wird eine feste disperse Phase in einer flüssigen kontinuierlichen Phase als Suspension, Sol oder einfach Dispersion bezeichnet. Das Verhalten einer Suspension, bei der Nanopartikel die disperse Phase bilden, kann mit Hilfe der Kolloidchemie beschrieben werden, die einen Größenbereich von 1 nm bis 1000 nm umfasst [74].

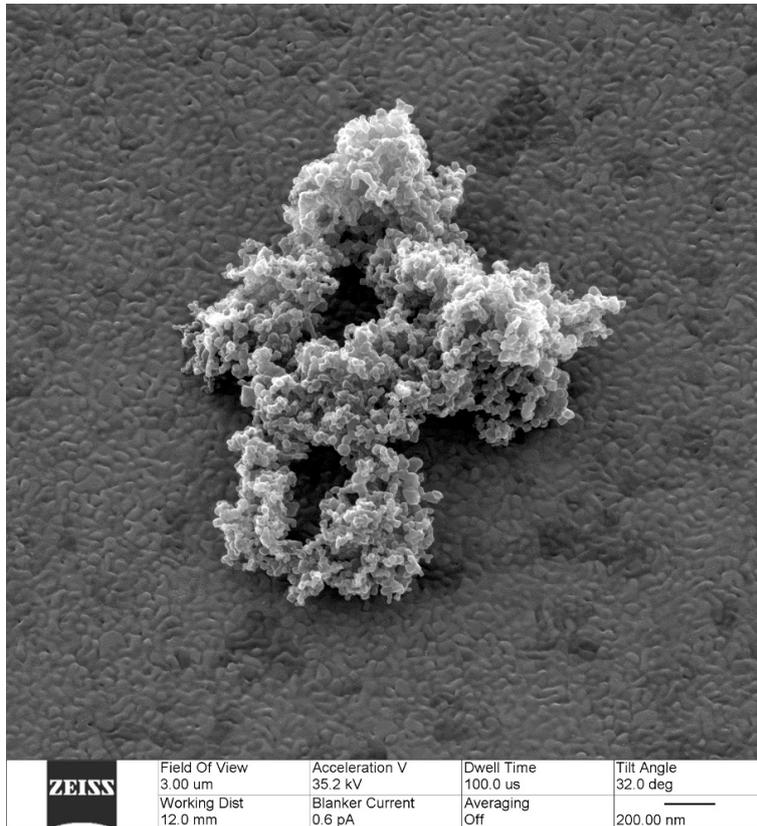


Abbildung 2.11: Aufnahme eines Aerioxide® TiO₂ T805 Agglomerats auf einem Goldsubstrat mit Hilfe eines Helium-Ionen-Mikroskops. Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Christoph Pelargus aus der Arbeitsgruppe *Experimentelle Biophysik & angewandte Nanowissenschaft* an der Universität Bielefeld

Das Besondere an der Kolloidchemie liegt dabei in dem großen Anteil an Oberflächenmolekülen im Vergleich zu Molekülen im Inneren des Materials. Bei einem Würfel mit 1 cm Kantenlänge befinden sich von 10 Mio. Molekülen nur 2 bis 3 Moleküle an der Oberfläche. Wird die Kantenlänge auf 10 nm reduziert, so ist jedes vierte Molekül an der Bildung der Oberfläche beteiligt [74]. Begrifflich unterschieden werden [40, 74]:

- *Primärteilchen:* Nanopartikel liegen als einzeln zu erkennende Partikel vor
- *Agglomerate:* Zusammenlagerung von Primärpartikeln zu Clustern. Im Vergleich zum Ausgangsmaterial sind Agglomerate jedoch nur locker gebunden bei nahezu

unveränderter Oberfläche

- *Aggregate*: Verwachsene Partikel mit deutlich verringerter Oberfläche
- *Flockulate*: Reversible Bildung von Clustern aus Primärpartikeln, die sich durch relativ kleine Kräfte wieder umkehren lässt

Abbildung 2.11 zeigt Aeroxide® TiO₂ T805 Nanopartikel, die mit einem Helium-Ionen-Mikroskop abgebildet wurden. Gut zu erkennen sind die Primärpartikel, jedoch auch locker gebundene Agglomerate und verwachsene Partikel, die nur noch schwer zu trennende Aggregate bilden. Zur Herstellung einer Suspension wird zwischen zwei Varianten unterschieden. Bei der Kondensationsmethode bildet sich die disperse Phase durch Kondensation und Aggregation aus einem löslichen Ausgangsprodukt. Die zweite Möglichkeit ist die Dispergier- bzw. Zerkleinerungsmethode, bei der durch Mahlprozesse eine Zerkleinerung der dispersen Phase erreicht wird [74].

2.2.1 Herstellung

Die Dispergierung von kommerziell erhältlichen Nanopartikeln erfolgt nach der Zerkleinerungsmethode. Bei dem Mahlprozess ist ein hoher Energieeintrag erforderlich, um agglomerierte Partikelverbände bis zu den einzelnen Primärpartikeln zu zerkleinern. Trockene Mahlverfahren lassen sich für Partikelgrößen bis 10 µm verwenden. Für die Dispergierung von Nanopartikeln kommen somit verschiedene Nassmahlverfahren in Frage, die insbesondere bei Zugabe von Mahladditiven eine weitere Zerkleinerung der Partikel erlauben [74]. Hervorzuheben sind Kugelmøhlen und Ultraschallhomogenisatoren, die beide eine Herstellung von kolloidalen Dispersionen ermöglichen und Agglomerate wirkungsvoll zerkleinern.

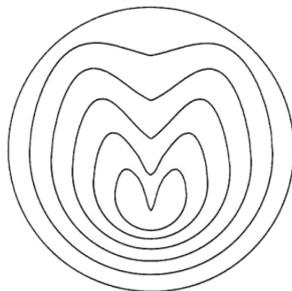


Abbildung 2.12: Entstehung eines „microjets“ durch die Störung des Ultraschallfelds in der Nähe einer ausgedehnten Oberfläche [95]

Die erforderlichen Scherkräfte bei Ultraschallhomogenisatoren entstehen durch Kavitation. Dabei bilden sich Blasen innerhalb der beschallten Flüssigkeit, die anschließend implosiv zerfallen [28]. Lokal treten kurzzeitig hohe Temperaturen ($\approx 5000\text{ °C}$) und hohe Drücke (1000 atm) auf, die hohe Flussgeschwindigkeiten des Lösungsmittels in der Umgebung der Kavitationsblasen bedingen und zu hohen Scherkräften führen

[95]. In Gegenwart von ausgedehnten Oberflächen oder Agglomeraten, die deutlich größer sind als die Kavitationsblasen ($\approx 150 \mu\text{m}$ bei 20 kHz), können durch Störungen des Ultraschallfelds „microjets“ entstehen (siehe Abbildung 2.12), die Geschwindigkeiten von mehreren hundert Metern pro Sekunde aufweisen und zur Fragmentierung oder Beschädigung von Oberflächen führen. Bei kleinen Partikeln treten keine „microjets“ auf, aber auch die Schockwellen, die durch den Kollaps der Kavitationsblasen entstehen, können eine Zerkleinerung oder sogar Beschädigungen an Oberflächen hervorrufen [95].

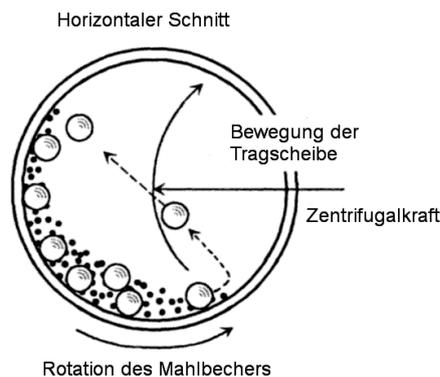


Abbildung 2.13: Mahlprinzip einer Kugelmühle vgl.[65]

Das Mahlprinzip einer Kugelmühle beruht auf Kollisionen zwischen Kugeln, die dem Mahlgut zugegeben werden, und dem Mahlgut selbst. Bei einer Planetenkugelmühle wird der in Abbildung 2.13 skizzierte Bewegungsablauf der Kugeln erzeugt, indem der Mahlbecher auf einer rotierenden Scheibe fixiert wird und der Mahlbecher selbst zusätzlich in die entgegengesetzte Richtung rotiert. Durch diese Bewegungsform der Mahlkugeln wird ein Zerreiben an der Becheraußenwand mit einer Schlagwirkung beim Auftreffen der Kugeln an der gegenüberliegenden Wand kombiniert [33]. Entscheidenden Einfluss auf die erreichbaren Feinheiten des Mahlguts hat der Durchmesser der verwendeten Kugeln. Erst durch die Verwendung von kleinen Kugeln mit Durchmessern zwischen $15 \mu\text{m}$ bis $30 \mu\text{m}$ ist eine Dispergierung möglich, die agglomerierte Nanopartikel in Primärpartikel zerlegen kann. Je kleiner die Kugeln werden, desto schwieriger wird die anschließende Separation. In diesem Größenbereich kann die Trennung mittels Zentrifugation erfolgen [54].

Die Zerkleinerung von Nanopartikel-Agglomeraten zu Primärpartikeln kann mit beiden Methoden erreicht werden. Die Ultraschallhomogenisation bietet aber zusätzlich noch den Vorteil, dass auch breiige Konsistenzen effizient bearbeitet und dispergiert werden können [86].

2.2.2 Stabilität

Die große Oberfläche der dispersen Phase hat nach der Dispergierung zur Folge, dass sich die Suspension thermodynamisch instabil verhält. Wie bei einer Flüssigkeit neigen Kolloide dazu, ihre Oberfläche zu verkleinern [4]. Eine Annäherung der Kolloide

kann durch *Sedimentation* erfolgen. Diese beruht auf einem Dichteunterschied zwischen der dispersen und der kontinuierlichen Phase, muss aber nicht zwangsläufig zu einer Destabilisierung der Suspension führen. Bei der *Aggregation* kann es sowohl zu einer Bildung von Flockulaten als auch zur Koaleszenz kommen. Flockulate bilden lose Netzwerke über Ecke-Ecke- oder Ecke-Fläche-Verbindungen. Fusionieren mehrere Partikel zu einem neuen größeren Partikel, wird von Koaleszenz gesprochen [88].

Lyophile Dispersionen sind thermodynamisch instabil, ihre scheinbare Stabilität hängt mit der Kinetik zusammen. Zu beachten ist dabei, dass kinetische Stabilität unterschiedliche Bedeutungen haben kann. Eine Suspension, die kinetisch stabil gegenüber Koaleszenz ist, kann instabil gegenüber Aggregation sein. Eine weitere Möglichkeit ist die kinetische Stabilität gegenüber Aggregation, aber instabiles Verhalten in Bezug auf Sedimentation. Eine Theorie zur Dispersionsstabilität wurde von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek aufgestellt (DLVO-Theorie) [27, 100]. Qualitative Aussagen können aber auch mit Hilfe von Potentialkurven getroffen werden [74, 88].

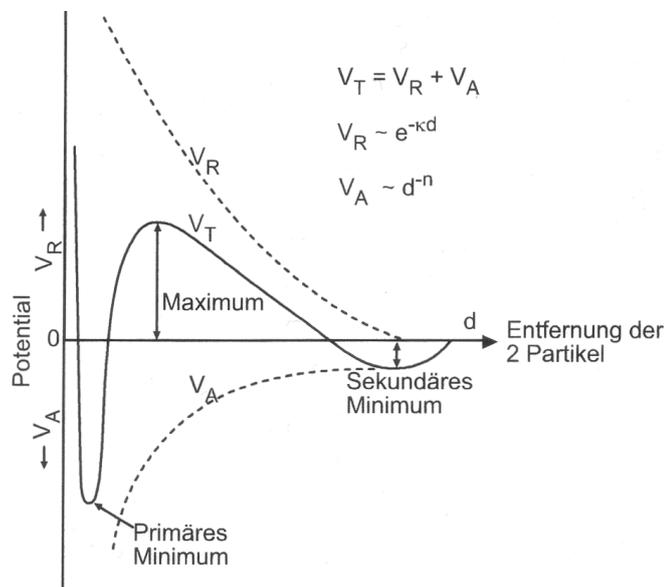


Abbildung 2.14: Totales Potential V_T zweier Partikel als Funktion der Entfernung. Dabei gilt V_R : Doppelschichtpotential und V_A : Van-der-Waals-Potential [74]

Nähern sich zwei kolloide Partikel aneinander an, dann setzt sich das totale Potential V_T aus der Summe des abstoßenden Potentials der elektrochemischen Doppelschicht V_R und dem anziehenden Van-der-Waals-Potential V_A zusammen. Dabei gilt für V_R :

$$V_R \propto \exp(-\kappa \cdot d) \quad \text{mit } \kappa^{-1} : \text{Debye-Länge und } d : \text{Abstand der Partikel.} \quad (2.7)$$

Für das anziehend wirkende Van-der-Waals-Potential ergibt sich zwischen zwei makroskopischen, kugelförmigen Teilchen näherungsweise:

$$V_A \approx -\frac{A \cdot a}{12H} \quad \text{mit } a : \text{Radius, } A : \text{Hamakerkonstante und } H : \text{Distanz.} \quad (2.8)$$

Der Verlauf des totalen Potentials V_T zeigt ein sekundäres Minimum, das durch eine Potentialbarriere vom primären Minimum getrennt ist. Nur wenn die Potentialbarriere im Vergleich zur thermischen Energie groß ist, wird das System vor Flockung geschützt. Andernfalls überwiegen die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte, der Abstand zwischen den Partikeln verkleinert sich weiter bis zum primären Minimum und eine erneute Trennung kann nur noch mit großem Energieaufwand erfolgen [74].

Einen ganz erheblichen Einfluss auf die Stabilität hat auch die Elektrolytkonzentration. Wird diese erhöht, nimmt die Debye-Länge ab und eine stabile Suspension kann zur Flockung gebracht werden. Entscheidend ist neben der Konzentration auch, ob die Gegenionen ein-, zwei- oder dreiwertig sind. Nach der Schulze-Hardy-Regel, die sich aus der DLVO-Theorie ableiten lässt, verhalten sich die Flockungskonzentrationen gemäß:

$$1 : 1/2^6 : 1/3^6 \quad \text{für 1-, 2- oder 3-wertige Gegenionen [74].} \quad (2.9)$$

Sterische Stabilisierung

Um eine Suspension vor der Sedimentation zu schützen, muss verhindert werden, dass das totale Potential durch Annäherung der Partikel in das primäre Minimum übergeht. Eine wirkungsvolle Methode ist die sterische Stabilisierung. Dabei binden voluminöse Moleküle auf der Oberfläche der Partikel und bilden gleichzeitig eine dicke Adsorptionsschicht. Eine Durchdringung oder Kompression der Molekülketten führt bei der Annäherung von zwei Partikeln aus thermodynamischen Gründen zu einer Abstoßung [74].

2.3 Metalle

Die Werkstoffauswahl bildet die Grundlage bei der Planung und Konstruktion einer Maschine. Hierfür werden Anforderungsprofile erstellt, die Festigkeit, Korrosionsbeständigkeit, tribologische Eigenschaften und thermische Beanspruchungen umfassen. Eigenschaftsprofile ausgewählter Werkstoffe müssen diese Anforderungen erfüllen, um den sicheren Betrieb einer Maschine zu gewährleisten [16]. Von zentraler Bedeutung sind die mechanischen Eigenschaften der Metalle. Stahl und Stahlguss bilden die wichtigsten Materialien für den Maschinenbau. Aber nicht nur die mechanischen Eigenschaften der Metalle sind von Interesse, sondern auch die Wärme- und Stromleitfähigkeit, die Reflektivität von Licht und die Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff oder Säuren [103].

2.3.1 Metallbindung

Die metallische Bindung ist im Vergleich zur ionischen oder kovalenten Bindung eine schwache Bindung. Die einzelnen Metallatome lagern sich dicht und mit hoher Regelmäßigkeit aneinander an und bilden bevorzugt kubische oder hexagonale Packungen [16]. Valenzelektronen werden an ein frei bewegliches Elektronengas abgegeben, das

für den Zusammenhalt der positiv geladenen Atomrümpfe sorgt. Die Beweglichkeit der Elektronen kann mit Hilfe der Molekülorbitaltheorie erklärt werden. Nähern sich z.B. n Metallatome aneinander an (ein s-Orbital in der Valenzschale), entstehen n Molekülorbitale, die sich über n Atomrümpfe erstrecken. Jedes einzelne Molekülorbital hat ein bestimmtes Energieniveau. Wird n groß, wird der Abstand zwischen den einzelnen Niveaus so klein, dass von einem Energieband gesprochen wird [60]. Eine

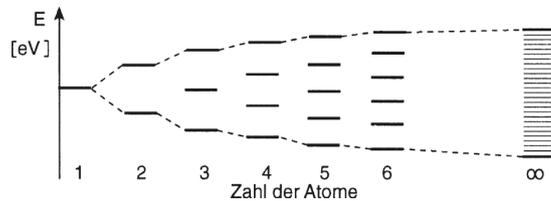


Abbildung 2.15: Entstehung eines Energiebands aus Molekülorbitalen [60]

hohe Beweglichkeit bzw. gute elektrische und thermische Leitfähigkeit kann nur in nicht vollständig besetzten Bändern erreicht werden oder durch ein Überlappen von voll besetzten und leeren Bändern. Bei einem Isolator besteht eine große Bandlücke zwischen dem voll besetzten Valenzband und dem Leitungsband [60].

2.3.2 Eisen-Kohlenstoff-System

Beim Unterschreiten der Erstarrungstemperatur gehen Eisenwerkstoffe in eine kristalline Form über, wobei unterschiedliche Phasen möglich sind. Eine Phase beschreibt dabei ein Gebiet gleicher Kristallstruktur. Ausschlaggebend für die Bildung einer bestimmten Phase sind die Temperatur, der Druck und die Konzentration der Begleit- und Legierungselemente, die zur Schmelze gegeben werden, um die Eigenschaften des Werkstoffs zu beeinflussen. Werden Druck und Konzentration konstant gehalten, hängt die Zustandsänderung nur von der Temperatur ab. Notwendig für Phasenübergänge ist die Diffusion der Atome und damit langsame Temperaturänderungen zur Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen unterschiedlichen Phasen [9]. Abbildung 2.16 zeigt die Unterschiede der kristallinen Phasen des Eisens. Beim Abkühlen der Schmelze bildet sich erst δ -Eisen, anschließend γ -Eisen und ab einer Temperatur von 911 °C α -Eisen. Die Phasen unterscheiden sich durch ihre kubische Packung. δ - und α -Eisen kristallisieren in einer kubisch raumzentrierten Packung und γ -Eisen in der dichteren kubisch flächenzentrierten Packung. Daraus resultiert beim Übergang vom γ - zum α -Eisen eine Volumenzunahme, die jedoch nur im Bereich von 1 % liegt, da γ -Eisen eine größere Wärmeausdehnung aufweist. Bei größeren Drücken treten die dicht gepackten γ - und ϵ -Phasen vermehrt auf. Das ϵ -Eisen ist hexagonal dicht gepackt, hat technisch aber keine Bedeutung [9].

Ein Vergleich von γ - und α -Eisen zeigt, dass sich nicht nur die Packungsdichte unterscheidet, sondern auch die Löslichkeit von Fremdatomen. γ -Eisen verfügt über größere Lücken und kann deshalb z.B. mehr Kohlenstoffatome lösen als α -Eisen, das im Vergleich über mehr, aber kleinere Lücken verfügt. Bei einem α -Mischkristall wird von *Ferrit* und bei einem γ -Mischkristall von *Austenit* gesprochen. Die einzelnen Phasen

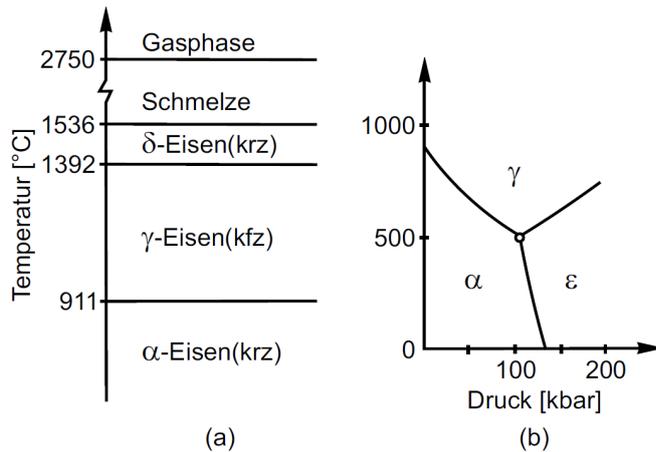


Abbildung 2.16: (a) Ordnungszustand des Eisens in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normaldruck (die Abkürzungen krz und kfz stehen für kubisch raumzentrierte bzw. kubisch flächenzentrierte Kristallgitter), (b) bei variablem Druck nach F.P. Bundy, vgl. [9]

bleiben durch die Einlagerung von Kohlenstoff erhalten. Ist der Kohlenstoffanteil in der Schmelze jedoch größer als die maximale Löslichkeit im Eisenmischkristall, bildet sich aus dem überschüssigen Kohlenstoff Graphit oder Zementit (6,7% C). Zementit ist metastabil und entsteht bevorzugt bei schnellen Temperaturänderungen oder bei hohem Druck [9].

Abbildung 2.17 zeigt das Zustandsschaubild des metastabilen Eisen-Zementits bei Normaldruck. Daraus ist ersichtlich, dass die Schmelztemperatur durch den Kohlenstoffgehalt beeinflusst wird (Liquiduslinie entlang ACD). Die Soliduslinie AEFCF beschreibt die Temperatur, bei der die vollständige Erstarrung des Eisen-Zementit-Systems zu beobachten ist. In den Bereichen zwischen der Liquidus- und Soliduslinie tritt ein Gemisch aus Kristallen und Schmelze auf. Der Punkt C (4,3% C, kleinste Schmelztemperatur 1147°C) beschreibt die gleichzeitige Kristallisation von γ -Mischkristallen mit einem Kohlenstoffgehalt von 2,06% und Fe_3C -Kristallen (Zementit) mit 6,7% C zum *Eutektikum* (metallografische Bezeichnung: Ledeburit). Bei einem höheren C-Gehalt wird vom übereutektischen Bereich gesprochen. Die Schmelze geht über in Ledeburit und Primärzementit. Im untereutektischen Bereich (2,06% bis 4,3% C) entstehen Gefüge aus Austenit, Ledeburit und Sekundärzementit. Der dabei auftretende Sekundärzementit kristallisiert nicht direkt aus der Schmelze, sondern aus der Ausscheidung von Fe_3C aus Austenit [16, 24].

Der Punkt S (0,8% C) kennzeichnet den Übergang von γ -Mischkristallen zum *Eutektoiden* (Perlit). Perlit besteht aus α -Mischkristallen bzw. Ferrit und Zementit. Im untereutektoiden Bereich (<0,8% C) bildet sich vor dem Erreichen des eutektoiden Punktes S Ferrit, das nur 0,02% C bei einer Temperatur von 723°C lösen kann. Im übereutektoiden Bereich entsteht vor dem Punkt S Sekundärzementit aus dem Austenit [16].

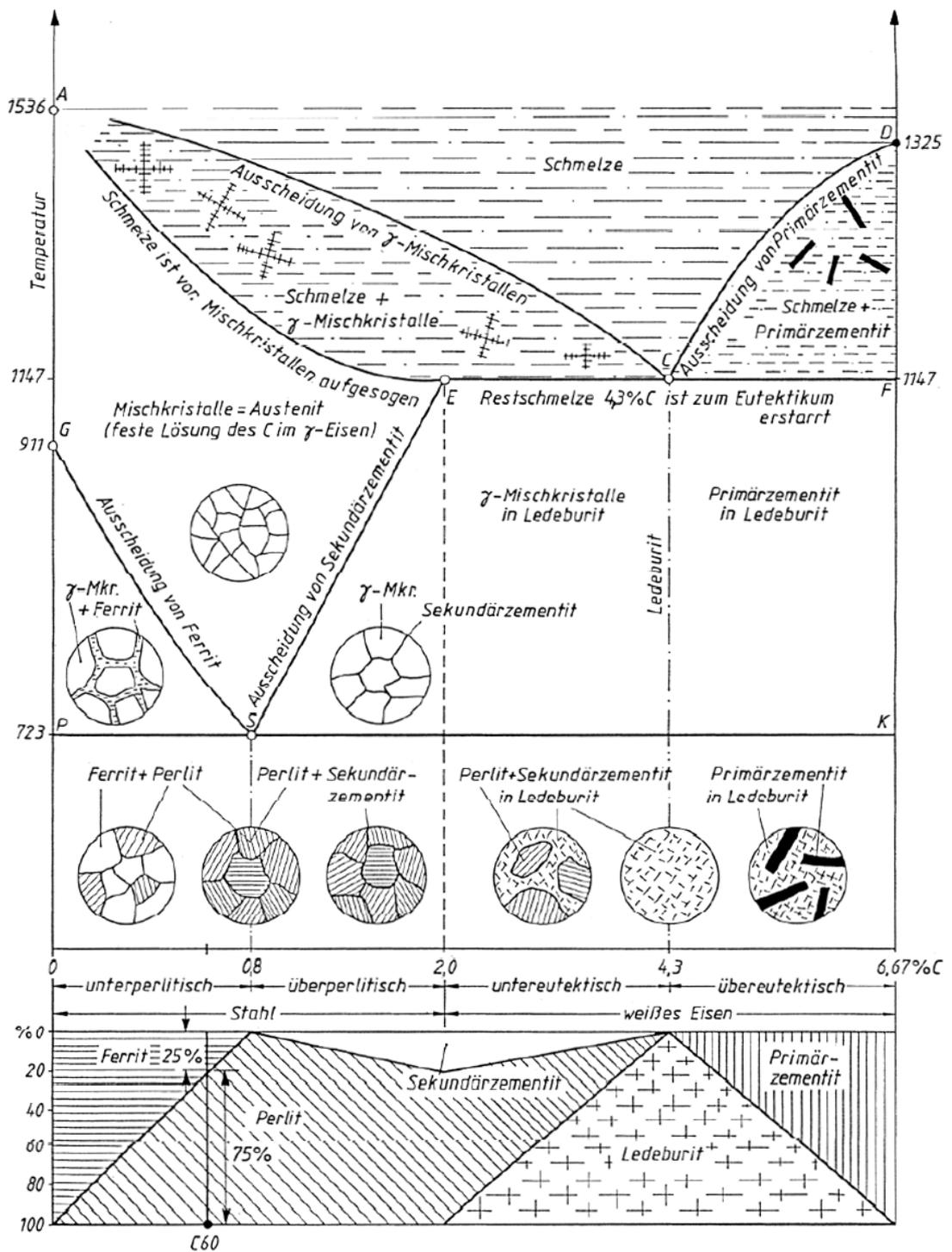


Abbildung 2.17: Vereinfachte Darstellung des Eisen-Kohlenstoff-Zustandsschaubilds bei Normaldruck (metastabiles System) [103]

2.3.3 Stahl

Stahl ist im Allgemeinen schmiedbar und der Kohlenstoffanteil liegt unter 2% [43]. Die Stahlerzeugung kann über eutektisches Roheisen erfolgen. Wichtige Schritte sind dabei:

- Senken des Kohlenstoffanteils im Roheisen
- Entfernen von qualitätsmindernden Elementen wie Schwefel, Phosphor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff
- Hinzufügen von Legierungselementen

Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff senken durch die Bildung von Gasblasen die Zähigkeit des Stahls und müssen entfernt werden [43]. Mit Nickel, Kohlenstoff, Cobalt, Mangan, Stickstoff und Kupfer kann der Austenitbereich bis zur Raumtemperatur erweitert werden. Legierungselemente können sowohl in gelöster Form auftreten, als auch untereinander Verbindungen bilden, wodurch komplizierte, aber auch harte Kristallgitter entstehen können. Von besonderer Bedeutung sind hier Carbide und Nitride mit einer Härte von bis zu 1200 HV [24].

Unterschieden wird zwischen unlegierten, legierten und nichtrostenden Stählen. Dabei gilt Stahl als legiert, wenn die Konzentration eines Elements einen in DIN 10020 festgelegten Grenzwert übertrifft. Nichtrostende Stähle weisen einen Cr-Anteil von über 10,5% und höchstens 1,2% Kohlenstoff auf [103].

Wärmebehandlung

Die Eigenschaften eines Stahl- oder Eisenwerkstoffs lassen sich nicht nur durch Legierungselemente beeinflussen, sondern auch durch Wärmebehandlungen. Die Gefügeumwandlungen, die z.B. aufgrund eines unterschiedlichen Lösungsvermögens von Kohlenstoff auftreten, basieren auf Diffusionsvorgängen. Beim Übergang von Austenit zu Ferrit muss fast der gesamte gelöste Kohlenstoff aus dem Kristallgitter diffundieren. Eine schnelle Abkühlung verlangsamt aber gleichzeitig die Diffusionsvorgänge. Auf diese Weise können verschiedene Gefüge durch unterschiedliche Abkühlverfahren entstehen [43]. Abbildung 2.18 zeigt nach rascher Abkühlung und anschließendem isothermen Halten der Temperatur die Gefügeänderung eines eutektoiden Stahls [24, 43]. Für das Härten eines Stahls kann nach Abbildung 2.18 und einem entsprechend schnellen Abkühlen ein Übergang vom Austenit direkt in Martensit erfolgen. Eine erhebliche Steigerung der Härte resultiert bei dem Martensit aus der Tatsache, dass die im Austenit gelösten Kohlenstoffatome im α -Gitter nahezu unlöslich sind, während der schnellen Abkühlung aber nicht aus dem Kristall diffundieren können. Das Kristallgitter wird tetragonal verzerrt und verspannt, womit sich die hohe Härte des Martensitkristalls erklären lässt. Ab einer Konzentration von 0,3% ist mit einer deutlichen Härtezunahme zu rechnen, die mit weiterer Erhöhung des Kohlenstoffanteils zunimmt [43].

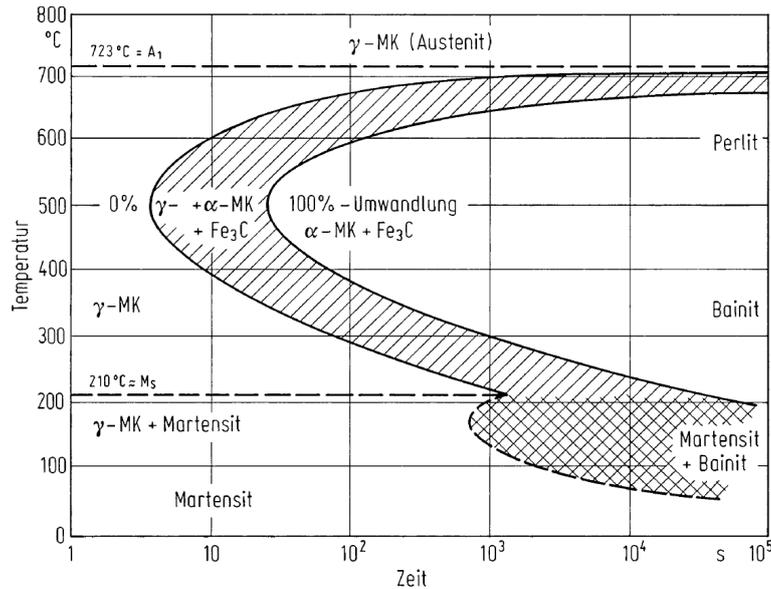


Abbildung 2.18: Isothermes Zeit-Temperaturschaubild für eutektoiden Stahl [24]

Die Dicke eines Werkstoffs ist beim Härten ebenfalls zu berücksichtigen. Bei Verwendung von Abschreckmitteln wie Öl oder Wasser kühlen die Randbereiche schnell ab. In der Mitte eines Werkstücks werden aber unter Umständen nicht mehr die nötigen Abkühlgeschwindigkeiten erreicht, um eine Durchhärtung zu ermöglichen. Legierungselemente können die Diffusion der Kohlenstoffatome verlangsamen oder behindern und ermöglichen damit ein Durchhärteten von Werkstücken mit größeren Wanddicken [43].

Dem Härten eines Werkstücks folgt gewöhnlich ein Anlass- oder Vergütungsvorgang. Ein erneutes Erwärmen auf Temperaturen zwischen 200 °C und 600 °C reduziert Spannungen. Die Sprödigkeit des Martensits wird reduziert, ohne die Härte wesentlich zu beeinflussen [24].

Werkstoffbezeichnung

Die Bezeichnung von Stählen erfolgt auf zwei unterschiedliche Arten: Mit Hilfe von eindeutigen Werkstoffnummern (DIN EN 10027-2) und über Kurznamen (DIN EN 10027-1). Die Werkstoffnummern beginnen für Stahl mit der Ziffer 1, gefolgt von einem Punkt und in der Regel vier weiteren Ziffern zur eindeutigen Kennzeichnung. Die Kurznamen bieten gegenüber den Werkstoffnummern den Vorteil, dass entweder das Anwendungsgebiet und dafür wichtige mechanische oder physikalische Eigenschaften angegeben sind oder die chemische Zusammensetzung des Stahls daraus hervorgeht.

Ein Wälzlagerstahl kann also z.B. mit der Werkstoffnummer 1.3505 oder durch den Kurznamen 100Cr6 benannt werden. Die erste Zahl des Kurznamens gibt hier den 100-fachen Kohlenstoffgehalt an und die zweite Zahl den 4-fachen Chromgehalt (100Cr6 hat demnach einen Gehalt von 1 % Kohlenstoff und 1,5 % Chrom) [9, 43].

2.3.4 Guss

Eisenwerkstoffe mit Kohlenstoffgehalten zwischen 2 % und ungefähr 4 % werden als Gusseisenwerkstoffe bezeichnet und sind in der Regel nicht schmiedbar. Die Liquiduslinie ist durch den hohen Kohlenstoffanteil zu kleineren Temperaturen verschoben und durch gute Fließeigenschaften der Schmelze bietet Gusseisen sehr gute Voraussetzungen für das Urformen. Dadurch können spanende Nachbearbeitungen oft ganz vermieden und Kosten reduziert werden. Die Herstellung erfolgt überwiegend aus Schrott und nur zu ungefähr 15 % aus Roheisen [43, 103].

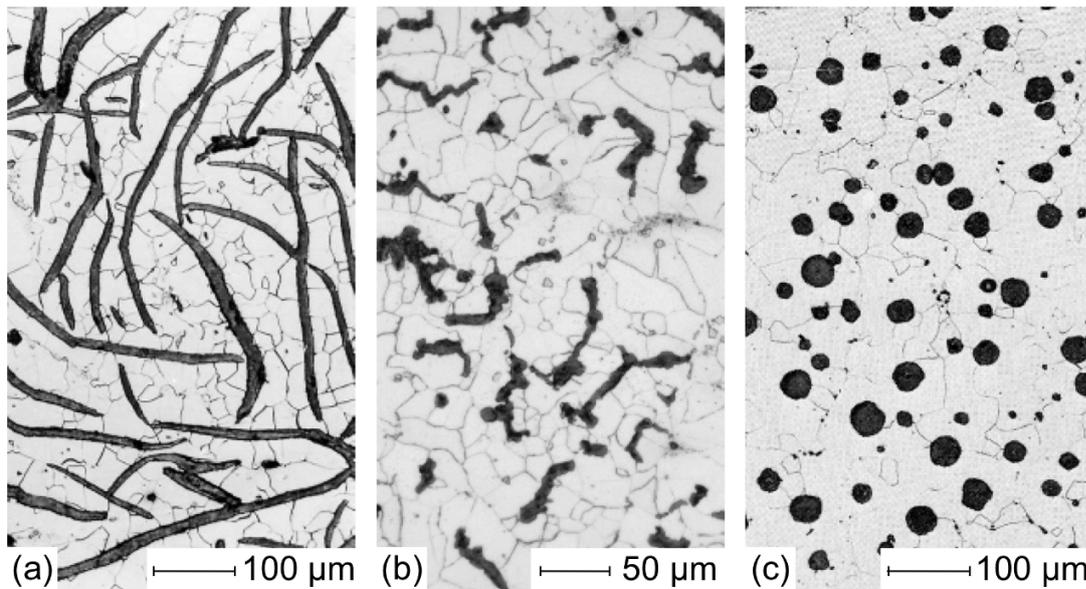


Abbildung 2.19: (a) Gusseisen mit Lamellengrafit; (b) Gusseisen mit Vermiculargrafit; (c) Gusseisen mit Kugelgrafit [9]

Bei schneller Abkühlung erstarrt Gusseisen, wie im metastabilen Eisen-Kohlenstoff-Zustandsschaubild dargestellt (Abbildung 2.17), unter Bildung von Zementit (weißes Gusseisen). Eine langsame Abkühlung sowie hohe Kohlenstoff- und Siliziumanteile begünstigen die Bildung von Grafit (graues Gusseisen). Die Grafitsschichten führen zu guten Dämpfungseigenschaften und dienen als Festschmierstoff, der Notlaufeigenschaften bietet [43]. Je nach Anordnung des Grafits im Gusseisenwerkstück wird zwischen den folgenden Typen unterschieden:

- Gusseisen mit Lamellengrafit
- Gusseisen mit Vermiculargrafit
- Gusseisen mit Kugelgrafit
- Temperguss und Hartguss

Gusseisen mit lamellarem Grafit (Abbildung 2.19 (a)) weist eine geringe Verformbarkeit auf, aber gute Dämpfungseigenschaften. Feinere Lamellen führen zu einer höheren Zugfestigkeit. Eine kugelige Form des Grafits kann durch Zugabe von Magnesium, Cer und Calcium erreicht werden (Abbildung 2.19 (c)). Gegenüber der lamellaren Anordnung des Grafits sind deutlich höhere Festigkeiten bei gleichzeitig starker Erhöhung der Duktilität möglich. Beim Gusseisen mit Vermiculargrafit ist das Grafit wurmförmig angeordnet (Abbildung 2.19 (b)). Es handelt sich um eine Mischung aus lamellarer und kugelige Anordnung des Grafits. Glühbehandlungen ermöglichen es, den zunächst grafitfreien Temperguss in weißes oder graues Gusseisen zu überführen. Auf diese Weise lassen sich stahlähnliche Zähigkeiten mit Gusseigenschaften des Graugusses vereinen. Hartguss entsteht durch schnelles Abkühlen. In den Randbereichen bildet sich Zementit, also weißes Gusseisen. Im Inneren des Werkstücks bildet sich Grauguss, bedingt durch eine langsamere Abkühlung [24].

2.4 Kontaktmechanik

Die Kontaktmechanik zwischen gekrümmten Oberflächen geht auf Heinrich Hertz zurück. 1882 löste er das Kontaktproblem unter den Voraussetzungen, dass es sich um elastische und ideal glatte Körper handelt, zwischen denen nur Normalkräfte wirksam sind [48]. Für einen Kugel-Kugel-Kontakt können dann neben der Normaldruckver-

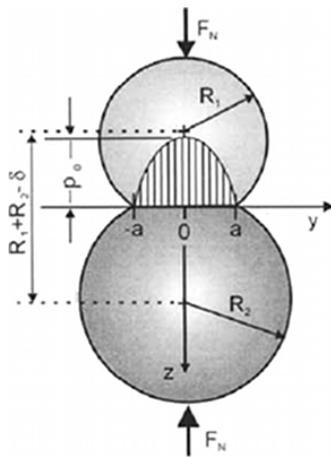


Abbildung 2.20: Hertz'scher Kontakt zwischen zwei elastischen Kugeln [25]

teilung und dem Maximaldruck

$$p = p_0 \left(1 + \frac{y^2}{a^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad p_0 = \frac{1}{\pi} \left(\frac{6 \cdot E^{*2} \cdot F_N}{R^2} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{2}{\pi} E^* \left(\frac{\delta}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

die halbe Kontaktbreite und die Deformation bzw. Abflachung bestimmt werden:

$$a = \left(\frac{3 \cdot F_N \cdot R}{4 \cdot E^*} \right)^{\frac{1}{3}} = (\delta \cdot R)^{\frac{1}{2}}, \quad \delta = \left(\frac{9}{16 \cdot E^{*2} \cdot R} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot F_N^{\frac{2}{3}}. \quad (2.11)$$

Dabei gilt für elastische Körper $\frac{1}{E^*} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$ und $\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$ [25].

2.4.1 Raue Oberflächen

Aus technischer Sicht war der Übergang von ideal glatten zu rauen Oberflächen bedeutsam. Bei einem einfachen Modell, das aus einer Reihe von gleichmäßigen Rauigkeiten besteht (siehe Abbildung 2.21), zeigt sich jedoch, dass dieser Ansatz mit Hilfe der Hertzschen Theorie zu Ergebnissen führt, die nicht zu den experimentellen Ergebnissen passen, nämlich: $\Delta A \propto F^{2/3}$. Als Pionierarbeit für einen rauen Kontakt werden die Arbeiten von Archard angesehen. Unter der Annahme, dass die Rauigkeiten

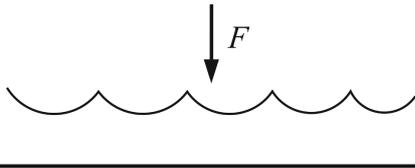


Abbildung 2.21: Reibmodell unter der vereinfachten Annahme, dass die Rauigkeiten aus einer Reihe von gleichmäßigen Strukturen bestehen vgl. [80]

aus Kugeln unterschiedlicher Radien bestehen, kam er zu dem Schluss, dass die reale Kontaktfläche näherungsweise proportional zur Normalkraft F_N ist [3, 25]. Greenwood und Williamson modellierten eine stochastisch raue Oberfläche mit Kugeln, die den gleichen Radius aufweisen, deren Höhen jedoch gauß- oder exponentialverteilt sind [41]. Jede kugelförmige Asperität, die in Kontakt mit einer nicht deformierbaren

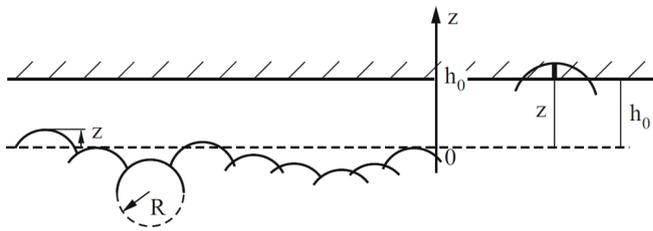


Abbildung 2.22: Reibmodell nach Greenwood und Williamson vgl. [80]

Ebene kommt, trägt die Last [69]:

$$F_{\text{Rauheitsspitze}} = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} (z - h_0)^{3/2}. \quad (2.12)$$

Eine Integration über alle Rauigkeiten in Kontakt mit der Ebene (von $z = h_0$ bis ∞) ergibt die gesamte Normalkraft. Unter Verwendung einer Exponentialverteilung $\phi(z) = \frac{C}{\sigma} \exp(-\frac{z}{\sigma})$, wobei C eine Konstante und σ die Standardabweichung ist, können analytische Ausdrücke für die Kontaktfläche und Kontaktparameter angegeben

werden:

$$n = \frac{F_N}{\pi^{\frac{1}{2}} E^* \sigma^{\frac{3}{2}} R^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{Zahl der Rauheiten in Kontakt}) \quad (2.13)$$

$$A = \left(\frac{\pi R}{\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{F_N}{E^*} \quad (\text{Reale Kontaktfläche}) \quad (2.14)$$

$$\frac{A}{n} = \pi R \sigma \quad (\text{Mittlere Fläche pro Rauheit}) \quad (2.15)$$

$$p = \frac{F_N}{A} = 0,56 E^* \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{Mittlerer Druck}) \quad (2.16)$$

Aus den Gleichungen 2.13 bis 2.16 lassen sich die folgenden wichtigen Ergebnisse ablesen:

- Sowohl die Zahl der Rauheiten, die in Kontakt mit der Ebene sind, als auch die reale Kontaktfläche zeigen eine Proportionalität zur Normalkraft
- Die mittlere Kontaktfläche der einzelnen Rauheiten ist unabhängig von der Normalkraft
- Der mittlere Druck ist unabhängig von der Normalkraft

Wird die Normalkraft erhöht, bedeutet das, dass neue Rauheiten in Kontakt kommen. Dabei ist die Anzahl neuer Rauheiten gerade so groß, dass sich die mittlere Kontaktfläche pro Rauheit und der mittlere Druck nicht ändern [69].

2.4.2 Reibung auf atomarer Ebene

Um das Phänomen Reibung erklären zu können, ist es erforderlich, die Ursprünge auf atomarer Ebene zu verstehen. Zu nennen sind in diesem Zusammenhang zum einen das Tomlinson- und zum anderen das Frenkel-Kontorova-Modell.

Tomlinson-Modell

Das Tomlinson-Modell wurde von Prandtl [81] und Tomlinson [98] entwickelt. Abbildung 2.23 (a) zeigt das eindimensionale Tomlinson-Modell. Es besteht aus einem gleitenden Körper, dessen Atome mit dem periodischen Potential des Substrats wechselwirken. Die einzelnen Atome sind dabei unabhängig voneinander über Federn an den gleitenden Körper gekoppelt. Die Reibkraft ergibt sich aus der Summe der Einzelkräfte, die durch den Gradienten des periodischen Potentials entstehen. Bevor der Körper über das Substrat geschoben wird, befinden sich die einzelnen Atome im Potentialminimum. Zur Überwindung der Potentialbarriere muss eine Kraft aufgewendet werden, die ausreichend groß ist, dass alle einzelnen Atome in den nächsten stabilen Zustand springen. Bei diesem Prozess wird die potentielle Energie, die in den Federn gespeichert ist, erst in kinetische Energie umgewandelt und anschließend in Form von Wärme dissipiert. Auf diese Weise kann mit dem Tomlinson-Modell die Haftreibung eines Körpers erklärt werden.

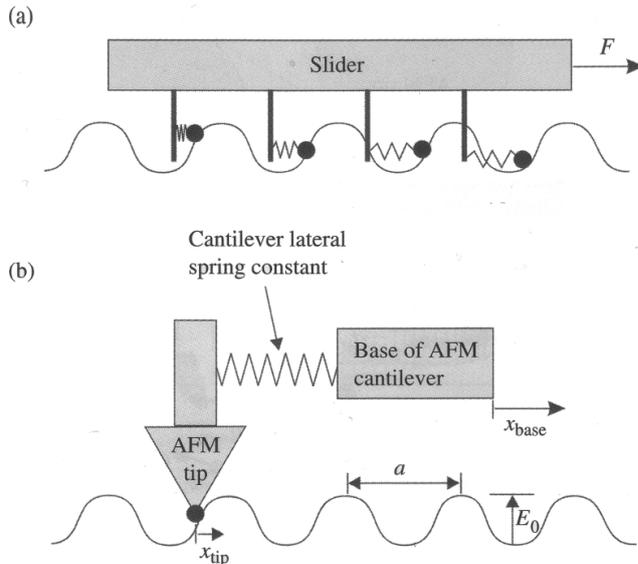


Abbildung 2.23: (a) Eindimensionales Tomlinson-Modell und (b) die experimentelle Realisierung mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops [69]

Die experimentelle Überprüfung des Modells haben Socoliuc und andere [92] mit einem Ultrahochvakuum-Rasterkraftmikroskop durchgeführt (vgl. Abbildung 2.23 (b) und Abbildung 2.24). Entscheidend bei diesen Experimenten ist, dass nur wenige Atome in Kontakt mit der Oberfläche sind, da sich andernfalls das periodische Oberflächenpotential herausmittelt und nicht mehr nachgewiesen werden kann.

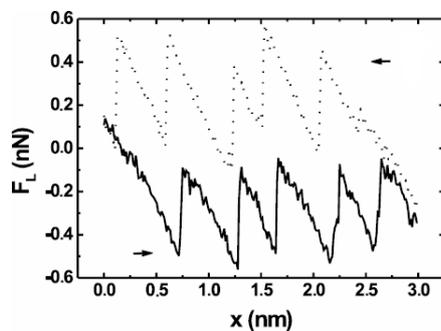


Abbildung 2.24: Reibschleife, die mit einem Rasterkraftmikroskop im Ultrahochvakuum aufgenommen wurde. Der Scan wurde auf der (001)-Ebene eines NaCl-Kristalls mit der Normalkraft $F_N = 4,7$ nN durchgeführt [92]

Frenkel-Kontorova-Modell

Das Frenkel-Kontorova-Modell wurde zwischen 1938 und 1939 entwickelt, um Versetzungen in Festkörpern zu beschreiben [32, 59]. Mit dem eindimensionalen Modell kann jedoch auch die Entstehung von Reibung zwischen zwei Körpern erklärt werden

[49]. Im Gegensatz zum Tomlinson-Modell verhalten sich die Atome nicht unabhängig voneinander, sondern sind innerhalb einer langen Kette über Federn miteinander verbunden. Auch in diesem Modell resultiert die Reibkraft der einzelnen Atome aus dem Gradienten des periodischen Potentials. Die potentielle Energie der Federn repräsentiert hier jedoch die Wechselwirkungen zwischen den Atomen. Die zwischen zwei Körpern wirkende Haftreibung ist am größten, wenn die Atome des Substrats und die des gleitenden Körpers die gleichen Abstände aufweisen. Im Ruhezustand befinden sich dann alle Atome in den Potentialminima. Damit sich der Körper in Bewegung setzt, muss jedes einzelne Atom die Potentialbarriere überwinden. Die Haftreibung kann deutlich verkleinert werden, wenn die Abstände der Atome des Substrats und des gleitenden Körpers nicht übereinstimmen [69].

2.4.3 Rasterkraftmikroskop

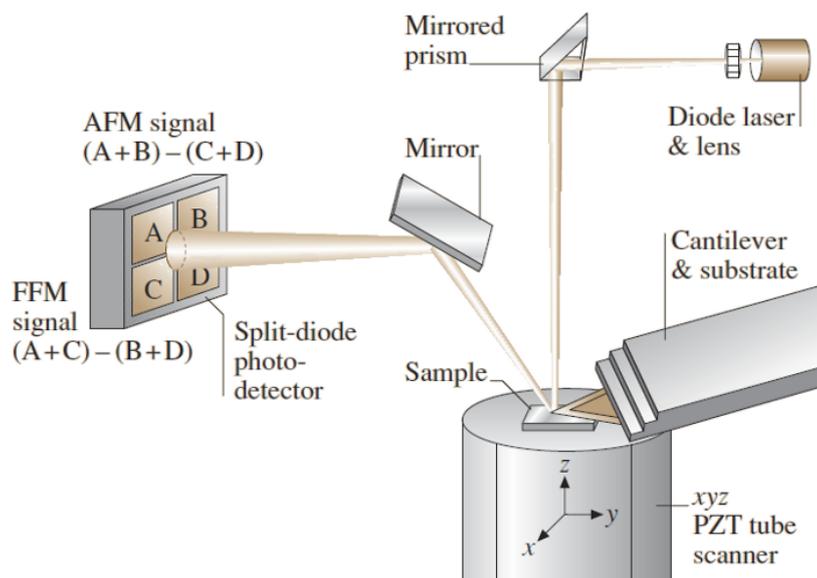


Abbildung 2.25: Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [11]

Das Rasterkraftmikroskop¹ wurde 1986 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickelt [13]. Dabei rastert ein Kraftsensor die Probe Punkt für Punkt ab und ertastet auf diese Weise die Topografie der Oberfläche. Eine entscheidende Rolle, um mit einem Rasterkraftmikroskop eine Auflösung im Nanometer- oder Subnanometerbereich zu realisieren, kommt dem Kraftsensor zu. Abhängig von der Anwendung müssen die Kraftsensoren unterschiedliche Anforderungen erfüllen. Zu nennen sind neben einer kleinen Federkonstante eine hohe Resonanzfrequenz, ein hoher Q-Faktor, eine hohe laterale Steifigkeit, kurze Cantilever, eine Reflexionsschicht und eine scharfe Spitze [1]. Die Herstellung moderner Kraftsensoren erfolgt in der Regel

¹Das Rasterkraftmikroskop wird im Englischen atomic force microscope oder abgekürzt AFM genannt.

aus Silizium oder Siliziumnitrid. Abbildung 2.26 zeigt schematisch die Herstellung eines Siliziumnitrid-Kraftsensors. Ausgangspunkt ist ein Silizium-(100)-Wafer, der bis auf einen ungefähr $3\ \mu\text{m}$ großen, runden Bereich mit Siliziumdioxid beschichtet wird. Durch anisotropes Ätzen mit Kaliumhydroxid entsteht in dem unbeschichteten Bereich eine negative Form der Spitze. Nach diesem Schritt wird die Maske (SiO_2) entfernt und der Wafer mit Siliziumnitrid beschichtet. Um den Kraftsensor einfacher handhaben zu können, wird Borosilikatglas anodisch auf dem Siliziumnitrid gebunden. Im Bereich des Cantilevers kann die Bindung jedoch durch eine dünne Chromschicht verhindert werden. Anschließend wird das Silizium entfernt und der Cantilever bei Bedarf mit einer Reflexionsschicht versehen [1].

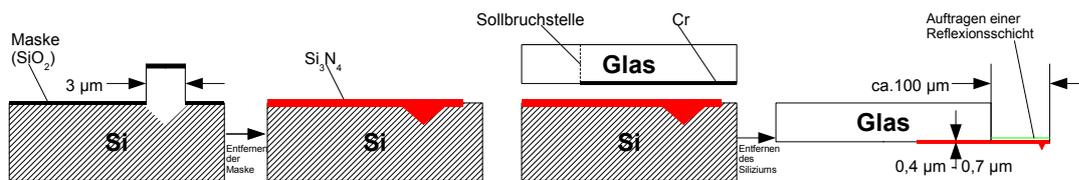


Abbildung 2.26: Herstellung von Siliziumnitrid-Cantilevern (vgl. [1])

Zusätzlich zum Kraftsensor wird eine exakte Positionierung des Kraftsensors oder der Probe benötigt, die in nahezu allen Rasterkraftmikroskopen über piezoelektrische Elemente realisiert wird. Ausgenutzt wird dabei, dass ein äußeres elektrisches Feld den Kristall mechanisch verzerren kann [57]. Dadurch dehnt sich der Kristall in einer Richtung aus, während er in einer anderen kontrahiert. Als Scaneinheit werden oft *Tube Scanner* verwendet, die relativ große Scanbereiche bei einer kleinen Bauteilgröße ermöglichen [11, 14].

Die Auslenkungen des Kraftsensors können mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie, interferometrisch, kapazitiv oder mit dem Lichtzeigerprinzip detektiert werden. Das Lichtzeigerprinzip [72], das auch in Abbildung 2.25 dargestellt ist, bietet gegenüber den anderen Methoden den Vorteil, neben der vertikalen Auslenkung gleichzeitig auch Torsionen des Kraftsensors detektieren zu können. Die Funktion basiert auf einem Laser, der auf die Rückseite des Kraftsensors fokussiert wird und von dort auf eine Quadrantenfotodiode fällt. Abhängig von der vertikalen Auslenkung des Kraftsensors verändert sich das Signal $(A+B) - (C+D)$ oder bei einer Torsion das Signal $(A+C) - (B+D)$ (vgl. Abbildung 2.25) [11].

Um Reibungskräfte mit einem Rasterkraftmikroskop untersuchen zu können, wird der Kraftsensor in direkten Kontakt mit dem Substrat gebracht, mit einer bestimmten Kraft auf die Oberfläche gedrückt und anschließend über die Probe bewegt. Die Bewegungsrichtung des Kraftsensors verläuft dabei nicht in Richtung der Längsachse des Federbalkens, sondern um 90° gedreht, so dass Reibkräfte eine Torsion des Kraftsensors bewirken [25]. Wird die bewegte Strecke gegen das Torsionssignal an der Quadrantenfotodiode oder gegen die laterale Kraft aufgetragen, ergeben sich Reibungsschleifen wie z.B. in Abbildung 2.24.

Kraftspektroskopie

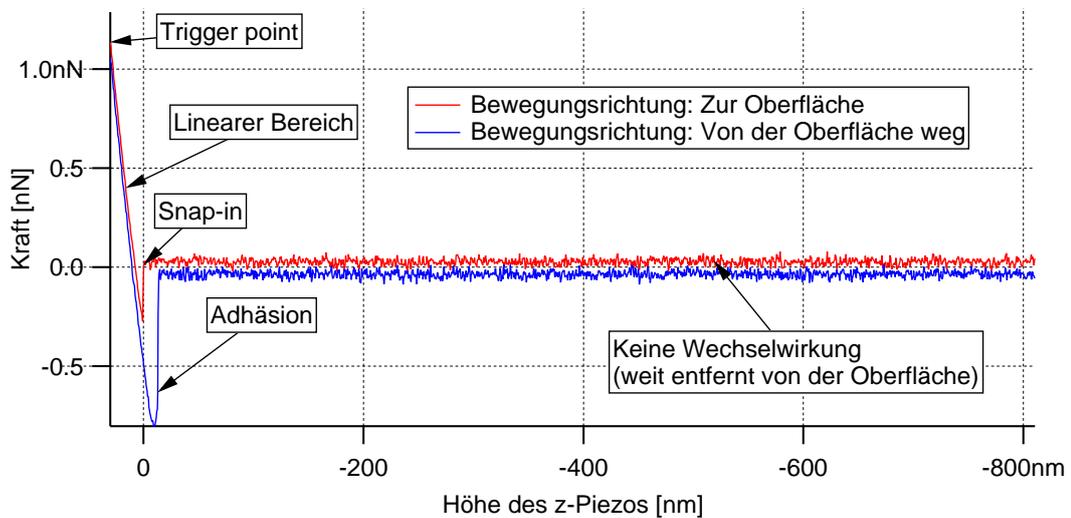


Abbildung 2.27: Kraftdistanzkurve in Wasser auf einer Mica-Oberfläche

Ein wichtiges Einsatzgebiet der Rasterkraftmikroskopie ist neben dem Abbilden von Oberflächen die Kraftspektroskopie. Bei diesem Messmodus wird die x- und y-Scaneinheit nicht benötigt und der Kraftsensor nur in z-Richtung verfahren. Als Startposition wird eine Position weit oberhalb der Probenoberfläche gewählt, so dass keine Wechselwirkungskräfte zwischen Kraftsensor und Probenoberfläche messbar sind (die Kraft beträgt 0 N). Wird der Kraftsensor in Richtung der Probenoberfläche bewegt, kommt es an einem bestimmten Punkt zum sogenannten *Snap-in*. Die Spitze wird durch anziehende Van-der-Waals-Kräfte auf die Oberfläche gezogen. Ein weiteres Absenken des Kraftsensors führt zum Verbiegen des Cantilevers, was am linearen Bereich in Abbildung 2.27 zu erkennen ist. An einem vor der Messung definierten Punkt (*Trigger point*) wird die Bewegungsrichtung des Kraftsensors umgekehrt. Dieser bleibt so lange in Kontakt mit der Oberfläche, bis die Rückstellkraft des Cantilevers größer als die Adhäsion ist.

Kalibrierung der Federkonstante

Die normale Federkonstante k_N eines Kraftsensors wird im einfachsten Fall über die geometrischen Abmessungen ermittelt. Mit Hilfe der Balkentheorie ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$k_N = \frac{Ewt^3}{4l^3}. \quad (2.17)$$

Dabei beschreibt E den Elastizitätsmodul, w die Breite, l die Länge und t die Stärke des Balkens [20]. Gegenüber experimentellen Methoden zur Bestimmung der Federkonstante weist diese Methode jedoch den Nachteil auf, dass die Dimensionen des

Kraftsensors exakt bekannt sein müssen, um genaue Werte zu liefern. Aber gerade die Dicke, welche durch den Schichtaufbau der Kraftsensoren oftmals nicht genau bekannt ist, geht mit der dritten Potenz in die Formel 2.17 ein, so dass große Fehler entstehen können.

Eine häufig verwendete experimentelle Methode zur Bestimmung der Federkonstante basiert auf der „Thermal Tune“ Methode, die von J. L. Hutter und J. Bechhoefer vorgeschlagen wurde [53]. Die Methode beruht auf der Annahme, dass sich ein Kraftsensor wie ein harmonischer Oszillator verhält. Im thermischen Gleichgewicht entfällt dann nach dem Äquipartitionstheorem auf jeden Freiheitsgrad die Energie $\frac{1}{2}k_B T$.

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_0^2 z^2 \quad (2.18)$$

$$\frac{1}{2}k_B T = \left\langle \frac{1}{2}m\omega_0^2 z^2 \right\rangle \quad \Rightarrow \quad k_N = \frac{k_B T}{\langle z^2 \rangle} \quad \text{mit} \quad \omega_0^2 = \frac{k_N}{m} \quad (2.19)$$

Dabei bezeichnet H den Hamiltonoperator, k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur, p den Impuls, m die Masse, ω_0 die Eigenfrequenz, z die Auslenkung und k die Federkonstante des Kraftsensors. Bei Verwendung relativ weicher Kraftsensoren mit Federkonstanten im Bereich von $k = 50 \text{ pN nm}^{-1}$ liegen die Auslenkungen bei Raumtemperatur im Bereich von 3 \AA . Unter der Voraussetzung, dass die Abtastrate, mit der die Fluktuationen aufgezeichnet werden können, deutlich größer ist als die Resonanzfrequenz des Kraftsensors, lässt sich die Federkonstante ermitteln. Das Leistungsdichtespektrum des Kraftsensors hat eine Lorentzform und die Auslenkung ergibt sich aus der Fläche unter dieser Kurve [53].

Zusätzlich zur Angabe der Federkonstante ist die Ermittlung der Sensitivität notwendig. Dies erfolgt üblicherweise durch die Aufnahme einer Kraftdistanzkurve auf einem harten Substrat. Die Sensitivität [nm V^{-1}] ergibt sich dann aus der Steigung eines linearen Fits im Kontaktgebiet einer Kraftdistanzkurve, so dass die Normalkraft gegeben ist als [10]:

$$F_N = k_N S \Delta U_N. \quad (2.20)$$

Kalibrierung der Reibkraft

Für einen balkenförmigen Kraftsensor kann die Federkonstante durch

$$k_{\text{Lateral}} = \frac{Gwt^3}{3h^2l} \quad \text{mit} \quad G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (2.21)$$

berechnet werden [10]. Dabei bezeichnet h die Höhe, die sich durch die Addition der Spitzenhöhe und der halben Dicke des Cantilevers ergibt und ν die Poissonzahl. Die Umrechnung in laterale Kräfte kann mit der Formel

$$F_L = \frac{3}{2}k_L \frac{h}{l} S_N \Delta U_L \quad (2.22)$$

erfolgen. Dabei wird vorausgesetzt, dass gleiche Winkeländerungen des Lichtzeigers aufgrund normaler oder lateraler Verbiegungen zu gleichen Differenzsignalen an der

Quadrantenfotodiode führen [66]. Die auf diese Weise ermittelten Kräfte können jedoch Fehler im Bereich einer Größenordnung aufweisen [97]. Die laterale Sensitivität,

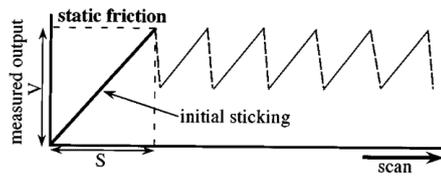


Abbildung 2.28: Messsignal einer eindimensionalen Reibungsmessung [34]

die in Gleichung 2.22 durch die normale Sensitivität angenähert wurde, kann auch mit Hilfe von einzelnen Reibungsschleifen ermittelt werden. Während der Änderung der Bewegungsrichtung tritt Haftreibung zwischen dem Kraftsensor und dem Substrat auf. Aus dem resultierenden linearen Signal (vgl. Abbildung 2.28) der Quadrantenfotodiode kann die Steigung ermittelt werden, die ein Maß für die laterale Sensitivität darstellt [34].

Das quantitative Ermitteln von Reibkräften stellt jedoch eine große Herausforderung dar. Die Schwierigkeiten liegen hier in der Umwandlung des Signals der Quadrantenfotodiode in laterale Kräfte. Eine Vielzahl unterschiedlicher Kalibrationsmethoden werden in der Literatur genannt, jedoch sind viele Methoden mit großen Fehlern und einer schlechten Reproduzierbarkeit verbunden [97].

3 Experimenteller Aufbau und verwendete Materialien

3.1 Rotationstribometer - RT8000



Abbildung 3.1: Rotationstribometer RT8000

Die tribologischen Untersuchungen auf makroskopischer Ebene wurden mit dem Rotationstribometer RT8000 durchgeführt, das an der Hochschule Mannheim am „Kompetenzzentrum Tribologie“ gebaut wurde. Es wird angetrieben durch den Servomotor MCS 12L41 (Lenze SE, Aerzen, Deutschland), der eine Leistung von $P = 4,7 \text{ kW}$ aufweist und mit dem Servoumrichter EVS9325-ES betrieben wird. Die Bemessungsdrehzahl beträgt 4050 min^{-1} . Normalkräfte bis zu 10 kN können über einen Pneumatikrollmembranzyylinder und dem Druckregelventil R414002402 (Bosch Rexroth AG, Lohr am Main, Deutschland) aufgebracht werden, das einen Regelbereich von 0 bar bis 6 bar bei einer Hysterese von $< 0,05 \text{ bar}$ aufweist.

Mit einem Zweikomponentensensor (Lorenz Messtechnik GmbH, Alfdorf, Deutschland) können sowohl Normalkräfte bis $10 \text{ kN} \pm 0,2\% \text{ v.E.}$, als auch Drehmomente bis zu $10 \text{ Nm} \pm 0,2\% \text{ v.E.}$ gemessen werden. Der Verschleiß während eines Messvorgangs

kann mit dem Messtaster DG/2.5 (Solartron Metrology, Bognor Regis, Großbritannien) mit einer Wiederholgenauigkeit von $< 0,15 \mu\text{m}$ überprüft werden. Die Temperaturerfassung erfolgt mit einem Thermoelement des Typs K. Für die digitale Datenerfassung wird die Datenerfassungskarte NI 6221 (National Instruments, Austin, Texas, USA) mit einer Auflösung von 16 bit verwendet.

Die für den Betrieb des Rotationstriboimeters erforderliche Software wurde an der Hochschule Mannheim am „Kompetenzzentrum Tribologie“ mit der Systemdesignsoftware NI LabVIEW (National Instruments, Austin, Texas, USA) entwickelt.

3.1.1 Kugel-Scheibe-Kontakt

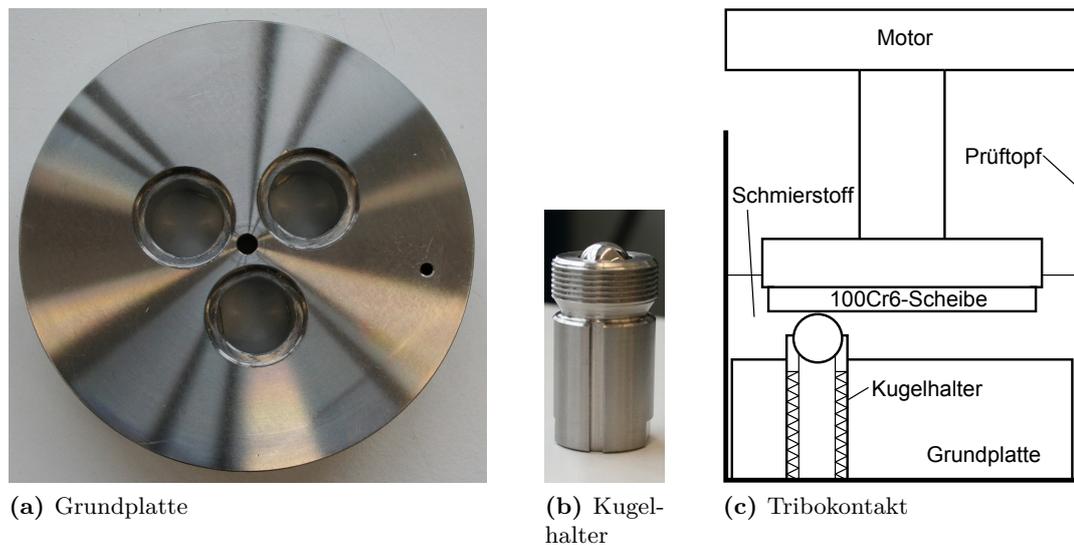


Abbildung 3.2: (a) Grundplatte, (b) Kugelhalter und (c) schematische Darstellung des Tribokontakts

Am Kompetenzzentrum Tribologie in Mannheim wurde für Kugel-Scheibe-Experimente eine Halterung konstruiert, die aus einer Grundplatte mit drei Bohrungen und einem Kugelhalter besteht, der Kugeln mit einem Durchmesser von 10 mm aufnehmen kann. Die Grundplatte hat einen Durchmesser von $d_{\text{Grundplatte}} = 11,3 \text{ cm}$ bei einer Dicke von 3,25 cm. Die Bohrungen weisen unterschiedliche Abstände vom Mittelpunkt der Grundplatte auf, so dass Versuche mit Reibradien von 1,7 cm, 1,8 cm und 1,9 cm realisiert werden können. Durch eine Positionsabhängigkeit der Drehmomentmessungen bei außermittiger Belastung des Zweikomponentensensors wurden alle Messungen auf der 9-Uhr-Position durchgeführt. Für Messungen mit unterschiedlichem Reibradius musste infolgedessen die Grundplatte gedreht werden und nicht nur der Kugelhalter in eine andere Bohrung gesetzt werden. Der Kugelhalter selbst hat eine Höhe von $h_{\text{Kugelhalter}} = 3,5 \text{ cm}$ und einen Durchmesser von $d_{\text{Kugelhalter}} = 1,9 \text{ cm}$. Die Kugel wird mit Hilfe einer Schraube von der Unterseite des Halters geklemmt. Auf diese Weise wird ein Drehen der Kugel verhindert und ein Gleitkontakt realisiert. Als Gegenkörper

wurde wie in allen Versuchen eine vom Tribometer angetriebene Scheibe aus 100Cr6 verwendet (siehe Kapitel 3.2).

3.1.2 Konstruktion eines Scheibe-Scheibe-Kontakts

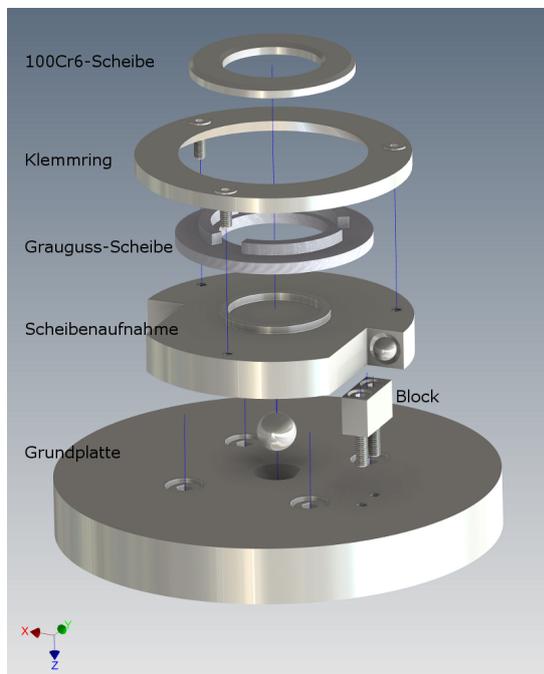
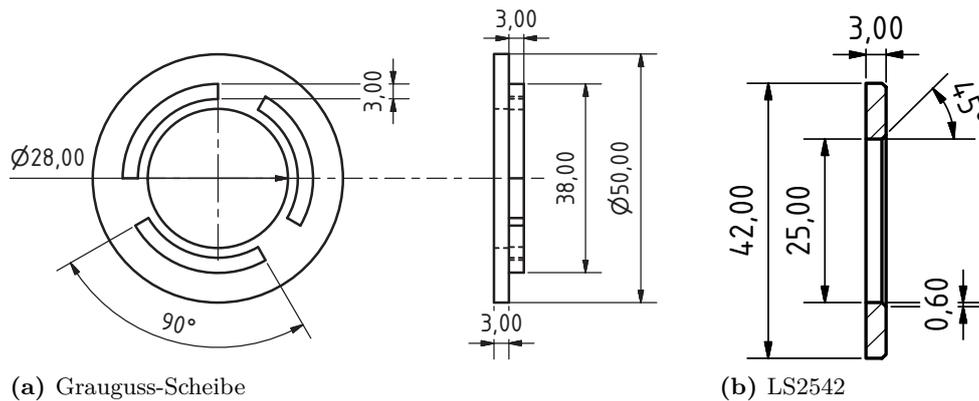


Abbildung 3.3: Explosionszeichnung des Scheibe-Scheibe-Kontakts, erstellt mit Inventor 2011

Um neben den Kugel-Scheibe-Experimenten auch Fläche-Fläche-Kontakte untersuchen zu können, wurde ein Scheibe-Scheibe-Halter konstruiert. Dieser besteht aus einer Grundplatte, die im Prüftopf des Tribometers befestigt wird, einer Scheibenaufnahme, die über eine Kugel gelagert ist, um eine Selbstausrichtung zu gewährleisten, einem Klemmring, der ein Mitdrehen der Grauguss-Scheibe verhindert, und einem Block zur Drehmomentaufnahme, der mit der Grundplatte verschraubt ist. Abbildung 3.3 zeigt eine Explosionszeichnung der Konstruktion, die mit der Software Inventor 2011 (Autodesk, San Rafael, Kalifornien, USA) erstellt wurde. Die Fertigung der Teile wurde von der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Physik an der Universität Bielefeld übernommen.

3.2 Prüfkörper

Bei den vom Rotationstribometer RT8000 angetriebenen Scheiben handelt es sich um Axiallagerscheiben des Typs LS2542 (Schaeffler, Herzogenaurach, Deutschland). Die Scheiben weisen einen Außendurchmesser von 42 mm und einen Innendurchmesser von 25 mm bei einer Stärke von 3 mm auf und bestehen aus 100Cr6. Als Gegenkörper



(a) Grauguss-Scheibe

(b) LS2542

Abbildung 3.4: (a) Eine segmentierte Grauguss-Scheibe und (b) eine Axiallagerscheibe des Typs LS2542 (Schaeffler, Herzogenaurach, Deutschland), erstellt mit Inventor 2011

wurden segmentierte Grauguss-Scheiben und Kugeln aus 100Cr6 benutzt. Die durchgehärteten Kugeln haben einen Durchmesser von $d_{\text{Kugel}} = 10$ mm und gehören der Güteklasse G28 an. Als Vorlage für die segmentierten Grauguss-Scheiben diente eine Konstruktion von Lee und anderen [61]. Die Konstruktion der Grauguss-Scheiben erfolgte mit Inventor 2011 und die Fertigung in der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Physik an der Universität Bielefeld. Die drei Segmente weisen eine Oberfläche von $A_{\text{gesamt}} \approx 247 \text{ mm}^2$ auf.

3.2.1 Läppmaschine



Abbildung 3.5: Einscheiben-Läppmaschine

Für die Oberflächenbearbeitung der verwendeten Scheiben wurde eine Einscheiben-Läppmaschine des Typs: Wentzky-3R35 GR (Peter Wolters, Rendsburg, Deutschland) verwendet. Die Läppscheibe hat einen Durchmesser von $d = 35$ cm und nimmt drei Abriehringe auf. Für das Läppmittel wurde das Läppöl OL 20 Plus (Stähli Läpp Technik AG, Pieterlen, Schweiz) als Trägermedium für Siliziumkarbidpartikel verwendet. Das

Läpppulver wurde ebenfalls von Stähli bezogen. Es weist eine 800er Körnung auf. Die Partikel haben dementsprechend eine Größe von $d = 6,5 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$. Zur Herstellung des Läppmittels wurden 3 l des Läppöls mit 300 g der SiC-Partikel vermischt.

Für die Bearbeitung der Prüfkörperoberflächen wurden drei Scheiben in jeden Abrichtring gesetzt, mit einer Schablone gehalten, so dass kein direkter Kontakt zwischen den Scheiben auftreten konnte, und mit einem Gewicht (1,35 kg) beschwert. Die Läppdauer betrug 30 min bei einer Drehzahl der Läppscheibe von 30 min^{-1} .

3.2.2 Reinigung der Prüfkörper

Zur Reinigung der Prüfkörper wurde das Ultraschallbad Transsonic Digital S (Elma Hans Schmidbauer GmbH & Co. KG, Singen, Deutschland) verwendet. Die Prüfkörper wurden in einem mit Aceton gefüllten Becherglas für 2 min beschallt. Letzte Rückstände des Läppmediums und insbesondere der darin enthaltenen Siliziumkarbidpartikel konnten mit der Methode des CO₂-Snow-Cleanings entfernt werden. Eingesetzt wurde der CO₂-Snow-Cleaner K4-10 (Applied Surface Technologies, New Providence, New Jersey, USA).

3.3 AFM

Die in dieser Arbeit durchgeführten rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem BioScope™ (Bruker, Billerica, Massachusetts, USA) durchgeführt, das auf einem Axiovert 135 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) aufgebaut ist und den Nanoscope Controller IIIa verwendet. Für Reibungsmessungen wurde das MFP-



(a) BioScope™



(b) MFP-3D-Bio™ AFM

Abbildung 3.6: In der Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskope

3D-Bio™ AFM (Oxford Instruments, Abingdon, Großbritannien) zusammen mit dem

MFP-3D Controller benutzt. Als Basis für den Aufbau dient hier das inverse Mikroskop IX71 (Olympus, Tokio, Japan). Beide Geräte weisen einen Scanbereich von ungefähr $90\ \mu\text{m} \times 90\ \mu\text{m}$ auf, unterscheiden sich jedoch signifikant im Hub. Das BioScope™ kann die Spitze während eines Scans ca. $6\ \mu\text{m}$ in z-Richtung verfahren. Das MFP-3D-Bio™ besitzt eine erweiterte Reichweite in z-Richtung, die ungefähr $40\ \mu\text{m}$ beträgt.

3.4 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Abbildungen wurden mit einem Zeiss Axiovert 200M (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland) angefertigt. Verwendet wurden die Objektive:

- Plan-Neofluar, 10-fache Vergrößerung, numerische Apertur: 0,3 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland)
- EC Plan-Neofluar, 63-fache Vergrößerung, Ölimmersionsobjektiv, numerische Apertur: 1,25 (Carl Zeiss AG, Oberkochen, Deutschland)

Zur Aufnahme der Bilder wurde die Kamera PCO Sencicam (PCO AG, Kelheim, Deutschland) mit 1280×1024 Pixeln und einer Pixelgröße von $6,7\ \mu\text{m} \times 6,7\ \mu\text{m}$ verwendet.

3.5 Nanopartikel

Eine Vorauswahl an Nanopartikeln, die als Schmierstoffadditive interessant sein könnten, wurde in Kooperation mit unserem Projektpartner getroffen. An die Partikel gestellte Voraussetzungen waren eine ausreichende Verfügbarkeit und ein konkurrenzfähiger Preis. Beide Bedingungen sind insbesondere bei Partikeln erfüllt, die bereits industriell gefertigt werden. Eine Auswahl an Nanopartikeln (Evonik Industries, Essen, Deutschland) und ihre zugehörigen Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

Tabelle 3.1: Eigenschaften der verwendeten Nanopartikel

	Aerosil® 300	Aerosil® RY 300	Aerosil® R 972 V	Aeroxide® Alu 130	Aeroxide® P 25	Aeroxide® T 805
Nanopartikel Oberfläche [m ²]	SiO ₂ 300 ± 30	SiO ₂ 110 – 140	SiO ₂ 110 ± 20	Al ₂ O ₃ 130 ± 20	TiO ₂ 50 ± 15	TiO ₂ 45 ± 10
Größe der Primärpartikel [nm]	7		16		21	
Stampfdichte [g/l]	≈ 50	≈ 40	≈ 90	≈ 50	≈ 130	≈ 200
pH-Wert 4%ige Dispersion	3,7 – 4,7	4,5 – 5,5	3,6 – 4,4	4,5 – 5,5	3,5 – 4,5	3,0 – 4,0
Oberflächen- modifizierung		Silikonöl	Dimethyl- dichlor- silan			Octylsilan

3.6 Ultraschallhomogenisator



(a) Ultraschallhomogenisator



(b) Kugelfallviskosimeter

Abbildung 3.7: (a) Ultraschallhomogenisator zur Zerkleinerung und Dispergierung von Nanopartikeln im Grundöl und (b) Kugelfallviskosimeter zur Bestimmung der dynamischen Viskositäten

Eine reproduzierbare und effiziente Dispergierung von Nanopartikeln im Trägermedium Öl konnte mit einem Ultraschallhomogenisator erreicht werden. Verwendet wurde der SONOPULS HD 3200 (Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Berlin, Deutschland) mit einer Ultraschallleistung von $P_{HF} = 200 \text{ W}$ in Kombination mit der Sonotrode VS 70 T, die einen Durchmesser von $d_{\text{Sonotrode}} = 13 \text{ mm}$ aufweist. Der Ultraschallhomogenisator arbeitet bei einer Frequenz von 20 kHz und regelt während der Beschallung auf eine konstante Amplitude, die in Verbindung mit der genannten Sonotrode einen maximalen Wert von $A_{\text{Spitze-Spitze}} = 170 \mu\text{m}$ erreicht.

3.7 Viskosimeter

Die dynamischen Viskositäten der verwendeten Öle wurden mit dem HAAKE Kugelfallviskosimeter Typ C (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA) bestimmt (siehe Abbildung 3.7 (b)). Es besteht aus einem verschließbaren Glaszylinder mit einem Volumen von ungefähr 45 cm^3 , der in einem weiteren Glaszylinder befestigt ist. Der innere Zylinder nimmt den Schmierstoff und eine Kugel für die Messung auf. Durch den äußeren Zylinder strömt Wasser, das den inneren Zylinder umströmt und das Öl temperiert. Eine exakte Temperierung konnte mit dem Kältethermostat DC10-K20 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, Massachusetts, USA) sicherge-

stellt werden, das einen Arbeitstemperaturbereich von -28 °C bis $100\text{ °C} \pm 0,02\text{ °C}$ bietet. Viskositätsmessungen wurden erst 30 min nach Erreichen der Solltemperaturen des Wassers (20 °C und 40 °C) durchgeführt. Auf diese Weise konnte gewährleistet werden, dass auch der Schmierstoff im inneren Glaszylinder die Solltemperatur angenommen hat. Für die Berechnung der dynamischen Viskosität

$$\eta = K \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot t \quad (3.1)$$

nach Formel 3.1 mit der Kugelkonstante K [$\text{m}^2\text{ s}^{-2}$] ist neben der Fallzeit t und Dichte der Kugel ρ_1 auch die Dichte des Schmierstoffs ρ_2 erforderlich. Diese wurde mit Hilfe eines Messkolbens und einer Analysenwaage bei Raumtemperatur ermittelt.

3.8 Schmierstoffe und Chemikalien

Zur Herstellung der Titandioxid-Nanopartikelsuspensionen wurden die folgenden Stoffe verwendet:

- Food Tech Oil (Bio-Circle Surface Technology GmbH, Gütersloh, Deutschland)
- Aeroxide[®] TiO₂ T805 (Evonik Industries, Essen, Deutschland)
- Estisol 242 (Dow-Chemical, Midland, Michigan, USA)
- Oleylamin (cis-1-Amino-9-octadecene), technisch, 70 % (Sigma-Aldrich Corporation, St. Louis, Missouri, USA)
- Pluronic[®] RPE 2520 (BASF SE, Ludwigshafen am Rhein, Deutschland)

Das Food Tech Oil wurde als Grundöl verwendet. Es besteht aus hochausraffinierten Kohlenwasserstoffölen und wurde von der NSF International als H1-Schmierstoff zertifiziert, was den Einsatz in der Lebensmittelindustrie erlaubt, wo es zu einem gelegentlichen, direkten Kontakt mit Lebensmitteln kommen kann. Es weist eine dynamische Viskosität von $\eta_{20\text{ °C}} = 198\text{ mPa s}$ bei 20 °C und von $\eta_{40\text{ °C}} = 63,5\text{ mPa s}$ bei 40 °C auf. Die Dichte beträgt $\rho_{20\text{ °C}} = 0,88\text{ kg l}^{-1}$ und der Flammpunkt liegt bei 204 °C . Der Fettsäureester Estisol 242 besteht aus natürlichen, gesättigten Derivaten des Kokosöls, hat eine Dichte von $\rho_{15\text{ °C}} = 0,86\text{ kg l}^{-1}$, der Flammpunkt beträgt 138 °C und die dynamische Viskosität ist $\eta_{20\text{ °C}} = 3,9\text{ mPa s}$.

Pluronic[®] RPE 2520 wird zur Stabilisierung der Nanopartikel-Suspensionen benötigt. Es handelt sich um ein nichtionisches Tensid bestehend aus Blockcopolymeren. Der mittlere Polyethylenoxidblock ist dabei umgeben von Polypropylenoxidblöcken. Die molare Masse beträgt $\approx 3100\text{ g mol}^{-1}$, die Dichte $\rho_{23\text{ °C}} = 1,02\text{ g cm}^{-3}$, die Viskosität $\eta_{23\text{ °C}} \approx 600\text{ mPa s}$ und die Oberflächenspannung $\gamma \approx 40\text{ mN m}^{-1}$ [8].

3.8.1 Herstellung von Titandioxid-Suspensionen

Besonders wirkungsvolle Schmierstoffformulierungen lassen sich durch eine Additivierung des Grundöls mit einer Konzentration¹ von 0,5 % bis 1 % TiO₂ T805 herstellen. Zur Benetzung und besseren Dispergierbarkeit der Nanopartikel werden 15 % Oleylamin (in Bezug auf die T805 Konzentration) benötigt. Die sterische Stabilisierung der Suspensionen kann mit 15 % des Blockcopolymers Pluronic RPE 2520 (in Bezug auf die T805 Konzentration) realisiert werden.

Die Herstellung stabiler Suspensionen erfolgte über 90 g einer konzentrierten Suspension mit einem Massenanteil von 5 % TiO₂ T 805. Dazu wurde zuerst das Grundöl mit den flüssigen Additiven vermischt (2,5 % Estisol 242, 0,75 % Oleylamin und 0,75 % Pluronic RPE 2520) und anschließend die TiO₂-Nanopartikel eingewogen. Die Zerkleinerung des agglomerierten und aggregierten Nanopartikelmaterials erfolgte mit Hilfe eines Ultraschallhomogenisators (siehe Abschnitt 3.6). Die Suspensionen wurden in 100 ml Laborglasflaschen (Duran Group GmbH, Wertheim, Deutschland) für 2 min beschallt und im nächsten Schritt in PE-Flaschen gefüllt und mit dem Grundöl auf die Einsatzkonzentration verdünnt. Diese Suspensionen wurden für weitere 2 min homogenisiert und anschließend gelagert. Vor der Verwendung als Prüföl erfolgte eine weitere 2-minütige Beschallung der Suspension. Um starken Temperaturerhöhungen während des Homogenisierens entgegenzuwirken, standen die beschallten Gefäße in einem Eiswasserbad.

3.8.2 Weitere Additive und Schmierstoffe

Zu Vergleichszwecken wurde neben dem Grundöl und den Nanopartikel-Suspensionen ein kommerzielles voll formuliertes Schmiermittel verwendet. Das Hochleistungs-Schneidöl (Bio-Circle Surface Technology GmbH, Gütersloh, Deutschland) weist einen Flammpunkt von $> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ und eine Dichte von $\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 0,89\text{ kg l}^{-1}$ auf. Verwendet wurden darüber hinaus die folgenden Additive und Festschmierstoffe:

- Ölsäure (cis-9-Octadecensäure) gereinigt (VWR International, Radnor, Pennsylvania, USA)
- OKS 110 MoS₂-Pulver (OKS Spezialschmierstoffe GmbH, Maisach, Deutschland)
- Graphite/Diamond, Nanomixture (PlasmaChem GmbH, Berlin, Deutschland)
- NanoVit[®] (MSH Mineralstoffhandel GmbH, Ulm-Donautal, Deutschland), Additiv bestehend aus Siliziumdioxid- und Aluminiumoxid-Nanopartikeln und plasmabehandeltem Grafit

¹Konzentrationen sind in dieser Arbeit als Massenanteil ω (bzw. als prozentualer Massenanteil) zu verstehen. Es gilt $\omega_k = m_k/m_g$ [kg/kg], dabei ist ω_k der Massenanteil und m_k die Masse einer Komponente und m_g die Gesamtmasse vgl. [19].

Das mikrofeine Molybdändisulfid-Pulver OKS 110 weist typische Partikelgrößen im Bereich von 2,5 μm bis 5 μm auf. Für die Partikeldurchmesser des Graphits (Nanomixture) gilt: $d < 500 \text{ nm}$. Zum Reinigen und Entfetten wurden Petroleumbenzin (Siedebereich: 35 $^{\circ}\text{C}$ bis 80 $^{\circ}\text{C}$, technisch) und Aceton verwendet.

4 Ergebnisse und Diskussion

Der Wunsch, immer präziser und schneller arbeitende Maschinen zu produzieren, macht die gleichzeitige Entwicklung immer leistungsfähigerer Schmierstoffe unumgänglich. Erst perfekt an das jeweilige Einsatzgebiet angepasste Schmierstoffformulierungen ermöglichen einen sicheren und ressourcenschonenden Betrieb. Getriebe oder Wälzlager können im Idealfall auf Lebenszeit geschmiert werden und wartungsfrei sein. Die Schwierigkeit besteht darin, den Zusammenhang zwischen Reibung, Verschleiß und Schmierung zu verstehen und auf das jeweilige Tribosystem zu übertragen [6]. Bei einem Wechsel der Anwendung können nicht nur durch die offensichtli-

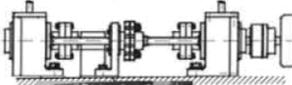
Kategorie	Mess- und Prüftechnik	System, Baugruppe, Modell
I	Betriebsversuche und betriebsähnliche Versuche:	Betriebsversuch 
II	Original-Systemstruktur, Beanspruchung vereinfacht	Prüfstandsversuch 
III		Aggregatversuch 
IV		Bauteilversuch 
V	Modell-Struktur und einfache Beanspruchung	Probekörperversuch 
VI		Modellversuch 

Abbildung 4.1: Einteilung der Testkategorien vom Modellversuch bis zur Praxisanwendung [25]

chen Parameter wie z.B. Last, Geschwindigkeit, Materialpaarung und Bewegungsform neue Anforderungen an die Schmierung gestellt werden, sondern auch durch Einflüsse wie z.B. Temperatur, Oberflächenbeschaffenheit, Gefügeänderungen, Verunreinigungen und Vibrationen. Die Vielzahl an Parametern, die nur selten bekannt sind, aber einen erheblichen Einfluss auf die tribologischen Eigenschaften haben, führen zu der Notwendigkeit, Reibung und Verschleiß einzelner Systeme mit experimentellen Methoden zu untersuchen [93].

Vor der Markteinführung einer neuen Formulierung durchläuft ein neu entwickel-

ter Schmierstoff eine Prüfkette, in der seine Wirksamkeit bestätigt werden muss [25]. Eine Prüfkette ist in sechs Testkategorien eingeteilt (vgl. Abbildung 4.1). Ein Screening neuer Additive kann in Modellversuchen erfolgen (Kategorie VI), die auf stark vereinfachte Prüfkörper und Bewegungsabläufe zurückgreifen. Die Beanspruchungen werden oftmals deutlich höher als in der späteren Anwendung gewählt, um innerhalb kurzer Zeit Aussagen über das Lasttragevermögen oder die Verschleißschutzeigenschaften treffen zu können. Nach erfolgreich abgeschlossenen Modellversuchen erfolgt eine immer bessere Abbildung der eigentlichen Anforderungen über Tests an Originalbauteilen (Kategorie III und IV) bis hin zu Betriebsversuchen (Kategorie I). Aus tribologischer Sicht liefern Betriebsversuche die verlässlichsten Informationen. Verschleißraten gut erforschter Tribosysteme wie z.B. Kolbenring-Zylinderwand liegen heute jedoch in Bereichen von 5 nm h^{-1} bis 15 nm h^{-1} [87]. Die damit verbundenen Prüfzeiten und Kosten bis zum Ausfall der Bauteile verhindern Betriebsversuche für eine Vielzahl von neu entwickelten Schmierstoffen. Modellversuche bieten hier eine wirtschaftliche Alternative, neue Formulierungen zu prüfen und wurden auch in dieser Arbeit verwendet, um die Wirksamkeit von Schmierstoffen, die mit Nanopartikeln additiviert wurden, zu testen.

4.1 Tribologische Untersuchungen an einem Flächenkontakt

Bei der Durchführung von Modellversuchen wird prinzipiell zwischen Punkt- und Flächenkontakten unterschieden. Ein Flächenkontakt bietet die Vorteile, dass sich die scheinbare Kontaktfläche während einer Messung nicht wesentlich ändert und die Belastung bzw. der Druck exakt an die Anforderung angepasst werden kann. Demgegenüber stehen ein höherer experimenteller Aufwand, um einen Planlauf der Flächen zu realisieren und kleine und damit schwer zu detektierende Verschleißraten.

4.1.1 Längen

Für vergleichbare und reproduzierbare tribologische Messungen an einem Flächenkontakt stellen insbesondere die Oberflächen eine kritische Systemgröße dar. Anhand der Stribeck-Kurve (Abbildung 2.2) wird deutlich, dass z.B. die Rauheit einen großen Einfluss auf den Reibungskoeffizienten hat. Aber nicht nur die Rauheit selbst, sondern auch die Oberflächengeometrie hat einen direkten Einfluss auf die Filmdicke und damit auf den Reibwert. Verlaufen Schleifspuren der Prüfkörper orthogonal zur Bewegungsrichtung, kann sich ein dickerer hydrodynamischer Schmierfilm im Vergleich zur parallelen Orientierung bilden, was bei kleinen Geschwindigkeiten zu einem niedrigeren Reibwert führt [91]. Darüber hinaus werden hohe Anforderungen an die Ebenheit der Prüfkörper gestellt, um eine gleichmäßige Belastung über die gesamte scheinbare Kontaktfläche zu gewährleisten.

In nahezu idealer Weise werden diese Anforderungen durch das Längen erfüllt. Mit dieser Methode können Oberflächen mit annähernd gleichen Rauheitswerten (R_a) hergestellt werden, wobei der Rauheitswert selbst von der verwendeten Korngröße abhängt. Außerdem lassen sich große ebene Flächen mit geringer Welligkeit herstellen,

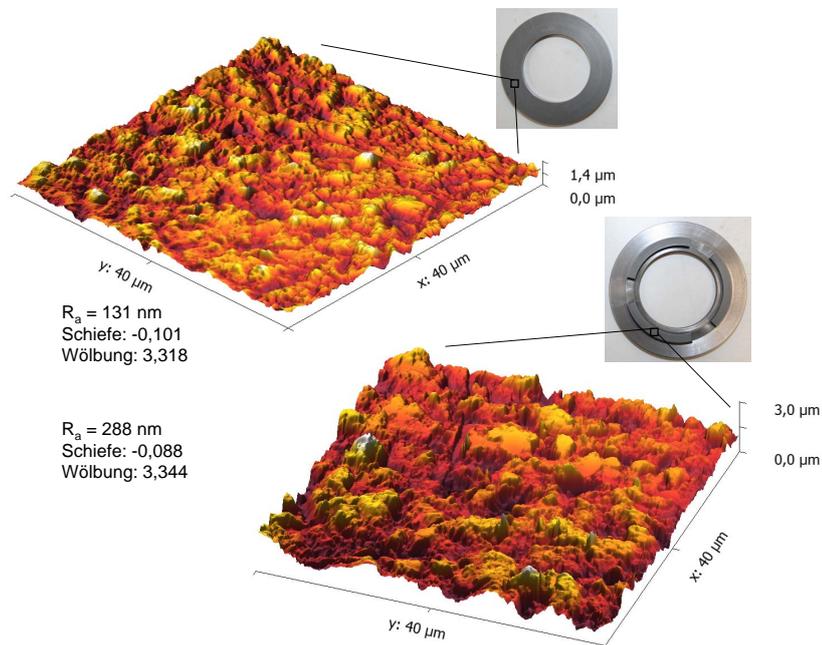
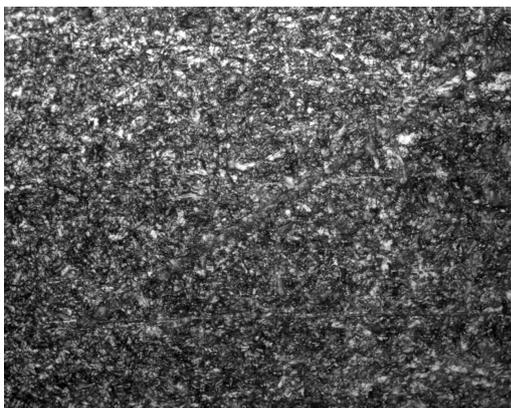
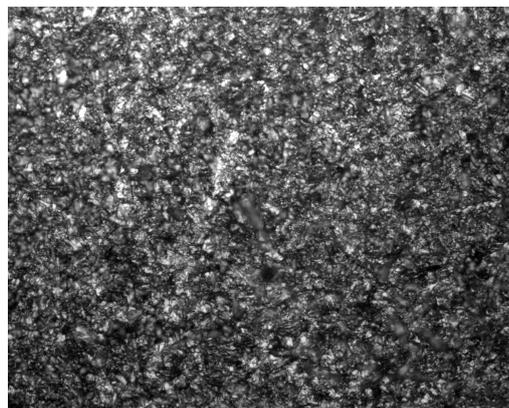


Abbildung 4.2: 100Cr6- und segmentierte Grauguss-Scheibe sowie Rauheitsparameter anhand von $40 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$ großen AFM-Aufnahmen



(a) 100Cr6-Bildausschnitt $137 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$



(b) GG-Bildausschnitt $137 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$

Abbildung 4.3: Lichtmikroskopische Abbildungen der geläppten Scheiben (100Cr6 und Grauguss (GG))

die aufgrund der Vielzahl an Schneidrichtungen keine Vorzugsrichtung aufweisen (vgl. Abbildung 4.3). Voraussetzung für ebene Flächen ist jedoch das stetige und korrekte Abrichten der Läppscheibe. Eine konvexe oder konkave Form der Läppscheibe kann durch Verschieben der Abrichtringe nach innen oder außen wieder korrigiert werden [58]. Die Überprüfung erfolgt vor jedem Läppvorgang mit Hilfe eines Haarlineals.

Abbildung 4.2 zeigt die typische milchig-graue Oberfläche von geläppten Oberflächen und $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ große Ausschnitte, die mit einem AFM abgebildet wurden. Die Oberflächenrauheit für die 100Cr6-Scheibe liegt im Bereich von $131\ \text{nm}$ mit einer leichten linksseitigen Schiefe (Skewness: $-0,1$) und einer Wölbung (Kurtosis: $3,3$), die annähernd einer Normalverteilung entspricht. Aufgrund des anderen Gefüges ergibt sich nach dem Läppen von Grauguss-Scheiben eine größere Rauheit ($R_a \approx 288\ \text{nm}$) bei nahezu unveränderter Schiefe und Wölbung.

4.1.2 Tribologische Untersuchungen an einem Flächenkontakt ohne Additivierung des Grundöls

Die tribologischen Untersuchungen am Flächenkontakt wurden mit $v = 0,15\ \text{ms}^{-1}$, bei einem Druck von $10\ \text{MPa}$ und einer Prüfdauer von $3:52\ [\text{h:mm}]$ durchgeführt. Als Materialpaarung wurde 100Cr6 gegen Grauguss gewählt und der Prüftopf so weit mit Öl gefüllt, dass die Reibpartner vollständig mit Öl bedeckt waren.¹ Als Grundöl wurde Food Tech Oil (Bio-Circle Surface Technology GmbH) verwendet [15].

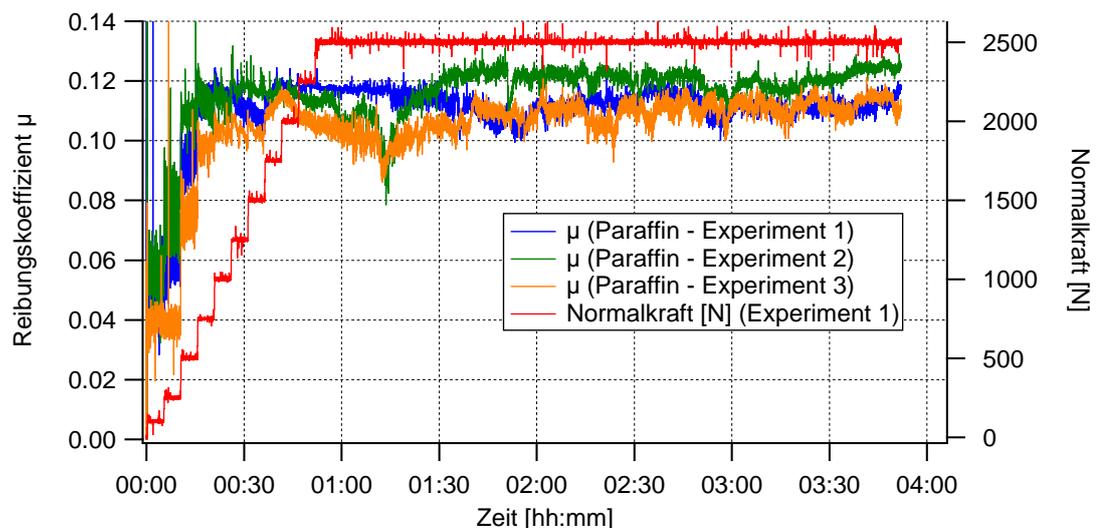


Abbildung 4.4: Reibwertanalyse von 100Cr6-Grauguss-Paarungen mit unadditiviertem Paraffin

Um den Einfluss von Additiven in Messreihen untersuchen zu können, ist die Reproduzierbarkeit der Experimente und ein konstantes Reibniveau nach einer Einlaufphase zu gewährleisten. Abbildung 4.4 zeigt den zeitlichen Verlauf des Reibungskoeffizienten für drei voneinander unabhängige Experimente. Die Einlaufphase dauert ungefähr

¹Während der Reibversuche waren ungefähr $155\ \text{g}$ bzw. $176\ \text{ml}$ Schmierstoff im Prüftopf.

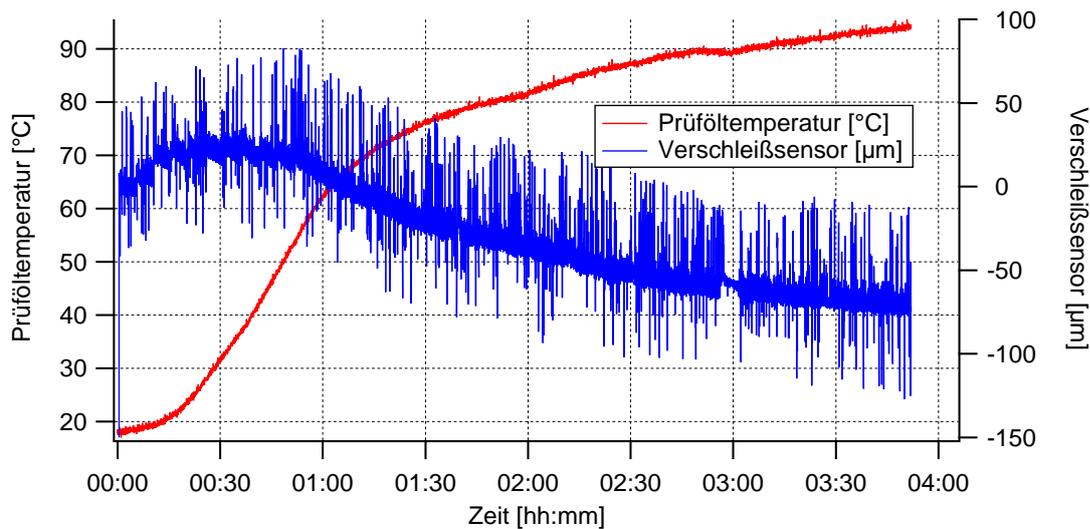


Abbildung 4.5: Prüföfotemperatur und Messdaten des Verschleißsensors (Experiment 1, Abbildung 4.4)

52 min. Während dieser Zeit wird erst die Rotationsgeschwindigkeit des Tribometers auf $0,15 \text{ ms}^{-1}$ gesetzt und für den Rest der Messung konstant gehalten. Anschließend wird die Normalkraft in 5-min-Intervallen bis zum Erreichen von 2500 N erhöht. Der Reibungskoeffizient nimmt bei der ersten Laststufe ($F_N = 100 \text{ N}$) einen Wert von ca. 0,05 an und erhöht sich sprunghaft mit größeren Normalkräften. Hat der Reibungskoeffizient den Wert $\mu \approx 0,11$ erreicht, treten keine wesentlichen Veränderungen der Reibkraft bzw. des Reibungskoeffizienten mehr auf. Die Temperatur des Prüföls erhöht sich aber noch von ungefähr $30 \text{ }^\circ\text{C}$ auf über $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Der dabei auftretende Verschleiß des Flächenkontakts ist so gering, dass er von dem verwendeten Messtaster nicht detektiert werden kann. Die Messdaten zeigen die Materialausdehnung durch die steigende Temperatur des Prüföls (siehe Abbildung 4.5).

Der Startwert des Reibungskoeffizienten gibt Aufschluss über die Ebenheit und den Planlauf des Fläche-Fläche-Kontakts. Liegt dieser bei $\mu > 0,05$, wird die Fläche nicht gleichmäßig belastet bzw. läuft nur über eine Kante. Die daraus resultierende kleinere Kontaktfläche bewirkt eine größere Flächenpressung, was zu einer Abnahme der Filmdicke führt. Das Stribeck-Diagramm (siehe Abbildung 2.2) verdeutlicht, dass eine Reduzierung der Filmdicke im Bereich der Mischreibung zu einer deutlichen Vergrößerung des Reibungskoeffizienten führt. Auf gleiche Weise lassen sich die sprunghaften Anstiege des Reibungskoeffizienten bei Laststeigerungen erklären. Das System geht im Laufe der Messung vom Gebiet der Mischreibung in die Grenzreibung über. Zwischen den Rauheitsspitzen der Kontaktpartner kommt es zu erheblichem Kontakt. Die Metalloberflächen sind nur noch durch einen aus wenigen Moleküllagen bestehenden Schmierfilm geschützt. Die Reduzierung der Schmierfilmdicke führt erst zu einer Erhöhung der Viskosität und bei sehr kleinen Dicken zum Übergang in einen festkörperähnlichen Zustand des Schmierstoffs. Eine temperaturbedingte Viskositätsänderung des Schmierstoffs im Prüftopf hat somit kaum noch einen Einfluss auf den

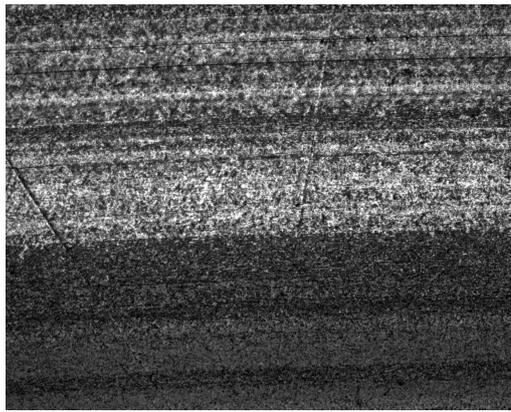
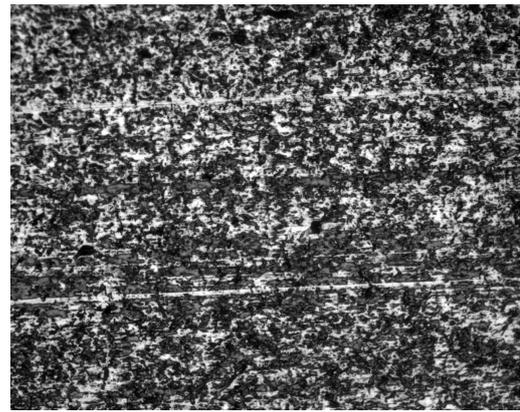
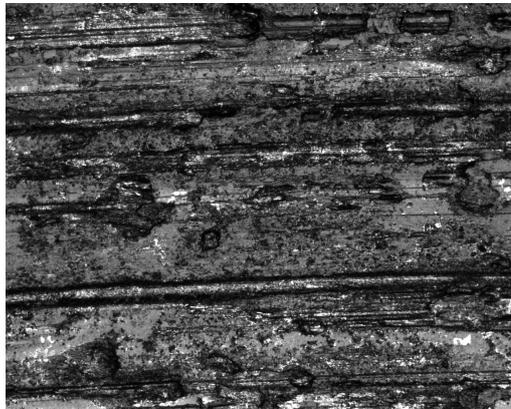
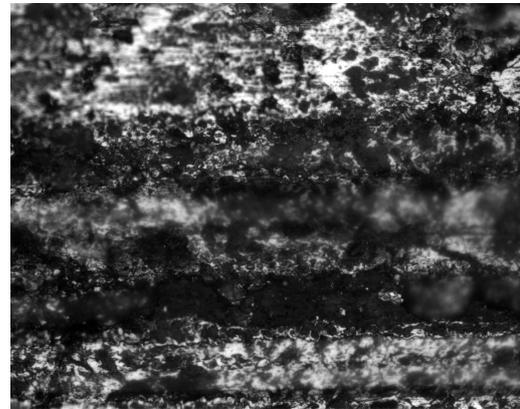
(a) 100Cr6-Bildausschnitt 860 μm \times 690 μm (b) 100Cr6-Bildausschnitt 137 μm \times 110 μm (c) GG-Bildausschnitt 860 μm \times 690 μm (d) GG-Bildausschnitt 137 μm \times 110 μm

Abbildung 4.6: Lichtmikroskopische Abbildungen der Laufspuren nach einem vierstündigen Versuch unter Verwendung von unadditiviertem Paraffin

Reibungskoeffizienten (vgl. Abbildungen 4.4 und 4.5). Von größerer Bedeutung ist die verwendete Materialpaarung [42, 69].

Die während der Experimente wirksamen Verschleißmechanismen lassen sich nach erfolgter Messung mit Hilfe von mikroskopischen Verfahren ermitteln. Abbildung 4.6 und 4.7 zeigen lichtmikroskopische Bilder der Laufspuren, die gelaufenen Scheiben und eine AFM-Abbildung des Versuchs „Paraffin-Lauf 1“ (vgl. Abbildung 4.4). Im Vergleich zu Abbildung 4.3 wird deutlich, dass die Rauheitsspitzen des härteren Kontaktpartners (100Cr6-Scheibe) abgeplattet sind und eine insgesamt glattere Oberfläche entstanden ist. Quantifizieren lässt sich diese Auswertung der Mikroskopiebilder mit Hilfe der AFM-Aufnahme aus Abbildung 4.7. Die Rauheit der 100Cr6-Scheibe hat in dem gescannten Bereich einen Wert von $R_a = 25,0 \text{ nm}$. Die weichere Scheibe (Grauguss) zeigt deutliche Verschleißspuren. Neben abrasivem Verschleiß (Riefen in Bewegungsrichtung) zeigt sich adhäsiver Verschleiß, der zu Materialausbrüchen

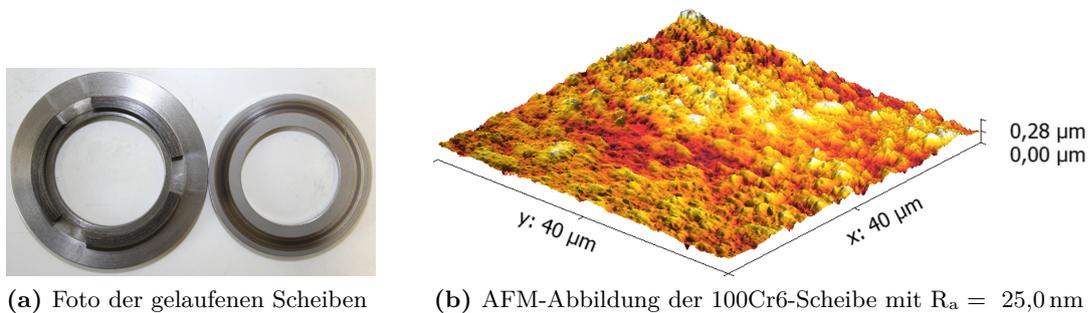


Abbildung 4.7: Untersuchung der wirksamen Verschleißmechanismen

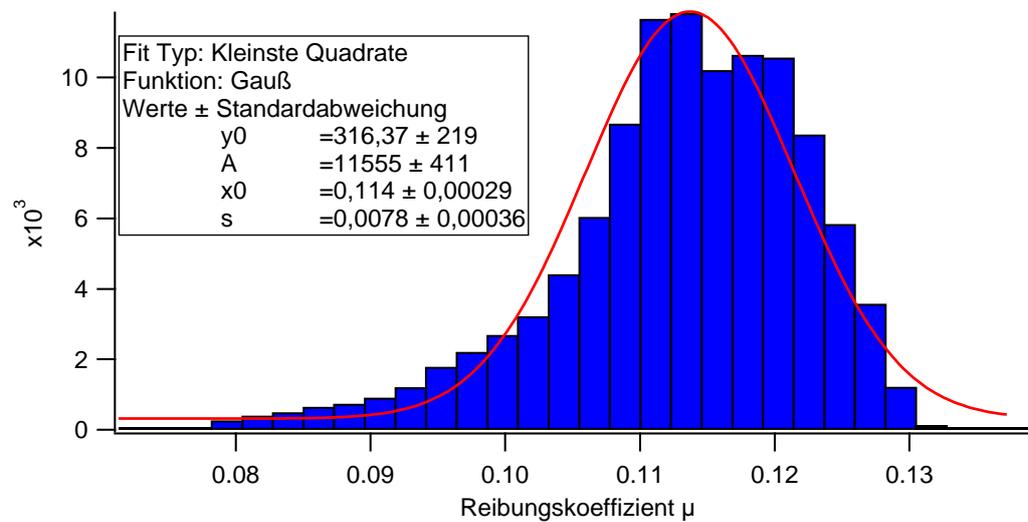


Abbildung 4.8: Histogramm der Messdaten von 10 unabhängigen Experimenten mit Paraffin (berücksichtigt wurden die letzten 3 h Laufzeit pro Messung mit $F_N = 2500 \text{ N}$ vgl. Abbildung 4.4)

und Materialübertragungen auf die 100Cr6-Scheibe führt [93]. Leichte Verfärbungen des Öls im Prüftopf und Rostspuren beim Ausbau der Scheiben deuten zusätzlich auf tribochemische Reaktionen hin, die durch die Prüftemperatur und die dünne Schmierfilmdicke begünstigt werden [50].

Die Reproduzierbarkeit der Daten lässt sich mit Hilfe eines Histogramms veranschaulichen (siehe Abbildung 4.8). Dazu wurden 10 voneinander unabhängige Messungen durchgeführt und die Daten der jeweils letzten 3 h ausgewertet. Die Messdaten der ersten 52 min wurden verworfen, um keine Einlaufeffekte und unterschiedliche Flächenpressungen einzubeziehen (vgl. Abbildung 4.4). Aus einem Gauß-Fit ergeben sich der Erwartungswert $\mu = 0,114$ und die Standardabweichung $\sigma = 0,0078$ der Verteilung. In dem Intervall $0,114 \pm 13,7\%$ liegen ca. 95 % der Messdaten [106].

4.1.3 Additivierung mit Fettsäuren, Estern und Festschmierstoffen

Mit den in Kapitel 4.1.2 beschriebenen Versuchsbedingungen können reproduzierbare Experimente durchgeführt werden, die nach einer Einlaufphase und Erhöhung der Normalkraft konstante Werte für den Reibungskoeffizienten μ liefern. Durch eine Additivierung soll die Reibkraft des Flächenkontakts reduziert und das Verschleißverhalten verbessert werden. Zu den typischen Reibkraftmodifizierern zählen z.B. Fettsäuren, Fettsäureester und Festschmierstoffe.

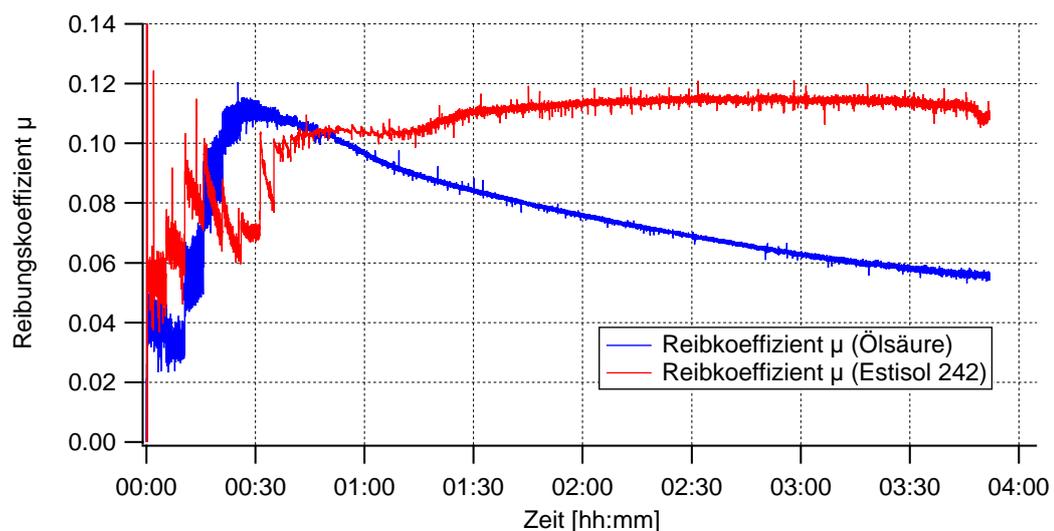
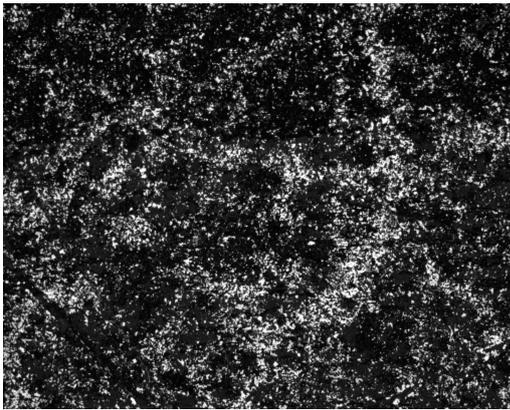


Abbildung 4.9: Scheibe-Scheibe-Kontakt, bei dem das Grundöl mit 1 % Ölsäure bzw. 1 % Fettsäureester (Estisol 242) additiviert wurde

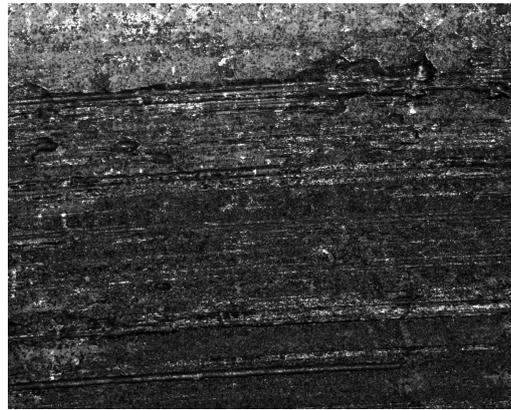
Abbildung 4.9 zeigt zwei Experimente, bei denen das Grundöl mit 1 % Ölsäure bzw. 1 % Fettsäureester additiviert wurde. Besonders im Fall von Ölsäure zeigt sich ein positiver Einfluss auf den Verlauf des Reibungskoeffizienten, der nach dem Erreichen eines Maximums ($\mu \approx 0,11$) innerhalb von gut drei Stunden auf einen Wert von $\mu \approx 0,06$ abfällt. Im Vergleich zum nicht additivierten Öl treten während des Versuchs

auch keine Schallemissionen auf. Bei der Additivierung mit dem Fettsäureester zeigt sich ein positiver Einfluss auf den Reibungskoeffizienten nur während der ersten 40 min bzw. bis zum Erreichen von $F_N = 1750$ N.

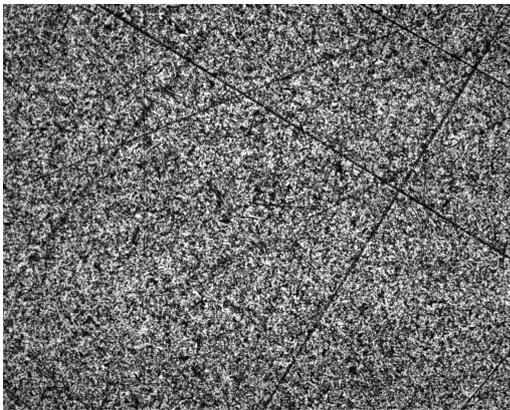
Die Additivierung mit Ölsäure bewirkt einen effizienten Filmaufbau, der zu einem dickeren Schmierfilm im Reibkontakt und damit zur Abnahme des Reibungskoeffizienten führt. Die Wirksamkeit hängt dabei unter anderem von der Bindungsstärke zwischen den polaren Kopfgruppen und einer möglichst dichten Packung der Kohlenwasserstoffketten ab (vgl. Abschnitt 2.1.4). Die Stärke der Adsorption nimmt in der Reihenfolge: Säure, Alkohol, Ester ab [26, 94]. Die Additivierung mit Ester ist demnach weniger gut für den Einsatz bei hohen Lasten geeignet als Ölsäure. Zusätzlich zum



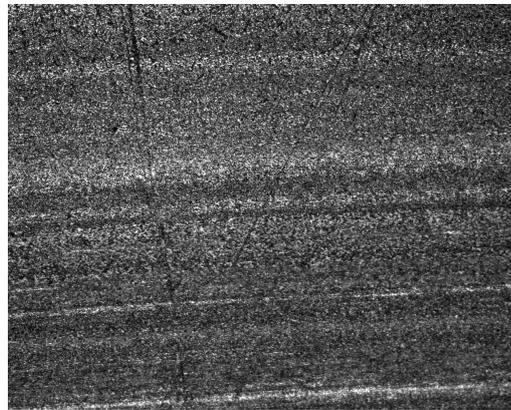
(a) GG-Ölsäure (860 μm \times 690 μm)



(b) GG-Estisol 242 (860 μm \times 690 μm)



(c) 100Cr6-Ölsäure (860 μm \times 690 μm)



(d) 100Cr6-Estisol 242 (860 μm \times 690 μm)

Abbildung 4.10: Lichtmikroskopische Abbildungen der gelaufenen Scheiben. Das Grundöl wurde mit (a) und (c) 1% Ölsäure bzw. (b) und (d) 1% Estisol 242 (Fettsäureester) additiviert

Vergleich der Reibungskoeffizienten kann mit Abbildung 4.10 der Einfluss der Additive auf das Verschleißverhalten untersucht werden. Im Fall der Additivierung mit Ölsäure ist ein Abplattten der Rauheitsspitzen zu erkennen. Generell lässt sich aber feststellen,

dass die Metalloberflächen im Vergleich zum nicht additivierten Grundöl deutlich weniger Verschleißerscheinungen aufweisen. Insbesondere sind keine Materialausbrüche oder Riefen zu erkennen, die zu schwerem Verschleiß führen können. Die Ölsäuremoleküle, die sich senkrecht zu den Metalloberflächen anordnen, schützen die Oberflächen. An den Rauheitsspitzen kommt es somit nicht zu schwerem Verschleiß, sondern zum Einglätten der Oberfläche. Die dadurch entstehende größere Auflagefläche führt zu einem dickeren Schmierfilm, was einen günstigen Einfluss auf den Reibungskoeffizienten und den Verschleiß hat.

Mit dem Fettsäureester Estisol 242 konnte nur vor dem Erreichen der höchsten Laststufe ein positiver Effekt auf die Reibkraft festgestellt werden. Die mikroskopische Untersuchung der Scheiben zeigt für die weichere Grauguss-Scheibe Abrasion, aber keine Materialausbrüche. Bei der härteren 100Cr6-Scheibe tritt keine so gleichmäßige Abplattung der Rauheitsspitzen auf. Zusätzlich deuten die entstandenen Schallemissionen während des Experiments und Rost beim Ausbau der Scheiben auf einen dünneren Schmierfilm hin, der weniger tragfähig ist als bei der Additivierung mit Ölsäure.

Der Aufbau eines Films auf den Oberflächen kann die Reibpaarung effizient vor Reibung und Verschleiß schützen. Die Geschwindigkeit des Filmaufbaus ließ sich in Versuchen prüfen, bei denen die Einlaufphase mit dem Grundöl erfolgte und nach dem Einstellen einer konstanten Reibkraft additiviertes Öl im laufenden Betrieb zusätzlich in den Prüftopf gegeben wurde. Der Zeitpunkt der Ölzugabe ist in den Abbildungen

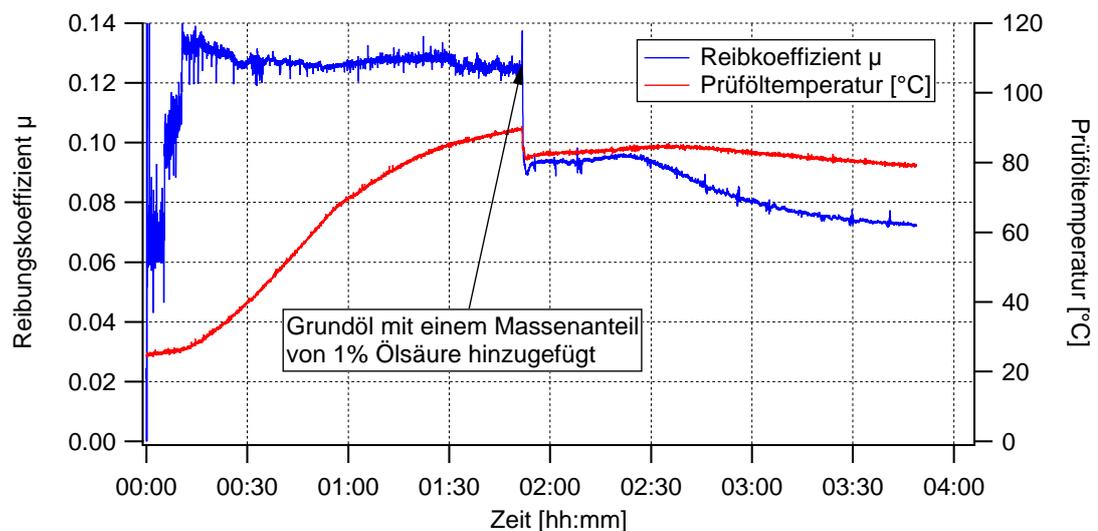


Abbildung 4.11: Start der Messung ohne Additive. Zugabe von Grundöl mit 1 % Ölsäure nach ca. 110 min

4.11 und 4.12 gekennzeichnet, lässt sich jedoch auch am Absinken der Prüftemperatur erkennen. Bei der Zugabe von Grundöl mit einem Massenanteil von 1 % Ölsäure fällt zeitgleich der Reibungskoeffizient von $\mu \approx 0,12$ auf $\mu \approx 0,09$ und die Schallemission verschwindet. Durch die flüssige Formulierung und die gute Mischbarkeit der Ölsäure mit dem Grundöl kann diese direkt nach der Zugabe des additivierten Öls in

den Reibkontakt eindringen und einen schützenden Film aufbauen.

Festschmierstoffe

Die Wirksamkeit der klassischen Festschmierstoffe mit Schichtgitterstruktur wie z.B. Grafit oder Molybdändisulfid basiert auf der leichten Scherbarkeit ihrer Basisflächen, die nur über Van-der-Waals-Kräfte gebunden sind. Eingesetzt werden diese Schmierstoffe insbesondere dann, wenn keine Öl- oder Fettschmierung möglich ist. Eine Dispergierung in Öl zur Reduzierung von Reibung und Verschleiß ist aber ebenfalls möglich. In Ölen ohne zusätzliche Additive zur Stabilisierung sedimentieren die Partikel, deren Größe im μm -Bereich liegt, und können den Reibkontakt nicht dauerhaft positiv beeinflussen [68]. Darüber hinaus besteht die Gefahr, dass Ölfilter durch die Partikel verstopfen.

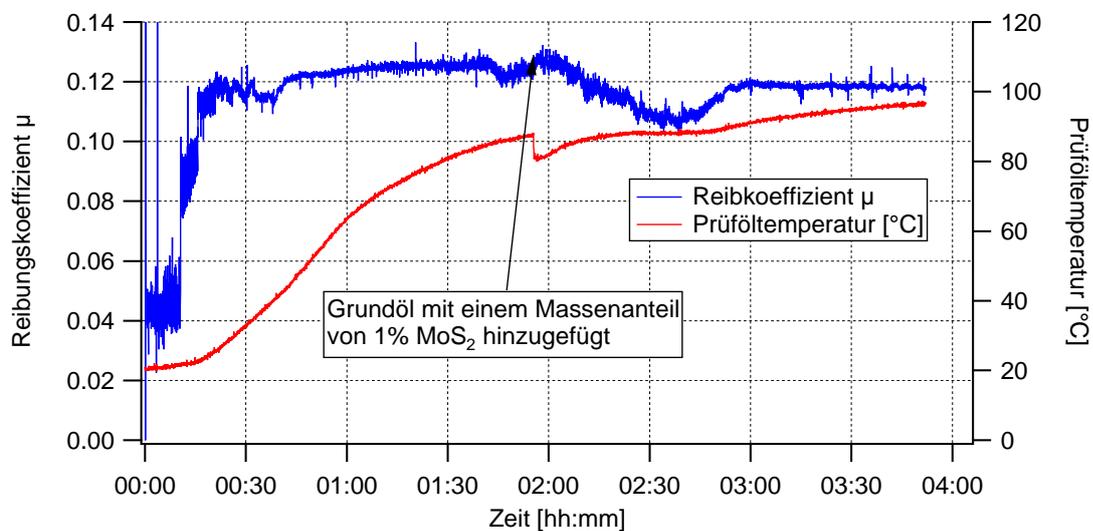


Abbildung 4.12: Start der Messung ohne Additive. Zugabe von Grundöl mit 1% Molybdändisulfid nach ca. 110 min

Der Vergleich von Abbildung 4.12 und 4.11 zeigt, dass eine Wirkung der mikrofeinen MoS_2 -Partikel zeitverzögert einsetzt. Erst ungefähr 10 min nach dem Hinzufügen des Festschmierstoffs setzt ein langsames Absinken des Reibungskoeffizienten ein. Die Wirkung hält jedoch nicht bis zum Ende des Versuchs an. Nach ca. 45 min steigt der Reibungskoeffizient wieder auf den ursprünglichen Wert $\mu \approx 0,12$.

Die im Vergleich zur Ölsäure deutlich schlechtere Wirksamkeit des Festschmierstoffs MoS_2 liegt zum einen an der Sedimentierung der Partikel, so dass im Verlauf der Messung immer weniger Molybdändisulfid in den Reibspalt gelangt. Zum anderen spielt auch das Verhältnis von Partikelgröße und Rauheit der Oberflächen eine entscheidende Rolle. Sehr raue Oberflächen lassen sich besser mit großen Partikeln schmieren. Diese lagern sich in den Unebenheiten der Oberflächen an und bewirken eine Einglättung. Es entsteht eine größere Kontaktfläche mit günstigeren Reibeigenschaften.

Große MoS₂-Partikel haben darüber hinaus den Vorteil, dass sie weniger Fläche in Randbereichen aufweisen. In diesen Bereichen treten vermehrt chemische Reaktionen durch das Vorhandensein von freien Bindungen auf, die die Reibeigenschaften negativ beeinflussen können [83]. Sind die Rauheiten im Vergleich zu den Partikeln klein (geläppte Scheiben: $0,1 \mu\text{m} < R_a < 0,3 \mu\text{m}$), gelangen Festschmierstoffe, die mehrere μm groß sind, jedoch nicht mehr so leicht in den Reibkontakt. In diesem Fall ist eine Additivierung mit kleineren Partikeln wirksamer [5].

4.1.4 Nanopartikel

Der Einsatz von Nanopartikeln als Festschmierstoff erleichtert gegenüber größeren Partikeln nicht nur die Herstellung von stabilen Suspensionen, sondern gewährleistet insbesondere auch bei Bauteilen mit kleinen Rauheiten, dass die Partikel schnell in den Reibkontakt eindringen und einen schützenden Film aufbauen können. Bei modernen Zylinderlaufbahnen mit Rauheiten im Bereich von $R_a = 0,2 \mu\text{m}$ [82] kann eine effiziente Schmierung mit Festschmierstoffen wie Molybdändisulfid über die Verkleinerung der Partikel oder die gezielte Synthetisierung von Nanopartikeln erfolgen [114]. Einen interessanten Ansatz bietet auch die Herstellung von nanoskaligen Festschmierstoffen in der Form von Fullerenen. Durch die runde abgeschlossene Form treten keine Ränder und Kanten auf, die freie, reaktive Bindungsstellen aufweisen und die Reibeigenschaften der Festschmierstoffe verschlechtern. Darüber hinaus sind Fullerene aufgrund ihrer elastischen Eigenschaften und ihrer Fähigkeit, im Reibkontakt zu rollen, wirksame Additive [83, 84, 96].

Verbesserte tribologische Eigenschaften lassen sich nicht nur mit einer Reduzierung der Partikelgrößen von den gebräuchlichen Festschmierstoffen wie Grafit, Molybdän- oder Wolframdisulfid in den nanoskaligen Bereich realisieren. Sehr gute Reib- und Verschleißigenschaften können auch bei dem Einsatz von Siliziumdioxid- [64, 79], Lanthanborat- [52], Zinkoxid- [45], Kupfer- [78, 101, 116], Calciumcarbonat- [113], Bleisulfid- [21] und Titandioxid-Nanopartikeln [89, 109, 110, 112] erzielt werden. Für die vorliegende Arbeit wurden in Abstimmung mit unserem Projektpartner (Bio-Circle Surface Technology GmbH) Siliziumdioxid-, Aluminiumoxid- und Titandioxid-Nanopartikel ausgewählt, die außerdem den Vorteil aufweisen, dass sie bereits industriell hergestellt werden. Aus diesem Grund sind die Partikel sowohl in ausreichender Menge verfügbar als auch zu Preisen, die die Herstellung eines konkurrenzfähigen Produkts ermöglichen. In Tabelle 3.1 sind die wichtigsten der verwendeten Partikel zusammen mit grundlegenden Eigenschaften aufgeführt.

Siliziumdioxid- und Aluminiumoxid-Nanopartikel

Abbildung 4.13 zeigt drei Reibversuche mit unterschiedlichen SiO₂-Nanopartikeln, die aufgrund von adhäsivem Verschleiß vorzeitig abgebrochen werden mussten. Nur die Aerosil[®] R 972 V Partikel weisen in der Einlaufphase einen geringeren Reibungskoeffizienten auf als das Grundöl. Nach dem Erreichen der höchsten Laststufe (2500 N) steigt der Reibungskoeffizient aber auch für diese mit Dimethyldichlorsilan hydropho-

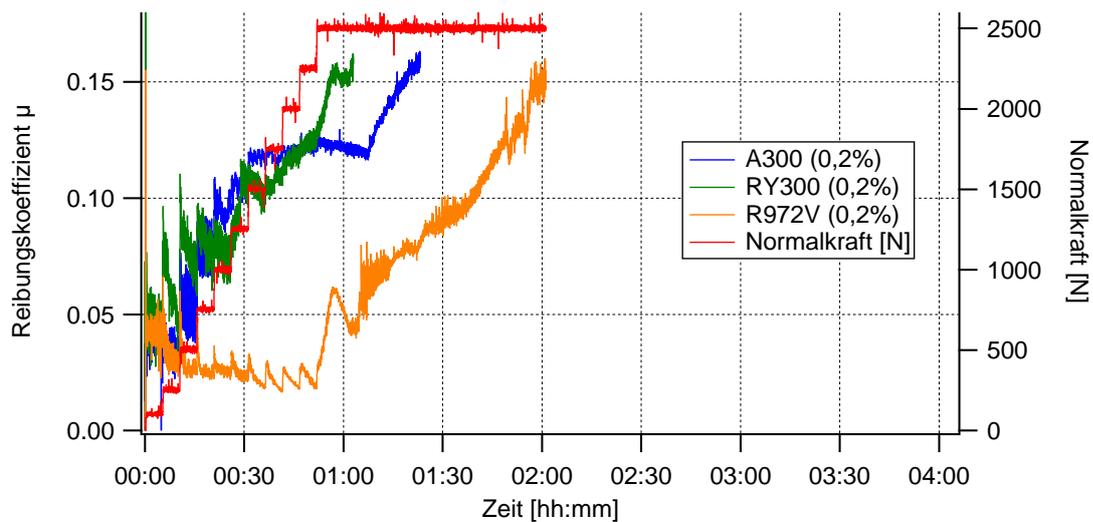


Abbildung 4.13: Reibversuche mit 0,2% Siliziumdioxid-Nanopartikeln im Grundöl (vgl. Tabelle 3.1)

bierten Partikel bis zum Bauteilausfall kontinuierlich an. Die harten Siliziumdioxid-Partikel führen möglicherweise zu der Zerstörung der schützenden Oxid- und Adsorptionsschichten. Kommt es zum Kontakt zwischen den blanken Metallen, können Fresserscheinungen und Totalausfälle der Bauteile die Folge sein [93].

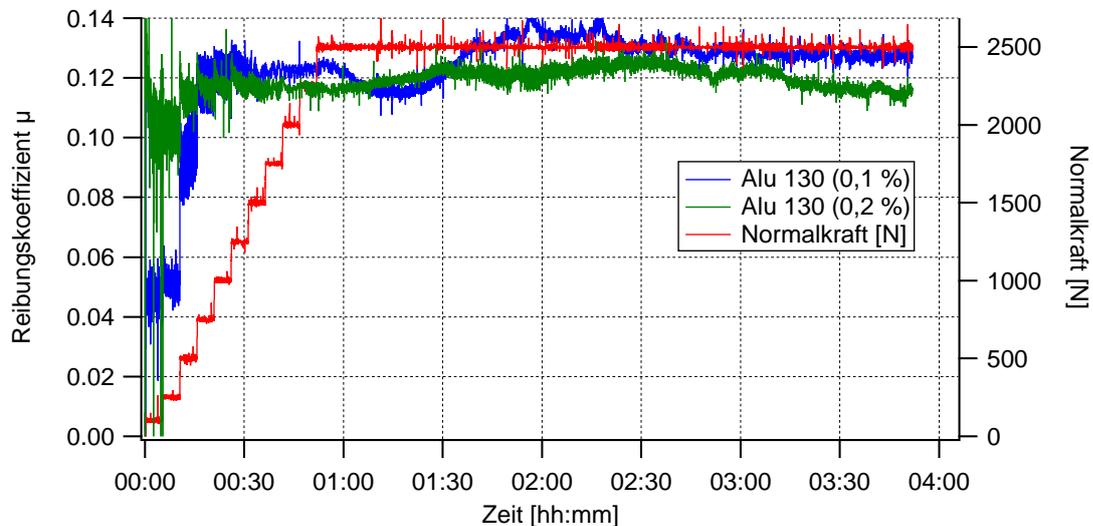


Abbildung 4.14: Reibversuche mit 0,1% und 0,2% Aluminiumoxid-Nanopartikeln im Grundöl (vgl. Tabelle 3.1)

Durch die Verwendung von Aluminiumoxid-Nanopartikeln (Aeroxide® Alu 130) kann ebenfalls keine Verbesserung der Reibeigenschaften erzielt werden. Der zeitliche Verlauf des Reibungskoeffizienten während der Messungen (siehe Abbildung 4.14)

ähnelt den Versuchen ohne Additivierung (vgl. Abbildung 4.4). Das kann an der schlechten Dispergierbarkeit der hydrophilen Partikel liegen, die auch unter Zuhilfenahme eines Ultraschallhomogenisators nach kurzer Zeit flocken und sedimentieren. Auf diese Weise entstehen große Agglomerate, die nicht mehr so leicht in den Reibkontakt eindringen können. Darüber hinaus sedimentiert ein großer Teil der Partikel schon während der Messung, so dass die Konzentration der Nanopartikel, die den Reibspalt erreichen, kontinuierlich sinkt.

Getestet wurde auch das kommerzielle Additiv NanoVit[®] (MSH Mineralstoffhandel GmbH, Ulm-Donautal, Deutschland), das auf Siliziumdioxid- und Aluminiumoxid-Nanopartikeln und plasmabehandeltem Grafit basiert. Die Arbeitskonzentration liegt laut Hersteller bei weniger als 0,001 %. Abbildung 4.15 zeigt Experimente mit Nano-

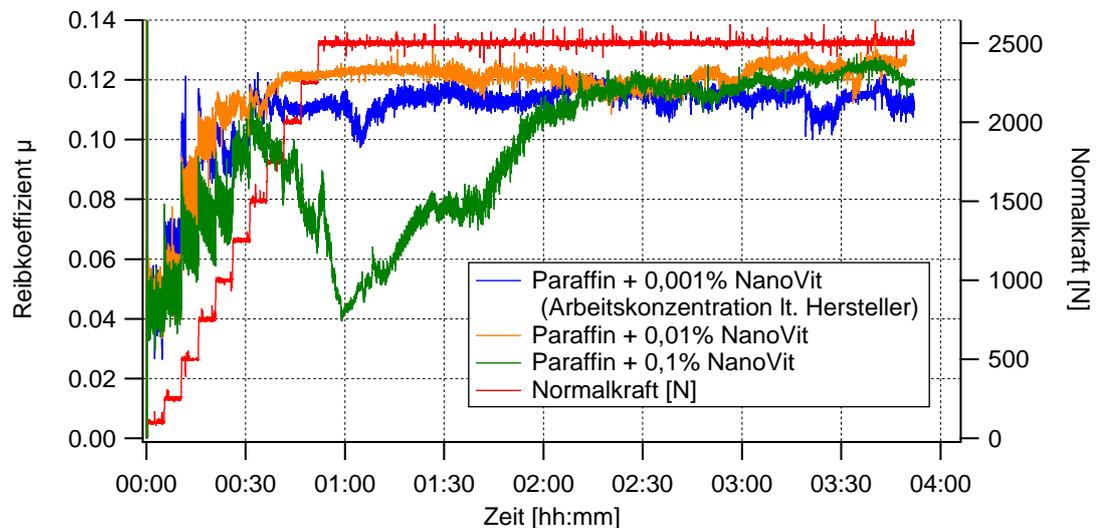


Abbildung 4.15: Reibversuche mit Paraffin, das mit NanoVit-Konzentrationen zwischen 0,001 % und 0,1 % additiviert wurde

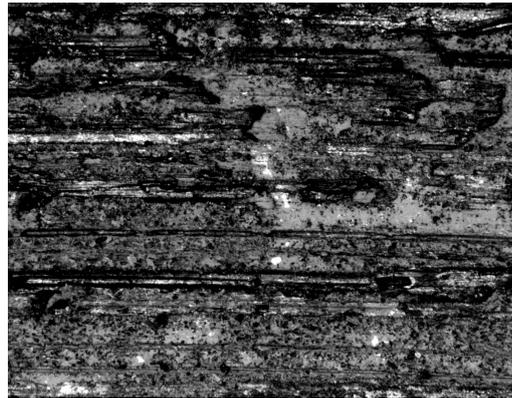
Vit[®]-Konzentrationen zwischen 0,001 % und 0,1 % im Trägermedium Paraffin. Es wird deutlich, dass bei Verwendung der Arbeitskonzentration und auch bei einer um den Faktor 10 höheren Konzentration keine Veränderung im Vergleich zum unadditivierten Grundöl festzustellen ist (vgl. Abbildung 4.4). Erst wenn die Konzentration um den Faktor 100 größer gewählt wird als vom Hersteller empfohlen, kann ein tribologischer Effekt gemessen werden. Der Reibungskoeffizient fällt nach ca. 30 min von $\mu \approx 0,1$ auf einen Wert von $\mu \approx 0,04$ nach 60 min. Innerhalb der nächsten Stunde steigt der Reibungskoeffizient aber wieder auf das Niveau des unadditivierten Grundöls an.

Unter den gewählten Versuchsbedingungen und einer NanoVit[®]-Additivierung mit der Arbeitskonzentration ist davon auszugehen, dass die in den Reibspalt gelangende Anzahl der Nanopartikel zu gering ist, um einen messbaren Unterschied der Reibkraft zu bewirken. Eine Erhöhung der Konzentration um den Faktor 100 führt nur temporär zu einem Absinken des Reibungskoeffizienten. Es bildet sich jedoch kein permanenter Nanopartikelfilm auf den Reiboberflächen, der die Reibung und den Verschleiß dauer-

haft reduzieren kann. Neben dem gemessenen Reibungskoeffizienten deuten die Schallemission während der Versuche und die Rostbildung auf einen dünnen Schmierfilm hin, der keine Trennung der Rauheitsspitzen bewirken kann. Darüber hinaus lassen sich mit NanoVit[®] keine stabilen Suspensionen im Trägermedium Paraffin herstellen, so dass nach den vierstündigen Tests ein deutlicher Bodensatz und eine Flockenbildung zu beobachten war. Dadurch nimmt mit zunehmender Versuchsdauer die Additivkonzentration im Reibspalt ab und es besteht die Gefahr, dass Ölfilter verstopfen.



(a) 100Cr6-Scheibe (860 μm \times 690 μm)



(b) GG-Scheibe (860 μm \times 690 μm)

Abbildung 4.16: Mikroskopische Abbildungen der Laufspuren bei Verwendung von 0,1 % NanoVit[®] (abgebildet mit dem Mikroskop BX51 (Olympus Corporation, Tokio, Japan), dem Olympus LMPlanFL N Objektiv mit 10-facher Vergrößerung mit einer numerischen Apertur von 0,25 und der EOS 350D (Canon Inc., Tokio, Japan))

Bei der Betrachtung der wirksamen Verschleißmechanismen mit Hilfe der Lichtmikroskopie (siehe Abbildung 4.16) zeigen sich Parallelen zur Schmierung mit dem unadditivierten Grundöl (vgl. Abbildung 4.6). Eine Additivierung mit 0,1 % NanoVit[®] führt bei den 100Cr6-Scheiben zum Abplatten der Rauheitsspitzen und die Grauguss-Scheiben weisen abrasive und auch adhäsive Verschleißspuren auf.

Titandioxid-Nanopartikel

Im Vergleich zu den getesteten Siliziumdioxid- und Aluminiumoxid-Nanopartikeln zeigen die Prüfläufe mit den Titandioxiden Aeroxide[®] P 25 und T 805 die erfolgversprechendsten Ergebnisse (siehe Abbildung 4.17). Nach den ersten Laststufen und einem Anstieg des Reibungskoeffizienten auf Werte um $\mu = 0,11$ folgt eine Phase, in der die Reibkraft trotz Erhöhungen der Normalkraft kleiner wird. Der weitere Versuchsablauf endet für die meisten Experimente auf dem Niveau des Grundöls, aber es sind auch einige Versuche zu beobachten, bei denen der Reibungskoeffizient innerhalb von 2,5 h auf ungefähr $\mu = 0,015$ fällt und ein tragfähiger Schmierfilm durch die Additivierung mit Titandioxid entsteht.

Um bei einer Gleitpaarung zuverlässig die Reibkraft und den Verschleiß mit Hilfe von Titandioxid-Nanopartikeln reduzieren zu können, sind weitere Additive notwen-

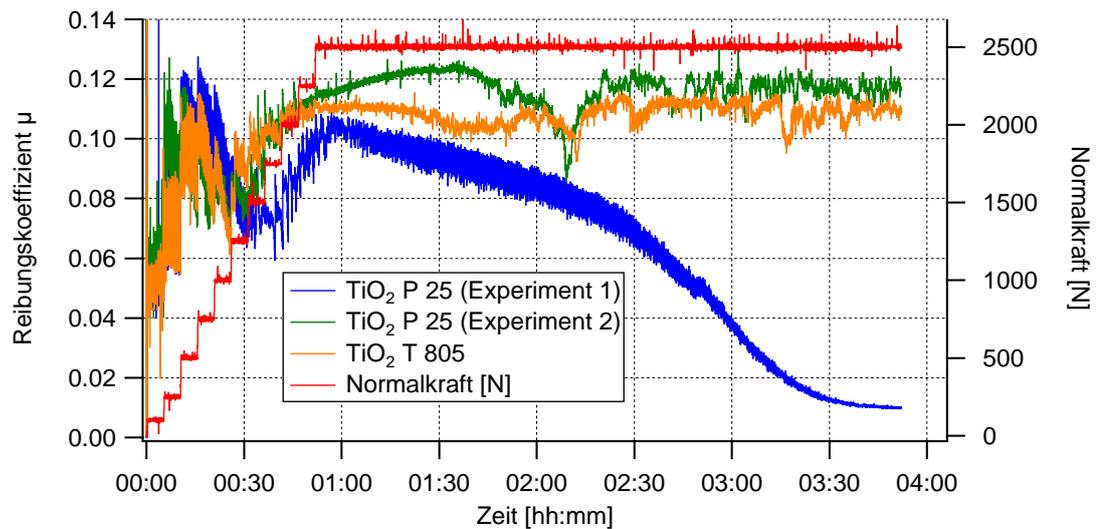


Abbildung 4.17: Reibversuche mit 0,2% TiO_2 -Nanopartikeln im Grundöl (vgl. Tabelle 3.1)

dig. Dabei ist darauf zu achten, dass die Kombination verschiedener Additive synergetischer Natur ist und keine antagonistischen Effekte zeigt. Mit Hilfe dieser Additive soll erreicht werden, dass die Absenkung des Reibungskoeffizienten reproduzierbar in allen Versuchen erfolgt, die Einlaufphase verkürzt wird und eine stabile Dispergierung der Partikel im Grundöl gewährleistet werden kann. Ein positiver Einfluss auf

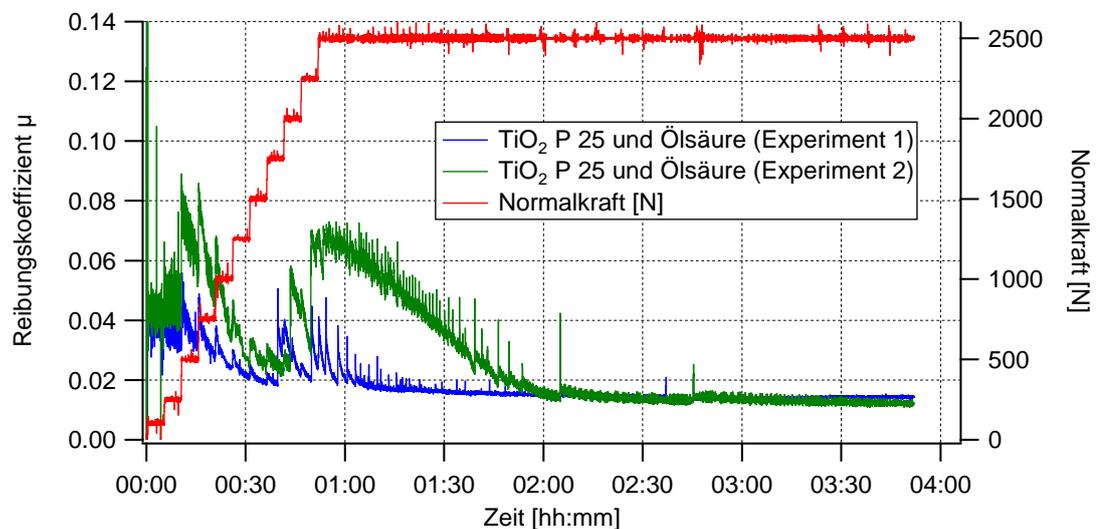


Abbildung 4.18: Reibversuche mit 0,2% TiO_2 P 25 und 1% Ölsäure im Grundöl (vgl. Tabelle 3.1)

die Reibeigenschaften und die Dispergierbarkeit in Öl kann durch eine Modifizierung der Partikeloberflächen mit Stearin- oder Ölsäure erfolgen [35, 112]. Diese Methode, die Partikel im Labor zu synthetisieren und in einem nächsten Schritt zu modifizieren,

kommt jedoch aus wirtschaftlichen Gründen nicht in Frage. Eine einfache Zugabe der Stearinsäure in die Suspension kann eine gezielte Modifizierung der Partikeloberflächen nicht ersetzen. Darüber hinaus ist eine Mischung bestehend aus dem Grundöl und Stearinsäure nicht langzeitstabil. Anders verhält es sich bei der Verwendung von Ölsäure, die sehr gut im verwendeten Grundöl löslich ist. Der synergetische Effekt zwischen Ölsäure und den Titandioxid-Nanopartikeln ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Durch das Zusammenwirken von Ölsäure und den Titandioxid-Nanopartikeln sinkt der Reibungskoeffizient nach einer Einlaufphase auf Werte um $\mu = 0,014$. In einem Teil der Messungen nimmt der Reibungskoeffizient am Anfang der Messung die größten Werte an und sinkt schon während der Laststeigerungen. Sowohl die Ölsäure als auch die Nanopartikel können schnell in den Reibspalt eindringen und einen wirksamen Schmierfilm aufbauen. Der Reibungskoeffizient zeigt nur kleine Peaks bei der Erhöhung der Normalkraft und nimmt mit dem Erreichen von $F_N = 2500\text{ N}$ bereits Werte kleiner als 0,03 an. Der genaue Wirkmechanismus der Partikel ist dabei schwer zu benennen, beruht aber wahrscheinlich auf einer Kombination der folgenden Punkte:

- Bildung eines Films
- Trennende Wirkung
- Kugellagereffekt
- Glätten der Oberfläche

Dabei wird deutlich, dass die Partikel insbesondere im Gebiet der Mischreibung wirksam werden können. Liegt ein tragfähiger Schmierfilm vor, ist nur dann mit einem Einfluss auf Reibung und Verschleiß zu rechnen, wenn die Partikel die Viskosität des Grundöls beeinflussen. Im Gebiet der Mischreibung sind die Rauheitsspitzen nicht mehr vollständig voneinander getrennt. Bei einer Additivierung mit Nanopartikeln tragen diese einen Teil der Last und verhindern den direkten Kontakt der Bauteile [47]. Durch Scherkräfte verursachte elastische und plastische Verformungen werden von den Werkstücken in die Nanopartikelschicht verlagert [108]. Das Glätten der Oberflächen und die Fähigkeit der sphärischen Partikel, die reine Gleitreibung in eine Mischung aus Gleit- und Rollreibung umzuwandeln, kann einen weiteren positiven Effekt auf die Reibung und den Verschleiß haben [108]. Die Bildung eines Films auf den reibenden Flächen basiert auf unterschiedlichen Mechanismen. Möglich sind das Schmelzen und Verschweißen der Partikel mit den Oberflächen, chemische Reaktionen und das Tribosintern [47]. Bei der Verwendung von Titandioxid spielen diese Mechanismen aber nur eine untergeordnete Rolle [56]. Hier ist eher davon auszugehen, dass die Partikel teilweise in den weicheren Körper eingedrückt werden. Dieses Verhalten wurde mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie für ein Scheibenpaar untersucht, bei dem der Schmierstoff aus dem Grundöl mit einem Massenanteil von 0,2 % TiO_2 -Nanopartikeln und 1 % Ölsäure bestand (vgl. Abbildung 4.18). Dabei zeigte sich, dass nach dem Säubern der Scheiben mit Petroleumbenzin und nach einem

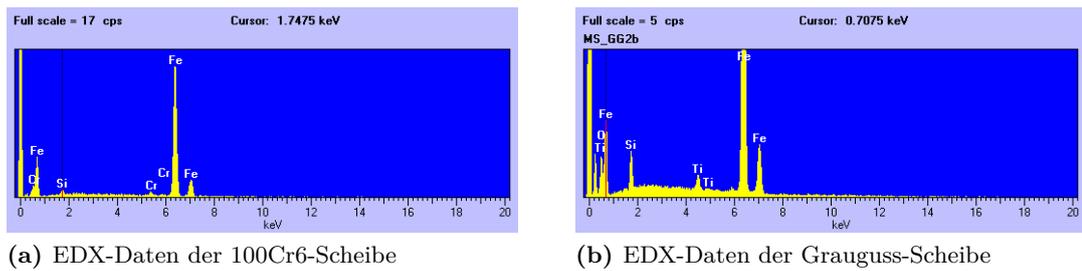


Abbildung 4.19: Elementanalyse der Laufspuren mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (Prüföl: Grundöl mit 0,2% TiO_2 und 1% Ölsäure). Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Markus Schäfers aus der Arbeitsgruppe *Dünne Schichten & Physik der Nanostrukturen* an der Universität Bielefeld

Aceton-Ultraschallbad auf den weicheren Grauguss-Scheiben Titan nachgewiesen werden konnte, jedoch nicht auf den härteren 100Cr6-Scheiben (siehe Abbildung 4.19).

Wirksame Verschleißmechanismen bei der Schmierung mit Nanopartikeln und Ölsäure

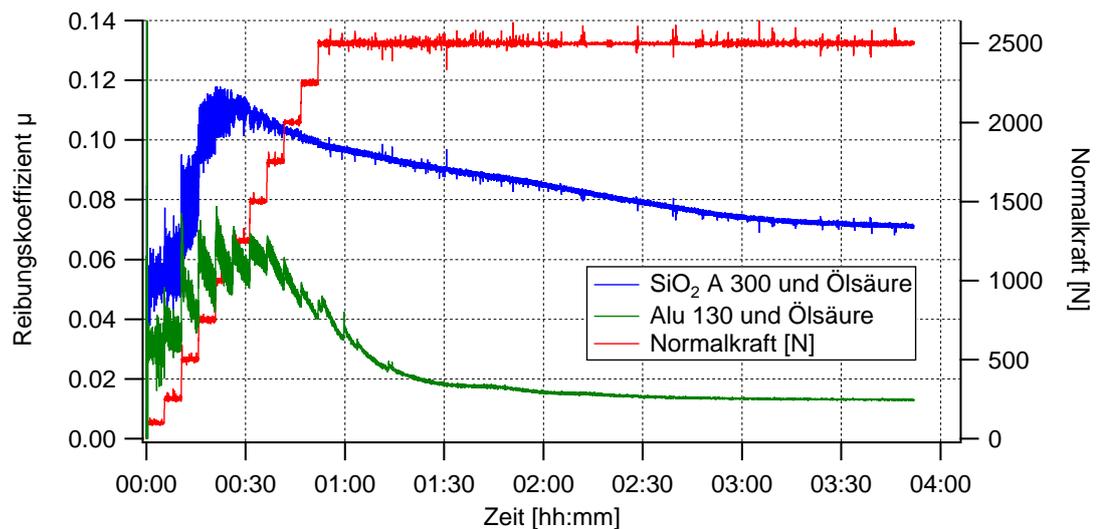
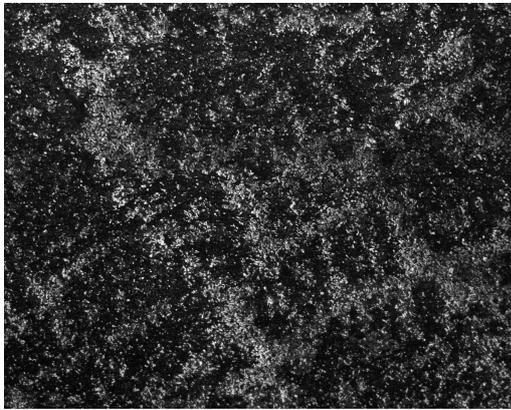


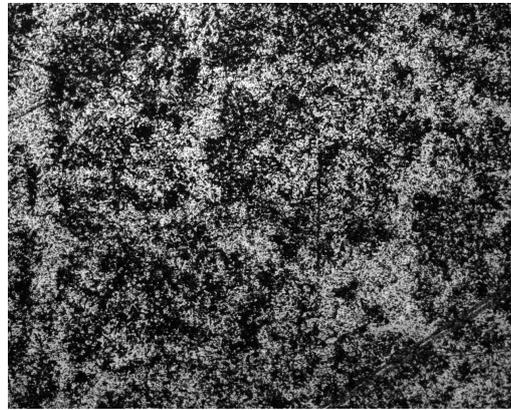
Abbildung 4.20: Reibversuche mit 0,2% SiO_2 A 300 bzw. Alu 130 und 1% Ölsäure im Grundöl

Die synergetische Wirkung zwischen Titandioxid-Nanopartikeln und Ölsäure führt in Reibexperimenten (vgl. Abbildung 4.18) zu einer signifikanten Reduzierung des Reibungskoeffizienten. Aus Versuchen mit Aluminiumoxid- und Siliziumdioxid-Nanopartikeln wird jedoch ersichtlich, dass sich auch mit den Alu 130-Partikeln kleine Reibungskoeffizienten realisieren lassen, wenn sie in Kombination mit Ölsäure eingesetzt werden (siehe Abbildung 4.20). Ein anderes Verhalten zeigt sich mit den Siliziumdioxid-Partikeln A 300, die im Gegensatz zu einer alleinigen Additivierung

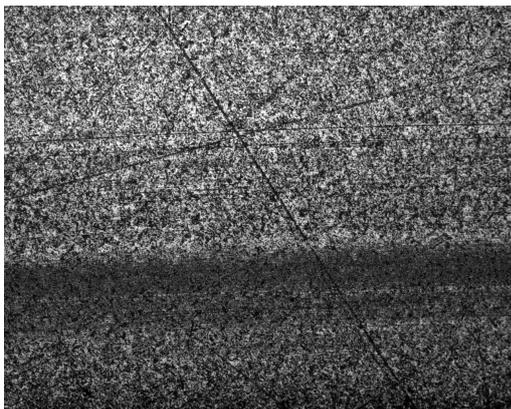
mit Ölsäure zu keiner kleineren Reibkraft führen. Der zeitliche Verlauf des Reibungskoeffizienten sagt aber nichts über den Verschleiß bzw. die vorliegenden Verschleißmechanismen aus. Diese können mit Hilfe der optischen Mikroskopie untersucht werden. Abbildung 4.21 kann entnommen werden, dass der Verschleiß an den Grauguss-



(a) GG: T 805 und Öls. (860 μm \times 690 μm)



(b) GG: Alu 130 und Öls. (860 μm \times 690 μm)



(c) 100Cr6: T 805 und Öls. (860 μm \times 690 μm)



(d) 100Cr6: Alu 130 u. Öls. (860 μm \times 690 μm)

Abbildung 4.21: Lichtmikroskopische Abbildungen der gelaufenen Scheiben. Das Grundöl wurde mit (a) und (c) 1% Ölsäure und 0,2% Aeroxide[®] T 805 bzw. (b) und (d) 1% Ölsäure und 0,2% Aeroxide[®] Alu 130 additiviert. Die folgenden Abkürzungen wurden benutzt: GG (für: Grauguss) und Öls. (für: Ölsäure)

Scheiben nur geringe Unterschiede bei einer Additivierung mit Titandioxid bzw. Aluminiumoxid zeigt. Die einfarbig hellen Bereiche deuten jedoch darauf hin, dass die Verwendung der Alu 130-Nanopartikel zu einem etwas stärkeren Glätten der Oberfläche, also zu mehr Verschleiß im Vergleich zum Titandioxid führt. Ein gänzlich anderes Bild zeigt sich bei der Untersuchung der gehärteten 100Cr6-Scheiben. Im Fall der TiO₂-Partikel treten im Vergleich zu den Grauguss-Scheiben ähnliche Verschleißerscheinungen auf und es kommt zu einer Abplattung der Rauheitsspitzen (im Bild sichtbar durch die einfarbigen und hellen Bereiche). Die Additivierung mit den Alu 130-Partikeln führt jedoch zu einer erheblichen Glättung der geläpften Stahloberflä-

che. Der Verschleiß wird demnach von dem weicheren Bauteil auf das härtere Bauteil verlagert. Eine mögliche Erklärung ist die Einbettung der harten Aluminiumoxid-Nanopartikel in die weichere Oberfläche der Grauguss-Scheibe. Die Grauguss-Scheibe wird durch die Nanopartikel geschützt, die dann den Verschleiß an der Stahlscheibe bewirken. Dieser Effekt ist aber nur selten erwünscht, da der Verschleiß auf diese Weise vom günstigeren auf das teurere Bauteil verlagert wird [93].

Obwohl die Reibungskoeffizienten am Ende der Testläufe auf einem ähnlichen Niveau liegen, wird durch die lichtmikroskopischen Bilder deutlich, dass die Titandioxid-Nanopartikel zu weniger Verschleiß führen und den Aluminiumoxid-Nanopartikeln unter den gewählten Bedingungen vorzuziehen sind.

Stabilität von TiO_2 -Suspensionen

Die mit Titandioxid-Nanopartikeln und Ölsäure durchgeführten Versuche (vgl. Abbildung 4.18) zeigen vielversprechende Ergebnisse. Für den Einsatz dieser Additivierung ist neben den tribologischen Eigenschaften die Stabilität der Suspensionen von entscheidender Bedeutung. Die Verwendung der hydrophilen TiO_2 P 25 Nanopartikel führt nach der Dispergierung im Grundöl innerhalb weniger Stunden zur Sedimentation. Die Dispergierbarkeit kann durch den Einsatz der hydrophobierten TiO_2 T 805 Nanopartikel verbessert werden, führt aber auch in diesem Fall zu einem Ausflocken der Partikel in weniger als 24 h. Eine erfolgreiche Dispergierung erfolgt in drei Schritten [74]:

- Benetzung der Nanopartikel
- Desagglomeration
- Stabilisierung der Partikel

Kommt ein Flüssigkeitstropfen in Kontakt mit einem glatten Festkörper, kann dieser auf der Oberfläche spreiten (Kontaktwinkel $\theta = 0^\circ$) oder einen beliebigen anderen Kontaktwinkel (bis zu 180°) mit der Oberfläche einnehmen. Die in Abbildung 4.22 dargestellten Grenzflächenspannungen führen dann zu der Gleichung von Young [36, 74]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \Leftrightarrow \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}. \quad (4.1)$$

Für Winkel $\theta \leq 90^\circ$ führt eine Verkleinerung der Grenzflächenspannung γ_{LV} somit auch zu einem kleineren Kontaktwinkel θ (vgl. Gleichung 4.1). Die Benetzung eines Festkörpers kann demnach verbessert werden, wenn γ_{LV} durch ein Netzmittel herabgesetzt wird [74]. Bei der Benetzung von Nanopartikeln ist die Annahme einer glatten Oberfläche jedoch nicht gewährleistet. Die Partikel weisen poröse Oberflächen auf und liegen in Form von Agglomeraten vor. Eine entscheidende Rolle bei der Benetzung spielt das Eindringen des Lösungsmittels bzw. Netzmittels in die Poren und Zwischenräume der Partikel. Vereinfacht lässt sich dieser Sachverhalt durch die

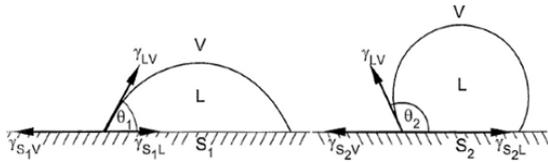


Abbildung 4.22: Kontaktwinkel zwischen einer Flüssigkeit und zwei verschiedenen Festkörpern sowie die auftretenden Grenzflächenspannungen. S beschreibt die feste, L die flüssige und V die gasförmige Phase [74]

Penetration einer Flüssigkeit in einer Kapillaren darstellen, die durch die Washburn-Gleichung beschrieben wird [74]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r \cdot \gamma_{LV} \cdot \cos \theta}{4\eta l} \quad (4.2)$$

Dabei ist l die Eindringtiefe in die Kapillare zur Zeit t , r der Porenradius und η die Viskosität. Eine Flüssigkeit dringt in die Kapillare ein, wenn sie die Oberfläche benetzt, der Kontaktwinkel also kleiner als 90° ist. Anhand von Gleichung 4.2 wird ersichtlich, dass für große $\gamma_{LV} \cdot \cos \theta$ die Flüssigkeit schneller in die Kapillare eindringt. Ein gutes Netzmittel reduziert demnach den Kontaktwinkel θ , ohne die Grenzflächenenergie γ_{LV} mehr als nötig zu verringern. Demzufolge sollte die Konzentration des Netzmittels nicht höher gewählt werden, als für die Benetzung und einen Kontaktwinkel nahe 0° erforderlich ist [74].



(a) 0% Oleylamin (b) 0,1% Oleylamin (c) 0,15% Oleylamin (d) 0,3% Oleylamin (e) 0,5% Oleylamin

Abbildung 4.23: Abhängigkeit der Suspensionsstabilität von der Oleylamin-Konzentration nach 24 h (a) bzw. nach 5 Monaten (b-e). In allen Proben sind 1% TiO_2 T 805, 1% Estisol 242 und 0,15% Pluronic[®] RPE 2520 enthalten (Proben rückwärtig beleuchtet)

Die Aufgabe des Netzmittels kann durch Oleylamin erfüllt werden, das besser an den Titandioxid-Nanopartikeln adsorbiert als z.B. Ölsäure oder Oleylalkohol [63]. Der Einfluss der Konzentration auf die Stabilität der Suspension ist in Abbildung 4.23 zu sehen.² Der Verzicht auf das Netzmittel führt schon nach 24 h zur Flockung und zur

²Alle Suspensionen wurden vor der Lagerung für zwei Minuten mit einem Ultraschallhomogenisator beschallt (siehe Kapitel 3.6).

Bildung eines lockeren Bodensatzes (siehe Abbildung 4.23 (a)). Die Unterschiede einer Zugabe von 0,1 % bis 0,5 % Oleylamin nach 5 Monaten fallen weniger deutlich aus. Konzentrationen $\geq 0,3\%$ zeigen einen etwas größeren Bodensatz und bei nur 0,1 % bildet sich nach 5 Monaten ein leicht breiterer und hellerer Rand an der oberen Kante der Probe. Einen Kompromiss stellt die Probe mit 0,15 % Oleylamin dar.

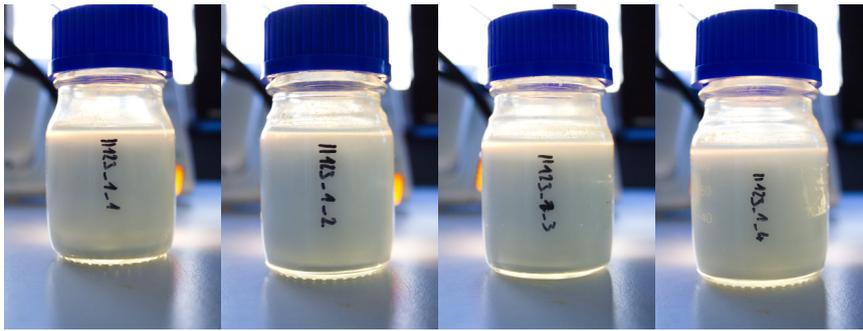


(a) 0 % Pluronic RPE 2520 (b) 0,1 % Pluronic RPE 2520 (c) 0,15 % Plur. RPE 2520 (d) 0,3 % Pluronic RPE 2520 (e) 0,5 % Pluronic RPE 2520

Abbildung 4.24: Abhängigkeit der Suspensionsstabilität von der Pluronic[®] RPE 2520-Konzentration nach 3 Monaten (a) bzw. nach 8 Monaten (b-e). In allen Proben sind 1 % TiO₂ T 805, 1 % Estisol 242 und 0,15 % Oleylamin enthalten (Proben rückwärtig beleuchtet)

Für die sterische Stabilisierung im Grundöl kann das Blockcopolymer Pluronic[®] RPE 2520 verwendet werden. Lagert sich das Polymer an den Partikeloberflächen an, führt dies bei kleinen Abständen zwischen zwei Partikeln zu einer Abstoßung, wodurch der Übergang in das primäre Minimum des totalen Potentials V_T verhindert wird. Auf diese Weise können Suspensionen effizient vor Flockung geschützt werden (vgl. Abbildung 2.14). Die Wirksamkeit des Blockcopolymers wird anhand von Abbildung 4.24 sichtbar. Ohne das Polymer, aber unter Verwendung von 0,15 % des Netzmittels Oleylamin sind die Nanopartikel nach 3 Monaten geflockt und bilden einen Bodensatz. Zugaben zwischen 0,1 % und 0,5 % RPE 2520 führen zu deutlich stabileren Suspensionen nach 8 Monaten Lagerzeit. Die Unterschiede zwischen den unterschiedlichen Polymerkonzentrationen sind aber klein. Tendenziell sind die Proben mit 0,3 % und 0,15 % am besten zu bewerten und der Bodensatz ist etwas kleiner als bei den anderen Proben. Für den weiteren Verlauf wird eine Konzentration von 0,15 % Pluronic[®] RPE 2520 verwendet bzw. 15 % der TiO₂-Konzentration.

Die Reibexperimente mit TiO₂-Nanopartikeln und Ölsäure haben eine synergetische Wirkung dieser beiden Additive gezeigt. Als Netzmittel oder für die Stabilisierung wird jedoch keine Ölsäure benötigt. Deshalb wurde der Einfluss der Ölsäure auf die Stabilität der Suspensionen im Vergleich zu dem Fettsäureester Estisol 242 untersucht, der in Reibexperimenten (in Kombination mit TiO₂) zu vergleichbaren Resultaten führt. Abbildung 4.25 zeigt deutlich, dass mit steigender Ölsäurekonzentration die Stabilität der Suspension abnimmt. Bei der Verwendung von 5 % Ölsäure und einer Lagerung von 5 Monaten ist ein Großteil der Partikel sedimentiert. Im Vergleich zur Ölsäure



(a) 0 % Estisol (b) 0,15 % Estisol (c) 0,5 % Estisol (d) 5 % Estisol und 0 % Ölsäure



(e) 0,15 % Ölsäure (f) 0,5 % Ölsäure (g) 5 % Ölsäure

Abbildung 4.25: Vergleich des Einflusses von Estisol 242 bzw. Ölsäure auf die Langzeitstabilität von Suspensionen mit 1 % TiO_2 T 805, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic RPE 2520 nach 5 Monaten (rückwärtig beleuchtet)

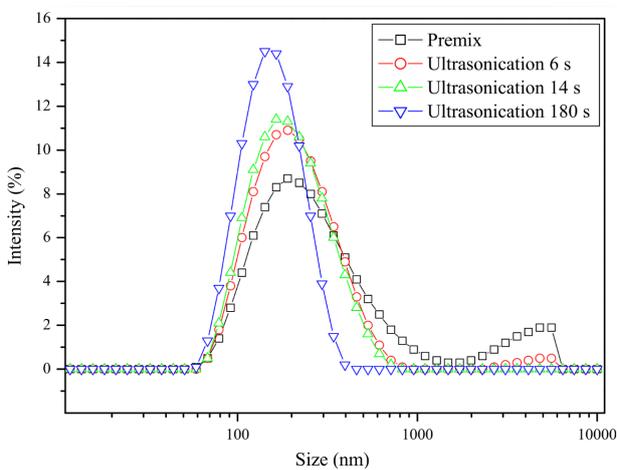


Abbildung 4.26: Dispergierung von Aluminium-Nanopartikeln in Wasser mit Hilfe eines Ultraschallhomogenisators [76]

zeigt Estisol 242 bei unterschiedlichen Konzentrationen keinen sichtbaren Einfluss auf die Stabilität der Suspensionen. Mit dem Fettsäureester, der eine sehr kleine Viskosität aufweist ($\eta_{20^\circ\text{C}} = 3,9 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), ist es darüber hinaus möglich, die Viskositäten der Suspensionen auch bei hohen TiO_2 - und damit verbundenen hohen Polymerkonzentrationen auf ein konstantes Niveau einzustellen.

Das Zusammenwirken der Dispergieradditive führt nur dann zu den gewünschten stabilen kolloidalen Dispersionen, wenn die Partikelagglomerate im Dispergierprozess aufgebrochen und anschließend vor Koaleszenz geschützt werden. Eine effiziente Zerkleinerungsmethode stellt die Ultraschallhomogenisation dar. Die Wirksamkeit dieser Methode haben Nguyen und andere an Aluminium-Nanopartikeln nachgewiesen [76]. Abbildung 4.26 zeigt deutlich das Vorhandensein von Agglomeraten mit einer Größe

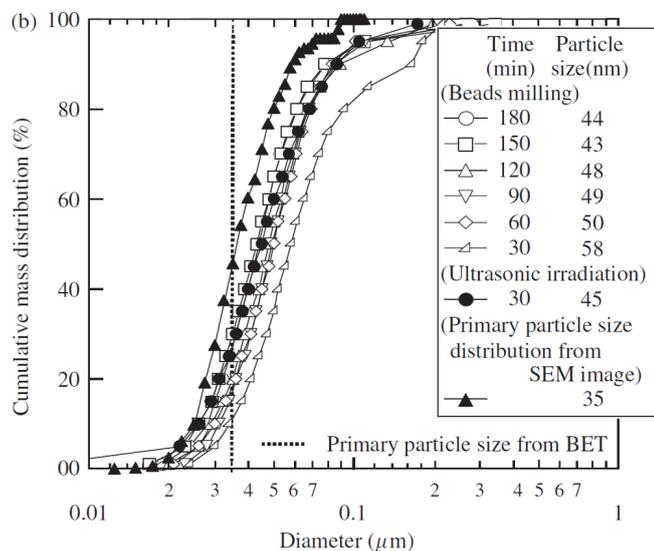


Abbildung 4.27: Dispergierung von TiO_2 -Nanopartikeln in wässriger Lösung mit Hilfe eines Ultraschallhomogenisators (US) und einer Kugelmühle (BM) mit $50 \mu\text{m}$ großen Kugeln [86]

von $\approx 5 \mu\text{m}$ im vorgemischten Zustand. Beschallungen von nur 14s reichen aus, um die Agglomerate wirkungsvoll aufzulösen und eine scharfe Größenverteilung zu erreichen [76]. Sato und andere haben TiO_2 P 25 Nanopartikel und Partikel im μm -Bereich in wässriger Lösung dispergiert und die Ultraschallhomogenisation mit dem Mahlverfahren einer Kugelmühle verglichen [86]. Erst die Verwendung von kleinen Kugeln ($\approx 50 \mu\text{m}$) ermöglicht qualitativ gleichwertige Dispersionen (siehe Abbildung 4.27) im Vergleich zur Ultraschallhomogenisation, allerdings bei längeren Bearbeitungszeiten und ohne die Möglichkeit, hohe Partikelkonzentrationen ($\geq 3\%$) dispergieren zu können [86].

4.1.5 Tribologische Wirksamkeit von Titandioxid-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Konzentration

Suspensionen mit Aeroxide® TiO₂ T 805 Nanopartikeln lassen sich mit Oleylamin benetzen und mit dem Blockcopolymer Pluronic® RPE 2520 stabilisieren, was eine Grundvoraussetzung für die Verwendung in der Praxis darstellt. Untersucht wurde

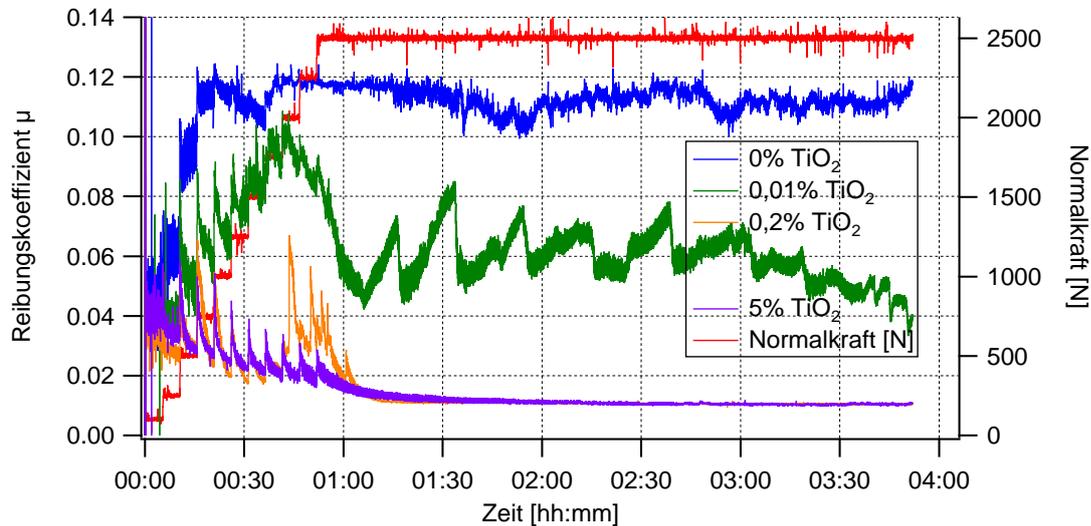


Abbildung 4.28: Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Aeroxide® TiO₂ T 805 Konzentration mit jeweils 15 % Oleylamin und RPE 2520 in Bezug auf die TiO₂-Konzentration. Die Estisol 242 Konzentrationen entsprechen mit Ausnahme der 5 % TiO₂-Probe (2,5 % Estisol) den TiO₂-Konzentrationen

darüber hinaus, ob es eine optimale Einsatzkonzentration der Nanopartikel gibt. Erstrebenswert ist eine möglichst kleine Konzentration, um die Herstellungskosten niedrig zu halten. Gleichzeitig muss die Konzentration aber hoch genug sein, damit zu jedem Zeitpunkt die reib- und verschleißmindernde Wirkung der Nanopartikel wirksam ist. Für die Messreihe wurden Konzentrationen von 0 % bis 5 % untersucht und ausgewertet.

Wird der zeitliche Verlauf der Reibungskoeffizienten verglichen, zeigt sich, dass schon ein Massenanteil von 0,2 % TiO₂ T 805 ausreichend ist, um den Reibungskoeffizienten signifikant zu reduzieren (vgl. Abbildung 4.28). Eine weitere Erhöhung zeigt keine Vorteile in Bezug auf den Reibungskoeffizienten. Wird die Partikelkonzentration hingegen auf 0,01 % erniedrigt, sind nicht mehr ausreichend viele Nanopartikel im Öl dispergiert, um eine zuverlässige Verbesserung der Reibeigenschaften zu gewährleisten. Dass der positive Effekt auf die Reibeigenschaften nicht allein auf einer Änderung der Viskosität beruht, wird aus Tabelle 4.1 ersichtlich. Die dynamischen Viskositäten η bei 20 °C liegen für Konzentrationen von 0 % bis 2 % zwischen 197,4 und 201,1 mPa s. Nur die Probe mit 5 % TiO₂ hat eine größere Viskosität ($\eta = 215,9$ mPa s), was aber keinen erkennbaren Einfluss auf den Reibungskoeffizienten hat.

Zur übersichtlicheren Darstellung wurden mit jeder der in Tabelle 4.1 aufgeführ-

Tabelle 4.1: Dynamische Viskositäten bei 20 °C und 40 °C in [mPa·s] in Abhängigkeit von der TiO₂ T 805 Konzentration und jeweils 15 % Oleylamin und RPE 2520 in Bezug auf die TiO₂-Konzentration. Die Estisol-Konzentrationen entsprechen für $0 < c < 1$ der TiO₂-Konzentration und für 1 % bis 5 % der halben TiO₂ Konzentration

	0 %	0,01 %	0,05 %	0,1 %	0,2 %	0,5 %	1 %	2 %	5 %
η @ 20 °C	198	199,8	199,8	197,4	198,6	197,4	198	201,1	215,9
η @ 40 °C	63,5	64,1	64,1	63,5	62,3	64,1	64,1	64,1	70,9

ten Konzentrationen mindestens zwei voneinander unabhängige Experimente durchgeführt, ein Durchschnittswert der Reibungskoeffizienten für jede Konzentration bestimmt und in Abbildung 4.29 eingetragen. Verwendet wurden die Daten der letzten 2 h, um die Einlaufphase mit steigenden Normalkräften und teilweise stark variierenden Reibungskoeffizienten sicher auszuschließen. Es wird deutlich, dass schon 0,01 % TiO₂ den Reibungskoeffizienten reduzieren. Bei Verwendung von 0,05 % beträgt μ nur noch $\approx 0,013$. Weitere Erhöhungen der Konzentration reduzieren den durchschnittlichen Reibungskoeffizienten nur noch leicht ($\mu = 0,0098$ für 2 %), können aber insbesondere die Einlaufphase deutlich verbessern, die nicht in die Daten aus Abbildung 4.29 eingeht. Trotzdem sind schon 0,1 % bis 0,2 % TiO₂ ausreichend, wenn die Auswahl der Partikelkonzentration alleine auf der Auswertung der Reibungskoeffizienten beruht.

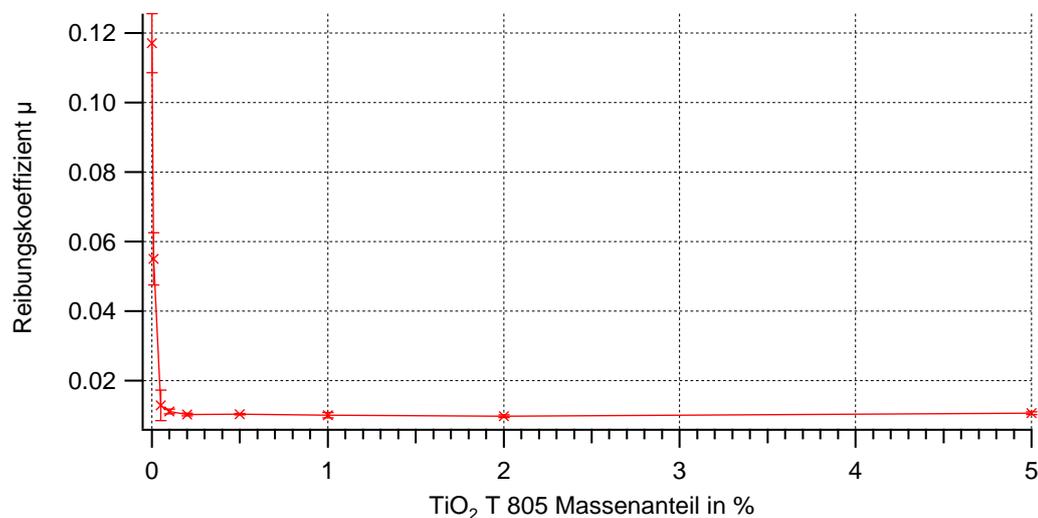


Abbildung 4.29: Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Aeroxide® TiO₂ T 805 Konzentration. Jeder Punkt zeigt den Mittelwert von mindestens zwei unabhängigen Messreihen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Gesamtstichprobe an. Für die Auswertung wurden nur die Daten der letzten 2 h verwendet

Mikroskopische Auswertung des Verschleißes

Neben der Ermittlung der Reibungskoeffizienten wurde zusätzlich das Verschleißverhalten untersucht. Denkbar ist eine Minderung des Reibungskoeffizienten nämlich auch dann, wenn der Verschleiß durch die Additivzugabe vergrößert wird. Diese Kombination tribologischer Eigenschaften ist insbesondere für die Metallbearbeitung wichtig. Schneidöle können auf diese Weise die Temperatur am Werkzeug reduzieren und gleichzeitig ein schnelles Zerspanen gewährleisten. Die Wirkung basiert hier in der Regel auf Hochdruckadditiven, die leicht zu scherenden tribochemischen Schichten bilden. Denkbar ist ein kleiner Reibungskoeffizient bei gleichzeitig erhöhtem Verschleiß auch bei der Verwendung von oxidischen Nanopartikeln. Sind die Partikel deutlich härter als die Prüfkörper, können die Partikel in den weicheren Körper gedrückt werden und zu einem erhöhten Verschleiß am Gegenkörper führen. Angestrebt wird in dieser Arbeit eine Formulierung auf Nanopartikel-Basis, die sowohl die Reibkraft reduziert als auch beide Prüfkörper vor Verschleiß schützt.

Der bei den Versuchen auftretende Verschleiß lässt sich nicht mit Hilfe des Messtasters des Tribometers detektieren. Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie können aber trotzdem Aussagen über den Verschleiß getroffen werden. Zu diesem Zweck wurden für die in Tabelle 4.1 aufgeführten Konzentrationen an drei zufälligen Positionen die Laufspuren jeder Scheibe in einem $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ großen Scanausschnitt abgebildet und die Prozedur für mindestens 2 unabhängige Messungen wiederholt. Aus diesen Messungen lassen sich dann neben der Rauheit R_a auch die Schiefe (R_{sk}) und die Wölbung (R_{ku}) der Höhenverteilung berechnen. R_a bezeichnet die mittlere Rauheit, die sich berechnet aus [102]:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} |z_i - z_{avg}|. \quad (4.3)$$

Die Schiefe (Skewness) und Wölbung (Kurtosis) der Höhenverteilung können aus den höheren Momenten und der Standardabweichung σ berechnet werden [102]:

$$R_{sk} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \left(\frac{z_i - z_{avg}}{\sigma} \right)^3 \quad R_{ku} = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \left(\frac{z_i - z_{avg}}{\sigma} \right)^4. \quad (4.4)$$

Abbildung 4.30 zeigt die Rauheit der gehärteten Stahlscheiben in Abhängigkeit von der TiO_2 -Konzentration. Dem Diagramm lässt sich entnehmen, dass die Rauheit für 1 % TiO_2 ein Maximum aufweist ($R_{a_{1\%}} = 73,5\ \text{nm} \pm 5, 2$), bei Erhöhungen des TiO_2 -Gehalts leicht abnimmt und für sehr kleine Konzentrationen bzw. ohne Nanopartikeladditivierung die kleinsten Werte festzustellen sind. Aussagen über den Verschleiß, der während der Versuche aufgetreten ist, können aus der Differenz zu der Oberflächenrauheit der geläpften Stahlscheiben (siehe Abbildung 4.2, $R_a = 131\ \text{nm}$) gewonnen werden [107]. Eine Abplattung der Rauheitsspitzen führt zu glatteren Oberflächen, ist aber zwangsläufig auch mit dem Verschleiß der Oberfläche verbunden. Aus dem Diagramm kann abgelesen werden, dass für eine Suspension mit 1 % TiO_2 die Änderung der Rauheit für die untersuchten TiO_2 -Konzentrationen minimal wird. Zusätzlich

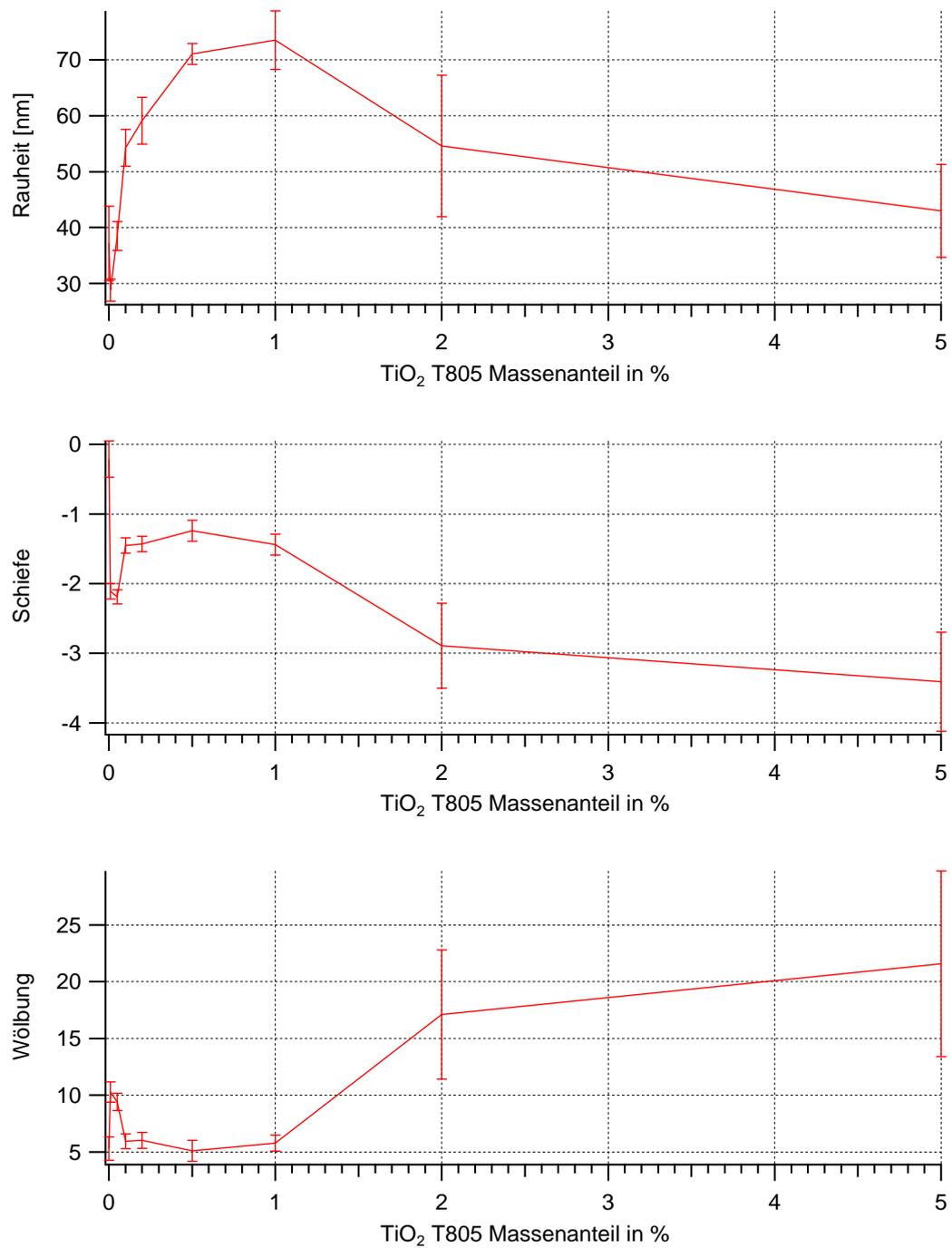


Abbildung 4.30: Statistische Größen der gelaufenen 100Cr6-Scheiben (Mit Hilfe von 40 μm \times 40 μm großen AFM-Aufnahmen)

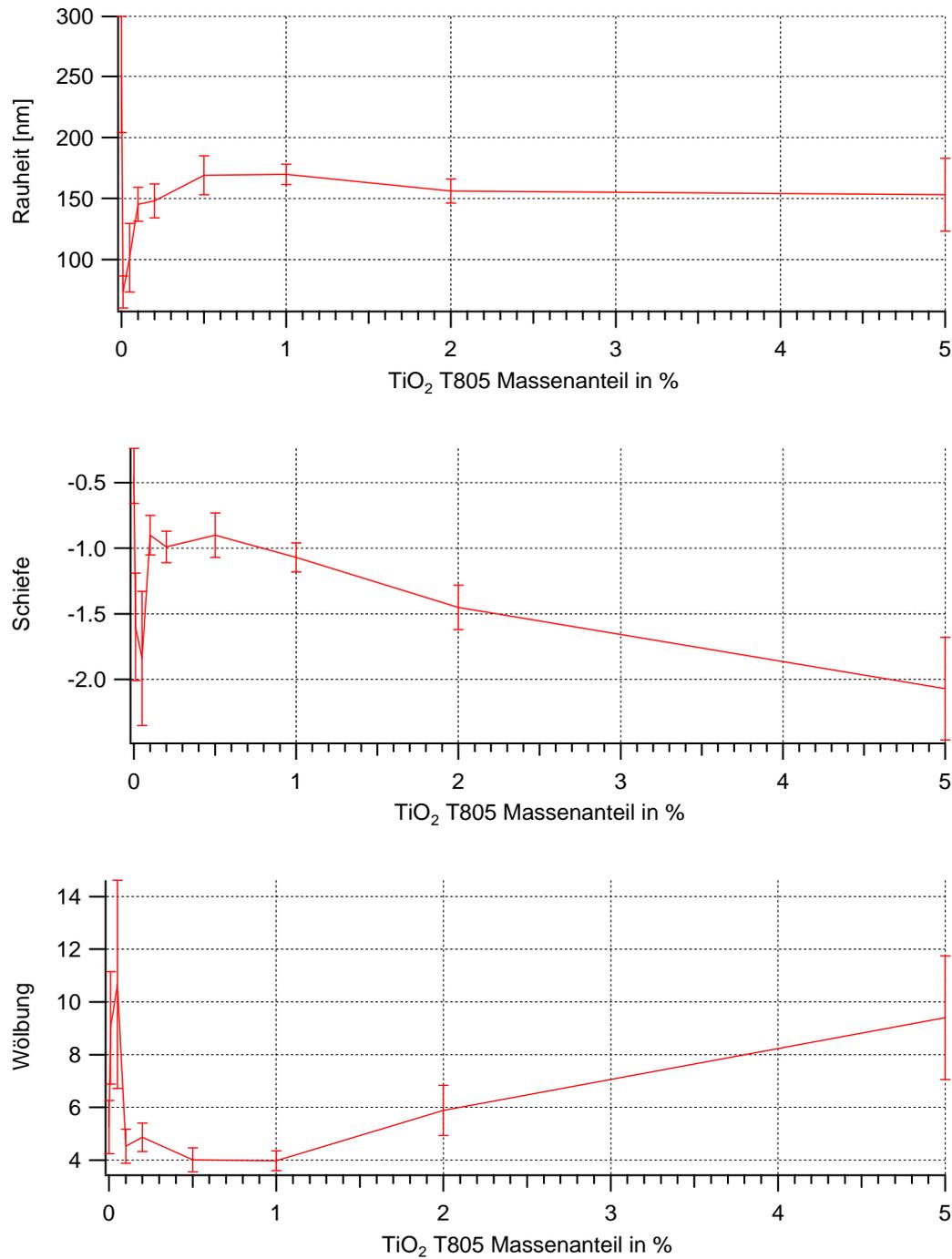


Abbildung 4.31: Statistische Größen der gelaufenen Grauguss-Scheiben (Mit Hilfe von $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ großen AFM-Aufnahmen)

wurden mit Hilfe der höheren Momente noch die Schiefe und die Wölbung der Höhenverteilungen ermittelt (siehe Gleichung 4.4). Durch die Untersuchung der Schiefe der Verteilung bestätigt sich, dass niedrige und hohe TiO_2 -Konzentrationen zu einem Abplattieren der Rauheitsspitzen und damit zu Verschleiß führen [29]. Die geläpften 100Cr6-Scheiben weisen vor den Experimenten eine leichte linksseitige Schiefe auf ($R_{sk} = -0,1$). Durch den Verschleiß der höchsten Rauheitsspitzen ist davon auszugehen, dass die linksseitige Schiefe zunimmt. Dementsprechend zeigt Abbildung 4.30 ein Maximum bei einer Konzentration von 0,5 % TiO_2 ($R_{sk} = -1,24$). Eine Ausnahme bildet der Wert ohne Additivierung, der die kleinste Abweichung von der geläpften Scheibe aufweist. Erklären lässt sich dieses Phänomen mit der Tatsache, dass insbesondere die weichere Grauguss-Scheibe während eines Laufs ohne Nanopartikel einem erheblichen Verschleiß ausgesetzt ist (vgl. Abbildung 4.33 (b)) und es zu einem Materialübertrag auf die härtere Stahlscheibe kommt [93]. Dadurch nimmt die Schiefe in diesem Fall die größten Werte ($R_{sk} = -0,21$) an. Mit Hilfe der Wölbung lässt sich die Steilheit einer Verteilung erkennen. Im Fall einer Gaußverteilung nimmt sie den Wert $R_{ku} = 3$ an. Eine steilgipflige Verteilung, bei der zusätzlich die Ränder stärker besetzt sind, weist größere Werte auf und bei einer flachgipfligen Verteilung ist die Wölbung kleiner als drei [22]. Die großen Werte für TiO_2 -Konzentrationen von 2 % ($R_{ku} = 17,1$) und 5 % ($R_{ku} = 21,6$) passen zu der linksseitigen Schiefe. Die Oberflächen weisen keine einzelnen Rauheitsspitzen mehr auf. Die Scheiben sind durch den auftretenden Verschleiß in großen Bereichen flächig geworden, weisen aber immer noch Vertiefungen der ursprünglich geläpften Oberfläche auf [29]. Die kleinste Änderung der Wölbung lässt sich mit einer Titandioxid-Konzentration von 0,5 % erzielen, d.h. in diesem Fall ist davon auszugehen, dass der Verschleiß an den 100Cr6-Scheiben gering ist.

Die Ergebnisse für die weicheren Grauguss-Scheiben sind in Abbildung 4.31 dargestellt. Tendenziell ergibt sich ein ähnlicher Verlauf im Vergleich zu den Stahlscheiben. Die maximale Rauheit ($R_{a_{1\%}} = 169,7$ nm) bzw. die kleinste Differenz zu den geläpften Scheiben liegt im Bereich von 0,5 % bis 1 % TiO_2 -Nanopartikel. Unterschiede zeigen sich beim Übergang zu großen Partikelkonzentrationen. Anders als bei den gehärteten Stahlscheiben ist hier nur eine leichte Abnahme der Rauheit zu verzeichnen ($R_{a_{5\%}} = 153$ nm). Erklären lässt sich dieses Verhalten mit der Einbettung der Nanopartikel in den weicheren Prüfkörper, der auf diese Weise vor Verschleiß geschützt wird (vgl. Kapitel 4.1.4). Werden dem Grundöl nur (0,01 % TiO_2) zugesetzt, sinkt die Rauheit auf $R_a = 73,5$ nm. Schwerere Verschleißerscheinungen treten erst beim vollständigen Verzicht auf Titandioxid-Nanopartikel auf. Die Oberfläche wird durch adhäsiven Verschleiß zerstört und es kommt zum Werkstoffübertrag auf die Stahlscheiben. Die Rauheit der Grauguss-Scheibe steigt sprunghaft von $R_{a_{0,01\%}} = 73,5$ nm auf $R_{a_{0\%}} = 251,6$ nm an. Schiefe und Wölbung bestätigen das beschriebene Verhalten. Wie bei den Stahlscheiben weisen die Verteilungen eine linksseitige Schiefe auf, die für sehr kleine und große TiO_2 -Konzentrationen am ausgeprägtesten ist und darüber hinaus auch steilgipfliger wird. Im Gegensatz zu den Stahlscheiben sind hier jedoch die größten Wölbungen für kleine TiO_2 -Konzentrationen zu beobachten, was die Annahme bestätigt, dass sich die Partikel in die Oberfläche der Grauguss-Scheiben drücken

und die Zunahme des Verschleißes im Vergleich zu den 100Cr6-Scheiben verlangsamt wird.

Die Auswertung des Verschleißverhaltens mit Hilfe der Rauheit, Schiefe und Wölbung führt zu einer optimalen TiO_2 -Konzentration im Bereich von 0,5 % bis 1 %. Qualitativ können diese Ergebnisse mit Hilfe der Lichtmikroskopie bestätigt werden. Ein

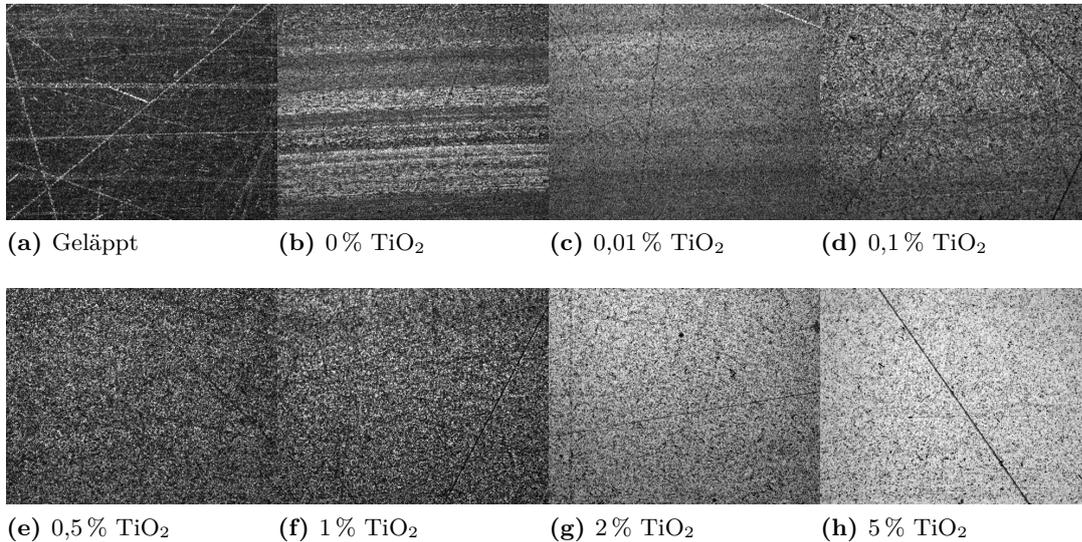


Abbildung 4.32: Lichtmikroskopische Aufnahmen der gelaufenen 100Cr6-Scheiben bei unterschiedlichen Aerioxide® T 805 Konzentrationen (Scanausschnitt: $860 \mu\text{m} \times 690 \mu\text{m}$)

Vergleich der Mikroskopiebilder bei unterschiedlichen Titandioxid-Konzentrationen mit den geläppten Scheiben (Abbildungen 4.32 und 4.33) zeigt, dass die kleinsten Änderungen an den Oberflächen der Stahlscheiben und die homogensten Bilder für Abbildung 4.32 (e) und (f) zu beobachten sind. Größere Konzentrationen der Nanopartikel, die zu einem Einglätten der Oberflächen führen, sind hier durch helle, einfarbige Bereiche zu erkennen (Abbildung 4.32 (g) und (h)). Ohne Titandioxid ergibt sich ein inhomogenes Erscheinungsbild der Stahlscheiben. Es bilden sich Bereiche, die hellere und dunklere Streifen aufweisen, die in Bewegungsrichtung verlaufen und sich mit einem erheblichen Kontakt der Reibpartner erklären lassen. Die Verschleißerscheinungen der Grauguss-Scheiben sind deutlicher zu erkennen. Das Fehlen von Nanopartikeln führt zu adhäsivem Verschleiß, Areale brechen aus der Oberfläche aus und hinterlassen tiefe Furchen, die zu einem Aufrauen der Oberflächen führen (siehe Abbildung 4.33 (b)). Schon 0,01 % TiO_2 genügen, um den adhäsiven Verschleiß zu verhindern. Kratzer in Bewegungsrichtung deuten aber darauf hin, dass diese Konzentration noch nicht ausreichend groß ist, um einen tragfähigen Schmierfilm zu bilden, der die Oberflächen zuverlässig vor Verschleiß schützt (Abbildung 4.33 (c)). Im Bereich zwischen 0,1 % und 1 % sind anhand der Mikroskopiebilder kaum Unterschiede zu erkennen. Im direkten Vergleich zu den ursprünglich geläppten Oberflächen bilden sich helle, flächige Gebiete. Eine Erhöhung der Konzentration führt auch im Fall der weicheren

Scheiben zu vermehrtem Abplatten der Rauheitsspitzen bzw. zu ausgedehnten hellen Bereichen.

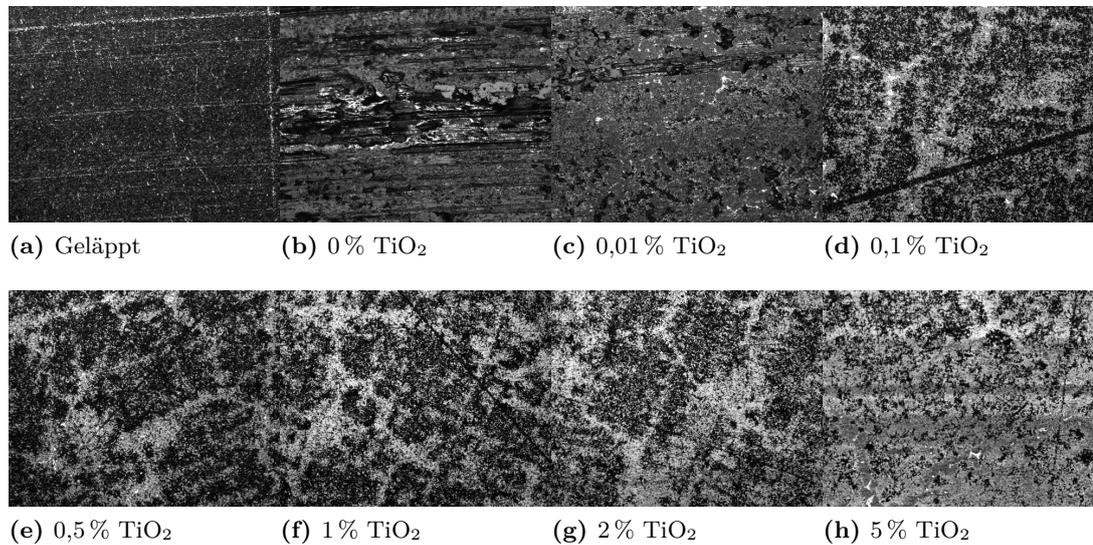


Abbildung 4.33: Lichtmikroskopische Aufnahmen der gelaufenen GG-Scheiben in Abhängigkeit von der Aerioxide® T 805 Konzentration (Scanausschnitt: 860 μm \times 690 μm)

Einfluss und Wechselwirkungen der Dispergieradditive

Eine Additivierung mit Estisol 242 führt nur zu unwesentlichen Verbesserungen der Reibeigenschaften im Vergleich zum nicht additivierten Grundöl (siehe Abbildung 4.9). Zur Stabilisierung der TiO₂-Suspensionen wird zusätzlich Oleylamin und das Blockcopolymer Pluronic RPE 2520 benötigt. Dass die verbesserten tribologischen Eigenschaften von der TiO₂-Konzentration abhängen (siehe Kapitel 4.1.5) und nicht von den zusätzlichen Dispergieradditiven, wird mit Hilfe von Abbildung 4.34 deutlich. Im Vergleich zum Grundöl führt die Zugabe der Dispergieradditive nur zu einer leichten Abnahme des Reibungskoeffizienten im Laufe des Experiments. Erst die Zugabe von 1 % TiO₂ bei unveränderter Konzentration der anderen Additive führt zu einer signifikanten Abnahme des Reibungskoeffizienten.

Das Verschleißverhalten durch die Zugabe der Dispergieradditive wird anhand von Abbildung 4.35 deutlich. Im Vergleich zum Grundöl tritt kein adhäsiver Verschleiß an den Grauguss-Scheiben auf, es bildet sich eine glatte Oberfläche, die auf dem Verschleiß der Rauheitsspitzen beruht. Abrasiver Verschleiß wie im Fall einer Additivierung mit dem Fettsäureester Estisol 242 lässt sich ebenfalls nicht erkennen, so dass von einem positiven Effekt auf das Verschleißverhalten durch die Zugabe von Oleylamin und Pluronic RPE 2520 auszugehen ist. Dass sich aber kein tragfähiger Schmierfilm bildet wie im Fall einer Additivierung mit TiO₂-Nanopartikeln, lässt sich an den Stahlscheiben feststellen, die keine homogenen eingelaufenen Oberflächen auf-

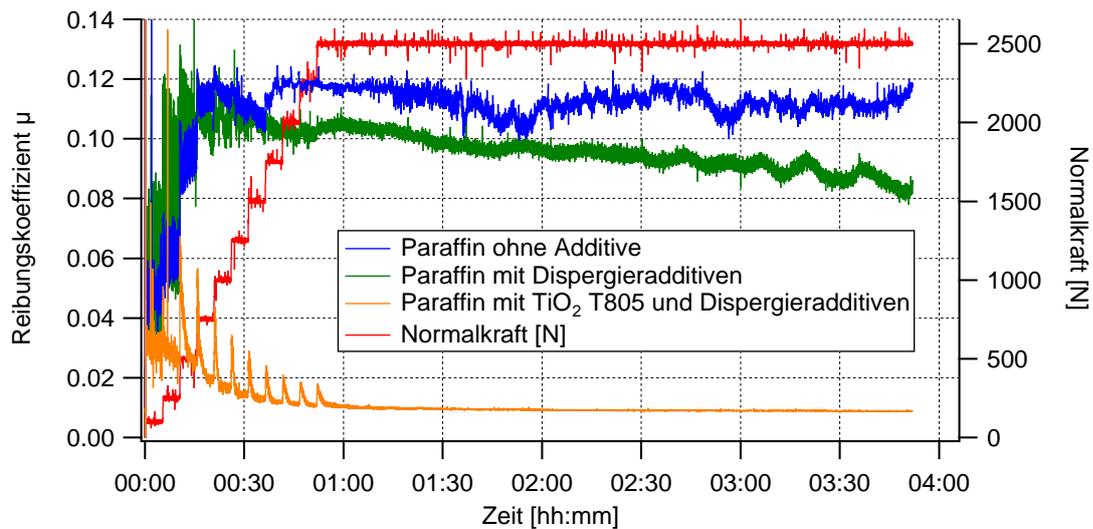
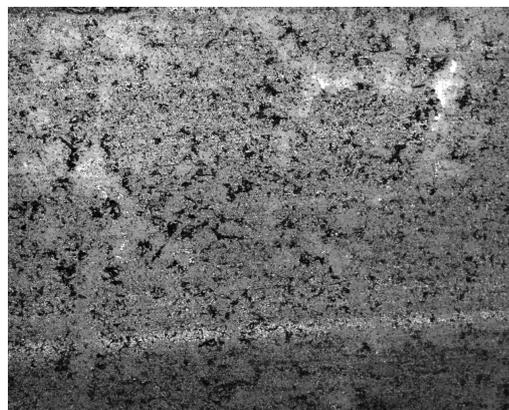


Abbildung 4.34: Einfluss der Dispergieradditive (Estisol 242 (1 %), Oleylamin (0,14 %), Pluronic RPE 2520 (0,14 %)) auf die Reibeigenschaften im Vergleich zum Grundöl und zum voll formulierten Schmierstoff mit zusätzlich TiO₂ T805-Nanopartikeln (1 %)

weisen. Stattdessen sind in Bewegungsrichtung verlaufende Streifen sichtbar, die auf einen beginnenden Materialübertrag hindeuten können, der auf dem Verschleiß der Rauheitsspitzen beruht. Zusätzlich deuten Schallemissionen, die hauptsächlich durch den Kontakt von Rauheitsspitzen entstehen [17], auf einen dünneren Schmierfilm hin.



(a) 100Cr6-Scheibe



(b) Grauguss-Scheibe

Abbildung 4.35: Lichtmikroskopische Aufnahmen der gelaufenen Stahl- und Grauguss-Scheiben bei Verwendung des Grundöls mit 1 % Estisol 242, 0,14 % Oleylamin und 0,14 % Pluronic RPE 2520 (Scanausschnitt: 860 μm \times 690 μm)

4.1.6 Einfluss der Geschwindigkeit

Mit Hilfe von Titandioxid-Nanopartikeln lassen sich die tribologischen Eigenschaften eines Grundöls verbessern. Nicht nur die Reibkraft kann signifikant reduziert werden,

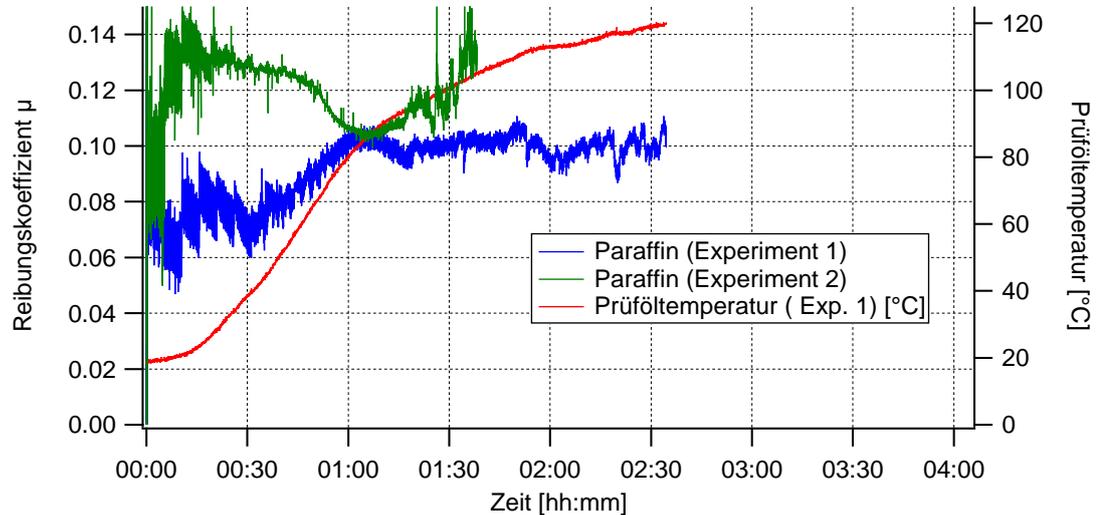


Abbildung 4.36: Fläche-Fläche-Versuche mit erhöhter Geschwindigkeit ($v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$) bei Verwendung des unadditivierten Grundöls

sondern auch die Öltemperatur. Der sich bildende Nanopartikelfilm führt darüber hinaus zu einem Verschleißschutz. Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich die Anwesenheit der Nanopartikel im Reibspalt bei höheren Geschwindigkeiten auswirkt. Abbildung 4.36 zeigt exemplarisch zwei Reibexperimente mit unadditiviertem Grundöl, bei denen die Geschwindigkeit um den Faktor zwei auf $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$ gesteigert wurde. Beide Versuche mussten vor Ablauf des Prüfprotokolls abgebrochen werden. Beim ersten Experiment ergibt sich im Vergleich zu der Geschwindigkeit $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ ein etwas kleinerer Reibungskoeffizient ($\mu \approx 0,10$), da die Schmierfilmdicke im Gebiet der Mischreibung durch eine Erhöhung der Geschwindigkeit zunimmt (vgl. Abbildung 2.2). Der leicht gesenkte Reibungskoeffizient kann aber nicht die zusätzlich dissipierte Reibwärme ausgleichen, so dass nach einer Laufzeit von ungefähr 2,5 h die maximale Prüföfötemperatur $T_{max} = 120 \text{ °C}$ erreicht wird³. Das zweite Experiment wurde nach 1,6 h aufgrund von adhäsivem Verschleiß abgebrochen und die mikroskopischen Abbildungen 4.37 verdeutlichen, dass neben dem adhäsivem Verschleiß, der innerhalb kurzer Zeit zum Totalausfall der Bauteile führt, auch schwerer abrasiver Verschleiß während der Messung aufgetreten ist. Die Verschleißpartikel der weicheren Grauguss-Scheibe wurden dabei auf die 100Cr6-Scheibe übertragen und verschmiert. Die Verschleißerscheinungen der Laufscheiben aus Experiment 1, das aufgrund der Prüföfötemperatur abgebrochen wurde, unterscheiden sich nicht wesentlich von den in Kapitel

³Eine weitere Verdopplung der Geschwindigkeit auf $v = 0,6 \text{ m s}^{-1}$ führt bereits nach ungefähr 1,1 h zum Erreichen von T_{max} .

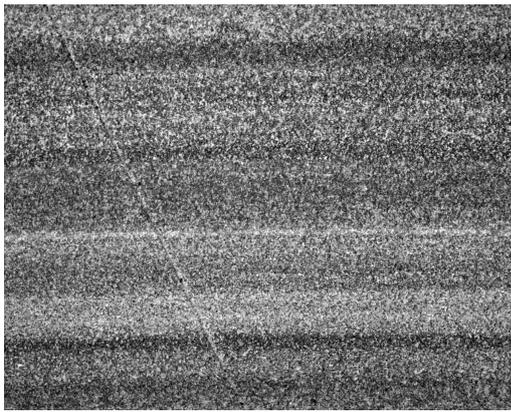
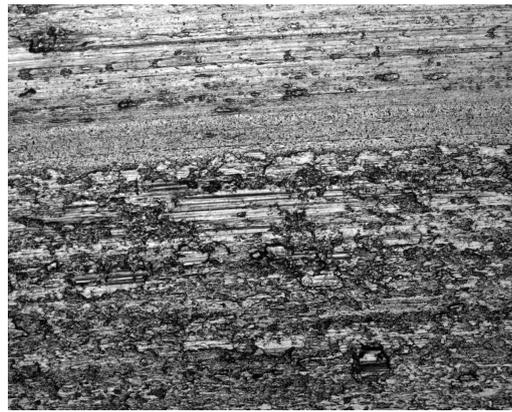
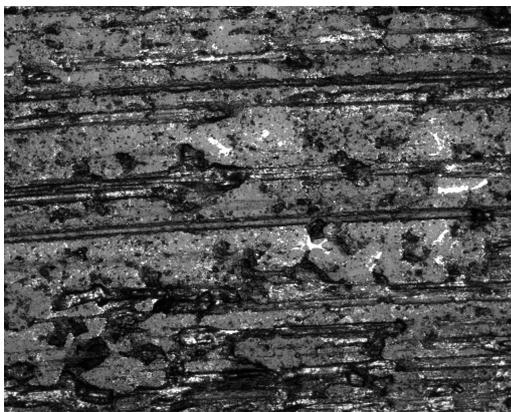
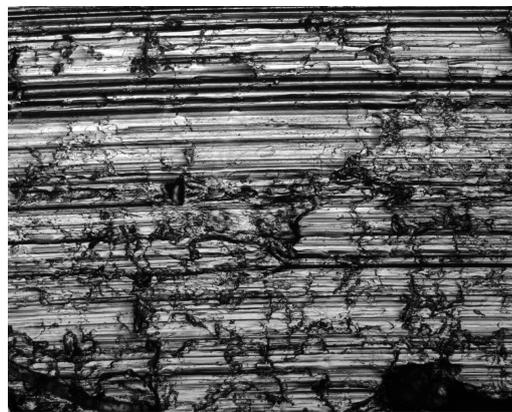
(a) 100Cr6: Experiment 1 (860 μm \times 690 μm)(b) 100Cr6: Experiment 2 (860 μm \times 690 μm)(c) GG: Experiment 1 (860 μm \times 690 μm)(d) GG: Experiment 2 (860 μm \times 690 μm)

Abbildung 4.37: Lichtmikroskopische Abbildungen der Laufspuren für $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$ und unter Verwendung des nicht additivierten Grundöls

4.1.2 durchgeführten Versuchen mit langsamerer Geschwindigkeit. Zu bedenken ist jedoch die kürzere Versuchsdauer für die Experimente mit $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$. Aufgrund der Prüftemperaturen und des Verschleißverhaltens wird deutlich, dass mit dem unadditivierten Grundöl bei erhöhter Geschwindigkeit keine zuverlässige Schmierung mehr gewährleistet werden kann.

Darüber hinaus wurde untersucht, ob durch eine Additivierung mit Aeroxide[®] TiO₂ T 805 die Reibkraft, die Prüftemperatur und der Verschleiß gesenkt werden können. Abbildung 4.38 zeigt Reibexperimente mit additiviertem Grundöl für $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$, $v = 0,6 \text{ m s}^{-1}$ und $v = 0,9 \text{ m s}^{-1}$. Es fällt auf, dass höhere Geschwindigkeiten einen höheren Startwert für den Reibungskoeffizienten μ bei gleichzeitig größerer Streuung bedingen. Mit zunehmender Versuchsdauer gleichen sich die Reibungskoeffizienten aneinander an und lassen sich nach Erreichen der höchsten Laststufe ($F_N = 2500 \text{ N}$ bei $t \approx 1 \text{ h}$) fast nicht mehr unterscheiden. Ohne Additivierung stellte die hohe Reib-

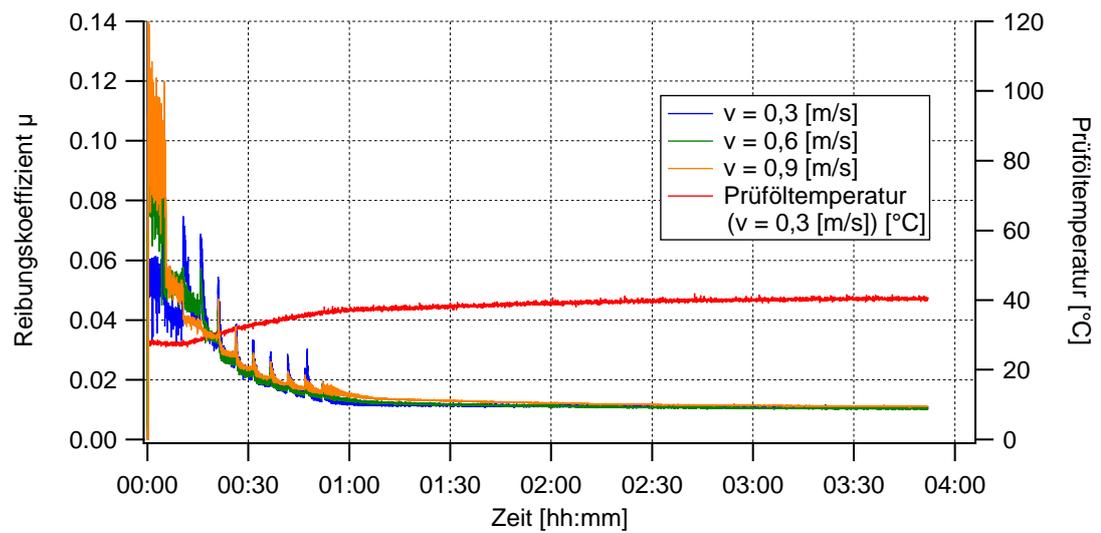
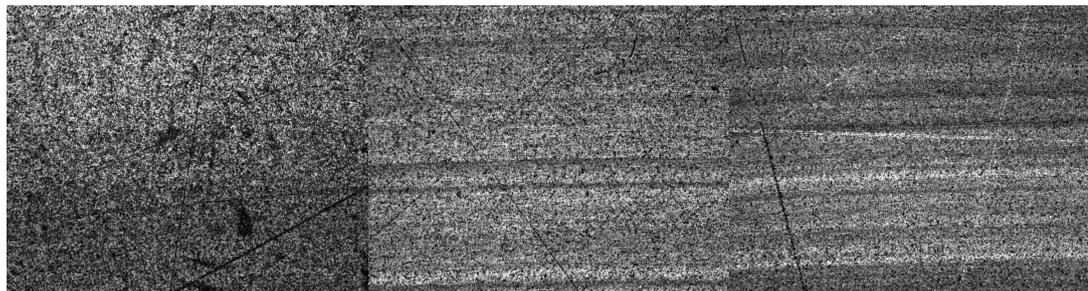


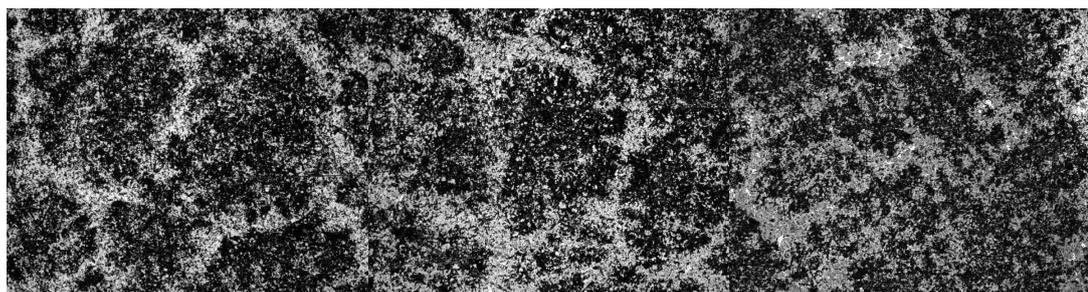
Abbildung 4.38: Fläche-Fläche-Versuche mit $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$ bis $v = 0,9 \text{ m s}^{-1}$ bei Verwendung des Grundöls mit 1 % TiO_2 -Nanopartikeln, 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic® RPE 2520



(a) 100Cr6: $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$

(b) 100Cr6: $v = 0,6 \text{ m s}^{-1}$

(c) 100Cr6: $v = 0,9 \text{ m s}^{-1}$



(d) GG: $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$

(e) GG: $v = 0,6 \text{ m s}^{-1}$

(f) GG: $v = 0,9 \text{ m s}^{-1}$

Abbildung 4.39: Lichtmikroskopische Abbildungen (Scanausschnitt: $860 \mu\text{m} \times 690 \mu\text{m}$) der Laufspuren für $v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$, $v = 0,6 \text{ m s}^{-1}$ und $v = 0,9 \text{ m s}^{-1}$ unter Verwendung des Grundöls mit 1 % TiO_2 , 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic® RPE 2520

leistung und die damit verbundene Erwärmung des Prüföls bis zu T_{max} ein Problem dar. Für die Additivierung mit 1% TiO_2 -Nanopartikeln ergibt sich durch die kleinere Reibkraft keine kritische Temperatur. Diese steigt in dem untersuchten Geschwindigkeitsbereich von $T_{0,3\text{ms}^{-1}} = 36^\circ\text{C}$ auf $T_{0,9\text{ms}^{-1}} = 65^\circ\text{C}$ am Ende der Prüfungen. Die Unabhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Reibgeschwindigkeit deutet darauf hin, dass sich durch das Einglätten der Oberflächen ein Schmierfilm im Reibspalt gebildet hat, dessen Dicke im Bereich der Rauheiten liegt. Die Trennung der Reibkörper durch einen tragfähigen Schmierfilm reduziert nicht nur den Reibungskoeffizienten, sondern führt auch zu kleinen Verschleißraten. Die in Abbildung 4.39 dargestellten mikroskopischen Abbildungen der Laufspuren verdeutlichen, dass nicht nur der Reibungskoeffizient in diesem Geschwindigkeitsbereich unabhängig von der Reibgeschwindigkeit ist, sondern insbesondere auch das Verschleißverhalten der Grauguss-Scheiben, bei denen keine signifikanten Unterschiede zu erkennen sind, obwohl sich die gelaufene Strecke um den Faktor drei unterscheidet. Bei den 100Cr6-Scheiben lassen sich mit zunehmender Geschwindigkeit in Bewegungsrichtung verlaufende Streifen erkennen, die auf unterschiedlich starke Belastungen hindeuten. Es ist also davon auszugehen, dass die Rauheitsspitzen nicht vollständig durch einen Schmierfilm voneinander getrennt sind und die Versuche im Bereich der Mischreibung laufen. Die Zunahme der hellen Längsstreifen auf den Scheiben kann sowohl durch die erhöhten Geschwindigkeiten und damit verbundenen höheren Temperaturen bedingt sein als auch durch den längeren Reibweg oder eine Kombination aus beidem.

4.1.7 Einfluss des Drucks

Neben Modellversuchen bei erhöhten Geschwindigkeiten wurden auch Experimente bei erhöhtem Druck und kleiner Geschwindigkeit $v = 0,15\text{ m s}^{-1}$ durchgeführt. Zu er-

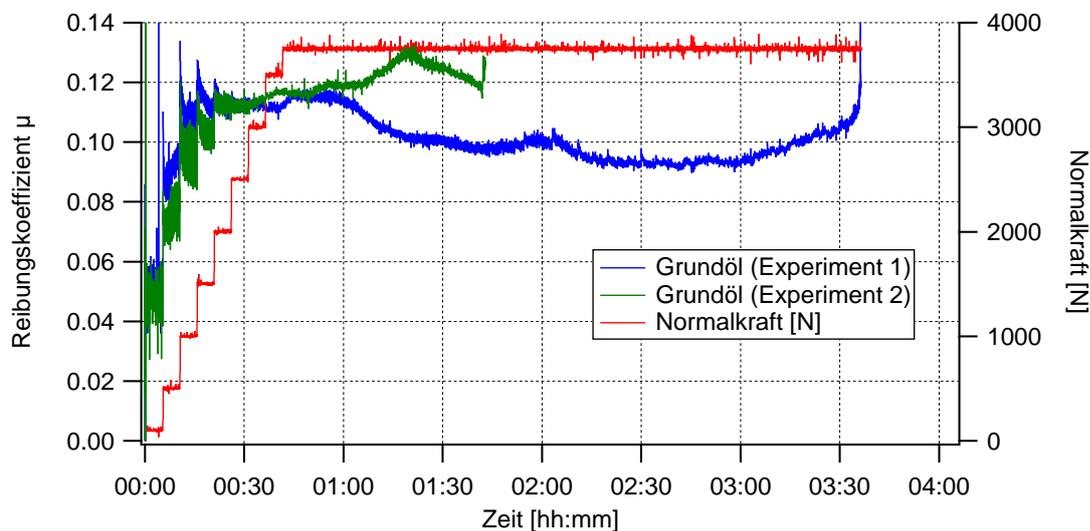


Abbildung 4.40: Scheibe-Scheibe-Experimente mit dem unadditivierten Grundöl. Die Versuche wurden mit erhöhter Normalkraft $F_N = 3750\text{ N}$ und der Geschwindigkeit $v = 0,15\text{ m s}^{-1}$ durchgeführt

warten ist bei diesen Bedingungen ein dünnerer Schmierfilm (vgl. Abbildung 2.2) im Vergleich zu den in Kapitel 4.1.2 durchgeführten Versuchen. In Abbildung 4.40 sind zwei Experimente mit dem unadditivierten Grundöl und einer auf $F_N = 3750$ N gesteigerten Normalkraft dargestellt. Es zeigt sich, dass eine Schmierung mit dem Grundöl unter diesen Bedingungen nicht mehr ausreichend ist. Durch den dünnen Schmierfilm tritt adhäsiver Verschleiß auf und die Temperatur des Prüfvolls steigt durch die höheren Reibkräfte in einen kritischen Bereich ($T_{\text{Exp. 1}} = 110$ °C). Wird das Grundöl mit einem Massenanteil von 1 % Aeroxide[®] TiO₂ T805, 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic[®] RPE 2520 additiviert, ergibt sich der in Abbildung 4.41 dargestellte zeitliche Verlauf des Reibungskoeffizienten. Durch die kurze Einlauf-

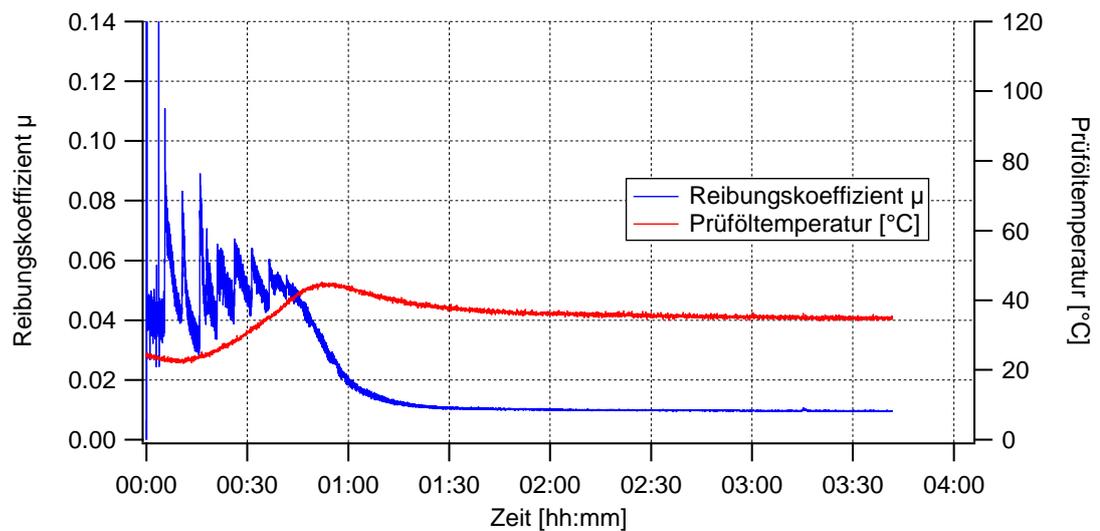
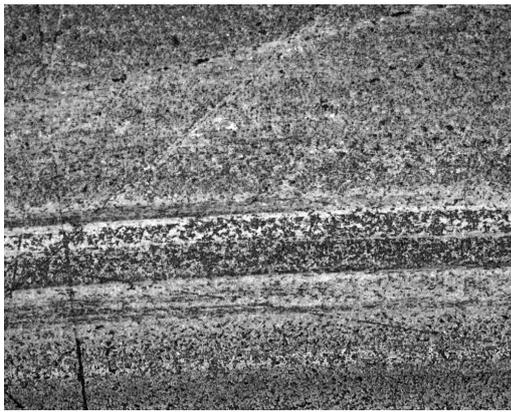
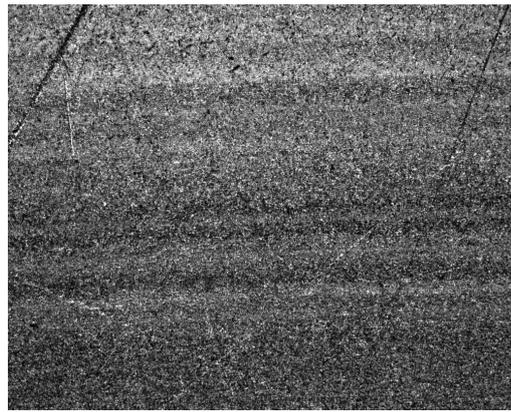


Abbildung 4.41: Scheibe-Scheibe-Experimente mit additiviertem Grundöl (Massenanteile der Additive: 1 % Aeroxide[®] TiO₂ T805, 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic[®] RPE 2520), der Normalkraft $F_N = 3750$ N und der Geschwindigkeit $v = 0,15$ m s⁻¹

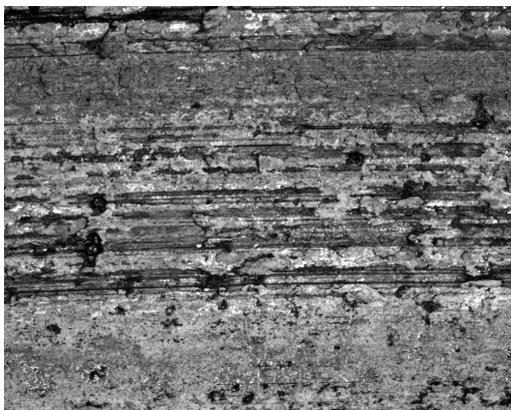
phase und die großen Normalkraftsteigerungen (500 N-Schritte wie in Abbildung 4.40 dargestellt) reagiert das System im Moment der Lasterhöhung mit einer deutlichen Zunahme der Reibkraft, die aber innerhalb der 5-min-Intervalle, in denen die Normalkraft konstant gehalten wird, wieder abnimmt. Nach einer Prüfdauer von ungefähr 1:30 [h:mm] erreicht der Reibungskoeffizient ein konstantes Niveau ($\mu \approx 0,01$). Der Wert stimmt hierbei mit dem Reibungskoeffizienten überein, der im Fall der kleineren Normalkraft ($F_N = 2500$ N) gemessen wurde (vgl. Abbildung 4.34). Im Gegensatz zu der Schmierung mit dem Grundöl kann mit Hilfe der Additivierung auch bei höherer Last ein sicherer Betrieb gewährleistet werden. Der kleine Reibungskoeffizient, das Verschwinden von reibbedingten Oszillationen der Reibkraft und die Tatsache, dass der Reibungskoeffizient auf den gleichen Wert sinkt wie im Fall der kleineren Normalkraft $F_N = 2500$ N oder wie bei erhöhten Geschwindigkeiten, deuten auf einen tragfähigen Schmierfilm hin, der Kontakte der Rauheitsspitzen auf ein Minimum reduziert. Dadurch kann mit der Additivierung eine Prüfvolltemperatur von unter 45 °C



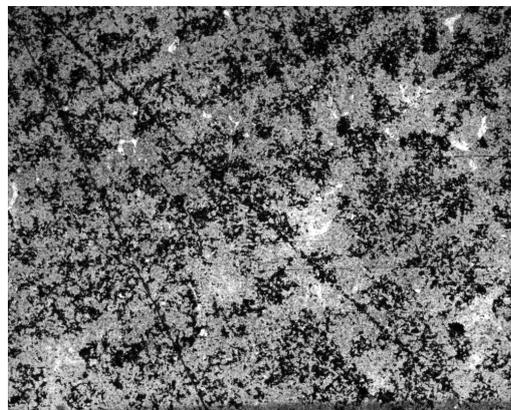
(a) 100Cr6: Grundöl



(b) 100Cr6: T805 + Est. + Ola. + RPE



(c) Grauguss: Grundöl



(d) Grauguss: T805 + Est. + Ola. + RPE

Abbildung 4.42: Lichtmikroskopische Abbildungen (Scanausschnitt: $860 \mu\text{m} \times 690 \mu\text{m}$) der Laufspuren bei erhöhter Normalkraft ($F_N = 3750 \text{ N}$) und mit $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ unter Verwendung des Grundöls und einer Additivierung mit den folgenden Massenanteilen: 1 % TiO_2 T805, 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic® RPE 2520

realisiert werden. Neben der Reibkraft muss auch das Verschleißverhalten der Schmierstoffe unter der erhöhten Last überprüft werden. Abbildung 4.42 zeigt mikroskopische Bilder der Laufspuren nach der Durchführung der Experimente. Für die Schmierung mit dem Grundöl sind deutliche Riefen in den Scheiben zu erkennen, insbesondere im weicheren Grauguss. Die zugrunde liegenden Verschleißmechanismen basieren auf abrasivem und adhäsivem Verschleiß und bestätigen den dünnen Schmierfilm und einen erheblichen Kontakt zwischen den Prüfkörpern. Mit dem additivierten Schmierstoff können die Scheiben vor abrasivem und adhäsivem Verschleiß geschützt werden. Die Laufspuren weisen ein homogenes Erscheinungsbild auf. Deutlich zu erkennen ist ein Abplatten der Rauheitsspitzen und im Fall der Grauguss-Scheibe ein erhebliches Glätten der Oberfläche, wodurch ein tragfähiger Schmierfilm entstehen konnte (vgl. Abbildung 2.2).

4.2 Tribologische Untersuchungen an Punktkontakten

In tribologischen Modellversuchen werden überwiegend Punktkontakte (Anwendungshäufigkeit ca. 65 %) verwendet [25]. Gegenüber Flächenkontakten bieten sie den Vorteil, dass kein Planlauf realisiert werden muss, der neben selbstausrichtenden Prüfkörpern hohe Anforderungen an die Ebenheit der Laufflächen stellt. Darüber hinaus wird die Messzeit durch den hohen Druck reduziert, was gleichzeitig die Prüfkosten senkt. Aussagekräftige Ergebnisse lassen sich mit dieser Methode aber nur erzielen, wenn die gewählten Versuchsparameter den realen Einsatzbedingungen entsprechen oder wenn mit dem Punktkontakt das Reib- und Verschleißverhalten im Grenzgebiet untersucht werden soll.

4.2.1 Kugel-Scheibe-Kontakt

Mit einem Kugel-Scheibe-Kontakt, für den eine Paarung aus 100Cr6-Kugeln (Durchmesser $d = 10$ mm) und 100Cr6-Scheiben gewählt wurde, konnte das Grenzverhalten der mit Nanopartikeln additivierten Schmierstoffe mit anderen Additiven verglichen werden. Bedingt durch die hohen Flächenpressungen⁴ ist neben dem Reibungskoeffi-

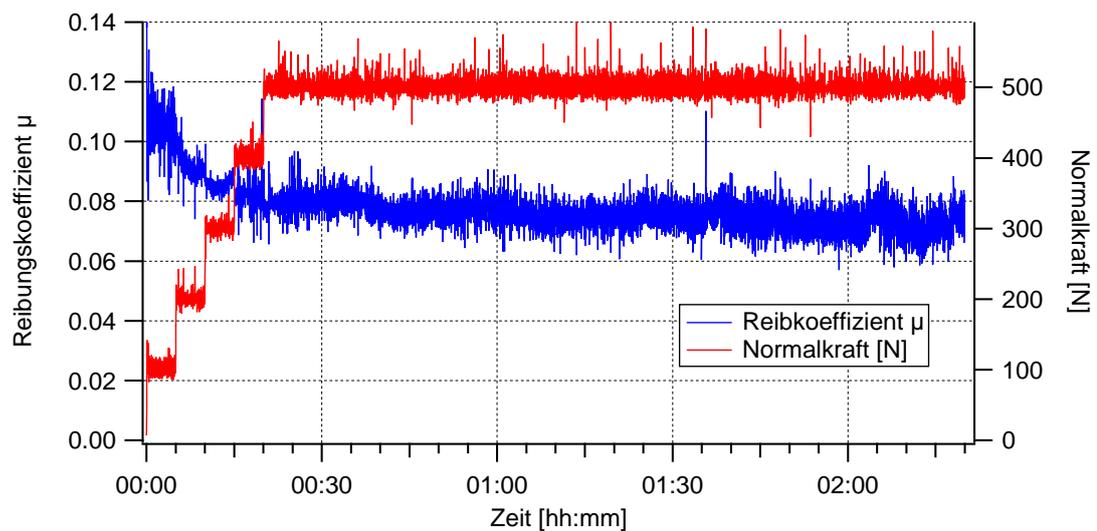


Abbildung 4.43: Kugel-Scheibe-Experiment mit unadditiviertem Grundöl. Die Versuche wurden mit der Normalkraft $F_N = 500$ N, der Geschwindigkeit $v = 0,5$ m s⁻¹ und einer Versuchsdauer von 2:20 [h:mm] durchgeführt

zienten auch der Verschleiß über eine direkte Messung zugänglich. Verschleißkalotten, die sich während der 2:20 [h:mm] langen Prüfdauer an den Kugeln gebildet haben, wurden mit Hilfe der Lichtmikroskopie ausgewertet. Abbildung 4.43 zeigt ein Experiment, das mit dem Grundöl durchgeführt wurde. Die Normalkraft steigt, wie im Fall

⁴Für den in Abbildung 4.43 dargestellten Versuch ergibt sich mit $F_N = 500$ N und einer Verschleißkalotte der Größe $d_{\text{Paraffin}} = 1,3$ mm für den Druck am Ende der Messung: $p \approx 94$ MPa

der Scheibe-Scheibe-Kontakte, schrittweise bis zum Erreichen der maximalen Normalkraft, die in diesem Fall $F_N = 500\text{ N}$ beträgt. Während der 2-stündigen Laufzeit mit konstanten Bedingungen variiert der Reibungskoeffizient zwischen 0,06 und 0,095. Die relativ große Streuung der Messdaten kann durch einen vermehrten Materialübertrag von der Kugel auf die rotierende Scheibe ausgelöst werden, aber auch durch den Einsatz eines für die Grenzreibung ungeeigneten Schmierstoffs [39]. Das Fehlen der Hochdruckadditive im Grundöl, die leicht zu scherende tribochemische Schichten bilden, führt unter den extremen Lastbedingungen zu einem im Vergleich zu den Rauheiten dünnen Schmierfilm (vgl. Abbildung 2.2), der die Oberflächen der Prüfkörper nicht mehr ausreichend schützen kann, so dass es zu erheblichem Kontakt zwischen den Rauheitsspitzen und damit zum Verschleiß der Prüfkörper kommt.

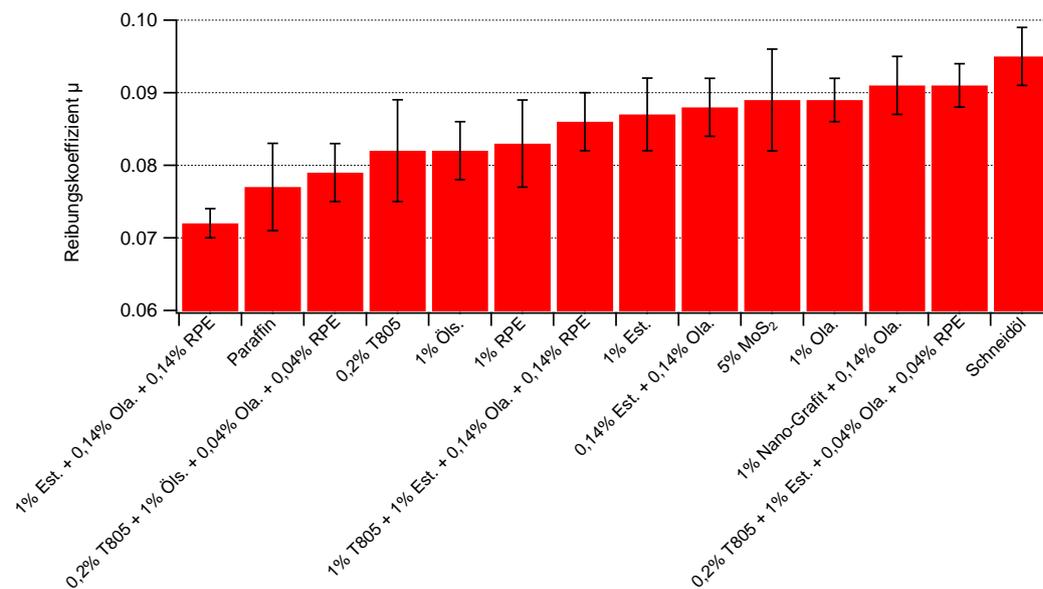


Abbildung 4.44: Mittlere Reibungskoeffizienten (letzte h) für Kugel-Scheibe-Experimente in Abhängigkeit von der Additivierung bzw. des verwendeten Öls. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die folgenden Abkürzungen benutzt: Est. (für: Estisol 242), Ola. (für: Oleylamin), Öls. (für: Ölsäure), RPE (für: Pluronic[®] RPE 2520)

Um die Wirksamkeit verschiedener Additive im Gebiet der Grenzreibung zu testen, wurde der Versuchsablauf, der in Abbildung 4.43 dargestellt ist, herangezogen. Mit jedem Prüföl wurden mindestens zwei voneinander unabhängige Messungen durchgeführt und der Mittelwert des Reibungskoeffizienten für die letzte h des Prüfprotokolls gebildet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.44 dargestellt. Die ermittelten Reibungskoeffizienten liegen zwischen 0,072 und 0,095 und damit deutlich dichter zusammen als bei den Scheibe-Scheibe-Messungen (vgl. Abbildung 4.34). Die kleinsten Reibkräfte lassen sich durch die Kombination von Estisol 242, Oleylamin und Pluronic[®] RPE 2520 erzielen. Bei diesen Bestandteilen handelt es sich um die Dispergieradditive zur Herstellung der Titandioxid-Suspensionen. Ähnlich gute Ergebnisse können mit dem Grundöl erreicht werden, während die höchsten Reibkräfte bei Verwendung des

Schneidöls zu verzeichnen sind. Die Betrachtung der Reibungskoeffizienten ist jedoch gerade im Gebiet der Grenzreibung nicht ausreichend, um die Qualität eines Schmierstoffs zu beurteilen. Von zentraler Bedeutung sind im Gebiet der Grenzreibung neben einem verringerten Verschleiß der Schutz vor Bauteilausfällen bedingt durch das Fresen oder Verschweißen der Prüfkörper, was im Normalfall durch eine Additivierung mit Hochdruckzusätzen realisiert werden kann [7].

Verschleißmessungen

Der Verschleiß des Tribosystems Kugel-Scheibe kann auf unterschiedliche Arten bestimmt werden. Am einfachsten zugänglich ist die Methode der Verschleißkalotten, bei der mit einem Lichtmikroskop nach erfolgtem Experiment der Durchmesser der Kalotten bestimmt wird. In Abbildung 4.45 sind die Verschleißkalotten der Kugeln

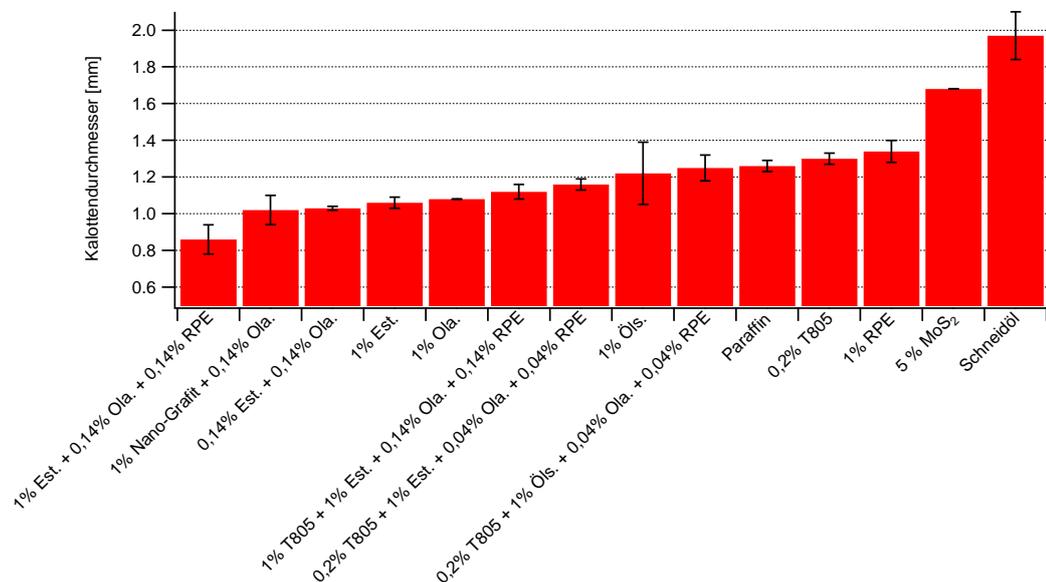


Abbildung 4.45: Durchmesser der Verschleißkalotten nach einer Laufzeit von 2:20 [h:mm] (Kugel-Scheibe-Experimente). Im Diagramm sind die gemittelten Daten von mindestens zwei unabhängigen Messungen und die Standardabweichung dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die folgenden Abkürzungen benutzt: Est. (für: Estisol 242), Ola. (für: Oleylamin), Öls. (für: Ölsäure), RPE (für: Pluronic® RPE 2520)

nach Größe sortiert dargestellt. Für jedes Öl wurden mindestens zwei Messungen durchgeführt und der Mittelwert in das Diagramm eingetragen. Übereinstimmend mit den Ergebnissen der Reibungskoeffizienten werden die kleinsten Verschleißkalotten ($d = 0,86$ mm) für die Additivierung mit Estisol 242, Oleylamin und Pluronic® RPE 2520 erzielt. Das Grundöl, das bei den Messungen der Reibkraft das zweitbeste Ergebnis erzielt hat, zeigt im Vergleich zu den anderen Additiven eher schlechte Verschleißschutzeigenschaften. Dadurch wird bestätigt, dass kein direkter Zusammenhang zwischen der Reibkraft und dem Verschleiß besteht und beide Mechanismen getrennt voneinander betrachtet werden müssen. Insbesondere weisen alle Suspensionen mit

Titandioxid-Nanopartikeln und Dispergieradditiven kleinere Verschleißkalotten auf als das Grundöl alleine. Die größten Kalotten lassen sich unter Verwendung von 5 % MoS₂ im Grundöl und mit dem Schneidöl beobachten. Generell lässt sich feststellen, dass die Zugabe von Festschmierstoffen unter den getesteten Bedingungen eher kritisch zu sehen ist. Die mehrere μm großen MoS₂-Partikel sind zu groß, um den Kontaktbereich mit einer ausreichenden Menge Festschmierstoff zu versorgen. Die schlechteren Ergebnisse im Vergleich zum Grundöl können darauf hindeuten, dass sich die MoS₂-Partikel vor der 100Cr6-Kugel ansammeln und die Versorgung des Kontakts mit dem Grundöl erschweren. Der Vorteil der Titandioxid-Nanopartikel (mit Dispergieradditiven) und des nanoskaligen Grafits gegenüber den MoS₂-Partikeln liegt in den kleinen Abmessungen. Ein Eindringen in den Reibkontakt kann auch bei kleinen Rauheiten erfolgen und die Oberflächen können vor Verschleiß geschützt werden [51]. Unter den hier getesteten Bedingungen ist der Einsatz der Nanopartikel im Vergleich zum unadditivierten Grundöl zwar nicht schädlich, der größte Nutzen geht jedoch von einer Kombination flüssiger Additive (Estisol 242, Oleylamin und Pluronic[®] RPE 2520) aus.

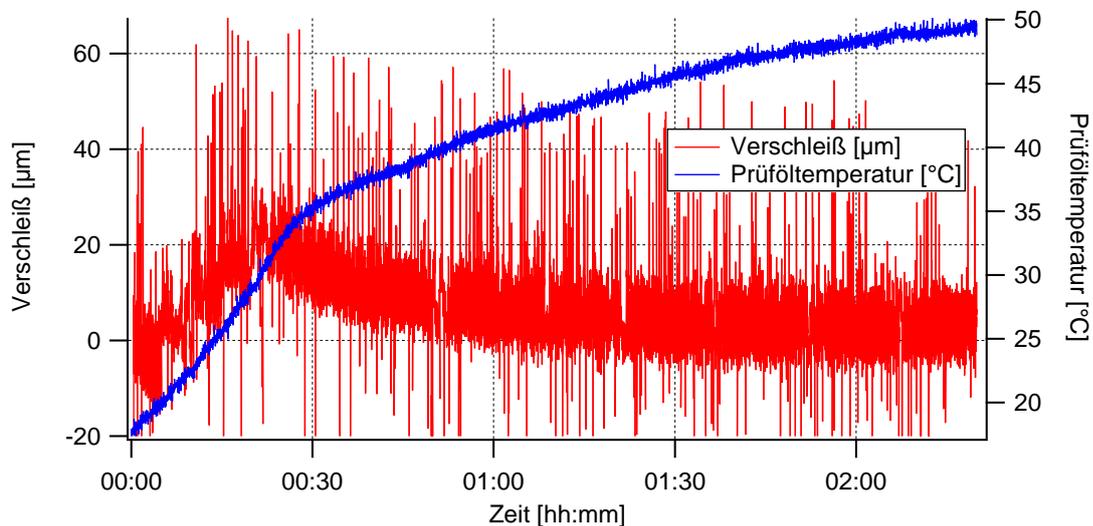


Abbildung 4.46: Messdaten des Verschleißsensors und die Prüfoltemperatur eines Kugel-Scheibe-Experiments mit dem Grundöl (vgl. Abbildung 4.43)

Über die Messung der Kalottendurchmesser kann der absolute Verschleiß während der Versuche ermittelt werden. Nicht zugänglich ist eine zeitaufgelöste Darstellung des Verschleißes sowie die Bestimmung einer Verschleißrate nach erfolgter Einlaufphase des Kugel-Scheibe-Kontakts. Der im Vergleich zu den Scheibe-Scheibe-Messungen deutlich größere Verschleiß kann mit Hilfe des Verschleißsensors des Tribometers ermittelt werden. Abbildung 4.46 zeigt die unbearbeiteten Messdaten des Verschleißsensors. Während der ersten 20 min ist ein Anstieg des Verschleißes zu erkennen, der auf Normalkraftsteigerungen zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 4.43). Nach dieser Zeit sinkt der scheinbare Verschleiß von 20 μm auf ungefähr 3 μm , obwohl die Kugeln nach erfolgter Messung deutliche Verschleißkalotten zeigen. Begründen lässt sich dieser

scheinbar negative Verschleiß mit der temperaturbedingten Ausdehnung des gesamten Messaufbaus. Für aussagekräftige Verschleißmessungen ist eine Korrektur der Temperaturdrift notwendig. Dies konnte mit einem weiteren Kugel-Scheibe-Experiment

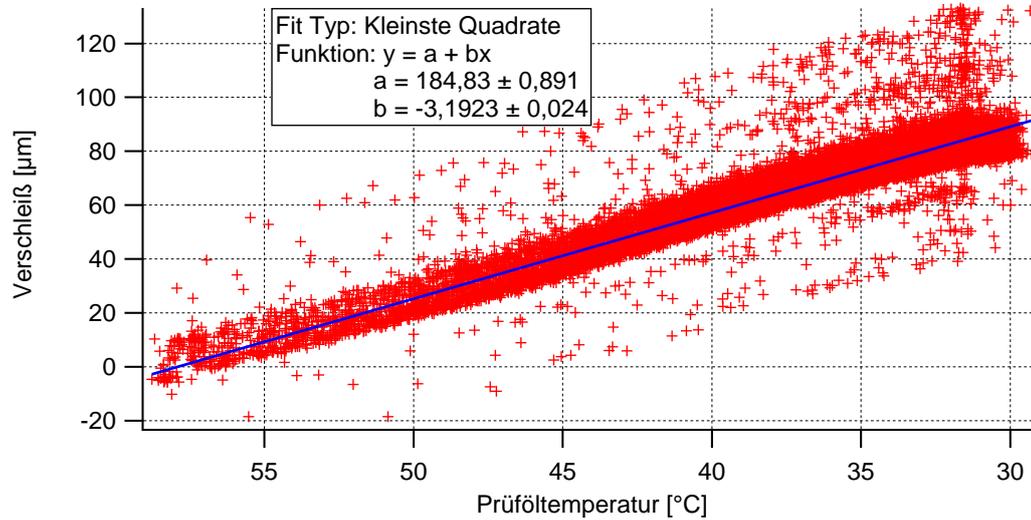


Abbildung 4.47: Abkühlkurve des erhitzten Öls und die Fitparameter eines Geradenfits

analog zu Abbildung 4.43 erreicht werden, indem nach Ablauf des Prüfprotokolls und Stillstand des Tribometers eine Abkühlkurve des Prüföls aufgezeichnet wurde. Das Ergebnis und der lineare Fit sind in Abbildung 4.47 dargestellt. Mit Hilfe dieser Daten

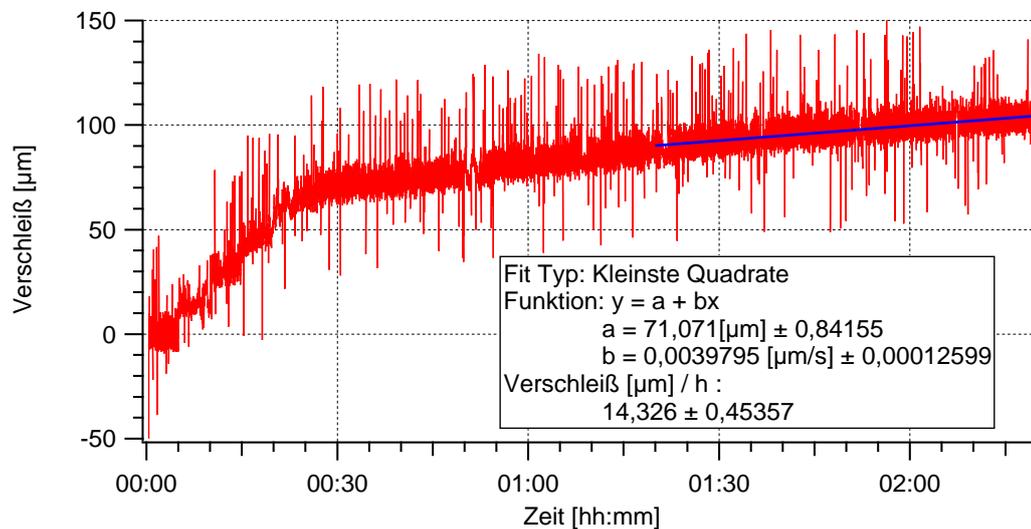


Abbildung 4.48: Verschleißkurve des in Abbildung 4.43 dargestellten Versuchs mit temperaturkorrigierten Verschleißdaten

kann die temperaturbedingte Ausdehnung während eines Experiments korrigiert und

der Verschleiß zeitaufgelöst dargestellt werden. Abbildung 4.48 zeigt noch einmal die Verschleißdaten aus Abbildung 4.46, jedoch temperaturkorrigiert unter Berücksichtigung der Fitparameter, die in Abbildung 4.47 dargestellt sind. Es ist zu erkennen, dass der Verschleiß bei den Erhöhungen der Normalkraft sprunghaft ansteigt und ab einer Versuchsdauer von ca. 20 min einen linearen Verlauf bis zum Ende der Messung nach 2:20 [h:mm] annimmt. Mit Hilfe dieser Daten ist es nun möglich, eine Verschleißrate anzugeben. Um Einlaufeffekte auszuschließen, sind in die Auswertung nur die Daten der letzten h eingegangen und mit Hilfe eines linearen Fits wurden die Verschleißraten bestimmt. Für Paraffin folgt dann ein Verschleiß von $14,3 \mu\text{m h}^{-1} \pm 0,5 \mu\text{m h}^{-1}$. Wird

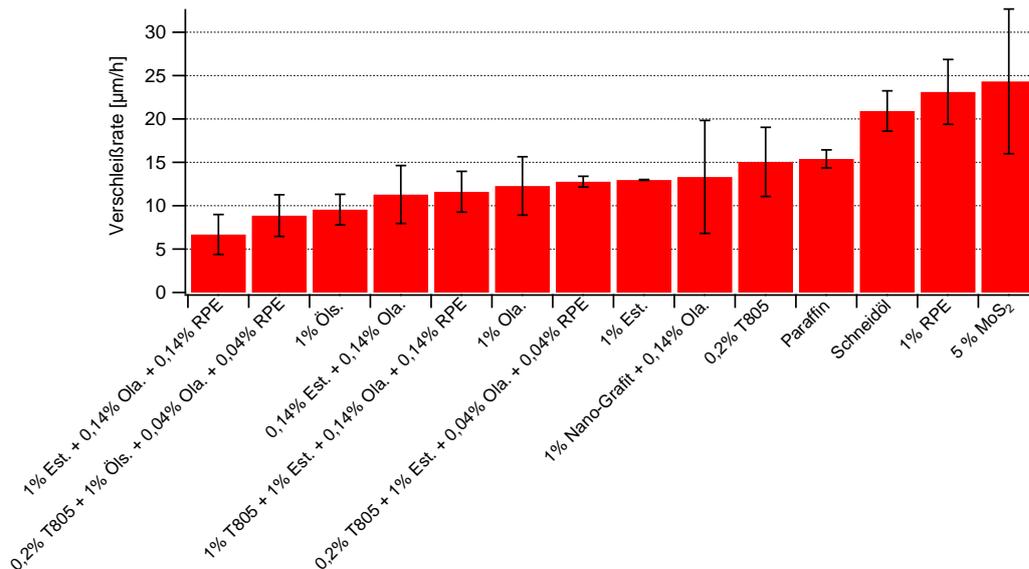


Abbildung 4.49: Verschleißraten der Kugel-Scheibe-Messungen. Die Daten beschreiben den Mittelwert aus mindestens zwei voneinander unabhängigen Messreihen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die folgenden Abkürzungen benutzt: Est. (für: Estisol 242), Ola. (für: Oleylamin), Öls. (für: Ölsäure), RPE (für: Pluronic[®] RPE 2520)

die Auswertung der Verschleißraten auf die anderen Additive und Grundöle ausgeweitet, ergeben sich die in Abbildung 4.49 dargestellten Daten. Aufgrund des linearen Verlaufs des Verschleißes nach dem Erreichen der maximalen Normalkraft $F_N = 500 \text{ N}$ stimmen die Ergebnisse größtenteils mit den ermittelten Durchmesser der Verschleißkalotten überein. Die kleinste Verschleißrate für die letzte Stunde der Messzeit ergibt sich auch in diesem Fall bei einer Kombination flüssiger Additive (Estisol, Oleylamin und Pluronic[®] RPE 2520). Des Weiteren führen alle Suspensionen mit Titandioxid-Nanopartikeln im Vergleich zum unadditivierten Grundöl zu kleineren Verschleißraten. Erhöhte Verschleißraten werden bei einer Additivierung mit Molybdändisulfid, dem Blockcopolymer Pluronic[®] RPE 2520 und auch bei Verwendung des Schneidöls gemessen.

Die bisherigen Untersuchungen des Verschleißes beziehen sich auf die 100Cr6-Kugeln. Zu berücksichtigen ist jedoch auch das Verschleißverhalten der Laufscheiben.

Insbesondere durch den großen Unterschied des Eingriffsverhältnisses der beiden Körper, das definiert ist als

$$\epsilon = \frac{\text{Tribokontaktfläche}}{\text{Gesamtlaufläche}}, \quad (4.5)$$

sind deutliche Unterschiede zu erwarten. Für einen Kugel-Scheibe-Kontakt ergibt sich nach Gleichung 4.5 ein Eingriffsverhältnis $\epsilon_{Kugel} = 1$ für die Kugel. Daraus resultiert eine permanente Aufnahme von Reibwärme und die Entstehung tribochemischer Schichten durch Reaktionen mit dem umgebenden Medium ist erschwert [25]. Das Eingriffsverhältnis der Scheibe $\epsilon_{Scheibe} \ll 1$ führt zu einem intermittierenden Kontakt, der die Bildung tribochemischer Schichten, die die Oberfläche vor Verschleiß schützen können, erleichtert. Abbildung 4.50 zeigt Bilder der Laufscheiben, wobei mit

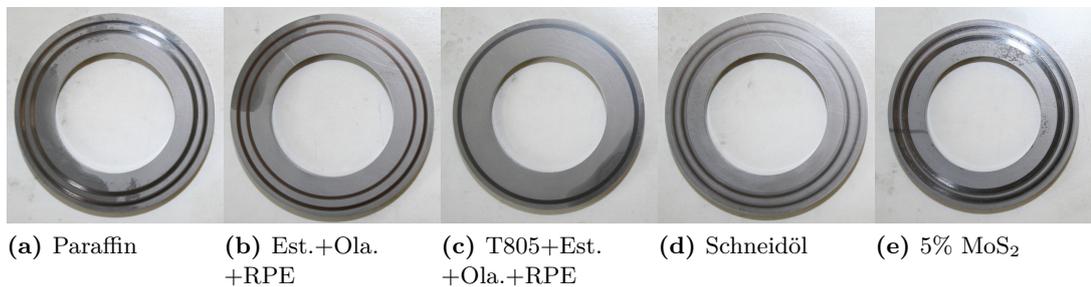


Abbildung 4.50: Laufspuren der 100Cr6-Scheiben nach erfolgtem Kugel-Scheibe-Experiment. Die folgenden Abkürzungen und Massenanteile wurden benutzt: 1 % T805 (für: Aeroxide[®] TiO₂ T805) 1 %, Est. (für: Estisol 242), 0,14 % Ola. (für: Oleylamin), 0,14 % RPE (für: Pluronic[®] RPE 2520)

Ausnahme von Abbildung 4.50 (c) jeweils zwei unabhängige Experimente auf einer Laufscheibe durchgeführt wurden. Bereits anhand dieses Bildes wird deutlich, dass durch die unterschiedlichen Eingriffsverhältnisse das Verschleißverhalten der Scheiben von dem der Kugeln abweicht. Hervorzuheben ist hierbei insbesondere das Schneidöl. Bei einer Schmierung mit diesem Öl zeigen die Kugeln eine hohe Verschleißrate. Die Scheiben weisen jedoch sehr schmale Laufspuren im Vergleich zu den anderen Schmierstoffen auf. Hervorzuheben sind auch Abbildung 4.50 (b) und (c), die im Vergleich zu Paraffin schmalere Laufspuren und ein gleichmäßigeres Aussehen aufweisen. Von den getesteten Schmierstoffen führt eine Additivierung mit 5 % MoS₂ unter den gewählten Versuchsbedingungen sowohl an den Kugeln als auch an den Scheiben zu dem größten Verschleiß. Zur genaueren Untersuchung der vorliegenden Verschleißmechanismen wurden zusätzlich mikroskopische Bilder der Laufspuren angefertigt. Abbildung 4.51 zeigt 860 μm × 690 μm große Scanausschnitte der Laufspuren. Für das Grundöl und die Additivierung mit 5 % MoS₂ sind deutliche Riefen in Laufrichtung zu erkennen, die auf abrasiven, aber auch auf adhäsiven Verschleiß hindeuten können. Von besseren Verschleißschutzeigenschaften für die Scheiben ist für die in Abbildung 4.51 (b), (c) und (d) verwendeten Schmierstoffe auszugehen. Eine Riefenbildung ist nur ansatzweise bei der Additivierung mit Estisol 242, Oleylamin und Pluronic[®] RPE 2520

misorption auf den Metalloberflächen. Ein weit verbreitetes Additiv dieser Klasse ist Zinkdialkyldithiophosphat, das unter hohem Druck, der z.B. an den Rauheitsspitzen auftritt, seine Struktur ändert. Es entstehen quervernetzte Additivmoleküle, die eine harte und widerstandsfähige Schicht bilden [75]. Wird ein Schmierstoff mit Nanopartikeln additiviert, kann bei einem dünner werdenden Schmierfilm im Bereich der Misch- oder Grenzreibung ein Teil der durch die Rauheitsspitzen getragenen Last von den Partikeln aufgenommen werden. Auf diese Weise kann insbesondere bei der Verwendung steifer Nanopartikel (z.B. Titandioxid-Nanopartikel) der Verschleiß reduziert und adhäsives Versagen unter Hochdruckbedingungen durch die trennende Wirkung verhindert werden [62].

4.2.2 Tribologische Untersuchungen an mikroskopischen Kontakten

Die in diesem Kapitel dargestellten mikroskopischen Reibungsmessungen wurden von Frau Dr. Martina Viefhues durchgeführt und waren ein wichtiger Bestandteil des ZIM-Projekts, in dem eine Gegenüberstellung der mikroskopischen und makroskopischen Einflüsse von Nanopartikel-additivierten Schmierstoffen angestrebt wurde. Im Gegensatz zu makroskopischen Messungen, bei denen im Bereich der Misch- oder Grenzreibung eine Vielzahl an Rauheitsspitzen miteinander wechselwirkt, kann mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops ein tribologischer Kontakt zwischen einzelnen Rauheitsspitzen realisiert werden. Unter Ultrahochvakuumbedingungen lässt sich sogar atomare Reibung beobachten [38].

Substrat

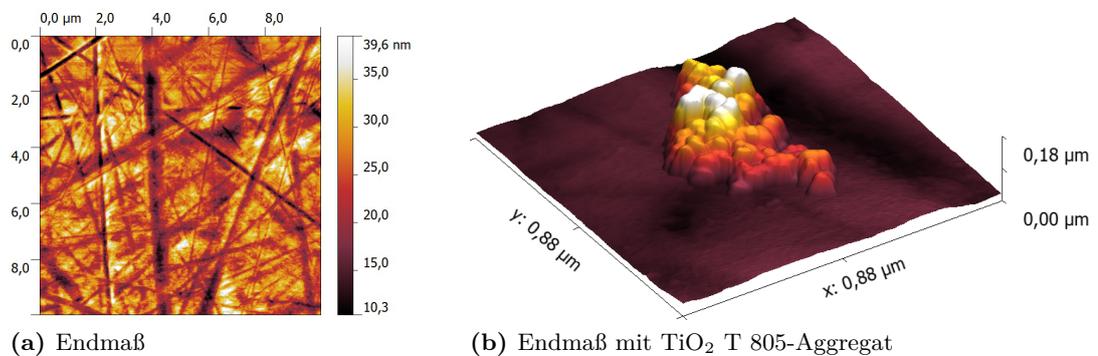


Abbildung 4.52: AFM-Abbildungen: (a) Oberfläche eines feinstgeläpften Endmaßes mit den statistischen Oberflächenparametern $R_a = 4 \text{ nm}$, $R_{\text{Schiefe}} = -0,2$ und $R_{\text{Wölbung}} = 3,2$, (b) TiO_2 T 805-Aggregat auf der Oberfläche eines Endmaßes

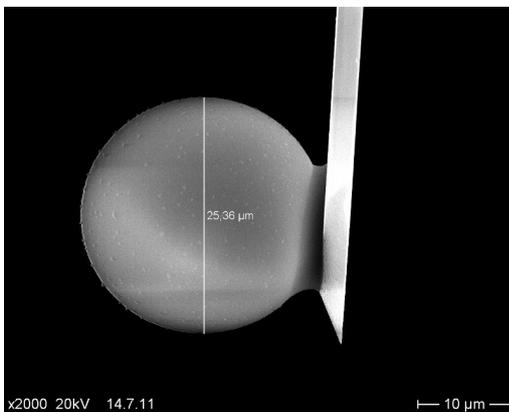
Um die Versuchsbedingungen der mikroskopischen Reibungsmessungen an die makroskopischen Messungen anzupassen, kam der Auswahl eines geeigneten Substrats eine besondere Bedeutung zu. Ausgewählt wurden feinstgeläppte Endmaße⁵. Diese

⁵Garant 10 mm Stahl-Endmaß der Toleranzklasse 0 (Hoffmann GmbH, München, Deutschland)

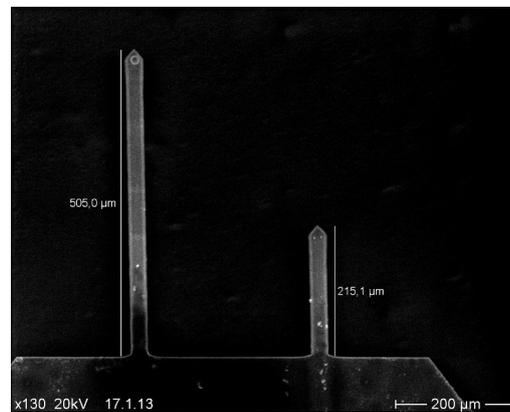
bestehen aus Stahl und weisen sehr glatte Oberflächen mit einer Rauheit im Bereich von $R_a \approx 4 \text{ nm}$ auf (Abbildung 4.52 (a)). Dadurch konnten Einflüsse der Oberflächentopografie auf die Reibungsmessungen minimiert und die im Vergleich zur Rauheit großen Nanopartikel ($d_{\text{TiO}_2} \geq 20 \text{ nm}$) auf der Oberfläche der Endmaße abgebildet und identifiziert werden (vgl. Abbildung 4.52 (b)).

Funktionalisierung der Kraftsensoren

Bei Reibungsmessungen mit einem typischen Kraftsensor besteht die Gefahr, dass die Spitze über die Oberfläche des Endmaßes scannt und einen aufgetragenen Nanopartikelfilm zur Seite aus dem Scanbereich schiebt. Aus diesem Grund wurden Kraftsensoren mit Glaskugeln modifiziert, die einen Durchmesser von mehreren μm aufweisen. Abbildung 4.53 zeigt einen modifizierten Kraftsensor. Die Befestigung der Kugel kann-



(a) Modifizierter Kraftsensor



(b) Kraftsensoren unterschiedlicher Länge an einem Chip

Abbildung 4.53: Die REM-Bilder zeigen (a) den mit einer Kugel modifizierten Kraftsensor und den Durchmesser der Glaskugel und (b) unterschiedlich lange Kraftsensoren (für die Messungen wurden die ungefähr $500 \mu\text{m}$ langen Kraftsensoren verwendet) an einem Chip

te mit einem Zweikomponentenkleber realisiert werden. Die Präparation erfolgte mit einem Rasterkraftmikroskop (MFP-3D-Bio) [77], das auf einem inversen Mikroskop aufgebaut ist. Zuerst wurden möglichst kleine Klebstofftröpfchen auf einem Glasobjektträger verteilt und der Kraftsensor mit Hilfe des Mikroskopietisches über einem geeigneten Tropfen positioniert. Über den z-Piezo des Rasterkraftmikroskops konnte die aufgenommene Klebstoffmenge dosiert werden. Anschließend wurde der mit Klebstoff modifizierte Kraftsensor in Kontakt mit einem Glaskügelchen gebracht und die Verbindung nach dem Aushärten des Zweikomponentenklebers mit einem Rasterelektronenmikroskop überprüft.

Reibungsmessungen

Um die Normalkraft in den Messungen angeben zu können, wurden die modifizierten Kraftsensoren vor den eigentlichen Reibungsmessungen kalibriert. Dazu wurde in einem ersten Schritt die Sensitivität des Messsystems ermittelt, indem eine Kraftdistanzkurve auf einem harten Substrat aufgenommen und anschließend die Federkonstante mit der *Thermal Tune* Methode bestimmt wurde. Abbildung 4.55 zeigt die

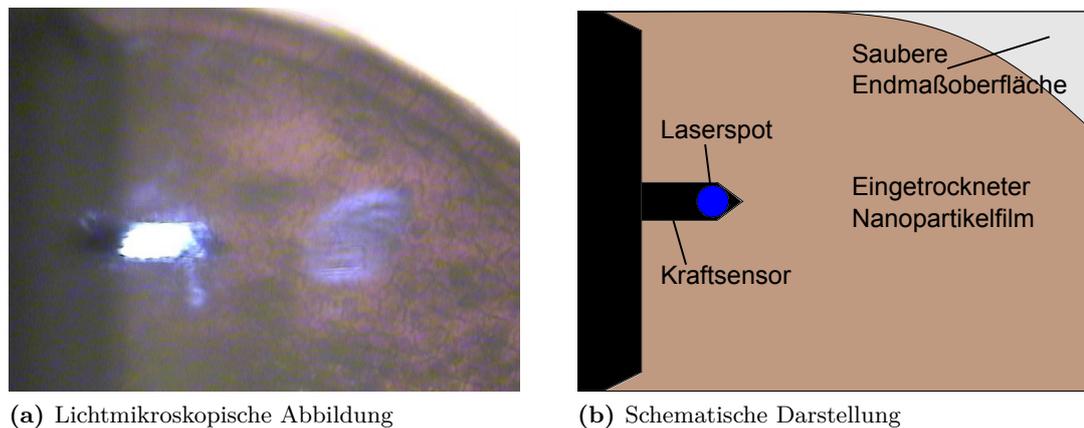
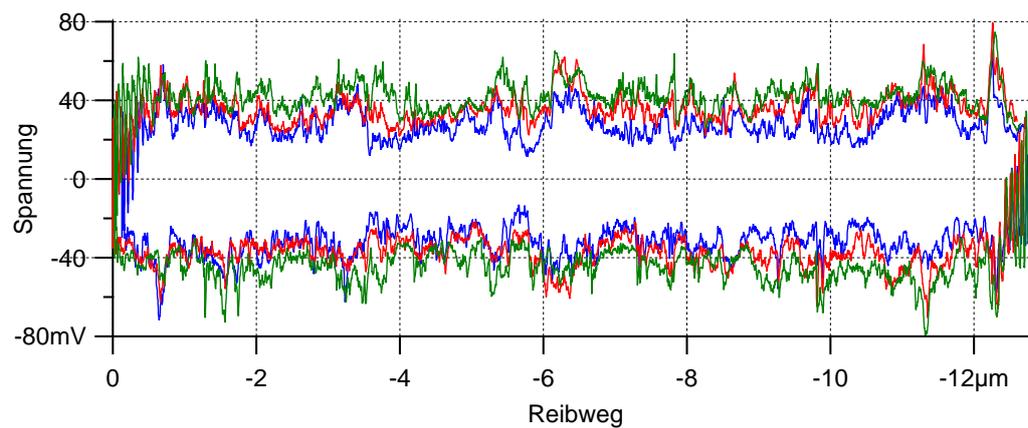


Abbildung 4.54: Abbildung des Kraftsensors und der Probenoberfläche, auf der der eingetrocknete Nanopartikelrückstand sich deutlich von der sauberen Endmaßoberfläche absetzt

Ergebnisse von Reibungsschleifen, die auf der gereinigten Endmaßoberfläche und den Nanopartikelfilmen aufgenommen wurden. Zu berücksichtigen ist, dass die Messungen nicht im mit Nanopartikeln additivierten Schmierstoff durchgeführt werden konnten, sondern in Trockenheit. Zu diesem Zweck wurden die Partikel in Ethanol dispergiert und auf das Endmaß pipettiert. Der nach dem Verdampfen des Ethanols zurückgebliebene Nanopartikelfilm konnte mit Hilfe der Top-View-Kamera am Aufbau des Rasterkraftmikroskops identifiziert werden, so dass der Kraftsensor über dem Film positioniert werden konnte. Abbildung 4.54 zeigt eine Abbildung des Kamerabildes, auf dem der Übergang vom eingetrockneten Partikelfilm zu der sauberen Oberfläche zu erkennen ist.

Spannungen an der Quadrantenfotodiode, die aufgrund der Torsion eines Kraftsensors während der Reibungsschleifen gemessen werden, sind ein Maß für die auftretende Reibung. Die Umrechnung der gemessenen Spannungen in Kräfte kann mit der Formel 2.22 erfolgen, die resultierenden Fehler bei dieser Methode können jedoch im Bereich einer Größenordnung liegen [97]. Eine Verkleinerung des Fehlers über eine experimentelle Bestimmung der lateralen Sensitivität konnte nicht erfolgen. Unter den gewählten Versuchsbedingungen und mit den modifizierten Kraftsensoren ist der Wechsel der Bewegungsrichtung innerhalb der Reibungsschleifen fließend, so dass kein ausgedehnter Bereich der Haftreibung existiert. Eine exakte, experimentelle Bestimmung der lateralen Sensitivität durch einen Fit des linearen Bereichs ist damit nicht möglich (vgl. Abbildung 2.28). Die Auswertung der Reibungsschleifen und ein Ver-



(a) Endmaß

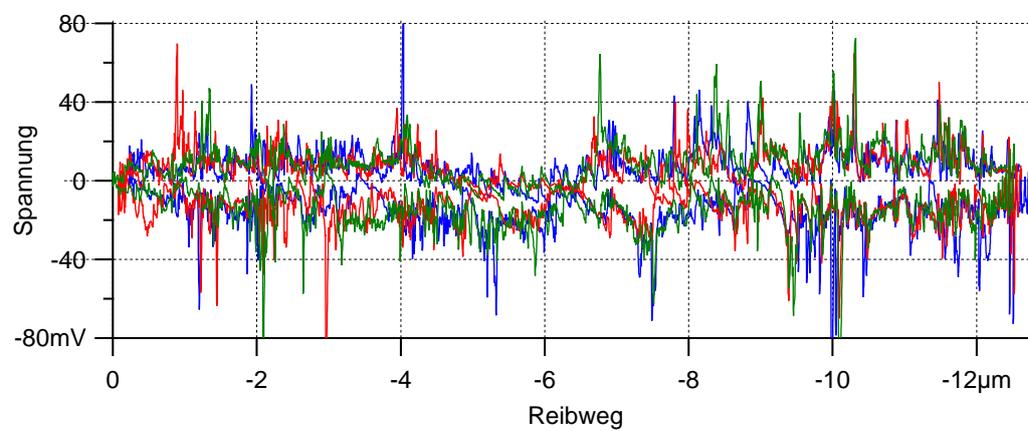
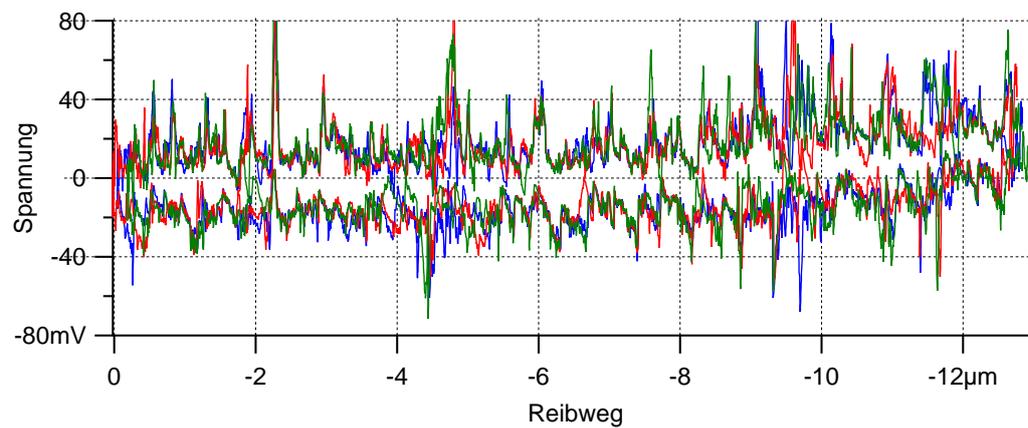
(b) Aeroxide® TiO₂ T805(c) Aerosil® SiO₂ A 300

Abbildung 4.55: Reibungsschleifen (a) auf einem gereinigten Endmaß, (b) einem TiO₂ T 805 Film und (c) einem SiO₂ A 300 Film. Der Setpoint betrug 0,5 V bzw. $F_N = 18,2$ nN

gleich zwischen der Reibung auf einem Nanopartikelfilm und der Endmaßoberfläche erfolgte qualitativ. Die wirkenden Reibkräfte sind in den Abbildungen 4.55 nicht in Newton angegeben, sondern werden über die Spannung an der Quadrantenfotodiode dargestellt. Aus Gründen der direkten Vergleichbarkeit zwischen den Messungen sind alle in Abbildung 4.55 gezeigten Reibungsschleifen mit demselben modifizierten Kraftsensor durchgeführt worden⁶. Als Referenz dienten die Messungen auf dem blanken Endmaß. Für die drei dargestellten Messungen ergibt sich dann eine durchschnittliche halbe Spannungsdifferenz $(\Delta U/2)_{\text{Endmaß}} = 38 \text{ mV} \pm 9 \text{ mV}$, die ein Maß für die Reibkraft ist. Eine vergleichende Messung auf dem Film aus TiO_2 -Nanopartikeln (siehe Abbildung 4.55 (b)) ergibt die Spannungsdifferenz $(\Delta U/2)_{\text{TiO}_2} = 12 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$. Analog lässt sich $(\Delta U/2)_{\text{A 300}} = 17 \text{ mV} \pm 1 \text{ mV}$ angeben.

Die Reibungsschleifen zeigen deutlich, dass mit Hilfe eines Nanopartikelfilms die Reibkraft auf mikroskopischer Ebene reduziert werden kann. Die verwendeten Titandioxid-Nanopartikel weisen im Vergleich zu Siliziumdioxid-Nanopartikeln die kleineren Reibkräfte auf, allerdings ist anzumerken, dass der Unterschied zwischen den unterschiedlichen Partikeln deutlich kleiner ist als zwischen den Partikeln und dem blanken Endmaß. Es ist davon auszugehen, dass durch die Verwendung der Nanopartikel die Adhäsion zwischen Kugel und Substrat verringert wird. Gleichzeitig können die Nanopartikel selbst auf der Oberfläche gleiten und rollen und die Reibkraft auf diese Weise positiv beeinflussen. Zu berücksichtigen ist auch die Tatsache, dass die Messungen in Trockenheit durchgeführt wurden und aufgrund von Kapillarkräften von unterschiedlichen Verhältnissen bei den Reibungsschleifen auf und neben den Partikelfilmen ausgegangen werden muss. Ein direkter Vergleich zwischen den mikroskopischen und den makroskopischen Daten ist aufgrund der unterschiedlichen Versuchsparameter nicht möglich. Die Reibexperimente zeigen jedoch die gleiche Tendenz.

⁶Der für die Messungen 4.55 verwendete Kraftsensor hat eine Federkonstante von $k_N = 0,186 \text{ N m}^{-1}$. Mit der Sensitivität $S = 196,18 \text{ nm V}^{-1}$ und einem Setpoint von $\Delta U = 0,5 \text{ V}$ ist die Normalkraft nach Gleichung 2.20 gegeben durch $F_N = k_N S \Delta U_N = 18,2 \text{ nN}$

5 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die wissenschaftlichen Erfolge der Nanotechnologie werden heute zahlreiche Nanopartikel großindustriell hergestellt und somit für viele Anwendungen in der Industrie interessant. Einsatzgebiete ergeben sich in den Bereichen: Pharmazie, Elektronik, neue Materialien, Biotechnologie, Maschinenbau, Umwelttechnik und der Lebensmitteltechnologie [11, 55]. Neue Möglichkeiten bieten Nanopartikel jedoch auch in der Schmierungstechnik. In dieser Arbeit wurde ein Grundöl mit verschiedenen Nanopartikeln additiviert und der Einfluss auf das Reibungs- und Verschleißverhalten untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass insbesondere Titandioxid-Nanopartikel exzellente, tribologische Eigenschaften aufweisen.

Zur Untersuchung der Schmierstoffe wurde ein Rotationstribometer durch die Konstruktion eines Scheibe-Scheibe-Halters an die gestellten Anforderungen angepasst. So konnten neben Tests unter extremen Lastbedingungen (Punktkontakt) auch die Gleitreibungseigenschaften eines flächigen Kontakts im Gebiet der Mischreibung untersucht werden. Dabei wurde auf eine angetriebene Scheibe aus 100Cr6 und eine geklemmte, segmentierte Scheibe aus Grauguss zurückgegriffen. Bei Versuchen mit einer Flächenpressung von $p = 10 \text{ MPa}$ und $v = 0,15 \text{ m s}^{-1}$ konnte gezeigt werden, dass schon Konzentrationen von 0,5 % bis 1 % Aeroxide® TiO₂ T 805 Nanopartikel ausreichend sind, um den Reibungskoeffizienten signifikant zu reduzieren. Während mit dem Grundöl bei Versuchsdauern von knapp 4 h ein durchschnittlicher Reibungskoeffizient von $\mu = 0,11$ ermittelt werden kann, reduziert sich dieser durch eine Additivierung mit einem Massenanteil von 1 % TiO₂-Nanopartikeln, 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic® RPE 2520 auf einen Wert von $\mu = 0,016$, was ungefähr einer Reduzierung um den Faktor sieben entspricht. Gleichzeitig bieten die TiO₂-Partikel einen besseren Schutz vor Verschleiß als das nicht additivierte Grundöl. Aufgrund der kleinen Verschleißraten konnte dieser nicht direkt gemessen werden, jedoch ließen sich indirekt die wirkenden Verschleißmechanismen mit mikroskopischen Untersuchungen der Scheiben nachweisen.

Durch den Einsatz verschiedener Nanopartikel mit vergleichbaren Größen konnte gezeigt werden, dass die tribologische Wirkung nicht nur auf die Partikelgrößen oder mögliche Rollbewegungen im Reibkontakt zurückzuführen ist. Die Verwendung von Siliziumdioxid-Nanopartikeln führt zu Fresserscheinungen innerhalb der ca. vierstündigen Tests. Mit Aluminiumoxid-Nanopartikeln lassen sich zwar Reibungskoeffizienten erzielen, die mit den Titandioxid-Nanopartikeln konkurrieren können, aber gleichzeitig weisen sie ein deutlich schlechteres Verschleißverhalten auf. Das äußert sich darin, dass der Verschleiß von den Grauguss- auf die 100Cr6-Scheiben verlagert wird. Dieser Mechanismus basiert auf einem Eindringen der Aluminiumoxid-Nanopartikel in den weichen Körper und führt zum Verschleiß des härteren und teureren Körpers, was in der

Regel jedoch nicht erwünscht ist. Erst die Verwendung der Titandioxid-Nanopartikel führt sowohl zu einer Verbesserung der Reib- als auch der Verschleißschutzeigenschaften. Ein Aufbau eines Filmes und das Eindringen der Titandioxid-Nanopartikel in die weicheren Grauguss-Scheiben konnte mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie nachgewiesen werden. Im Vergleich zu den Aluminiumoxid-Partikeln führt dies aber nicht zum Verschleiß des härteren Bauteils. Die TiO_2 -Partikel können einen Teil der Last aufnehmen und bewirken eine Trennung der Rauheitsspitzen.

Messungen mit höheren Geschwindigkeiten ($v = 0,3 \text{ m s}^{-1}$ bis $v = 0,9 \text{ m s}^{-1}$) und unter höheren Pressungen $p = 15 \text{ MPa}$ bestätigen die tribologische Wirksamkeit der Titandioxid-Nanopartikel. Darüber hinaus wurde das Verhalten unter extremen Lastbedingungen mit einem Kugel-Scheibe-Kontakt untersucht. Während Additivierungen mit klassischen Festschmierstoffen, die Größen im Bereich einiger μm aufweisen, zu einer deutlichen Zunahme des Verschleißes führen, schützt eine Additivierung mit Titandioxid insbesondere die Scheiben deutlich besser als das nicht additivierte Grundöl.

Zukünftige Anwendungsmöglichkeiten für den entwickelten Schmierstoff sind dort zu suchen, wo eine Reduzierung der Reibung und des Verschleißes erforderlich ist, aber konventionelle Verschleißschutz-Additive aufgrund zu kleiner Temperaturen noch keine tribochemischen Schutzschichten bilden oder die Temperaturen für Reibmodifizierer schon zu hoch sind. Interessant sind insbesondere Anwendungen, bei denen keine durchgängige hydrodynamische Reibung gewährleistet werden kann und kurzzeitiger Betrieb im Gebiet der Mischreibung unvermeidbar ist. Dieses Verhalten ist z.B. bei der hydrodynamischen Schmierung von Bettbahnen zu beobachten. Bei jeder Umkehr der Bewegungsrichtung bricht der hydrodynamische Schmierfilm kurzzeitig zusammen. Der Einsatz eines Schmierstoffs mit Titandioxid-Nanopartikeln könnte hier zu verbesserten Reib- und Verschleißschutzeigenschaften führen.

6 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die mich während meiner Zeit als Doktorand unterstützt haben. Zuerst gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Dario Anselmetti, der meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe *Experimentelle Biophysik & angewandte Nanowissenschaft* erst möglich gemacht hat und immer ein offenes Ohr für den aktuellen Stand der Forschungsergebnisse hatte. Bedanken möchte ich mich auch bei Prof. Dr. Andreas Hütten, der sich bereit erklärt hat, das Zweitgutachten zu erstellen. Mein weiterer Dank gilt auch unserem Kooperationspartner, der Bio-Circle Surface Technology GmbH, für die sehr gute Zusammenarbeit und die Versorgung mit Schmierstoffen und Messgeräten. An dieser Stelle möchte ich insbesondere Herrn Ulrich Berens und Frau Anne-Catrin Schürer erwähnen, mit denen ich konstruktive Diskussionen über Anwendungsgebiete von Nanopartikel-additivierten Schmierstoffen führen konnte und die mir Kontakte zu Lieferanten und Kunden vermittelt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt Frau Dr. Katja Tönsing für die Betreuung meiner Arbeit, für ihr Engagement und die Koordination rund um das ZIM-Projekt, in dem meine Arbeit entstanden ist, sowie für wertvolle Diskussionen über Schmierstoffformulierungen und Messergebnisse. Ein großes Dankeschön möchte ich auch an Herrn Christoph Pelargus richten für die kompetente Beratung bei technischen und mechanischen Problemen und auch für die Unterstützung bei der Anfertigung der Helium-Ionen-Mikroskopiebilder. Des Weiteren gilt mein Dank der Arbeitsgruppe *Physik supramolekularer Systeme und Oberflächen* von Herrn Prof. Dr. Armin Götzhäuser für die unkomplizierte Nutzung des Mikroskops. Bedanken möchte ich mich auch für die Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe *Dünne Schichten & Physik der Nanostrukturen* unter der Leitung von Prof. Dr. Günter Reiss, Prof. Dr. Andreas Hütten und PD Dr. Andy Thomas und bei Herrn Markus Schäfers für die Hilfe bei Untersuchungen mit der energiedispersiven Röntgenspektroskopie.

Besonders möchte ich mich auch bei der mechanischen Werkstatt der Fakultät für Physik bedanken. Zum einen für die kompetente Beratung bei Konstruktionen, aber auch für die Bereitstellung einer Läppmaschine und den Bau von Prüfkörpern und Prüfkörperaufnahmen für das verwendete Rotationstribometer.

Für die mikroskopischen Reibungsmessungen und die Zurverfügungstellung der Daten möchte ich mich bei Frau Dr. Martina Viefhues bedanken, die mit ihren Arbeiten ein wichtiges Teilgebiet des ZIM-Projekts bearbeitet hat. Außerdem möchte ich meinen Bürokollegen und Bürokolleginnen für die angenehme und freundschaftliche Arbeitsatmosphäre und für viele hilfreiche Diskussionen über Probleme und Fragestellungen im Laboralltag danken. Frau Gabi Krome möchte ich für die Unterstützung bei organisatorischen Problemen und die Hilfe im Büroalltag der Universität danken. Darüber hinaus gilt mein Dank der gesamten Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit. Für

die finanzielle Unterstützung in Form des Zentralen Innovationsprogramms Mittelstand möchte ich dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie danken. Erst durch diese Unterstützung konnten die Reibungs- und Verschleißmessungen an Nanopartikel-additivierten Schmierstoffen durchgeführt werden.

Abschließend möchte ich meiner Freundin, meiner Familie und meinen Freunden danken, die mich während meiner gesamten Promotion unterstützt haben.

Literatur

- [1] T. R. Albrecht u. a. „Microfabrication of cantilever styli for the atomic force microscope“. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 8 (4 1990), S. 3386–3396. DOI: 10.1116/1.576520.
- [2] G. Amontons. „De la resistance causee dans les machines“. In: *Mem. Acad. R. A* (1699), S. 257–282.
- [3] J. F. Archard. „Contact and Rubbing of Flat Surfaces“. In: *Journal of Applied Physics* 24 (8 1953), S. 981–988. DOI: 10.1063/1.1721448.
- [4] P. W. Atkins und J. Paula. *Kurzlehrbuch physikalische Chemie*. 4. Aufl. Weinheim: WILEY-VCH, 2008. XXIX, 1124 S. ISBN: 3527318070.
- [5] W. J. Bartz. „Some Investigations on the Influence of Particle Size on the Lubricating Effectiveness of Molybdenum Disulfide“. In: *A S L E Transactions* 15 (3 1972), S. 207–215. ISSN: 0569-8197.
- [6] W. J. Bartz. *Tribological Relationship as Basis for the Solution of Friction and Wear Problems*. Bd. 8. Handbuch der Tribologie und Schmierungstechnik. Renningen-Malmsheim: expert verlag, 1994. ISBN: 3-8169-1110-2.
- [7] W. J. Bartz und H. J. Blanke. *Expert Praxislexikon Tribologie Plus: 2010 Begriffe für Studium und Beruf*. Expert, 2000. ISBN: 9783816906919. URL: http://books.google.de/books?id=YbizkDYQk_kC\&dq (besucht am 11. 03. 2013).
- [8] BASF The Chemical Company. „Pluronic RPE Marken“. Blockpolymerisate mit geringer Schäumneigung. In: *Technische Information* (2010).
- [9] H. Berns und W. Theisen. *Eisenwerkstoffe. Stahl und Gusseisen*. 4. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer, 2008. ISBN: 6611675027.
- [10] B. Bhushan, Hrsg. *Nanotribology and Nanomechanics. An Introduction*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2008. ISBN: 978-3-540-77607-9.
- [11] B. Bhushan. *Springer handbook of nanotechnology*. 2. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer, 2007. ISBN: 9783540298557. DOI: 10.1007/978-3-540-29857-1.
- [12] B. Bhushan, J. N. Israelachvili und U. Landman. „Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale“. In: *Nature* 374 (6523 1995), S. 607–616. ISSN: 0028-0836. DOI: 10.1038/374607a0.
- [13] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. „Atomic Force Microscope“. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (9 1986), S. 930–933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.

- [14] G. Binnig und D. P. E. Smith. „Single-tube three-dimensional scanner for scanning tunneling microscopy“. In: *Review of Scientific Instruments* 57 (8 1986), S. 1688–1689. DOI: 10.1063/1.1139196.
- [15] *Bio-Circle Surface Technology GmbH*. URL: <http://www.bio-circle.de/> (besucht am 11.03.2013).
- [16] A. Böge, Hrsg. *Handbuch Maschinenbau. Grundlagen und Anwendungen der Maschinenbau-Technik ; mit 441 Tabellen*. 18. Aufl. Wiesbaden: Vieweg, 2007. ISBN: 3834801100.
- [17] R. J. Boness, S. L. McBride und M. Sobczyk. „Wear studies using acoustic emission techniques“. In: *Tribology International* 23 (5 1990), S. 291–295. ISSN: 0301-679X. DOI: 10.1016/0301-679X(90)90001-6.
- [18] F. P. Bowden und D. Tabor. *The Friction and Lubrication of Solids*. Oxford Classic Texts in the Physical Sciences. Oxford University Press, 2001. ISBN: 978-0-19-850777-2.
- [19] T. L. Brown, H. E. LeMay und B. E. Bursten. *Chemie: Studieren kompakt*. Always learning. Pearson Deutschland GmbH, 2011. ISBN: 9783868941227.
- [20] H. J. Butt, B. Cappella und M. Kappl. „Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications“. In: *Surface Science Reports* 59 (1–6 2005), S. 1–152. ISSN: 0167-5729. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.08.003.
- [21] S. Chen, W. Liu und L. Yu. „Preparation of DDP-coated PbS nanoparticles and investigation of the antiwear ability of the prepared nanoparticles as additive in liquid paraffin“. In: *Wear* 218 (2 1998), S. 153–158. ISSN: 0043-1648.
- [22] T. Cleff. *Deskriptive Statistik und moderne Datenanalyse. Eine computergestützte Einführung mit Excel, SPSS und STATA*. 1. Aufl. Wiesbaden: Gabler, 2008. XX, 202 S. ISBN: 3834902020.
- [23] C. A. Coulomb. „Theorie des machines simples, en ayant regard an frottement de leurs parties et a la roideur des cordages“. In: *Mem. Math. Phys. X* (1785), S. 161–342.
- [24] H. Czichos, Hrsg. *Hütte, das Ingenieurwissen. Mit 340 Tabellen*. 33. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer, 2008. ISBN: 3540718524.
- [25] H. Czichos und K. H. Habig. *Tribologie-Handbuch. Tribometrie, Tribomaterialien, Tribotechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010. ISBN: 978-3-8348-0017-6.
- [26] S. G. Daniel. „The adsorption on metal surfaces of long chain polar compounds from hydrocarbon solutions“. In: *Transactions of the Faraday Society* 47 (1951), S. 1345. ISSN: 0014-7672.
- [27] B. Derjaguin und L. Landau. „Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes“. In: *Progress in Surface Science* 43 (1–4 1993), S. 30–59. ISSN: 0079-6816. DOI: 10.1016/0079-6816(93)90013-L.

- [28] S. J. Doktycz und K. S. Suslick. „Interparticle collisions driven by ultrasound“. In: *Science* 247 (4946 1990), S. 1067–1069. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.2309118.
- [29] W. P. Dong und K. J. Stout. „An integrated approach to the characterization of surface wear I: Qualitative characterization“. In: *10th International Conference on Wear of Materials* 181–183, Part 2 (1995), S. 700–716. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/0043-1648(95)90187-6.
- [30] Europäische Kommission. *Pressemitteilung. Was ist ein „Nanomaterial“? Europäische Kommission legt erstmals gemeinsame Definition vor.* URL: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-11-1202_de.htm?locale=en (besucht am 11.03.2013).
- [31] Evonik Industries AG. *Basic characteristics of AEROSIL fumed silica. Technical Bulletin - No. 11.* 2006. URL: <http://www.aerosil.com/lpa-contentdb/page/literature/show?lang=en> (besucht am 11.03.2013).
- [32] Y. Frenkel und T. Kontorova. In: *Phys. Z. Sowietunion* (13 1938), S. 1.
- [33] Fritsch GmbH. *Dokumente Probenaufbereitung - Downloads.* URL: <http://www.fritsch.de/service/download/> (besucht am 11.03.2013).
- [34] S. Fujisawa u. a. „Lateral force curve for atomic force/lateral force microscope calibration“. In: *Applied Physics Letters* 66 (4 1995), S. 526–528. DOI: 10.1063/1.114078.
- [35] Y. Gao u. a. „Tribological properties of oleic acid – modified TiO₂ nanoparticle in water“. In: *Materials Science and Engineering A* 286 (1 2000), S. 149–151. ISSN: 0921-5093. DOI: 10.1016/S0921-5093(00)00626-2.
- [36] P. G. Gennes. „Wetting: statics and dynamics“. In: *Rev. Mod. Phys.* 57 (3 1985), S. 827–863. DOI: 10.1103/RevModPhys.57.827.
- [37] Gesellschaft für Tribologie e.V. - Aachen, Hrsg. *Arbeitsblatt 7: Tribologie. Verschleiß, Reibung, Definitionen, Begriffe, Prüfung.* 2002. URL: http://www.gft-ev.de/pdf/2002_AB_7.pdf (besucht am 11.03.2013).
- [38] E. Gnecco und E. Meyer, Hrsg. *Fundamentals of Friction and Wear.* NanoScience and Technology. Berlin und Heidelberg: Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-36807-9. DOI: 10.1007/978-3-540-36807-6.
- [39] D. Godfrey. „Friction oscillations with a pin-on-disc tribometer“. In: *Tribology International* 28 (2 1995), S. 119–126. ISSN: 0301-679X. DOI: 10.1016/0301-679X(95)92701-6.
- [40] J. W. Gooch. *Encyclopedic Dictionary of Polymers.* New York: Springer, 2007. ISBN: 0387301607.
- [41] J. A. Greenwood und J. B. P. Williamson. „Contact of Nominally Flat Surfaces“. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 295 (1442 1966), S. 300–319. DOI: 10.1098/rspa.1966.0242.

- [42] K. H. Grote und E. K. Antonsson. *Springer Handbook of Mechanical Engineering*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2009. ISBN: 978-3-540-49131-6. DOI: 10.1007/978-3-540-30738-9.
- [43] K. H. Grote und J. Feldhusen. *Dubbel*. Berlin und Heidelberg: Springer, 2007. ISBN: 978-3-540-49714-1. DOI: 10.1007/978-3-540-68191-5.
- [44] K. H. Habig. *Tribologisches Verhalten keramischer Werkstoffe. Grundlagen und Anwendungen*. Expert-Verlag GmbH, 1993. ISBN: 9783816908975. URL: <http://books.google.de/books?id=YJcjLIxbwjoC> (besucht am 11.03.2013).
- [45] A. Hernández Battez u. a. „CuO, ZrO₂ and ZnO nanoparticles as antiwear additive in oil lubricants“. In: *Wear* 265 (3–4 2008), S. 422–428. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/j.wear.2007.11.013.
- [46] A. Hernández Battez u. a. „Friction reduction properties of a CuO nanolubricant used as lubricant for a NiCrBSi coating“. In: *Wear* 268 (1–2 2010), S. 325–328. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/j.wear.2009.08.018.
- [47] A. Hernández Battez u. a. „Wear prevention behaviour of nanoparticle suspension under extreme pressure conditions. 16th International Conference on Wear of Materials“. In: *Wear* 263 (7–12 2007), S. 1568–1574. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/j.wear.2007.01.093.
- [48] H. Hertz. „Ueber die Berührung fester elastischer Körper“. In: *Journal für die reine und angewandte Mathematik* (1882). 92, S. 156. DOI: 10.1515/crll.1882.92.156.
- [49] M. Hirano. „Atomistics of friction“. In: *Surface Science Reports* 60 (8 2006), S. 159–201. ISSN: 0167-5729. DOI: 10.1016/j.surfrep.2005.10.003.
- [50] S. M. Hsu und E. E. Klaus. „Some Chemical Effects in Boundary Lubrication Part I: Base Oil-Metal Interaction. A S L E Transactions“. In: *A S L E Transactions* 22 (2 1979), S. 135–145. ISSN: 0569-8197. DOI: 10.1080/05698197908982909.
- [51] K. H. Hu u. a. „The Effect of Morphology on the Tribological Properties of MoS₂ in Liquid Paraffin“. In: *Tribology Letters* 40 (1 2010), S. 155–165. ISSN: 1023-8883. DOI: 10.1007/s11249-010-9651-z.
- [52] Z. S. Hu u. a. „Preparation and tribological properties of nanoparticle lanthanum borate“. In: *Wear* 243 (1–2 2000), S. 43–47. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00415-4.
- [53] J. L. Hutter und J. Bechhoefer. „Calibration of atomic-force microscope tips“. In: *Review of Scientific Instruments* 64 (7 1993), S. 1868–1873. DOI: 10.1063/1.1143970.
- [54] M. Inkyo u. a. „Experimental investigation of nanoparticle dispersion by beads milling with centrifugal bead separation“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 304 (2 2006), S. 535–540. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.09.021.

- [55] Institut für Technikfolgenabschätzung und Systemanalyse. *ITAS - Technikfolgenabschätzung - Theorie und Praxis*. 3.11.2011. URL: <http://www.itas.fzk.de/tatup/042/inhalt.htm> (besucht am 11.03.2013).
- [56] H. Kato und K. Komai. „Tribofilm formation and mild wear by tribo-sintering of nanometer-sized oxide particles on rubbing steel surfaces“. In: *Wear* 262 (1-2 2007), S. 36–41. ISSN: 0043-1648.
- [57] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. 14. Aufl. München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2006. ISBN: 978-3-486-57723-5.
- [58] F. Klocke und W. König. *Schleifen, Honen, Läppen*. 4. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer, 2005. XXVIII, 494 S. ISBN: 9783540234968.
- [59] T. Kontorova und Y. Frenkel. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* (8 1939), S. 89.
- [60] H. P. Latscha, H. A. Klein und M. Mutz, Hrsg. *Allgemeine Chemie. Chemie-Basiswissen I*. Springer-Lehrbuch. Berlin und Heidelberg: Springer, 2011. ISBN: 978-3-642-17523-7.
- [61] K. Lee u. a. „Understanding the Role of Nanoparticles in Nano-oil Lubrication“. In: *Tribology Letters* 35 (2 2009), S. 127–131. DOI: 10.1007/s11249-009-9441-7.
- [62] B. Li u. a. „Tribochemistry and antiwear mechanism of organic–inorganic nanoparticles as lubricant additives“. In: *Tribology Letters* 22 (1 2006), S. 79–84. ISSN: 1023-8883. DOI: 10.1007/s11249-005-9002-7.
- [63] C. C. Li, S. J. Chang und M. Y. Tai. „Surface Chemistry and Dispersion Property of TiO₂ Nanoparticles“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 93 (12 2010), S. 4008–4010. ISSN: 00027820. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04222.x.
- [64] X. Li u. a. „Surface-modification in situ of nano-SiO₂ and its structure and tribological properties“. In: *Applied Surface Science* 252 (22 2006), S. 7856–7861. ISSN: 0169-4332.
- [65] L. Lü und M. O. Lai. *Mechanical alloying*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1998. xv, 276. ISBN: 9780792380665.
- [66] R. Lüthi u. a. „Nanotribology: an UHV-SFM study on thin films of C₆₀ and AgBr“. In: *Surface Science* 338 (1–3 1995), S. 247–260. ISSN: 0039-6028. DOI: 10.1016/0039-6028(95)00589-7.
- [67] T. Mang und W. Dresel, Hrsg. *Lubricants and lubrication*. 2nd completely revised and extended edition. Weinheim: WILEY-VCH, 2007. ISBN: 3527314970.
- [68] J. M. Martin und N. Ohmae. *Nanolubricants*. Tribology in Practice Series. WILEY-VCH, 2008. ISBN: 978-0-470-06552-5.
- [69] C. M. Mate. *Tribology on the small scale : a bottom up approach to friction, lubrication, and wear*. New York: Oxford University Press, 2008. ISBN: 9780198526780.

- [70] C. M. Mate u. a. „Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface“. In: *Phys. Rev. Lett.* 59 (17 1987), S. 1942–1945. DOI: 10.1103/PhysRevLett.59.1942.
- [71] E. Matijević. „Preparation and characterization of well defined powders and their applications in technology“. In: *Journal of the European Ceramic Society* 18 (9 1998), S. 1357–1364. ISSN: 0955-2219. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00065-X.
- [72] G. Meyer und N. M. Amer. „Novel optical approach to atomic force microscopy“. In: *Applied Physics Letters* 53 (12 1988), S. 1045–1047. DOI: 10.1063/1.100061.
- [73] K. Mollenhauer, Hrsg. *Handbuch Dieselmotoren. Mit 84 Tab.* 3. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer, 2007. XII, 702 S. ISBN: 3540721649.
- [74] H. Mollet. *Formulierungstechnik. Emulsionen, Suspensionen, feste Formen.* Weinheim: WILEY-VCH, 1999. xi, 442. ISBN: 9783527298501.
- [75] N. J. Mosey, M. H. Müser und T. K. Woo. „Molecular Mechanisms for the Functionality of Lubricant Additives“. In: *Science* 307 (5715 2005), S. 1612–1615. ISSN: 0036-8075. DOI: 10.1126/science.1107895.
- [76] V. S. Nguyen u. a. „Effect of ultrasonication and dispersion stability on the cluster size of alumina nanoscale particles in aqueous solutions“. In: *Ultrasonics Sonochemistry* 18 (1 2011), S. 382–388. ISSN: 1350-4177. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2010.07.003.
- [77] Q. K. Ong und I. Sokolov. „Attachment of nanoparticles to the AFM tips for direct measurements of interaction between a single nanoparticle and surfaces“. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 310 (2 2007), S. 385–390. ISSN: 0021-9797. DOI: 10.1016/j.jcis.2007.02.010.
- [78] J. Padgurskas u. a. „Tribological properties of lubricant additives of Fe, Cu and Co nanoparticles“. In: *Tribology International* 60 (2013), S. 224–232. ISSN: 0301-679X. DOI: 10.1016/j.triboint.2012.10.024.
- [79] D. X. Peng u. a. „Tribological properties of diamond and SiO₂ nanoparticles added in paraffin“. In: *Tribology International* 42 (6 2009), S. 911–917. ISSN: 0301-679X.
- [80] V. L. Popov. *Kontaktmechanik und Reibung. Von der Nanotribologie bis zur Erdbebendynamik.* 2. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer, 2010. ISBN: 978-3-642-13301-5. DOI: 10.1007/978-3-642-13302-2.
- [81] L. Prandtl. „Ein Gedankenmodell zur kinetischen Theorie der festen Körper“. In: *ZAMM - Journal of Applied Mathematics and Mechanics / Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik* 8 (2 1928), S. 85–106. ISSN: 1521-4001. DOI: 10.1002/zamm.19280080202.

- [82] M. Priest und C. M. Taylor. „Automobile engine tribology — approaching the surface“. In: *Wear* 241 (2 2000), S. 193–203. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00375-6.
- [83] L. Rapoport. „Hollow nanoparticles of WS₂ as potential solid-state lubricants“. In: *Nature* 387 (6635 1997), S. 791–793. ISSN: 0028-0836.
- [84] L. Rapoport u. a. „Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: structure–function relationship“. In: *Wear* 225–229, Part 2 (1999), S. 975–982. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/S0043-1648(99)00040-X.
- [85] L. R. Rudnick. *Lubricant Additives: Chemistry and Applications*. Chemical Industries Series. Taylor & Francis Group, 2009. ISBN: 9781420059649. URL: <http://books.google.de/books?id=IQW4eCMPuxoC> (besucht am 11. 03. 2013).
- [86] K. Sato u. a. „Ultrasonic Dispersion of TiO₂ Nanoparticles in Aqueous Suspension“. In: *Journal of the American Ceramic Society* 91 (8 2008), S. 2481–2487. ISSN: 00027820. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2008.02493.x.
- [87] M. Scherge, J. M. Martin und K. Pöhlmann. „Characterization of wear debris of systems operated under low wear-rate conditions“. In: *Wear* 260 (4–5 2006), S. 458–461. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/j.wear.2005.03.025.
- [88] L. L. Schramm. *Emulsions, foams, and suspensions. Fundamentals and applications*. Weinheim: WILEY-VCH, 2005. 448 S. ISBN: 9783527307432.
- [89] B. S. Shenoy u. a. „Effect of nanoparticles additives on the performance of an externally adjustable fluid film bearing“. In: *Tribology International* 45 (1 2012), S. 38–42. ISSN: 0301679X. DOI: 10.1016/j.triboint.2011.10.004.
- [90] Sigma-Aldrich. *2,6-Di-tert-butylphenol*. URL: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/ALDRICH/D48400?lang=de®ion=DE> (besucht am 11. 03. 2013).
- [91] H. So und C. H. Chen. „Effects of Micro-Wedges Formed Between Parallel Surfaces on Mixed Lubrication - Part I: Experimental Evidence“. In: *Tribology Letters* 17 (3 2004), S. 513–520. DOI: 10.1023/B:TRIL.0000044499.67099.74.
- [92] A. Socoliuc u. a. „Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: entering a new regime of ultralow friction“. In: *Physical review letters* 92 (13 2004), S. 134301. ISSN: 0031-9007. eprint: 15089616.
- [93] K. Sommer, R. Heinz und J. Schöfer. *Verschleiß metallischer Werkstoffe*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2010. ISBN: 978-3-8351-0126-5. DOI: 10.1007/978-3-8348-9775-6.
- [94] P. Studt. „Boundary lubrication: adsorption of oil additives on steel and ceramic surfaces and its influence on friction and wear. Tribology at BAM“. In: *Tribology International* 22 (2 1989), S. 111–119. ISSN: 0301-679X. DOI: 10.1016/0301-679X(89)90171-0.

- [95] K. S. Suslick und G. J. Price. „Applications of Ultrasound to Materials Chemistry“. In: *Annual Review of Materials Science* 29 (1999), S. 295–326. DOI: 10.1146/annurev.matsci.29.1.295.
- [96] R. Tenne, M. Homyonfer und Y. Feldman. „Nanoparticles of Layered Compounds with Hollow Cage Structures (Inorganic Fullerene-Like Structures). Chemistry of Materials“. In: *Chem. Mater.* 10 (11 1998), S. 3225–3238. ISSN: 0897-4756. DOI: 10.1021/cm9802189.
- [97] E. Tocha, H. Schönherr und G. J. Vancso. „Quantitative Nanotribology by AFM: A Novel Universal Calibration Platform“. In: *Langmuir* 22 (5 2006), S. 2340–2350. ISSN: 0743-7463. DOI: 10.1021/la052969c.
- [98] G. A. Tomlinson. „CVI. A molecular theory of friction“. In: *Philosophical Magazine Series 7* 7 (46 1929), S. 905–939.
- [99] VDI-Fachbereich Werkstofftechnik. *Schadensanalyse - Schäden durch tribologische Beanspruchungen. VDI-Richtlinie: VDI 3822 Blatt 5*. Hrsg. von VDI-Gesellschaft Materials Engineering. 1999. URL: <http://www.beuth.de/de/technische-regel/vdi-3822-blatt-5/3348990> (besucht am 11.03.2013).
- [100] E. J. W. Verwey, J. T. G. Overbeek und K. Nes. *Theory of the stability of lyophobic colloids. the interaction of sol particles having an electric double layer*. New York: Elsevier Pub. Co, 1948.
- [101] J. L. Viesca u. a. „Antiwear properties of carbon-coated copper nanoparticles used as an additive to a polyalphaolefin“. In: *Tribology International* 44 (7–8 2011), S. 829–833. ISSN: 0301-679X. DOI: 10.1016/j.triboint.2011.02.006.
- [102] WaveMetrics. *Igor Pro Manual, Version 6.3*. URL: <http://www.wavemetrics.net/doc/igorman/IgorMan.pdf> (besucht am 11.03.2013).
- [103] W. Weissbach. *Werkstoffkunde. Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. 18. Aufl. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2012. ISBN: 383481587X.
- [104] K. Winnacker und L. Küchler. *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. Bd. 2. 8 Bde. Neue Technologien. Weinheim: WILEY-VCH, 2004. ISBN: 3-527-31032-0.
- [105] A. Wollrab. *Organische Chemie. Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*. 3. Aufl. Berlin und Heidelberg: Springer-Verlag, 2009. ISBN: 3642007805.
- [106] Working Group 1 of the Joint Committee for Guides in Metrology. *Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement*. URL: http://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf (besucht am 11.03.2013).
- [107] Y. Y. Wu, W. C. Tsui und T. C. Liu. „Experimental analysis of tribological properties of lubricating oils with nanoparticle additives“. In: *Wear* 262 (7-8 2007), S. 819–825. ISSN: 0043-1648.

-
- [108] T. Xu, J. Zhao und K. Xu. „The ball-bearing effect of diamond nanoparticles as an oil additive“. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 29 (11 1996), S. 2932.
- [109] Q. Xue, W. Liu und Z. Zhang. „Friction and wear properties of a surface-modified TiO₂ nanoparticle as an additive in liquid paraffin“. In: *Wear* 213 (1-2 1997), S. 29–32. ISSN: 0043-1648.
- [110] W. Ye u. a. „Preparation and tribological properties of tetrafluorobenzoic acid-modified TiO₂ nanoparticles as lubricant additives“. In: *Materials Science and Engineering A* 359 (1-2 2003), S. 82–85. ISSN: 0921-5093.
- [111] *Zentrales Innovationsprogramm Mittelstand (ZIM)*. URL: <http://www.zim-bmwi.de/> (besucht am 11.03.2013).
- [112] L. Zhang u. a. „Synthesis and Tribological Properties of Stearic Acid-Modified Anatase (TiO₂) Nanoparticles“. In: *Tribology Letters* 41 (2011), S. 409–416. ISSN: 1023-8883. DOI: 10.1007/s11249-010-9724-z.
- [113] M. Zhang u. a. „Performance and anti-wear mechanism of CaCO₃ nanoparticles as a green additive in poly-alpha-olefin“. In: *Tribology International* 42 (7 2009), S. 1029–1039. ISSN: 0301-679X. DOI: 10.1016/j.triboint.2009.02.012.
- [114] Z. J. Zhang, J. Zhang und Q. J. Xue. „Synthesis and Characterization of a Molybdenum Disulfide Nanocluster. The Journal of Physical Chemistry“. In: *J. Phys. Chem.* 98 (49 1994), S. 12973–12977. ISSN: 0022-3654. DOI: 10.1021/j100100a027.
- [115] J. Zhou u. a. „Study on an antiwear and extreme pressure additive of surface coated LaF₃ nanoparticles in liquid paraffin“. In: *Wear* 249 (5–6 2001), S. 333–337. ISSN: 0043-1648. DOI: 10.1016/S0043-1648(00)00547-0.
- [116] J. Zhou u. a. „Tribological behavior and lubricating mechanism of Cu nanoparticles in oil“. In: *Tribology Letters* 8 (4 2000), S. 213–218. DOI: 10.1023/A:1019151721801.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Einsatzbereiche von Schmierstoffen in Abhängigkeit von Druck und Geschwindigkeit [25]	4
2.2	Stribeck-Diagramm zur Veranschaulichung der tribologischen Eigenschaften eines geschmierten Kontakts (Die Reibungszahl f entspricht hier dem Reibungskoeffizienten μ) [25]	5
2.3	Innere Reibung anhand der Scherung eines Flüssigkeitsfilms [25]	6
2.4	Grafische Beschreibung des Viskositätsindex (VI) [67]	7
2.5	Destillation von Rohöl [105]	8
2.6	Antioxidantien 2,6-Di-tert-butylphenol [90] und Zinkdialkyldithiophosphat [67]	10
2.7	Bindung von Reibkraftmodifizierern auf Metalloberflächen [85]	11
2.8	Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten vom Luftdruck bei einer Schmierung mit Graphit bzw. MoS ₂ [25]	12
2.9	Herstellung von Nanopartikeln mit dem Aerosil®-Prozess [31]	14
2.10	Verschleißmechanismen bei tribologisch beanspruchten Bauteilen. (a) Durch die Bildung einer Haftbrücke verursachter Materialübertrag [93], (b) Riefenbildung, entstanden durch die abrasive Wirkung eines harten Korns [93], (c) Entstehung von Grübchen bedingt durch Oberflächenzerrüttung [99]	15
2.11	Aufnahme eines Aerioxide® TiO ₂ T805 Agglomerats auf einem Goldsubstrat mit Hilfe eines Helium-Ionen-Mikroskops. Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Christoph Pelargus aus der Arbeitsgruppe <i>Experimentelle Biophysik & angewandte Nanowissenschaft</i> an der Universität Bielefeld	17
2.12	Entstehung eines „microjets“ durch die Störung des Ultraschallfelds in der Nähe einer ausgedehnten Oberfläche [95]	18
2.13	Mahlprinzip einer Kugelmühle vgl.[65]	19
2.14	Totales Potential V_T zweier Partikel als Funktion der Entfernung. Dabei gilt V_R : Doppelschichtpotential und V_A : Van-der-Waals-Potential [74]	20
2.15	Entstehung eines Energiebands aus Molekülorbitalen [60]	22
2.16	(a) Ordnungszustand des Eisens in Abhängigkeit von der Temperatur bei Normaldruck (die Abkürzungen krz und kfz stehen für kubisch raumzentrierte bzw. kubisch flächenzentrierte Kristallgitter), (b) bei variablem Druck nach F.P. Bundy, vgl. [9]	23

2.17 Vereinfachte Darstellung des Eisen-Kohlenstoff-Zustandsschaubilds bei Normaldruck (metastabiles System) [103]	24
2.18 Isothermes Zeit-Temperaturschaubild für eutektoiden Stahl [24]	26
2.19 (a) Gusseisen mit Lamellengrafit; (b) Gusseisen mit Vermiculargraft; (c) Gusseisen mit Kugelgraft [9]	27
2.20 Hertzscher Kontakt zwischen zwei elastischen Kugeln [25]	28
2.21 Reibmodell unter der vereinfachten Annahme, dass die Rauheiten aus einer Reihe von gleichmäßigen Strukturen bestehen vgl. [80]	29
2.22 Reibmodell nach Greenwood und Williamson vgl. [80]	29
2.23 (a) Eindimensionales Tomlinson-Modell und (b) die experimentelle Realisierung mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops [69]	31
2.24 Reibschleife, die mit einem Rasterkraftmikroskop im Ultrahochvakuum aufgenommen wurde. Der Scan wurde auf der (001)-Ebene eines NaCl-Kristalls mit der Normalkraft $F_N = 4,7$ nN durchgeführt [92]	31
2.25 Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops [11]	32
2.26 Herstellung von Siliziumnitrid-Cantilevern (vgl. [1])	33
2.27 Kraftdistanzkurve in Wasser auf einer Mica-Oberfläche	34
2.28 Messsignal einer eindimensionalen Reibungsmessung [34]	36
3.1 Rotationstribometer RT8000	37
3.2 (a) Grundplatte, (b) Kugelhalter und (c) schematische Darstellung des Tribokontakts	38
3.3 Explosionszeichnung des Scheibe-Scheibe-Kontakts, erstellt mit Inventor 2011	39
3.4 (a) Eine segmentierte Grauguss-Scheibe und (b) eine Axiallagerscheibe des Typs LS2542 (Schaeffler, Herzogenaurach, Deutschland), erstellt mit Inventor 2011	40
3.5 Einscheiben-Läppmaschine	40
3.6 In der Arbeit verwendete Rasterkraftmikroskope	41
3.7 (a) Ultraschallhomogenisator zur Zerkleinerung und Dispergierung von Nanopartikeln im Grundöl und (b) Kugelfallviskosimeter zur Bestimmung der dynamischen Viskositäten	43
4.1 Einteilung der Testkategorien vom Modellversuch bis zur Praxisanwendung [25]	47
4.2 100Cr6- und segmentierte Grauguss-Scheibe sowie Rauheitsparameter anhand von $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ großen AFM-Aufnahmen	49
4.3 Lichtmikroskopische Abbildungen der geläppten Scheiben (100Cr6 und Grauguss (GG))	49
4.4 Reibwertanalyse von 100Cr6-Grauguss-Paarungen mit unadditiviertem Paraffin	50
4.5 Prüfföltemperatur und Messdaten des Verschleißsensors (Experiment 1, Abbildung 4.4)	51

4.6	Lichtmikroskopische Abbildungen der Laufspuren nach einem vierstündigen Versuch unter Verwendung von unadditiviertem Paraffin	52
4.7	Untersuchung der wirksamen Verschleißmechanismen	53
4.8	Histogramm der Messdaten von 10 unabhängigen Experimenten mit Paraffin (berücksichtigt wurden die letzten 3 h Laufzeit pro Messung mit $F_N = 2500$ N vgl. Abbildung 4.4)	53
4.9	Scheibe-Scheibe-Kontakt, bei dem das Grundöl mit 1 % Ölsäure bzw. 1 % Fettsäureester (Estisol 242) additiviert wurde	54
4.10	Lichtmikroskopische Abbildungen der gelaufenen Scheiben. Das Grundöl wurde mit (a) und (c) 1 % Ölsäure bzw. (b) und (d) 1 % Estisol 242 (Fettsäureester) additiviert	55
4.11	Start der Messung ohne Additive. Zugabe von Grundöl mit 1 % Ölsäure nach ca. 110 min	56
4.12	Start der Messung ohne Additive. Zugabe von Grundöl mit 1 % Molybdändisulfid nach ca. 110 min	57
4.13	Reibversuche mit 0,2 % Siliziumdioxid-Nanopartikeln im Grundöl (vgl. Tabelle 3.1)	59
4.14	Reibversuche mit 0,1 % und 0,2 % Aluminiumoxid-Nanopartikeln im Grundöl (vgl. Tabelle 3.1)	59
4.15	Reibversuche mit Paraffin, das mit NanoVit-Konzentrationen zwischen 0,001 % und 0,1 % additiviert wurde	60
4.16	Mikroskopische Abbildungen der Laufspuren bei Verwendung von 0,1 % NanoVit [®] (abgebildet mit dem Mikroskop BX51 (Olympus Corporation, Tokio, Japan), dem Olympus LMPlanFL N Objektiv mit 10-facher Vergrößerung mit einer numerischen Apertur von 0,25 und der EOS 350D (Canon Inc., Tokio, Japan)	61
4.17	Reibversuche mit 0,2 % TiO ₂ -Nanopartikeln im Grundöl (vgl. Tabelle 3.1)	62
4.18	Reibversuche mit 0,2 % TiO ₂ P 25 und 1 % Ölsäure im Grundöl (vgl. Tabelle 3.1)	62
4.19	Elementanalyse der Laufspuren mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (Prüföl: Grundöl mit 0,2 % TiO ₂ und 1 % Ölsäure). Mit freundlicher Genehmigung von Herrn Markus Schäfers aus der Arbeitsgruppe <i>Dünne Schichten & Physik der Nanostrukturen</i> an der Universität Bielefeld	64
4.20	Reibversuche mit 0,2 % SiO ₂ A 300 bzw. Alu 130 und 1 % Ölsäure im Grundöl	64
4.21	Lichtmikroskopische Abbildungen der gelaufenen Scheiben. Das Grundöl wurde mit (a) und (c) 1 % Ölsäure und 0,2 % Aeroxide [®] T 805 bzw. (b) und (d) 1 % Ölsäure und 0,2 % Aeroxide [®] Alu 130 additiviert. Die folgenden Abkürzungen wurden benutzt: GG (für: Grauguss) und Öls. (für: Ölsäure)	65

4.22	Kontaktwinkel zwischen einer Flüssigkeit und zwei verschiedenen Festkörpern sowie die auftretenden Grenzflächenspannungen. <i>S</i> beschreibt die feste, <i>L</i> die flüssige und <i>V</i> die gasförmige Phase [74]	67
4.23	Abhängigkeit der Suspensionsstabilität von der Oleylamin-Konzentration nach 24 h (a) bzw. nach 5 Monaten (b-e). In allen Proben sind 1 % TiO ₂ T 805, 1 % Estisol 242 und 0,15 % Pluronic® RPE 2520 enthalten (Proben rückwärtig beleuchtet)	67
4.24	Abhängigkeit der Suspensionsstabilität von der Pluronic® RPE 2520-Konzentration nach 3 Monaten (a) bzw. nach 8 Monaten (b-e). In allen Proben sind 1 % TiO ₂ T 805, 1 % Estisol 242 und 0,15 % Oleylamin enthalten (Proben rückwärtig beleuchtet)	68
4.25	Vergleich des Einflusses von Estisol 242 bzw. Ölsäure auf die Langzeitstabilität von Suspensionen mit 1 % TiO ₂ T 805, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic RPE 2520 nach 5 Monaten (rückwärtig beleuchtet) . .	69
4.26	Dispergierung von Aluminium-Nanopartikeln in Wasser mit Hilfe eines Ultraschallhomogenisators [76]	69
4.27	Dispergierung von TiO ₂ -Nanopartikeln in wässriger Lösung mit Hilfe eines Ultraschallhomogenisators (US) und einer Kugelmühle (BM) mit 50 µm großen Kugeln [86]	70
4.28	Zeitlicher Verlauf des Reibungskoeffizienten in Abhängigkeit von der Aeroxide® TiO ₂ T 805 Konzentration mit jeweils 15 % Oleylamin und RPE 2520 in Bezug auf die TiO ₂ -Konzentration. Die Estisol 242 Konzentrationen entsprechen mit Ausnahme der 5 % TiO ₂ -Probe (2,5 % Estisol) den TiO ₂ -Konzentrationen	71
4.29	Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten von der Aeroxide® TiO ₂ T 805 Konzentration. Jeder Punkt zeigt den Mittelwert von mindestens zwei unabhängigen Messreihen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Gesamtstichprobe an. Für die Auswertung wurden nur die Daten der letzten 2 h verwendet	72
4.30	Statistische Größen der gelaufenen 100Cr6-Scheiben (Mit Hilfe von 40 µm × 40 µm großen AFM-Aufnahmen)	74
4.31	Statistische Größen der gelaufenen Grauguss-Scheiben (Mit Hilfe von 40 µm × 40 µm großen AFM-Aufnahmen)	75
4.32	Lichtmikroskopische Aufnahmen der gelaufenen 100Cr6-Scheiben bei unterschiedlichen Aeroxide® T 805 Konzentrationen (Scanausschnitt: 860 µm × 690 µm)	77
4.33	Lichtmikroskopische Aufnahmen der gelaufenen GG-Scheiben in Abhängigkeit von der Aeroxide® T 805 Konzentration (Scanausschnitt: 860 µm × 690 µm)	78
4.34	Einfluss der Dispergieradditive (Estisol 242 (1 %), Oleylamin (0,14 %), Pluronic RPE 2520 (0,14 %)) auf die Reibeigenschaften im Vergleich zum Grundöl und zum voll formulierten Schmierstoff mit zusätzlich TiO ₂ T805-Nanopartikeln (1 %)	79

4.35	Lichtmikroskopische Aufnahmen der gelaufenen Stahl- und Grauguss-Scheiben bei Verwendung des Grundöls mit 1 % Estisol 242, 0,14 % Oleylamin und 0,14 % Pluronic RPE 2520 (Scanausschnitt: $860\ \mu\text{m} \times 690\ \mu\text{m}$)	79
4.36	Fläche-Fläche-Versuche mit erhöhter Geschwindigkeit ($v = 0,3\ \text{m s}^{-1}$) bei Verwendung des unadditivierten Grundöls	80
4.37	Lichtmikroskopische Abbildungen der Laufspuren für $v = 0,3\ \text{m s}^{-1}$ und unter Verwendung des nicht additivierten Grundöls	81
4.38	Fläche-Fläche-Versuche mit $v = 0,3\ \text{m s}^{-1}$ bis $v = 0,9\ \text{m s}^{-1}$ bei Verwendung des Grundöls mit 1 % TiO_2 -Nanopartikeln, 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic® RPE 2520	82
4.39	Lichtmikroskopische Abbildungen (Scanausschnitt: $860\ \mu\text{m} \times 690\ \mu\text{m}$) der Laufspuren für $v = 0,3\ \text{m s}^{-1}$, $v = 0,6\ \text{m s}^{-1}$ und $v = 0,9\ \text{m s}^{-1}$ unter Verwendung des Grundöls mit 1 % TiO_2 , 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic® RPE 2520	82
4.40	Scheibe-Scheibe-Experimente mit dem unadditivierten Grundöl. Die Versuche wurden mit erhöhter Normalkraft $F_N = 3750\ \text{N}$ und der Geschwindigkeit $v = 0,15\ \text{m s}^{-1}$ durchgeführt	83
4.41	Scheibe-Scheibe-Experimente mit additiviertem Grundöl (Massenanteile der Additive: 1 % Aeroxide® TiO_2 T805, 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic® RPE 2520), der Normalkraft $F_N = 3750\ \text{N}$ und der Geschwindigkeit $v = 0,15\ \text{m s}^{-1}$	84
4.42	Lichtmikroskopische Abbildungen (Scanausschnitt: $860\ \mu\text{m} \times 690\ \mu\text{m}$) der Laufspuren bei erhöhter Normalkraft ($F_N = 3750\ \text{N}$) und mit $v = 0,15\ \text{m s}^{-1}$ unter Verwendung des Grundöls und einer Additivierung mit den folgenden Massenanteilen: 1 % TiO_2 T805, 0,5 % Estisol 242, 0,15 % Oleylamin und 0,15 % Pluronic® RPE 2520	85
4.43	Kugel-Scheibe-Experiment mit unadditiviertem Grundöl. Die Versuche wurden mit der Normalkraft $F_N = 500\ \text{N}$, der Geschwindigkeit $v = 0,5\ \text{m s}^{-1}$ und einer Versuchsdauer von 2:20 [h:mm] durchgeführt . . .	86
4.44	Mittlere Reibungskoeffizienten (letzte h) für Kugel-Scheibe-Experimente in Abhängigkeit von der Additivierung bzw. des verwendeten Öls. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die folgenden Abkürzungen benutzt: Est. (für: Estisol 242), Ola. (für: Oleylamin), Öls. (für: Ölsäure), RPE (für: Pluronic® RPE 2520)	87
4.45	Durchmesser der Verschleißkalotten nach einer Laufzeit von 2:20 [h:mm] (Kugel-Scheibe-Experimente). Im Diagramm sind die gemittelten Daten von mindestens zwei unabhängigen Messungen und die Standardabweichung dargestellt. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die folgenden Abkürzungen benutzt: Est. (für: Estisol 242), Ola. (für: Oleylamin), Öls. (für: Ölsäure), RPE (für: Pluronic® RPE 2520)	88
4.46	Messdaten des Verschleißsensors und die Prüfoltemperatur eines Kugel-Scheibe-Experiments mit dem Grundöl (vgl. Abbildung 4.43) . . .	89

4.47	Abkühlkurve des erhitzten Öls und die Fitparameter eines Geradenfits	90
4.48	Verschleißkurve des in Abbildung 4.43 dargestellten Versuchs mit temperaturkorrigierten Verschleißdaten	90
4.49	Verschleißraten der Kugel-Scheibe-Messungen. Die Daten beschreiben den Mittelwert aus mindestens zwei voneinander unabhängigen Messreihen. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung an. Für eine bessere Übersichtlichkeit wurden die folgenden Abkürzungen benutzt: Est. (für: Estisol 242), Ola. (für: Oleylamin), Öls. (für: Ölsäure), RPE (für: Pluronic [®] RPE 2520)	91
4.50	Laufspuren der 100Cr6-Scheiben nach erfolgtem Kugel-Scheibe-Experiment. Die folgenden Abkürzungen und Massenanteile wurden benutzt: 1 % T805 (für: Aeroxide [®] TiO ₂ T805) 1 %, Est. (für: Estisol 242), 0,14 % Ola. (für: Oleylamin), 0,14 % RPE (für: Pluronic [®] RPE 2520)	92
4.51	Mikroskopische Abbildungen der Laufscheiben. Der Scanausschnitt hat eine Größe von 860 µm × 690 µm. Die folgenden Abkürzungen und Massenanteile wurden benutzt: 1 % T805 (für: Aeroxide [®] TiO ₂ T805), 1 % Est. (für: Estisol 242), 0,14 % Ola. (für: Oleylamin), 0,14 % RPE (für: Pluronic [®] RPE 2520)	93
4.52	AFM-Abbildungen: (a) Oberfläche eines feinstgeläpften Endmaßes mit den statistischen Oberflächenparametern $R_a = 4$ nm, $R_{\text{Schiefe}} = -0,2$ und $R_{\text{Wölbung}} = 3,2$, (b) TiO ₂ T 805-Aggregat auf der Oberfläche eines Endmaßes	94
4.53	Die REM-Bilder zeigen (a) den mit einer Kugel modifizierten Kraftsensor und den Durchmesser der Glaskugel und (b) unterschiedlich lange Kraftsensoren (für die Messungen wurden die ungefähr 500 µm langen Kraftsensoren verwendet) an einem Chip	95
4.54	Abbildung des Kraftsensors und der Probenoberfläche, auf der der eingetrocknete Nanopartikelrückstand sich deutlich von der sauberen Endmaßoberfläche absetzt	96
4.55	Reibungsschleifen (a) auf einem gereinigten Endmaß, (b) einem TiO ₂ T 805 Film und (c) einem SiO ₂ A 300 Film. Der Setpoint betrug 0,5 V bzw. $F_N = 18,2$ nN	97